

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 344**

51 Int. Cl.:

G11B 7/245 (2006.01)

G11B 7/24 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2010 E 10771476 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 2497080**

54 Título: **Procedimiento para la producción de una película holográfica**

30 Prioridad:

03.11.2009 EP 09013768

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

07.03.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim , DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 446 344 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 producción de una película holográfica

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de una película holográfica así como a la película holográfica que se obtiene según el procedimiento.

5 Las películas holográficas se pueden producir, por ejemplo, con ayuda de formulaciones fotopoliméricas especiales. De este modo, por ejemplo, se describe en el documento WO 2008/125199 A1 una formulación fotopolimérica que contiene los polímeros de matriz basados en poliuretano, un monómero de escritura basado en acrilato así como fotoiniciadores. Si se endurece una capa de la formulación de fotopolímero, se incluyen en la matriz de poliuretano formada a este respecto el monómero de escritura y los fotoiniciadores distribuidos espacialmente isotrópicamente.
10 De este modo se obtiene una película que puede ser proyectada en el holograma.

Esto puede realizarse mediante la superposición de dos fuentes de luz coherentes, formándose una estructura tridimensional en el medio, que puede describir en general una modificación regional del índice de refracción (modulación del índice de refracción Δn). Tales estructuras se conocen como hologramas, que también pueden describirse como elementos ópticos difractivos. A este respecto esto depende de la irradiación especial que conforma las funciones ópticas de un holograma de este tipo.
15

Para las aplicaciones de formulaciones de fotopolímero juega un papel decisivo la modulación del índice de refracción Δn generado por la irradiación holográfica en el fotopolímero. En la irradiación holográfica se reproduce el campo de interferencia del haz de luz de señal y del haz de luz de referencia (en el caso más sencillo la segunda onda plana) mediante la fotopolimerización local, por ejemplo, de acrilatos de alto índice de refracción en zonas de mayor intensidad en el campo de interferencia en una rejilla de índice de refracción. La rejilla de índice de refracción en fotopolímeros (el holograma) contiene toda la información del haz de luz de señal. Mediante irradiación del holograma solo se puede reconstruir de nuevo con el haz de luz de referencia la señal. La fuerza de la señal así reconstruida en relación a la fuerza de la luz de referencia incidente se conoce como eficiencia de difracción, en lo sucesivo DE como eficiencia de difracción. En el caso más sencillo de un holograma que se genera del solapamiento de dos ondas plantas resulta la DE del cociente de la intensidad de la luz difractada en la reconstrucción y de la suma de intensidades de luz de referencia incidente y luz difractada. Cuanto mayor es la DE tanto más eficiente es un holograma en relación a la cantidad de luz de la luz de referencia que es necesaria para hacer la señal visible con un brillo sólido.
20

Los acrilatos de alto índice de refracción tienen capacidad de generar rejillas de índice de refracción con mayor amplitud entre zonas con bajo índice de refracción y zonas con alto índice de refracción y con ello posibilitar en formulaciones de fotopolímeros hologramas con altos DE y altos Δn . A este respecto se tiene que observar que la DE depende del producto de Δn y del espesor de capa de fotopolímero d . Cuanto mayor sea el producto tanto mayor la DE posible (para hologramas de reflexión). La anchura del intervalo angular en el que es visible el holograma, por ejemplo, en iluminación monocromática (reconstruido) depende solo del espesor de capa d . Con iluminación del holograma, por ejemplo, con luz blanca puede contribuir la anchura del campo espectral a la reconstrucción del holograma al igual que la anchura de capa d . A este respecto es válido que cuanto menor sea d tanto mayor la anchura de aceptación respectiva.
30

Si se producen hologramas claros y fácilmente visibles puede pretenderse un Δn elevado y un menor espesor d y así en concreto hacer que DE sea lo más alta posible. Esto significa que cuanto mayor es Δn tanto más espacio libre para la configuración del espesor de capa d se consigue para hologramas claros sin pérdida de DE. Por tanto llega a tomar una relevancia sobresaliente la optimización de Δn en la optimización de formulaciones de fotopolímero (P. Hariharan, Optical Holography, 2ª edición, Cambridge University Press, 1996).
35

Por tanto se ha investigado hasta ahora llegar mediante cambio de la composición de las formulaciones de fotopolímero usadas para la producción de películas holográficas a un Δn lo más elevado posible. Sin embargo ha resultado que las formulaciones de fotopolímero desarrolladas en el laboratorio no se pueden usar sin problemas considerables para la producción a escala industrial de películas holográficas.
40

Un procedimiento de producción de este tipo a escala industrial se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente europea aún no publicada con el número de solicitud 09001952.2. En este procedimiento se aplica una formulación de fotopolímero sobre un material soporte y a continuación se seca a una temperatura elevada. De este modo se pueden obtener medios holográficos en forma de películas.
45

Si se usan las formulaciones de fotopolímero optimizadas para una Δn elevada en el ensayo de laboratorio en el procedimiento descrito anteriormente, se obtienen en muchos casos películas sobre las que la formulación de fotopolímero no presenta suficiente estabilidad mecánica. Esto es particularmente desventajoso ya que las películas no se pueden enrollar como rollos. De este modo puede darse, por ejemplo, un desplazamiento del fotopolímero en caso de presión mediante la lámina protectora o la pegajosidad del fotopolímero es demasiado grande, de modo que en la retirada de la lámina protectora, como puede ser necesario para la irradiación holográfica, se destruye la capa de fotopolímero o al menos su superficie.
50

Por tanto no es posible hasta ahora sin más usar formulaciones de laboratorio para la producción a escala industrial de películas holográficas.

Por tanto el objetivo de la presente invención fue especificar un procedimiento (a escala industrial) con cuya ayuda se pudieran preparar películas holográficas con una estabilidad mecánica suficiente, que en particularse pudieran enrollar como rollos.

Este objetivo se consigue mediante un procedimiento para la producción de una película holográfica, en el que

i) se prepara una formulación de fotopolímero que comprende

A) polímeros de matriz como red amorfa

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

C) un sistema fotoiniciador,

D) opcionalmente un componente no fotopolimerizable,

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

ii) se aplica la formulación de fotopolímero como película plana sobre un sustrato y

iii) se seca la película,

usándose una formulación de fotopolímero con un módulo plateau $\geq 0,03$ MPa.

Se ha encontrado que se pueden producir películas holográficas con capacidad de enrollamiento, estables mecánicamente, si se usa una formulación fotopolimérica que presenta un módulo plateau $\geq 0,03$ MPa.

Por módulo plateau en el sentido de la presente solicitud se entiende la parte real del módulo de cizallamiento complejo (también denominado módulo de almacenamiento) de la formulación de fotopolímero no irradiado.

Preferiblemente se puede usar una formulación de fotopolímero con un módulo plateau $\geq 0,03$ MPa y ≤ 1 MPa, preferiblemente de $\geq 0,05$ MPa y ≤ 1 MPa, con especial preferencia de $\geq 0,1$ MPa y ≤ 1 MPa y con particular preferencia de $\geq 0,1$ MPa y $\leq 0,6$ MPa.

Según otra forma de realización preferida de la invención se prevé que tras el secado en la etapa iii) se pueda aplicar sobre la película una lámina de revestimiento. A continuación se puede enrollar la película preferiblemente junto con la lámina de revestimiento.

El módulo plateau de la formulación de fotopolímero se puede determinar de forma particular, midiendo el módulo de cizallamiento complejo de la formulación de fotopolímero en un reómetro de oscilación en geometría placa-placa. De forma particular si el componente de matriz A comprende componentes reactivos (por ejemplo, un sistema de 2 componentes), puede realizarse el desarrollo temporal del módulo de cizallamiento de la formulación de fotopolímero durante el tiempo del endurecimiento del componente de matriz, en cuyo extremo resulta el módulo plateau como parte real del módulo de cizallamiento complejo. Por motivos de realización más sencilla de la medida del módulo plateau puede prescindirse a este respecto del sistema de fotoiniciador (componente C)) en la formulación de fotopolímero.

Los polímeros de matriz (componente A)) son preferiblemente poliuretanos que se pueden obtener de forma particular mediante reacción de un componente isocianato a) con un componente b) reactivo frente a isocianato.

El componente isocianato a) comprende preferiblemente poliisocianatos. Como poliisocianatos se pueden usar todos los compuestos conocidos por el especialista en la técnica, o sus mezclas, que presenten en promedio dos o más funciones NCO por molécula. Estos pueden ser de base aromática, aralifática, alifática o cicloalifática. En cantidades minoritarias se pueden usar también monoisocianatos y/o poliisocianatos que contengan grupos insaturados.

Por ejemplo, son adecuados butilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)-octano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metano isoméricos y sus mezclas discrecionales de contenido en isómeros, isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, los ciclohexanodimetildiisocianatos isoméricos, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o el 2,6-tolulendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-di-fenilmetanodiisocianato y/o trifenilmetan-4,4',4"-triiisocianato.

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

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

Con especial preferencia los poliisocianatos del componente a) son di- o triisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos di- u oligomerizados.

5 Son muy especialmente preferidos isocianuratos, uretdionas y/o iminooxadiazindionas basados en HDI así como 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)-octano o sus mezclas.

Igualmente se pueden usar como componente a) prepolímeros con funcionalidad NCO con grupos uretano, alofanato, biuret y/o amida. Prepolímeros del componente a) se obtiene de forma y manera bien conocida por el especialista en la técnica mediante reacción de poliisocianatos a1) monoméricos, oligoméricos con compuestos a2) reactivos frente a isocianatos en estequiometría adecuada con uso opcional de catalizadores y disolventes.

10 Como poliisocianatos a1) son adecuados todos los di- y tri-isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos conocidos, no siendo importante si estos se obtienen mediante fosgenación o mediante procedimientos sin fosgeno. Además se pueden usar también los productos resultantes de alto peso molecular bien conocidos por el especialista en la técnica de di- y/o triisocianatos monoméricos con estructura de uretano, urea, carbodiimida, acilurea, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintriona, uretdiona, imonoxadiazindiona respectivamente
15 individualmente o en mezclas discrecionales.

Ejemplos de di- o triisocianatos monoméricos adecuados que se pueden usar como componente a1) son butilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), trimetil-hexametilen-diisocianato (TMDI), 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)-octano, isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (TIN), 2,4- y/o 2,6-toluen-diisocianato.

20 Como compuestos a2) reactivos frente a isocianato para la formación de los prepolímeros se prefiere usar compuestos con funcionalidad OH. Estos son análogos a los compuestos con funcionalidad OH como se describen a continuación para el componente b).

25 Se pueden usar alofanatos también en mezcla con otros prepolímeros u oligómeros del componente a1). En estos casos es ventajoso el uso de compuestos con funcionalidad OH con funcionalidades de 1 a 3,1. Cuando se usan alcoholes monohidroxílicos se prefieren aquellos con 3 a 20 átomos de carbono.

Igualmente es posible el uso de aminas para la preparación de prepolímeros. Por ejemplo, son adecuadas etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, propilendiamina, diaminociclohexano, diaminobenceno, diaminobisfenilo, poliaminas difuncionales como, por ejemplo, los polímeros terminados con amina Jeffamine® con pesos moleculares promedio en número de hasta 10000 g/mol o sus mezclas discrecionales entre sí.

30 Para la preparación de prepolímeros que contienen grupos biuret se hace reaccionar isocianato en exceso con amina, generándose un grupo biuret. Como aminas son adecuadas en este caso para la reacción con los di-, tri- y poliisocianatos citados todas las aminas oligoméricas o poliméricas, primarias o secundarias, difuncionales del tipo citado previamente. Son ejemplos biuret alifáticos basados en aminas alifáticas e isocianatos alifáticos, de forma particular HDI y TMDI.

35 Prepolímeros preferidos son uretanos, alofanatos o biuret de compuestos alifáticos con funcionalidad isocianato y compuestos reactivos frente a isocianato oligoméricos o poliméricos con pesos moleculares promedio en número de 200 a 10000 g/mol.

40 Preferiblemente los prepolímeros descritos previamente presentan contenidos residuales en isocianato monomérico libre de menos de 2% en peso, con especial preferencia menos de 1,0% en peso, con muy especial preferencia menos de 0,5% en peso.

Evidentemente el componente isocianato puede contener en ciertas proporciones además de los prepolímeros descritos otros componentes isocianato. Es también posible dado el caso que el componente isocianato a) contenga en ciertas proporciones isocianatos, que se hacen reaccionar parcialmente con compuestos reactivos frente a isocianato etilénicamente insaturados.

45 Es también posible dado el caso que el componente isocianato a) citado previamente contenga completamente o en ciertas proporciones isocianatos que se hacen reaccionar total o parcialmente con agentes de bloqueo conocidos por el especialista en la técnica de la tecnología de recubrimientos. Como ejemplos para agentes de bloqueo son de citar: alcoholes, lactamas, oximas, ésteres de ácido malónico, acetoacetato de alquilo, triazoles, fenoles, imidazoles, pirazoles así como aminas como, por ejemplo, butanonoxima, diisopropilamina, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol,
50 imidazol, éster dietílico de ácido malónico, éster de ácido acético, acetonoxima, 3,5-dimetilpirazol, ε-caprolactama, N-terc-butil-bencilamina, ésteres ciclopentanocarboxietílicos o mezclas discrecionales de estos agentes de bloqueo.

Como componente b) se pueden usar todos los compuestos reactivos frente a isocianato polifuncionales que presenten en promedio al menos 1,5 grupos reactivos frente a isocianato por molécula.

Grupos reactivos frente a isocianato en el marco de la presente invención son preferiblemente grupos hidroxilo, amino o tio, son especialmente preferidos los compuestos hidroxilo.

Compuestos reactivos frente a isocianato polifuncionales adecuados son, por ejemplo, poliéster-, poliéter-, policarbonato-, poli(met)acrilato- y/o poliuretano-polióles.

- 5 Adicionalmente son adecuados como componentes del componente b) como compuestos reactivos frente a isocianato polifuncionales también alcoholes di-, tri- o polihidroxílicos alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos de bajo peso molecular, es decir, con pesos moleculares menores de 500 g/mol, de cadena corta, es decir de 2 a 20 átomos de carbono.

10 Estos puede ser, a modo de ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, dietiloctanodiol isoméricos, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), éster 2,2-dimetil-3-hidroxipropílico del ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropiónico. Ejemplos de trióles adecuados son trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerina. Alcoholes de alta funcionalidad adecuados son ditrimetilolpropano, pentaeritritol, 15 dipentaeritritol o sorbitol.

Como poliésterpoliíoles son adecuados, por ejemplo, poliésterdióles lineales o poliésterpoliíoles ramificados, como se obtienen de forma conocida a partir de di- o poli(ácidos carboxílicos) alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o bien sus anhídridos con alcoholes polihidroxílicos de una funcionalidad $\text{OH} \geq 2$. Poliésterpoliíoles preferidos se basa en 20 alcoholes alifáticos y mezclas de ácidos alifáticos y aromáticos y tienen pesos moleculares promedio en número entre 500 y 10000 g/mol y funcionalidades entre 1,8 y 6,1.

Los poliésterpoliíoles pueden basarse también en materias primas naturales como aceite de ricino. Igualmente es posible que los poliésterpoliíoles se basen en homopolimerizados o polimerizados mixtos de lactonas, como se pueden obtener preferiblemente mediante adición de lactonas o de mezclas de lactonas en el marco de una 25 polimerización de lactona con apertura de anillo como butirolactona, ϵ -caprolactona y/o metil- ϵ -caprolactona a compuestos con funcionalidad hidroxilo como alcoholes polihidroxílicos de una funcionalidad $\text{OH} \geq 2$ o poliíoles de una funcionalidad mayor de 1,8, por ejemplo del tipo citado previamente.

Ejemplos de poliíoles usados aquí como iniciadores son poliéterpoliíoles de una funcionalidad de 1,8 a 3,1 con pesos moleculares promedio en número de 200 a 4000 g/mol, se prefieren poli(tetrahidrofuranos) con una funcionalidad de 1,9 a 2,2 y pesos moleculares promedio en número de 500 a 2000 g/mol. Como productos de adición se prefieren 30 butirolactona, ϵ -caprolactona y/o metil- ϵ -caprolactona, es especialmente preferida ϵ -caprolactona.

Se obtienen policarbonatopoliíoles adecuados de forma conocida mediante reacción de carbonatos orgánicos o fosgeno con dioles o mezclas de dioles.

Son carbonatos orgánicos adecuados carbonato de dimetilo, dietilo y difenilo.

35 Dioles adecuados o mezclas comprenden los alcoholes polihidroxílicos citados en el marco de los segmentos de poliéster de una funcionalidad $\text{OH} > 2$, preferiblemente 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o 3-metilpentanodiol, o también se pueden transformar poliésterpoliíoles dando policarbonatopoliíoles.

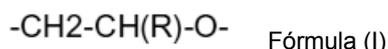
Son poliéterpoliíoles adecuados productos de poliadición, dado el caso constituidos por bloques, de éteres cíclicos a moléculas iniciadores con funcionalidad OH o NH .

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

Como iniciadores se pueden usar los alcoholes polihidroxílicos citados en el marco de poliésterpoliíoles de una funcionalidad $\text{OH} > 2$ así como aminas primarias o secundarias y aminoalcoholes.

45 Poliéterpoliíoles preferidos son aquellos del tipo citado previamente basados exclusivamente en óxido de propileno o copolímeros aleatorios o de bloques que se basan en óxido de propileno con otros óxidos de 1-alquileo, en donde la proporción de óxido de 1-alquileo no es mayor de 80% en peso. Son especialmente preferidos homopolímeros de óxido de propileno así como copolímeros aleatorios o de bloques, que presentan unidades de oxietileno, oxipropileno y/o oxibutileno, constituyendo la proporción de unidades de oxipropileno referido a la cantidad total de todas las unidades de oxietileno, oxipropileno y oxibutileno al menos 20% en peso, preferiblemente al menos 45% en peso. Oxipropileno y oxibutileno comprenden a este respecto todos los isómeros C3 y C4 lineales y ramificados 50 respectivos.

Como poliéterpoliíoles especiales se usan preferiblemente aquellos que se componen de un componente reactivo frente a isocianato, que comprenden copolímeros multibloque con funcionalidad hidroxilo del tipo $\text{Y}(\text{Xi-H})_n$ con $i = 1$ a 10 y $n = 2$ a 8 y pesos moleculares promedio en número de más de 1500 g/mol, estando constituidos los segmentos xi respectivamente por unidades de oxialquileo de fórmula (I),



en la que R es un hidrógeno, resto alquilo o resto arilo, que también puede estar sustituido o interrumpido con heteroátomos (como oxígeno de éter), Y es el iniciador que sirve de base y la proporción de segmentos Xi referida a la cantidad total de segmentos Xi e Y constituye al menos 50% en peso.

- 5 En la formula (I) R es preferiblemente un hidrógeno, un grupo metilo, butilo, hexilo u octilo o un resto alquilo que contiene grupos éter. Restos alquilo que contienen grupos éter preferidos son aquellos que se basan en unidades de oxialquilo.

Los copolímeros multibloque $Y(X_i-H)_n$ presentan preferiblemente pesos moleculares promedio en número de más de 1200 g/mol, con especial preferencia más de 1950 g/mol, pero preferiblemente no más de 12000 g/mol, con especial preferencia no más de 8000 g/mol.

Copolímeros de bloques usados preferiblemente de estructura $Y(X_i-H)_n$ se componen en más de 50 por ciento en peso de los bloques descritos anteriormente como de acuerdo con la invención X_i y presentan un peso molecular total promedio en número de más de 1200 g/mol.

Combinaciones preferidas de componentes a) y b) en la preparación de polímeros de matriz son:

- 15 a) productos de adición de butirolactona, ϵ -caprolactona y/o metil- ϵ -caprolactona a polieterpolioles de una funcionalidad de 1,8 a 3,1 con pesos moleculares promedio en número de 200 a 4000 g/mol en combinación con isocianuratos, uretdionas, iminoxadiazindionas y/o otros oligómeros basados en HDI. Productos de adición especialmente preferidos de ϵ -caprolactona a poli(tetrahidrofurano) con una funcionalidad de 1,9 a 2,2 y pesos moleculares promedio en número de 500 a 2000 g/mol (de forma particular de 600 a 1400 g/mol), cuyos pesos moleculares promedio en número se encuentran de 800 a 4500 g/mol, de forma particular de 1000 a 3000 g/mol en combinación con oligómeros, isocianuratos y/o iminoxadiazindionas basados en HDI.

20 β) polieterpolioles con pesos moleculares promedio en número de 500 a 8500 g/mol y funcionalidades OH de 1,8 a 3,2, basados exclusivamente en óxido de propileno o copolíoies aleatorios o de bloques basados en óxido de propileno y óxido de etileno, siendo la proporción de óxido de etileno no mayor de 60% en peso en combinación con uretanos, alofanatos o biuret de compuestos con funcionalidad isocianato alifáticos y compuestos reactivos frente a isocianato oligoméricos o poliméricos con pesos moleculares promedio en número de 200 a 6000 g/mol. Son especialmente preferidos homopolimeros de óxido de propileno con pesos moleculares promedio en número de 1800 a 4500 g/mol y funcionalidades OH de 1,9 a 2,2 en combinación con alofanatos de HDI o TMDI y polieterpolioles difuncionales (de forma particular polipropilenglicoles) con pesos moleculares promedio en número de 200 a 2100 g/mol.

30 y) copolímeros de bloques o multibloque de poliéteres de fórmula (I) en la que Y es un policarbonatopoliol alifático o un polímero del tetrahidrofurano respectivamente con una funcionalidad OH de 1,8 a 3,1 y un peso molecular promedio en número de 400 a 2000 g/mol, $n = 2$, $i = 1$ ó 2 y R = metilo o H, con un peso molecular promedio en número completo de 1950 a 9000 g/mol en combinación con uretanos, alofanatos o biuret de compuestos con funcionalidad isocianato alifáticos y compuestos reactivos frente a isocianato oligoméricos o poliméricos con pesos moleculares promedio en número de 200 a 6000 g/mol o en combinación con isocianuratos, uretdionas, iminoxadiazindionas y/o otros oligómeros basados en HDI. Son especialmente preferidos copolímeros de bloques o multibloque de poliéteres de fórmula (I) en la que Y es un policarbonatopoliol alifático puro basado en 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol con carbonato de dimetilo o de dietilo o un polímero del tetrahidrofurano con una funcionalidad OH de 1,8 a 2,2 y un peso molecular promedio en número de 600 a 1400 g/mol (de forma particular hasta 1000 g/mol), $n = 2$, $i = 1$ ó 2 y R = metilo o H, en donde la proporción de las unidades de óxido de etileno en la masa total de X_i no es mayor de 60% en peso, en combinación con alofanatos de HDI o TMDI y polieterpolioles difuncionales (de forma particular polipropilenglicoles) con pesos moleculares promedio en número de 200 a 2100 g/mol, en combinación con biuret con pesos moleculares promedio en número de 200 a 1400 g/mol (de forma particular también en la mezcla con otros oligómeros de isocianatos alifáticos difuncionales) basados en diaminas alifáticas o poliaminas y diisocianatos alifáticos, de forma particular HDI y TMDI, en combinación con uretanos de HDI o TMDI basados en productos de adición de butirolactona, ϵ -caprolactona y/o metil- ϵ -caprolactona (de forma particular ϵ -caprolactona) a alcoholes di-, tri- o polihidroxílicos alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono (de forma particular a alcoholes alifáticos difuncionales con 3 a 12 átomos de carbono) con pesos moleculares promedio en número de 200 a 3000 g/mol, de forma particular preferiblemente de 1000 a 2000 g/mol (de forma particular en mezcla con otros oligómeros de isocianatos alifáticos difuncionales) o en combinación con isocianuratos, iminoxadiazindionas y/o otros oligómeros basados en HDI.

55 Como componente B) se usan uno o varios compuestos distintos que presenten grupos que reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo incidencia de radiación actínica (grupos que se endurecen con radiación) y están propiamente libres de grupos NCO.

En el componente B se pueden usar compuestos como derivados de ácidos carboxílicos α,β -insaturados como acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos, maleimidias, acrilamidias, además de viniléteres, propeniléteres,

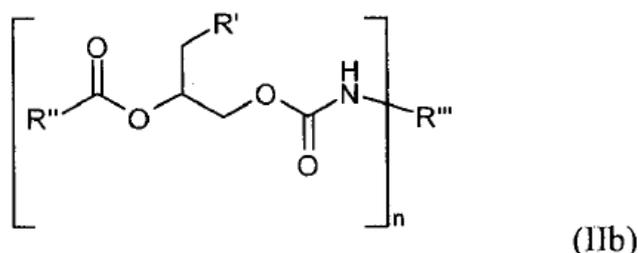
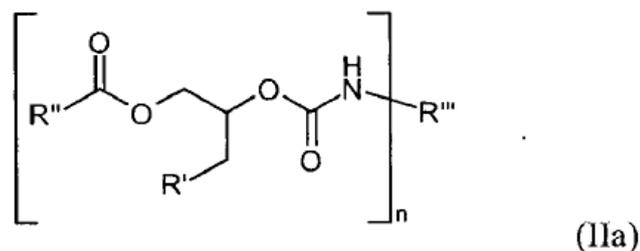
aliléteres y compuestos que contienen unidades de dicitopentadienilo así como compuestos olefínicamente insaturados como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, viniltolueno, olefinas, como por ejemplo, 1-octeno y/o 1-deceno, ésteres de vinilo, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, ácido metacrílico, ácido acrílico. Se prefieren acrilatos y metacrilatos.

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

Evidentemente se pueden usar también uretanoacrilatos como componente B). Por uretanoacrilatos se entiende compuestos con al menos un grupo éster de ácido acrílico que disponen adicionalmente de al menos un enlace uretano. Se sabe que se pueden obtener tales compuestos mediante reacción de un éster de ácido acrílico con funcionalidad hidroxí con un compuesto con funcionalidad isocianato.

- 25 Se prefieren a este respecto acrilatos y metacrilatos con un índice de refracción n_D^{20} (medido con una longitud de onda de 405 nm) de más de 1,450. Se usan con especial preferencia acrilatos que contienen al menos una unidad estructural aromática y un índice de refracción n_D^{20} de más de 1,500. Como ejemplos especialmente adecuados para tal fin son de citar acrilatos y metacrilatos basados en bisfenol A o sus derivados así como aquellos acrilatos y metacrilatos que contienen un grupo tiorarilo.
- 30 Son ejemplos de uretanoacrilatos y/o uretanometacrilatos usados como componente B) los productos de adición de trisocianatos aromáticos (con muy especial preferencia tiosfato de tris-(4-fenilisocianato) o trímeros de diisocianatos aromáticos como toluilendiisocianato) con acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxitulilo, los productos de adición de 3-tiometil-fenilisocianato con acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxitulilo así como glicidileteracrilatoureтанos insaturados (como se describe en las solicitudes WO 2008/125229 A1 y en la solicitud no publicada EP 09009651.2) o las mezclas discrecionales entre ellos.

Adicionalmente se prefiere el uso de glicidileteracrilatoureтанos como monómeros de escritura. Estos responden a la fórmula general (IIa) o (IIb) o mezclas de (IIa) y (IIb)



40 en las que

n es un número natural de 2 a 6

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

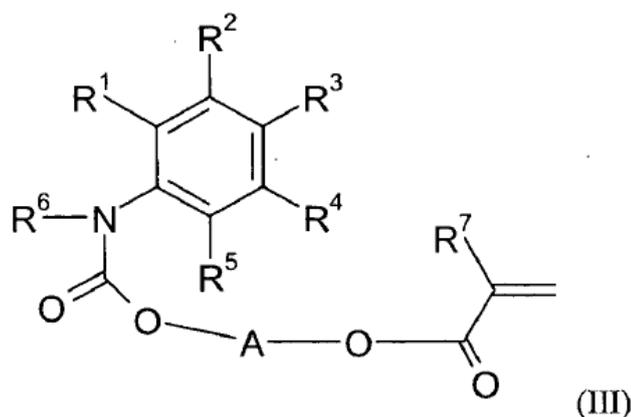
R" es un resto olefínicamente insaturado con 3 a 30 átomos de carbono y

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

Los glicidileteracrilatouretanos de fórmulas IIa o IIb se pueden preparar en una síntesis de 2 etapas. En la primera reacción se hace reaccionar un ácido carboxílico insaturado con un epóxido, formándose una mezcla de dos alcoholes. Evidentemente se pueden hacer reaccionar en esta etapa de reacción también epóxidos insaturados con ácidos carboxílicos discretionales dando producto intermedio análogo. En una segunda etapa de reacción se uretaniza esta mezcla de alcohol mediante un di- o poliisocianato R'''(NCO)_n de funcionalidad n dando el glicidileteracrilatouretano (como se describe en la solicitud no publicada EP 09002180.9). Se prefieren usar a este respecto ácido metacrílico y ácido acrílico o sus derivados o bien ácidos carboxílicos aromáticos para la reacción con un epóxido insaturado, como epóxidos son de uso preferiblemente epóxidos aromáticos o insaturados como fenil-, dibromofenil-, naftil- o bifenilglicidéter o (met)acrilato de glididilo y se usa como componente isocianato preferiblemente toluolildiisocianato (TDI), hexametilendiisocianato (HDI) o triisocianatononano (TIN).

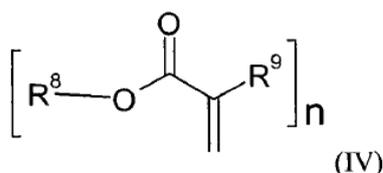
En una forma de realización muy especialmente preferida se usan las combinaciones de (ácido acrílico, bifenilglicidéter y TDI), (ácido acrílico, fenilglicidéter y TDI) así como (ácido acrílico, bifenilglicidéter y HDI).

El monómero de escritura monofuncional puede presentar de forma particular la fórmula general (III)



20 en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵ son respectivamente independientemente unos de otros un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquilo C1-C6, trifluorometilo, alquil C1-C6-tio, alquil C1-C6-seleno-, alquil C1-C6-teluro o nitro, con la condición de que al menos un sustituyente del grupo R¹, R², R³, R⁴, R⁵ no sea hidrógeno, R⁶, R⁷ sean respectivamente hidrógeno o un grupo alquilo C1-C6 y A un resto alquilo C1-C6 saturado o insaturado o lineal o ramificado o un resto de poli(óxido de etileno) o un resto de poli(óxido de propileno) respectivamente con 2 a 6 unidades de repetición en la cadena polimérica, y el monómero de escritura monofuncional presenta preferiblemente una temperatura de transición vítrea T_g < 0° C y preferiblemente un índice de refracción > 1,50 a 589 nm.

El monómero de escritura multifuncional puede presentar la fórmula general (IV)



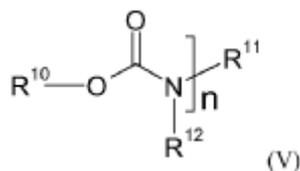
30 en la que n ≥ 2 y n ≤ 4 y R⁸, R⁹ son hidrogeno y/o independientemente uno de otro restos orgánicos lineales, ramificados, cíclicos o heterocíclicos no sustituidos o dado el caso también sustituidos con heteroátomos. Adicionalmente el monómero de escritura puede presentar preferiblemente un índice de refracción > 1,50 a 589 nm

35 Como componente C) se usan uno o varios fotoiniciadores. El sistema de fotoiniciador usado puede comprender preferiblemente un colorante aniónico, catiónico o neutro y un coiniador. Son ejemplos mezclas de trifenilhexilborato de tetrabutilamonio, trifenilbutilborato de tetrabutilamonio, trinaftilbutilborato de tetrabutilamonio, tris(4-terc-butil)-fenilbutilborato de tetrabutilamonio, tris(3-fluorofenil)-hexilborato de tetrabutilamonio y tris(3-cloro-4-metilfenil)-hexilborato de tetrabutilamonio con colorantes como, por ejemplo, naranja G Astrazon, azul de metileno,

nuevo azul de metileno, azul A, pirilio I, safranina O, cianina, galocianina, verde brillante, violeta cristal, violeta de etilo y tionina.

5 Se prevé preferiblemente que la formulación de fotopolímero contenga aditivos especiales no fotopolimerizables (componente D)). Estos aditivos pueden ser forma particular uretanos, pudiendo estar sustituidos los uretanos preferiblemente con al menos un átomo de flúor.

Se pueden usar con especial preferencia como componente D) uretanos de fórmula general (V)



10 en la que $n \geq 1$ y $n \leq 8$ y R^{10} , R^{11} , R^{12} son hidrogeno y/o independientemente uno de otro restos orgánicos lineales, ramificados, cíclicos o heterocíclicos no sustituidos o dado el caso también sustituidos con heteroátomos, en donde preferiblemente al menos uno de los restos R^{10} , R^{11} , R^{12} está sustituido con al menos un átomo de flúor y con especial preferencia R^{10} es un resto orgánico con al menos un átomo de flúor.

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

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

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

Dado el caso se pueden usar uno o varios catalizadores. A este respecto se trata de catalizadores para la aceleración de la formación de uretano. Catalizadores conocidos para tal fin son, por ejemplo, octoato de estaño, octoato de cinc, dilaurato de dibutilestaño, dimetilbis[(l-oxoneodecil)oxi]esteanano, dicarboxilato de dimetilestaño, bis(etilhexanoato) de circonio, acetilacetato de circonio o aminas terciarias como, por ejemplo, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclononano, diazabicycloundecano, 1,1,3,3-tetrametilguanidina, 1,3,4,6,7,8-hexahidro-l-metil-2H-pirimido(l,2-a)pirimidina.

30 Se prefieren dilaurato de dibutilestaño, dimetilbis[(l-oxoneodecil)oxi]esteanano, dicarboxilato de dimetilestaño, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclononano, diazabicycloundecano, 1,1,3,3-tetrametilguanidina, 1,3,4,6,7,8-hexahidro-l-metil-2H-pirimido(l,2-a)pirimidina. Evidentemente se pueden usar dado el caso otros coadyuvantes o aditivos (también componentes E)). A este respecto puede tratarse, por ejemplo, de aditivos habituales en el ámbito de la tecnología de pinturas como disolventes, plastificantes, agentes de nivelación o adhesivos. Puede ser también ventajoso usar al mismo tiempo varios aditivos de un tipo. Evidentemente puede ser igualmente ventajoso usar varios aditivos de varios tipos.

35 Para el recubrimiento de composiciones de fotopolímero anteriormente citadas se debe asegurar en un dispositivo de recubrimiento con rodillos que toda la formulación presente tras endurecimiento de la matriz (componente A)) y antes de la exposición a radiación un módulo plateau G_0 de al menos 0,03 MPa.

Se puede aplicar una película de la formulación de fotopolímero, por ejemplo, con ayuda de un dispositivo de recubrimiento con rodillos sobre una lámina soporte.

40 Esto puede realizarse con una combinación de distintas etapas de proceso, en las que se usan bombas de dosificación, desgasificadores de vacío, filtros de placas, mezcladores estáticos, boquillas de ranura o distintos sistemas de rasquetado, un desenrollador, secadores de aire, dispositivo de revestimiento en secado y un dispositivo enrollador conocidos por el especialista en la técnica. Especialmente son adecuados dispositivos de recubrimiento que presentan, por ejemplo, boquillas de ranura y sistemas de rasquetado, para la aplicación de formulaciones de fotopolímero líquidas sobre materiales soporte en movimiento y se caracterizan por una alta precisión en el grosor de la capa de aplicación.

45 En una forma de realización preferida el proceso de recubrimiento de la lámina soporte comprende las siguientes etapas individuales para el tratamiento de formulaciones de fotopolímero citadas previamente:

- I. Transportar y dosificar por un lado el componente a) dado el caso mezclado con uno o varios de los componentes B), C), D) y E) así como por otro lado separado de este el componente b) dado el caso mezclado con uno o varios de los componentes B), C), D) y E)
- 5 II. Desgasificación de las corrientes transportadas según I), dosificadas y dado el caso mezcladas previamente
- III. Filtración de la mezcla obtenida según II)
- IV. Homogenización de la mezcla obtenida según III)
- V. Desenrollado y pretratamiento de la lámina soporte
- VI. Recubrimientos de la lámina soporte con la mezcla obtenida según la etapa IV)
- 10 VII. Secado de la película recubierta según VI)
- VIII. Revestimiento de la película recubierta obtenida según VII)
- IX. Enrollado de la película revestida obtenida según VIII)

15 En una realización especialmente preferida se realiza a este respecto la dosificación de sustancias de uso bien mediante bombas de engranajes o de excéntrica. Para la desgasificación de las sustancias de uso se usan desgasificadores de centrífuga y para la filtración filtros de placas. La mezcla de los componentes individuales se realiza mediante un mezclador estático con geometrías mixtas dimensionadas correspondientemente como, por ejemplo, longitud y diámetro. Como unidad de recubrimiento preferida se usa una boquilla de ranura. El material recubierto se seca con secador de aire con la temperatura del aire y contenido en humedad deseados durante un periodo de tiempo definido.

20 La figura 4 muestra una representación esquemática de un equipo de recubrimiento típico, disposición inclusiva del pretratamiento del material de recubrimiento (1-5), evolución esquemática de la lámina soporte (8+9), dispositivo de recubrimiento para la aplicación sobre la lámina soporte (6) y proceso de secado (7) subsiguiente.

En la figura 4 las designaciones representan los siguientes componentes:

- 1 Depósito de almacenamiento
- 25 2 Dispositivo de dosificación
- 3 Desgasificación a vacío
- 4 Filtro
- 5 Mezclador estático
- 6 Dispositivo de recubrimiento
- 30 7 Secador
- 8 Recorrido de cinta
- 9 Revestimiento del producto

35 Con la combinación de las etapas de procedimiento descritos como se representa en la figura 4, se pueden aplicar formulaciones de fotopolímero sobre materiales soporte en movimiento en una elevada exactitud de espesor de capa.

Según una forma de realización preferida adicional los medios holográficos pueden ser materiales compuestos de láminas, que pueden estar compuestos por una o varias láminas soporte, de una o varias capas de fotopolímero y una o varias láminas protectoras en disposición discrecional.

40 Materiales preferidos o materiales compuestos de la capa 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. Adicionalmente pueden ser de uso materiales compuestos como laminados de láminas o coextruidos como láminas soporte. Ejemplos de materiales compuestos son láminas dúplex o triplex constituidos según uno de los esquemas 45 A/B, A/B/A o A/B/C como PC/PET, PET/PC/PET y PC/TPU (TPU = poliuretano termoplástico). Se usa con especial preferencia PC y PET como láminas soporte.

Adicionalmente a los componentes para los materiales compuestos de láminas pueden presentarse una o varias capas de cubierta sobre la capa de fotopolímero, para proteger de la suciedad y de las influencias ambientales. A tal efecto se pueden usar láminas de plástico o sistemas de materiales compuestos de láminas, pero también pinturas transparentes.

5 Además pueden ser de uso otras capas protectoras, por ejemplo, un revestimiento inferior de la lámina soporte.

Un objeto adicional de la invención es un medio holográfico que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención.

10 Aún otro objeto de la presente invención es el uso de películas holográficas para la grabación de hologramas visuales, para la producción elementos ópticos, imágenes, representaciones así como un procedimiento para la grabación de hologramas con uso de películas holográficas.

15 Con las películas holográficas pueden producirse mediante procesos de exposición a radiación correspondientes hologramas para aplicaciones ópticas en toda la región visible así como en la región de UV próximo (de 300 a 800 nm). Los hologramas visuales comprenden todos los hologramas que se pueden grabar según procedimientos conocidos por el especialista en la técnica, encontrándose entre otros hologramas en línea (Gabor), hologramas fuera de eje (*off-axis*), hologramas de transferencia de apertura total, hologramas de transmisión de luz blanca ("hologramas de arco iris"), hologramas de tipo Denisyuk, hologramas de reflexión fuera de eje (*off-axis*), hologramas *Edge-Lit* así como estereogramas holográficos, son preferidos hologramas de reflexión, hologramas de tipo Denisyuk, hologramas de transmisión. Son preferidos elementos ópticos como lentes, espejos, espejos inversos, filtros, cristales de dispersión, elementos de refracción, conductores de luz, guías de luz (guías de onda), placas de proyección y/o máscaras. Frecuentemente estos elementos ópticos presentan una selectividad de frecuencia según cómo se irradian los hologramas y qué dimensiones tenga el holograma.

25 Además se pueden producir con las películas holográficas también imágenes holográficas o representaciones como, por ejemplo, retratos personales, representaciones biométricas en documentos de seguridad, o en general de imágenes o estructuras de imagen para publicidad, etiquetas de seguridad, protección de marcas, logos, etiquetas, elementos de diseño, decoraciones, ilustraciones, tarjetas colectivas, imágenes y similares, así como imágenes que pueden representar datos digitales, entre otros, también en combinación con los productos expuestos previamente. Las imágenes holográficas pueden presentar la impresión de una imagen en tres dimensiones, estas pueden representar también secuencias de imágenes, películas cortas o una serie de distintos objetos, según con qué ángulo, con qué fuentes de luz (también en movimiento) etc. se irradian. Debido a estas posibilidades de diseño 30 múltiples los hologramas representan, de forma particular los hologramas de volumen, una solución técnica atractiva para las aplicaciones anteriormente citadas.

Ejemplo:

La invención se aclara más detalladamente a continuación con ayuda de ejemplos.

Referencias que son de uso en adelante:

35 Formulaciones de fotopolímero que comprenden:

- Polímeros de matriz reticulados tridimensionalmente A). Son especialmente preferidos aquellos polímeros orgánicos reticulados tridimensionalmente, que como precursores están constituidos por

- un componente de isocianato a)
- y por un componente b) reactivo frente a isocianato y

40 - se reticulan con ayuda de un componente E) catalizador, que se añade por lo general en solución,

- Monómeros de escritura B), que presentan grupos que bajo acción de radiación actínica reaccionan por polimerización (grupos que se endurecen con radiación) con compuestos etilénicamente insaturados y quee stán presentes disueltos o distribuidos en esta matriz

- al menos un sistema fotoiniciador C).

45 • de forma opcional un componente D) no fotopolimerizable D).

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

- F designa la formulación de fotopolímero sin sistema de fotoiniciador C), que se usa para la determinación del módulo plateau G_0 .

• M designa la película holográfica de la formulación de fotopolímero F correspondiente, pero que se preparó con el sistema de fotoiniciador C) correspondiente para la zona visible.

Procedimientos de medida:

En tanto no se indique de otra forma todos los datos en porcentaje se refieren al porcentaje en peso.

5 Los índices de OH dados se determinaron según la norma DIN 53240-2.

Los valores de NCO dados (contenido en isocianato) se determinaron según la norma DIN EN ISO 11909.

Para la determinación de la viscosidad se aplicó el componente o mezcla que se investiga a 20° C en un sistema de medida de cono y plato de un reómetro (compañía Anton Paar Physica Modell MCR 51). La medida se llevó a cabo en las siguientes condiciones:

- 10
- Probeta: cono CP 25, d = 25mm, ángulo = 1 °
 - Abertura de medida como distancia entre cono y plato: 0,047 mm
 - Duración de medida: 10 seg.
 - Determinación de la viscosidad con un cizallamiento de 250 l/seg.

Medida del índice de refracción de los monómeros de escritura fotopolimerizables (componente B)

15 El índice de refracción n en función de la longitud de onda de las muestras se obtuvo a partir de los espectros de transmisión y reflexión. Para ello se proyectaron películas de aproximadamente 100 a 300 nm de espesor de muestras sobre soportes de vidrio de cuarzo en solución diluida en acetato de butilo. El espectro de transmisión y reflexión de este paquete de capas se midió con un espectrómetro de la compañía STEAG ETA-Optik, CD-Measurement System ETA-RT y luego se ajustó el espesor de capa y la evolución espectral de n a los espectros de transmisión y reflexión medidos en el intervalo de 380 a 850 nm. Esto se consigue con el software interno del espectrómetro y requiere adicionalmente los datos de índice de refracción del sustrato de vidrio de cuarzo, que se determinaron previamente en una medida ciega. Los índices de refracción para los monómeros B) fotopolimerizables se refieren a las longitudes de onda de 405 nm y comprenden por tanto n_D^{20} .

20

Medida de las propiedades holográficas DE y Δn de los medios holográficos mediante interferencia de dos radiaciones en dispositivo de reflexión

25

Los medios holográficos producidos como se describió anteriormente (películas de fotopolímero) se comprobaron a continuación mediante un dispositivo de medida según la figura 1 como sigue en relación a sus propiedades holográficas:

30 Para la medida del rendimiento holográfico se retira la lámina protectora del medio de película holográfico (M) y se lamina la película holográfica con la cara de fotopolímero sobre una placa de vidrio de 1 mm de espesor de longitud y anchura adecuadas con un rodillo de goma y ligera presión. Este sándwich de vidrio y lámina de fotopolímero se puede usar para determinar los parámetros de rendimiento holográficos DE y Δn .

35 El haz de un láser de He-Ne (longitud de onda de emisión 633 nm) se transformó con ayuda del filtro espacial (SF) y junto con la lente de colimación (CL) en un haz homogéneo paralelo. La sección transversal final de la señal y haz de referencia se comprobaron con el diafragma (I). El diámetro de la abertura del diafragma es de 0,4 cm. Los divisores de haz dependientes de la polarización (PBS) dividen el haz del láser en dos haces polarizados de la misma coherencia. Mediante las plaquitas $\lambda/2$ se ajustaron la potencia del haz de referencia a 0,5 mW y la potencia del haz de señal a 0,65 mW. Las potencias se determinaron con los detectores de semiconductores (D) en muestra preparada. El ángulo de incidencia (α_0) del haz de referencia es de -21,8°, el ángulo de incidencia (β_0) del haz de señal es de 41,8°. Los ángulos se miden partiendo de la perpendicular a la muestra hacia la dirección del haz. Según la figura 1 α_0 presenta por tanto una perspectiva negativa y β_0 una perspectiva positiva. En el entorno de la muestra (medio) el campo de interferencia de los dos haces solapados generó una rejilla de tiras claras y oscuras que se encuentran perpendiculares respecto a la semi amplitud angular de los dos haces que inciden en la muestra (holograma de reflexión). La distancia entre tiras A, también denominada periodo de rejilla, es en promedio -225 nm (el índice de refracción del medio aumenta hasta -1,504).

40

45

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

50 Con un diseño de ensayo holográfico como se representa en la figura 1 se midieron la eficiencia de difracción (DE) de los medios.

Se describieron de la siguiente forma hologramas en el medio:

- Ambos dispositivos emisores (S) se abren durante el tiempo de irradiación t.
- Después se mantuvo el medio durante 5 minutos de tiempo con obturadores (S) cerrados para la difusión de los monómeros de escritura aún no polimerizados.

5 Los hologramas descritos se escogieron de la siguiente forma. El obturador del haz de señal permaneció cerrado. El obturador del haz de referencia se abrió. El diafragma del haz de referencia se cerró a un diámetro < 1 mm. De este modo se consiguió que para todos los ángulos de giro (Ω) del medio el haz siempre se encontrase completamente en el holograma previamente escrito. La mesa de giro controla informáticamente el intervalo angular de Ω_{\min} a Ω_{\max} con una anchura de paso de ángulo de $0,05^\circ$. Ω se mide desde la perpendicular de la muestra a la dirección de referencia de la mesa de giro. La dirección de referencia de la mesa de giro da lugar entonces si en la escritura del holograma el ángulo de incidencia del haz de referencia y del haz de señal son cuantitativamente iguales, a que se cumpla que $\alpha_0 = -31,8^\circ$ y $\beta_0 = 31,8^\circ$. Entonces $\Omega_{\text{de registro}} = 0^\circ$. Para $\alpha_0 = -21,8^\circ$ y $\beta_0 = 41,8^\circ$, $\Omega_{\text{de registro}}$ es por tanto 10° . Por lo general se cumple para el campo de interferencia en la escritura ("registro") del holograma:

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

15 θ_0 es el semiángulo en el sistema de laboratorio fuera del medio y en la escritura del holograma se cumple:

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

En este caso se cumple por tanto que $\theta_0 = -31,8^\circ$. En cualquier ángulo de giro Ω que se alcance se midieron los rendimientos del haz transmitido en el orden cero mediante el detector D correspondiente y los rendimientos del haz difractado en la primera disposición mediante el detector D. La eficiencia de difracción resulta para cualquier ángulo Ω alcanzado como el cociente de:

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

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

Mediante el procedimiento descrito anteriormente se obtuvo la curva de Bragg, esta describe el grado de efecto de difracción η en función del ángulo de giro Ω del holograma escrito y se registra en un ordenador. Adicionalmente se representó también la intensidad transmitida en la disposición de blanco frente al ángulo de giro Ω y se registró en un ordenador.

La eficiencia de difracción máxima ($DE = \eta_{\max}$) del holograma, por ejemplo su valor de pico, se determinó con $\Omega_{\text{reconstrucción}}$. Eventualmente se debió cambiar para ello la posición del detector del haz difractado para determinar este valor máximo.

30 El contraste del índice de refracción Δn y el espesor d de la capa de fotopolímero se determinó mediante la *Coupled Wave Theorie* (véase; H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, Volumen 48, Noviembre 1969, Número 9 página 2909 - página 2947) en la curva de Bragg medida y la evolución de ángulo de intensidad transmitida. A este respecto se tiene que observar que debido a la variación de espesor que se da por la fotopolimerización puede divergir la distancia de banda A' del holograma y la orientación de las bandas (inclinación) de la distancia de banda A del patrón de interferencia y su orientación. En consecuencia diverge también el ángulo α_0' o bien el ángulo correspondiente de la mesa de giro $\Omega_{\text{reconstrucción}}$, en el que se consigue la máxima eficiencia de refracción de α_0 o bien del $\Omega_{\text{de registro}}$ correspondiente. Por este motivo se modifica la ecuación de Bragg. Esta modificación se considera en el procedimiento de evaluación. El procedimiento de evaluación se describe a continuación:

40 Todas las magnitudes geométricas que se refieren al holograma escrito y no al patrón de interferencia, se representan como magnitudes a trazos.

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

$$\eta = \begin{cases} \frac{1}{1 - \frac{1 - (\xi/v)^2}{\sin^2(\sqrt{\xi^2 - v^2})}}, \text{ para } v^2 - \xi^2 < 0 \\ \frac{1}{1 + \frac{1 - (\xi/v)^2}{\sinh^2(\sqrt{v^2 - \xi^2})}}, \text{ para } v^2 - \xi^2 \geq 0 \end{cases}$$

con:

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

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

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

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

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

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

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

En la lectura del holograma ("reconstrucción") es válido representar de forma análoga a lo anterior:

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

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

En la ecuación de Bragg el “desfase” es DP = 0. Y corresponde como sigue:

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

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

5 El ángulo β' aún desconocido puede ser determinado a partir de la comparación de la ecuación de Bragg del campo de interferencia en la escritura del holograma y de la ecuación de Bragg en la lectura del holograma, asumiendo que solo tiene lugar disminución del espesor. Entonces procede:

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

10 v es el grosor de rejilla, ξ es el parámetro de asintonía y ψ' la orientación (inclinación) de la rejilla del índice de refracción que se inscribió. α' y β' corresponden a los ángulos α_0 y β_0 del campo de interferencia en la escritura del holograma, pero medido en el medio y válido para la rejilla del holograma (tras reducción de espesor). n es el índice de refracción promedio del fotopolímero y se estableció en 1,504, λ es la longitud de onda de la luz láser en el vacío.

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

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

15 La figura 2 muestra la potencia transmitida medida P_T (eje y derecho) como línea continua representada frente a la asintonía angular $\Delta\Omega$, la eficiencia de reflexión medida η (eje y izquierdo) como círculos rellenos representada frente a la asintonía angular $\Delta\Omega$ (en tanto permitiese las magnitudes finales del detector) y el ajuste de la teoría de Kogelnik como línea a trazos (eje y izquierdo).

20 Los datos de medida de la eficiencia de difracción, la curva de Bragg teórica y la intensidad transmitida se muestran como en la figura 2 representados frente al ángulo de giro centrado $\Delta\Omega = \Omega_{\text{reconstrucción}} - \Omega = \alpha'_0 - \delta'_0$, también denominado asintonía angular.

25 Debido a que DE es conocida se determina la forma de la curva de Bragg teórica según Kogelnik solo mediante el espesor d' de la capa de fotopolímero. Δn se corrige posteriormente con DE para espesores dados d' de modo que la medida y el valor teórico de DE siempre coincidan. d' se ajusta entre tanto hasta las posiciones angulares de los primeros mínimos adyacentes de la curva de Bragg teórica con las posiciones angulares de los primeros máximos adyacentes de la intensidad transmitida y además la anchura completa a la mitad de la altura (FWHM) coincide para la curva de Bragg teórica y para la intensidad transmitida.

30 Debido a la dirección en la que rota conjuntamente un holograma de reflexión en la reconstrucción mediante un escaneo de Ω , el detector para la luz difractada solo puede registrar un intervalo de ángulos limitado, sin que se registre completamente la curva de Bragg de hologramas anchos (d' pequeña) con un escaneo de Ω , sino solo el intervalo central, con posicionamiento adecuado del detector. Por tanto la forma complementaria a la curva de Bragg de la intensidad transmitida recurre al ajuste del espesor de capa d' .

La figura 2 muestra la representación de la curva de Bragg η según *Coupled Wave Theorie* (línea a trazos), del grado de efecto de difracción medido (círculos rellenos) y de la potencia transmitida (línea continua negra) frente a la asintonía angular $\Delta\Omega$.

Para una formulación se repitió este procedimiento eventualmente varias veces para distintos tiempos de irradiación t en distintos medios, para comprobar en qué dosis de energía promedio de la radiación láser incidente en la escritura del holograma llega DE al valor de saturación. La dosis de energía promedio E resulta como sigue a partir de las potencias de dos de las radiaciones parciales asignadas a los ángulos α_0 y β_0 (haz de referencia con $P_r = 0,50$ mW y haz de señal con $P_s = 0,63$ mW), al tiempo de irradiación t y al diámetro del diafragma (0,4 cm):

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

Las potencias de los haces parciales se ajustaron de modo que se consiguiese en el medio con los ángulos usados α_0 y β_0 la misma densidad de potencia.

Como alternativa se llevó a cabo también un diseño representado en la figura 1 de ensayo equivalente con un láser verde con la longitud de onda de emisión λ en vacío de 532 nm. A este respecto es $\alpha_0 = -11,5^\circ$ y $\beta_0 = 33,5^\circ$ y $P_r = 1,84$ mW y $P_s = 2,16$ mW.

Medida del módulo plateau G_0 de fotopolímeros mediante un reómetro de oscilación en el marco de la presente invención

La formulación aún líquida compuesta como se describe más adelante se recoge en el sistema de medida placa-placa de un reómetro (compañía Anton Paar Physica Modell MCR 301 equipado con el modelo de estufa CTD 450 que se precalentó a 50° C). Luego se mide el endurecimiento de la matriz de la formulación de fotopolímero durante el tiempo en las siguientes condiciones:

- Distancia de placas 250 μm .
- Oscilación en modo de medida con una frecuencia de circuito constante ω_0 de 10 rad/s y una amplitud de deformación regulada de 1%.
- Ajuste de temperatura a 50° C, regulación de fuerza normal a 0 Newton
- Registro del módulo de almacenamiento G' en el tiempo de medida hasta que se consiguió un valor constante G_{max} de G' o como máximo durante 3 horas.

Este valor del módulo se asimila como el módulo plateau G_0 que se va a determinar. Se encuentran en la figura 3 ejemplos de curvas de medida típicas.

La figura 3 muestra la evolución del endurecimiento de la red de matriz (izquierda) y ensayo del comportamiento de plateau (G' independiente de ω) (derecha).

Descripción de los componentes de formulación usados en los ejemplos:

Isocianatos usados (componentes a))

El **componente a1)** es un producto de Bayer Material Science AG, Leverkusen, DE, poliisocianato basado en hexanodiisocianato, proporción de iminoxadiazindiona de al menos 30%, contenido en NCO: 23,5%.

El **componente a2)** es un producto de investigación de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE, poliisocianato alifático basado en hexanodiisocianato, contenido en NCO aproximadamente 20%.

El **componente a3)** es un producto de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE, alofanato completo de hexanodiisocianato sobre polipropilenglicol con masa molecular promedio en número de aproximadamente 280 g/mol, contenido en NCO: 16,5 - 17,3 %.

El **componente a4)** es un producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, mezcla de 29,4% en moles de isocianurato basado en HDI con 70,6% en moles de uretano de poli(ϵ -caprolactona) de peso molecular promedio en número 650 g/mol con HDI, contenido en NCO de 10,5 a 11,5%.

El **componente a5)** es un producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, de tipo biuret alifático basado en hexametildiisocianato, contenido en NCO: 22,5 - 23,5%.

Componentes reactivos frente a isocianato usados (componente b))

El **poliol b1)** es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, cuya preparación se describe a continuación.

El **poliol b2)** es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, cuya preparación se describe a continuación.

El **poliol b3)** es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE, cuya preparación se describe a continuación.

El **poliol b4)** es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, cuya preparación se describe a continuación.

5 **Catalizadores usados (componente E))**

Componente E1): catalizador de uretanización, dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estano, producto comercial de la compañía Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, EEUU.

Componentes que se endurecen con radiación usados (componente B))

10 El **componente B1)** es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, cuya preparación se describe a continuación.

El **componente B2)** es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, cuya preparación se describe a continuación.

El **componente B3)** un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, cuya preparación se describe a continuación.

15 **Sistemas fotoiniciadores usados (componente C))**

Coiniciador 1: tris(3 -cloro-4-metilfenil)(hexil)borato de tetrabutilamonio, [1147315-1 1-4]) es un producto de ensayo producido por Ciba Inc., Basilea, Suiza.

El colorante 1 es azul de metileno Nuevo (CAS 1934-16-3) y fue adquirido en SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH, Steinheim, Alemania.

20 El colorante 2 es safranina O (CAS 477-73-6) y fue adquirido en SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH, Steinheim, Alemania.

El colorante 3 es violeta de etilo (CAS 2390-59-2) y fue adquirido en un 80% de pureza en SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH, Steinheim, Alemania y usado tal cual.

25 El colorante 4 es Astrazon Orange G (CAS 3056-93-7) y fue adquirido a SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH, Steinheim, Alemania.

Descripción del **componente C1):**

En un vaso de precipitados se disuelven en la oscuridad o con iluminación adecuada 0,05 g de colorante 1, 0,05 g de colorante 3, 0,05 g de colorante 4 y 1,50 g de coincidiador 1 en 3,50 g de N-etilpirolidona. De esta solución se usan los porcentajes en peso correspondientes para la generación de los medios ejemplo.

30 Descripción del **componente C2):**

En un vaso de precipitados se disuelven en la oscuridad o con iluminación adecuada 0,05 g de colorante 1, 0,05 g de colorante 2, 0,05 g de colorante 4 y 1,50 g de coincidiador 1 en 3,50 g de N-etilpirolidona. De esta solución se usan los porcentajes en peso correspondientes para la generación de los medios ejemplo.

Componentes no fotopolimerizables usados (componente D)

35 Descripción del **componente D1)** bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptil)-(2,2,4-trimetilhexan-1,6-diil)biscarbamato

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

Descripción del **componente D2)** 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluorononilbutilcarbamato

45 En un matraz de fondo redondo de 1 l se dispusieron 0,05 g de Desmorapid Z y 186 g de n-butilisocianato y se calentó a 60° C. A continuación se añadieron gota a gota 813 g de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluorononanol y se mantuvo la mezcla a 60° C, hasta que el contenido en isocianato se redujo por debajo del 0,1%. Después se enfrió. El producto se obtuvo como aceite incoloro.

Otras sustancias de uso:

Catalizador DMC: catalizador de cianuro bimetálico basado en hexacianocobaltato de cinc (III), que se obtiene según el procedimiento descrito en el documento EP-A 700 949.

Irganox 1076 es 3,5-di-(terc)-butil-4-hidroxihidrocinnato de octadecilo (CAS 2082-79-3).

5 Byk® 310: aditivo de superficie basado en silicona de la compañía BYK-Chemie GmbH, Wesel, solución al 25% en xileno.

Preparación de los componentes

Preparación de polioli b1):

10 En un recipiente de reacción de 20 l equipado con agitador se pesaron 3,621 kg de un politetrahidrofuranopolieterpoliol difuncional (peso equivalente 500 g/mol de OH) y se añadieron 525 mg de catalizador DMC. Luego se calentó con agitación a aproximadamente 70 rev/min hasta 105° C. Mediante aplicación tres veces de vacío y descompresión con nitrógeno se intercambió aire por nitrógeno. Después de aumentar el número de revoluciones del agitador a 300 rev/min se condujo desde abajo nitrógeno a través de la mezcla durante 54 minutos con la bomba de vacío en funcionamiento y una presión de aproximadamente 10 kPa (0,1 bar). Después se ajustó mediante nitrógeno una presión de 20 kPa (0,2 bar) y se condujeron 363 g de óxido de propileno (PO) para el comienzo de la polimerización. A este respecto la presión aumentó hasta 242 kPa (2,42 bar). Después de 7 minutos cayó la presión de nuevo a 34 kPa (0,34 bar) y se dosificaron durante un periodo de tiempo de 2 h 29 minutos otros 11,379 kg de PO a 290 kPa (2,9 bar). 47 minutos después del final de la dosificación de PO se aplicó vacío a una presión residual de 190 kPa (1,9 bar) y se desgasificó por completo. El producto se estabilizó mediante adición de 7,5 g de Irganox 1076 y se obtuvo como líquido incoloro, viscoso (índice de OH: 27,6 mg de KOH/g, viscosidad a 25° C: 1498 mPas).

Preparación de polioli b2):

25 En un recipiente de reacción de 20 l equipado con agitador se pesaron 2475 g de un politetrahidrofuranopolieterpoliol difuncional (peso equivalente 325 g/mol de OH) y se añadieron 452,6 mg de catalizador DMC. Luego se calentó con agitación a aproximadamente 70 rev/min hasta 105° C. Mediante aplicación tres veces de vacío y descompresión con nitrógeno se intercambió aire por nitrógeno. Después de aumentar el número de revoluciones del agitador a 300 rev/min se condujo nitrógeno desde abajo a través de la mezcla durante 57 minutos con la bomba de vacío en funcionamiento y una presión de aproximadamente 10 kPa (0,1 bar). Después se ajustó mediante nitrógeno una presión de 50 kPa (0,5 bar) y se condujeron 100 g de óxido de etileno (EO) y 150 g de PO paralelamente para el comienzo de la polimerización. A este respecto la presión aumentó hasta 207 kPa (2,07 bar). Después de 10 minutos cayó la presión de nuevo a 68 kPa (0,68 bar) y se dosificó durante un periodo de tiempo de 1 h 53 minutos otros 5,116 kg de EO y 7,558 kg de PO como mezcla a 234 kPa (2,34 bar). 31 minutos después del final de la dosificación de epóxido se aplicó vacío a una presión residual de 216 kPa (2,16 bar) y se desgasificó por completo. El producto se estabilizó mediante adición de 7,5 g de Irganox 1076 y se obtuvo como líquido ligeramente turbio, viscoso (índice de OH: 27,1 mg de KOH/g, viscosidad a 25° C: 1636 mPas).

35 Preparación de polioli b3):

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

40 Preparación de polioli b4):

45 En un recipiente de reacción de 20 l equipado con agitador se pesaron 2465 g de un politetrahidrofuranopolieterpoliol difuncional (peso equivalente 325 g/mol de OH) y se añadieron 450,5mg de catalizador DMC. Luego se calentó con agitación a aproximadamente 70 rev/min hasta 105° C. Mediante aplicación tres veces de vacío y descompresión con nitrógeno se intercambió aire por nitrógeno. Después de aumentar el número de revoluciones del agitador a 300 rev/min se condujo nitrógeno desde abajo a través de la mezcla durante 72 minutos con la bomba de vacío en funcionamiento y una presión de aproximadamente 10 kPa (0,1 bar). Después se ajustó mediante nitrógeno una presión de 30 kPa (0,3 bar) y se condujeron 242 g de óxido de propileno (PO) para el comienzo de la polimerización. A este respecto la presión aumentó hasta 203 kPa (2,03 bar). Después de 8 minutos cayó la presión de nuevo a 50 kPa (0,5 bar) y se dosificó durante un periodo de tiempo de 2 h 11 minutos otros 12,538 kg de PO a 234 kPa (2,34 bar). 17 minutos después del final de la dosificación de PO se aplicó vacío a una presión residual de 129 kPa (1,29 bar) y se desgasificó por completo. El producto se estabilizó mediante adición de 7,5 g de Irganox 1076 y se obtuvo como líquido incoloro, viscoso (índice de OH: 27,8 mg de KOH/g, viscosidad a 25° C: 1165 mPas).

Preparación del componente B1), (fosfotioiltris(oxi-,1-fenileniminocarboniloxietan-2,1-di-il)-triacrilato:

En un matraz de fondo redondo de 500 ml se dispusieron 0,1 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 0,05 g de dilaurato de dibutilestano (Desmorapid[®] Z, Bayer Materialscience AG, Leverkusen, Alemania) así como 213,07 g de una solución al 27% de tris(p-isocianatofenil)tioposfato 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 se mantuvo la mezcla a 60° C hasta que se redujo el contenido en isocianato por debajo de 0,1%. Luego se enfrió y se separó por completo a vacío el acetato de etilo. Se obtuvo el producto como sólido semicristalino. n_D^{20} : 1,610.

Preparación del componente B2), 2-([3-metilsulfanil]fenil]carbamoil)oxi]etilprop-2-enoato):

En un matraz de fondo redondo de 100 ml se dispusieron 0,02 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 0,01 g de Desmorapid[®] Z, 11,7 g de 3-(metiltio)fenilisocianato y se calentó a 60° C. A continuación se añadieron gota a gota 8,2 g de acrilato de 2-hidroxietilo y se mantuvo la mezcla a 60° C hasta que se redujo el contenido en isocianato por debajo de 0,1%. Luego se enfrió. Se obtuvo el producto como líquido amarillo claro. n_D^{20} : 1,626.

Preparación del componente B3), (mezcla de (4-metilbenceno-1,3-diil]bis[carbamoiloxi-3-(bifenil-2-iloxi)propan-2,1-diil]bisacrilato y (4-metilbenceno-1,3-diil]bis[carbamoiloxi-3-(bifenil-2-iloxi)propan-1,2-diil]bisacrilato e isómeros análogos):

Se dispusieron 430,2 g de Denacol EX 142 (Nagase-Chemtex, Japón), 129,7 g de ácido acrílico, 1,18 g de trifenilfosfina y 0,0056 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en un matraz de tres bocas con refrigerante de reflujo y agitador. Adicionalmente se condujo aire lentamente y se aclimató a 60° C. A continuación se agita durante 24 horas a 90° C. Se obtuvo un líquido transparente con IOH = 157,8 mg de KOH/g. Se dispusieron 21,3 g de este producto intermedio y 5,2 g de una mezcla de 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato (Desmodur T80, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) en un matraz de tres bocas con refrigerante de reflujo y agitador. Adicionalmente se condujo aire lentamente y se aclimató a 60° C. Tras exotermia al principio se agitó el producto durante 24 horas a 60° C. Se obtuvo un producto transparente, incoloro, vítreo con NCO = 0%. n_D^{20} : 1,643.

Preparación de las muestras y medios ejemplo:

Preparación de la formulación de fotopolímero (F) sin fotoiniciador C) para la determinación del módulo plateau G_0 de fotopolímeros

Para la preparación de la formulación de fotopolímero para la determinación del módulo G_0 se disuelven los distintos monómeros de escritura (componentes B), así como dado el caso aditivos (partes del componente E) en el componente b) reactivo frente a isocianato (como parte del componente A) dado el caso a 60° C. Dado el caso se calienta como máximo 10 minutos en una estufa de armario a 60° C. Luego se añade el componente a) isocianato (otra parte del componente A) y se mezcla en el mezclador de velocidad durante 1 minuto. A continuación se añade una solución del componente E1) en acetato de butilo y se mezcla en el mezclador de velocidad de nuevo 1 minuto (otras partes del componente E). La concentración del componente E1) en acetato de butilo es de 10 por ciento en peso. De esta solución se usan las cantidades descritas en la tabla 2.

La tabla 2 enumera los ejemplos investigados así preparados de formulaciones de fotopolímero sin sistema de fotoiniciador C) para la determinación del módulo plateau G_0 de fotopolímeros.

Tabla 2:

Formulación de fotopolímero sin iniciador	Componente isocianato	Proporción (g)	Componente reactivo frente a isocianato	Proporción (g)	NCO : OH	Monómero fotopolimerizable 1	Proporción (% en peso)	Monómero fotopolimerizable 2	Proporción (% en peso)	Componente no fotopolimerizable	Proporción (% en peso)	Catalizador en solución (acetato de butilo)	Proporción (g)
F 1	a1	0,366	b1	4,121	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D1	25,0	E1	0,0300
F 2	a2	0,573	b4	5,414	1,02:1	B1	20,0	B2	20,0			E1	0,0300
F 3	a1	0,706	b3	3,781	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D1	25,0	E1	0,0300
F 4	a3	0,496	b4	3,991	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D2	25,0	E1	0,0300
F 5	a3	0,534	b2	3,950	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D1	25,0	E1	0,0300

(continuación)

F 6	a3	0,534	b2	3,950	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D2	25,0	E1	0,0300
F 7	a4	0,757	b2	3,730	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D1	25,0	E1	0,0300
F 8	a4	0,757	b2	3,730	1,02:1	B1	25,0	B2	15,0	D1	15,0	E1	0,0300
F 9	a5	0,370	b2	4,117	1,02:1	B1	25,0	B2	15,0	D1	15,0	E1	0,0300
F 10	a1	0,706	b3	3,781	1,02:1	B3	15,0	B2	15,0	D1	25,0	E1	0,0300
F 11	a3	0,534	b2	3,950	1,02:1	B3	15,0	B2	15,0	D1	25,0	E1	0,0300

Preparación a modo de ejemplo de los medios de película (M) holográficos basados en formulaciones de fotopolímero con fotoiniciador para la determinación del parámetro de rendimiento Δn.

5 Para la preparación de la formulación de fotopolímero se disuelven los componentes polioli (componente b)) en etapas con los monómeros de escritura fotopolimerizables (componente B1) + B2)), opcionalmente con los componentes D) no polimerizables así como el catalizador de uretanización (componente E1)) en N-etilpirrolidona (10% en peso), después se añade Byk® 310 (parte del componente E)) y se mezcla. A continuación se incorpora una solución del componente C) de la solución de fotopolímero en la oscuridad y se mezcla, de modo que se obtenga una solución transparente. Dado el caso se puede calentar la formulación durante breve periodo de tiempo a 60° C para favorecer la solubilidad de las sustancias de uso. Finalmente se añade a 30° C el componente isocianato a) correspondiente y se mezcla de nuevo. La masa líquida obtenida se aplica luego mediante rasqueta o boquilla de ranura ancha sobre una lámina de poli(tereftalato de etileno) de 36 μm de espesor, y se seca durante 4,5 minutos a una temperatura de secado de 80° C en un estufa de aire circulante. A continuación se cubre la capa de fotopolímero con una lámina de polietileno de 40 μm de espesor y se enrolla.

15 Los espesores de capa objetivo deseados de los fotopolímeros secos se encuentran preferiblemente de 10 a 20 μm.

Las velocidades de producción se encuentran preferiblemente en el intervalo de 0,2 m/min a 300 m/min y con especial preferencia en el intervalo de 1,0 m/min a 50 m/min.

La tabla 3 enumera los ejemplos ensayados de formulaciones de fotopolímero que se usan para la producción continua de películas holográficas, en su composición.

20 Tabla 3:

Medio holográfico	Componente isocianato	Proporción (g))	Componente reactivo frente a isocianato	Proporción (g)	NCO : OH	Monómero fotopolimerizable 1	Proporción (% en peso)	Monómero fotopolimerizable 2	Proporción (% en peso)	componente no fotopolimerizable	Proporción (% en peso)	Fotoiniciador	Proporción (g)	BYK 310	Proporción (g)	Catalizador en solución	Proporción (g)	Corresponde a formulación sin iniciador
M 1	a1	0,647	b1	7,213	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D1	25,0	C2	1,040	X	0,060	E1	0,040	F 1
M 2	a2	1,053	b4	9,847	1,02:1	B1	20,0	B2	20,0			C1	0,940	X	0,060	E1	0,100	F 2
M 3	a1	1,231	b3	6,647	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D1	25,0	C1	1,042	X	0,060	E1	0,020	F 3

(continuación)

Medio holográfico	Componente isocianato	Proporción (g)	Componente reactivo frente a isocianato	Proporción (g)	NCO : OH	Monómero fotopolimerizable 1	Proporción (% en peso)	Monómero fotopolimerizable 2	Proporción (% en peso)	componente no fotopolimerizable	Proporción (% en peso)	Fotoiniciador	Proporción (g)	BYK 310	Proporción (g)	Catalizador en solución	Proporción (g)	Corresponde a formulación sin iniciador
M 4	a3	0,905	b4	6,985	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D2	25,0	C1	1,012	X	0,060	E1	0,038	F 4
M 5	a3	0,940	b2	6,950	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D1	25,0	C1	1,022	X	0,060	E1	0,038	F 5
M 6	a3	0,940	b2	6,950	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D2	25,0	C1	1,010	X	0,060	E1	0,040	F 6
M 7	a4	1,387	b2	6,453	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D1	25,0	C2	1,060	X	0,060	E1	0,040	F 7
M 8	a4	1,387	b2	6,453	1,02:1	B1	25,0	B2	15,0	D1	15,0	C2	1,060	X	0,060	E1	0,040	F 8
M 9	a5	0,682	b2	7,158	1,02:1	B1	25,0	B2	15,0	D1	15,0	C2	1,060	X	0,060	E1	0,040	F 9
M 10	a1	1,231	B3	6,647	1,02:1	B3	15,0	B2	15,0	D1	25,0	C2	1,060	X	0,060	E1	0,040	F 10
M 11	a3	0,940	b2	6,950	1,02:1	B3	15,0	B2	15,0	D1	25,0	C2	1,060	X	0,060	E1	0,040	F 11

Resultados de G₀, capacidad de enrollarse y Δn combinado.

5 Se obtuvieron los siguientes valores de medida para G₀ (MPa), de la calidad de capacidad de enrollamiento y de Δn a la dosis E (mJ/cm²) y están representados en la tabla 4. A este respecto rige que los valores caracterizados con * de Δn se midieron en lugar de con λ = 633 nm con λ = 532 nm.

Tabla 4:

Tipo de ejemplo	Medio holográfico	Δn	Corresponde a formulación sin iniciador	Proporción en peso (%) del componente B en la formulación completa	G ₀	E	Capacidad de enrollamiento
Contraejemplo 1	M 1	0,033*	F 1	30,0	0,025	16 – 128	-
Contraejemplo 2	M 2	0,026	F 2	40,0	0,007	9 – 36	--
Ejemplo 1	M 3	0,034	F 3	30,0	0,489	9 – 36	++
Ejemplo 2	M 4	0,027*	F 4	30,0	0,031	16 – 128	+
Ejemplo 3	M 5	0,031*	F 5	30,0	0,090	16 – 128	+

(continuación)

Tipo de ejemplo	Medio holográfico	Δn	Corresponde a formulación sin iniciador	Proporción en peso (%) del componente B en la formulación completa	G_0	E	Capacidad de enrollamiento
Ejemplo 4	M 6	0,033	F 6	30,0	0,085	9 - 36	+
Ejemplo 5	M 7	0,036	F 7	30,0	0,052	9 - 36	+
Ejemplo 6	M 8	0,036	F 8	40,0	0,049	9 - 36	+
Ejemplo 7	M 9	0,034	F 9	40,0	0,034	9 - 36	+
Ejemplo 8	M 10	0,037	F 10	30,0	0,242	9 - 36	++
Ejemplo 9	M 11	0,034	F 11	30,0	0,044	9 - 36	+

Resulta una buena capacidad de adherencia de contacto y de enrollamiento con valores de $G_0 > 0,03$ MPa. G_0 debería ser preferiblemente $> 0,05$ MPa y con muy especial preferencia $> 0,1$ MPa.

- 5 Para la valoración de la capacidad de enrollamiento se valoran dos características en el producto acabado. Por un lado se valora visualmente la homogeneidad del espesor de capa del fotopolímero. La zona de los bordes del fotopolímero en la dirección de tiro de la banda se valora con especial atención y adecuadamente. Aquí se pueden observar al menos ligeras irregularidades en los espesores de capa por la coloración del fotopolímero, que se pueden generar por un desplazamiento del material con presión por la lámina de protección.
- 10 Como aspecto adicional se valora la pegajosidad de la capa de fotopolímero. En esta valoración se retira la lámina protectora del fotopolímero. Durante el proceso se puede determinar empíricamente mediante la fuerza aplicada para la retirada y la observación de las superficies límites entre fotopolímero y lámina protectora la pegajosidad. A este respecto la posible destrucción del fotopolímero en la retirada es un signo especialmente clave para una adherencia muy buena entre fotopolímero y lámina protectora, lo que se atribuye de nuevo a una resistencia a la adherencia de contacto demasiado baja del polímero.
- 15

A continuación se aclaran las valoraciones de las calidades individuales de la capacidad de enrollamiento:

- ++ sin desplazamiento de los espesores de capa, desprendimiento muy laxo de la lámina protectora sin alteraciones en la película
- + ningún desplazamiento de los espesores de capa, desprendimiento fácil de la lámina protectora sin alteraciones en la película
- 20 - ligera variación en espesor de capa en la zona de los bordes, difícil desprendimiento de la lámina protectora sin destrucción de la superficie
- variaciones de espesores de capa significativos en la zona del borde, fuerte "deshilado" del borde del recubrimiento, difícil retirada de la lámina protectora con alteraciones que aparecen en el fotopolímero.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una película holográfica, en el que

i) se prepara una formulación de fotopolímero que comprende

A) polímeros de matriz como red amorfa

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

C) un sistema fotoiniciador,

D) opcionalmente un componente no fotopolimerizable,

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

ii) se aplica la formulación de fotopolímero como película plana sobre un sustrato y

iii) se seca la película,

caracterizado porque se usa una formulación de fotopolímero con un módulo plateau $G_0 > 0,03$ MPa.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se usa una formulación de fotopolímero con un módulo plateau $\geq 0,03$ MPa y ≤ 1 MPa, preferiblemente $\geq 0,05$ MPa y ≤ 1 MPa, con especial preferencia de $\geq 0,1$ MPa y ≤ 1 MPa y con particular preferencia $\geq 0,1$ MPa y $\leq 0,6$ MPa.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque tras el secado en la etapa iii) se aplica sobre la película una lámina de revestimiento.

20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la película se enrolla junto con la lámina de revestimiento.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el módulo plateau de la formulación de fotopolímero se determina midiendo en un reómetro de oscilación la dureza de la matriz como sigue:

- Modo de medida oscilación con una frecuencia circular ω_0 constante de 10 rad/s y una amplitud de deformación regulada de 1 %.

25 • Ajuste de temperatura a 50° C, regulación de fuerza normal a 0 Newton

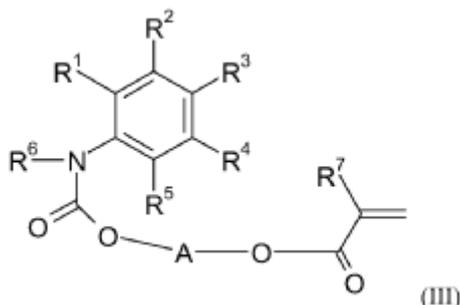
- Registro del módulo de almacenamiento G' frente al tiempo de medida hasta que se consiguió un valor G_{max} constante de G' o como máximo durante 3 horas. Este valor se toma como módulo plateau G_0 .

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los polímeros de matriz son poliuretanos.

30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los monómeros de escritura son acrilatos y/o met(acrilatos).

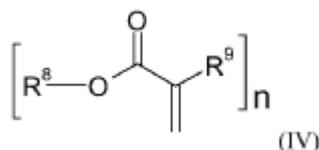
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque como monómeros de escritura se usa una combinación de un monómero de escritura monofuncional y uno multifuncional.

35 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el monómero de escritura monofuncional tiene la fórmula general (III)



5 en la que R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 son respectivamente independientemente unos de otros un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquilo C1-C6, trifluorometilo, alquil C1-C6-tio, alquil C1-C6-seleno-, alquil C1-C6-teluro o nitro, con la condición de que al menos un sustituyente del grupo R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 no sea hidrógeno, R^6, R^7 sean respectivamente hidrógeno o un grupo alquilo C1-C6 y A un resto alquilo C1-C6 saturado o insaturado o lineal o ramificado o un resto de poli(óxido de etileno) o un resto de poli(óxido de propileno) respectivamente con 2 a 6 unidades de repetición en la cadena polimérica, y el monómero de escritura monofuncional presenta preferiblemente una temperatura de transición vítrea $T_G < 0^\circ \text{C}$ y preferiblemente un índice de refracción $> 1,50$ a 405 nm.

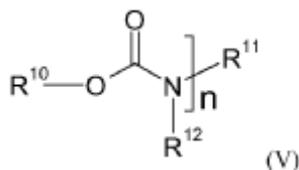
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizado porque el monómero de escritura multifuncional presenta la fórmula general (IV)



10 en la que $n \geq 2$ y $n \leq 4$ y R^8, R^9 son hidrogeno y/o independientemente uno de otro restos orgánicos lineales, ramificados, cíclicos o heterocíclicos no sustituidos o dado el caso también sustituidos con heteroátomos, y el monómero de escritura multifuncional presenta preferiblemente un índice de refracción $> 1,50$ a 405 nm.

15 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la formulación de fotopolímero contiene como plastificante uretanos, estando sustituidos los uretanos preferiblemente con al menos un átomo de flúor.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque como plastificantes se usan uretanos de fórmula general (V)



20 en la que $n \geq 1$ y $n \leq 8$ y R^{10}, R^{11}, R^{12} son hidrogeno y/o independientemente uno de otro restos orgánicos lineales, ramificados, cíclicos o heterocíclicos no sustituidos o dado el caso también sustituidos con heteroátomos, en donde preferiblemente al menos uno de los restos R^{10}, R^{11}, R^{12} está sustituido con al menos un átomo de flúor y con especial preferencia R^{10} es un resto orgánico con al menos un átomo de flúor.

25 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el sistema fotoiniciador comprende un colorante aniónico, catiónico o neutro y un coiniador.

14. Medio holográfico que se pueda obtener según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13.

Figura 1:

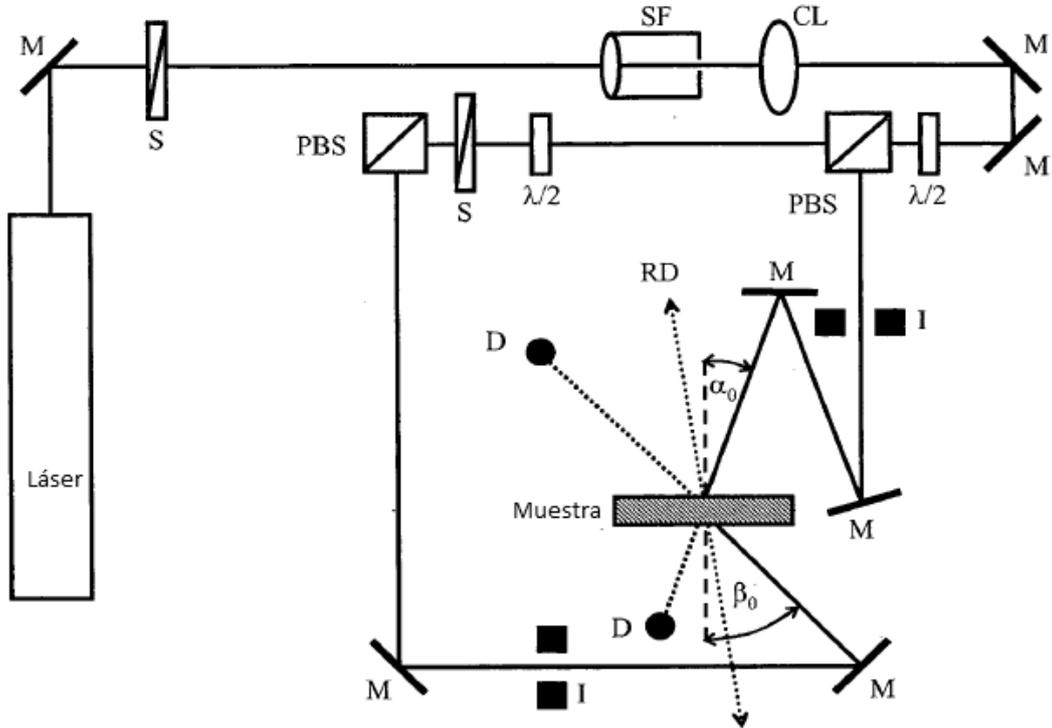


Figura 2:

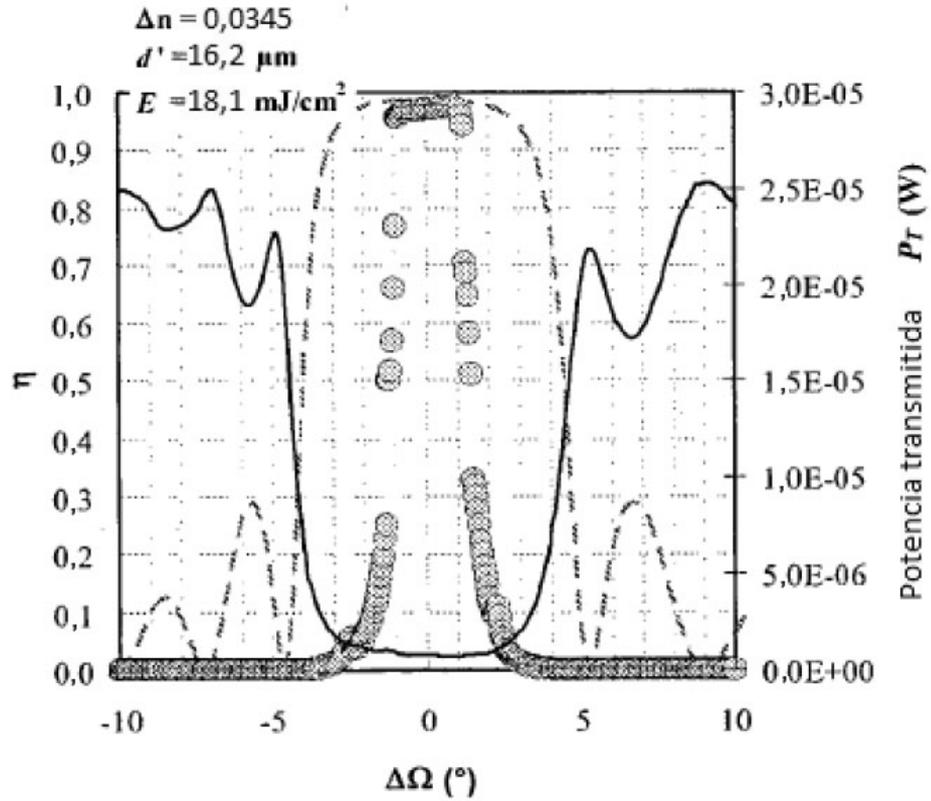


Figura 3:

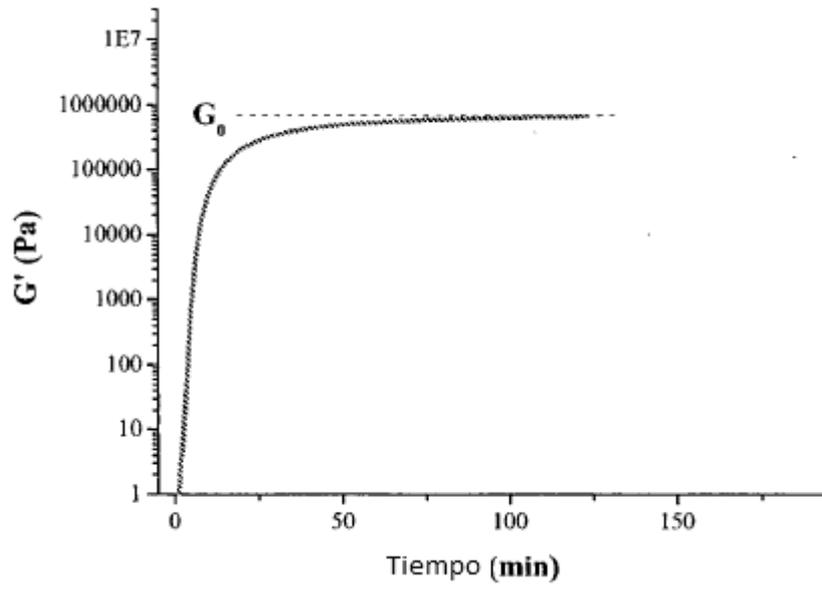


Figura 4:

