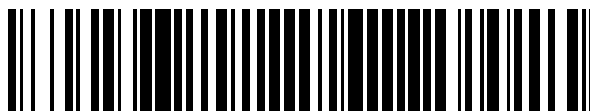


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 267**

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 10778940 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014** **EP 2497085**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una película holográfica**

30 Prioridad:

03.11.2009 EP 09013766

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.04.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 453 267 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 de fabricación de una película holográfica

La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una película holográfica, así como a una película holográfica que puede obtenerse mediante el procedimiento.

5 Las películas holográficas pueden fabricarse, por ejemplo, usando formulaciones de fotopolímeros especiales. Así, en el documento WO 2008/125199 A1, por ejemplo, se describe una formulación de fotopolímeros que contiene polímeros de matriz basados en poliuretano, un monómero de escritura a base de acrilato, así como fotoiniciadores. Si se endurece una capa de la formulación de fotopolímeros, en la matriz de poliuretano formada a este respecto se embeben de forma distribuida espacialmente isotrópicamente el monómero de escritura y los fotoiniciadores. De este modo se obtiene una película en la que pueden exponerse hologramas.

10 Esto puede realizarse mediante la superposición de dos fuentes de luz coherentes, formándose una estructura tridimensional en el medio, que se puede describir, en general, mediante una variación regional del índice de refracción (modulación del índice de refracción Δn). Las estructuras de este tipo se denominan hologramas, que pueden describirse también como elementos ópticos difractivos. A este respecto, depende de la exposición especial a la luz, que forma funciones ópticas tales como un holograma.

15 Para los usos de formulaciones de fotopolímeros tiene un papel decisivo la modulación del índice de refracción Δn generado por la exposición holográfica en el fotopolímero. Para la exposición holográfica el campo de interferencia se proyecta a partir del haz de luz de señal y de referencia (en el caso más sencillo dos ondas planas) mediante la fotopolimerización local de, por ejemplo, acrilatos muy refractarios en sitios de mayor intensidad en el campo de interferencia en una rejilla de índice de refracción. La rejilla de índice de refracción en los fotopolímeros (el holograma) contiene toda la información del haz de luz de señal. Mediante la exposición a la luz del holograma solo con el haz de luz de referencia puede reconstruirse después, de nuevo, la señal. La intensidad de la señal reconstruida de este modo con respecto a la intensidad de la luz de referencia incidente se denomina eficacia de difracción, en adelante DE (*Diffraction Efficiency*). En el caso más sencillo de un holograma, que se genera por la superposición de dos ondas planas, la DE se calcula mediante el cociente de la intensidad de la luz difractada en la reconstrucción y la suma de las intensidades de la luz de referencia incidente y la luz difractada. Cuanto mayor sea la DE, más eficaz es un holograma con respecto a la cantidad de luz de la luz de referencia que es necesaria para hacer la señal visible con una claridad fija.

20 Los acrilatos muy refractarios pueden producir rejillas de índice de refracción con amplitudes elevadas entre regiones con índice de refracción reducido y regiones con índice de refracción elevado y, con ello, posibilitar en las formulaciones de fotopolímeros hologramas con un DE alto y una Δn alta. Debe indicarse que el DE del producto depende de Δn y del espesor de la capa d de fotopolímeros. Cuando más grande sea el producto, mayor será la DE posible (para el holograma de reflexión). La anchura del intervalo angular en el que el holograma, por ejemplo en el caso de iluminación monocromática es visible (reconstruido) depende solo del espesor de capa d . En caso de iluminación del holograma con, por ejemplo, luz blanca, la anchura del intervalo espectral que puede contribuir a la reconstrucción del holograma también depende solo del espesor de capa d . A este respecto, tiene validez que cuando más pequeño sea d , mayor será la anchura de aceptación correspondiente.

25 Si se producen hologramas claros y fácilmente visibles, se debe aspirar a una Δn alta y un espesor d reducido y, ciertamente, de modo que el DE sea lo más grande posible. Esto significa que cuanto mayor sea Δn , más espacio libre para la configuración del espesor de capa d para hologramas claros se logra sin pérdidas de DE. Por lo tanto, la optimización de Δn en caso de optimización de formulaciones de fotopolímeros cobra una importancia significativa (P. Haribaran, Optical Holography, 2ª edición, Cambridge University Press, 1996).

30 Por lo tanto, se ha intentado hasta la fecha, mediante modificación de la composición de las formulaciones de fotopolímeros usadas para la fabricación de las películas holográficas, lograr una Δn lo más alta posible. De todas las maneras, se ha mostrado que las formulaciones de fotopolímeros desarrolladas en ensayos de laboratorio no se pueden usar sin problemas en parte significativos en la fabricación a gran escala de películas holográficas.

35 Un procedimiento de fabricación a gran escala de este tipo 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 fotopolímeros en un material de soporte y, a continuación, se seca a temperatura aumentada. De este modo se pueden obtener medio holográficos en forma de películas.

40 El documento WO03/014178 divulga un procedimiento de fabricación de medios holográficos, en el que una formulación de fotopolímeros que comprende polímeros de matriz de poliuretano, monómeros de escritura de acrilato y sistemas fotoiniciadores se aplica superficialmente como una capa en una lámina de soporte.

45 Cuando las formulaciones de fotopolímeros optimizadas en laboratorio para una Δn alta se usan en el procedimiento descrito anteriormente, se obtiene, por una parte, en muchos casos, películas que no presentan la estabilidad mecánica suficiente, de modo que se produce una compresión de la formulación de fotopolímero aplicada durante el

enrollado en una bobina. Esto es particularmente desventajoso, debido a que las películas no pueden enrollarse de un modo no destructivo como bobinas.

Por otra parte, se pudieron fabricar, ciertamente, películas que presentan una estabilidad mecánica suficiente. De todas las maneras, los hologramas que se escriben en estas películas no presentan los valores de Δn altos deseados.

Por lo tanto, hasta la fecha no ha sido posible sin más fabricar a gran escala películas holográficas que presenten tanto la estabilidad mecánica necesaria y la capacidad de carga, y también que sean adecuadas para escribir hologramas con unos valores de Δn altos.

Un objetivo de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar un procedimiento (a gran escala), con el que pueden fabricarse películas holográficas que presenten la estabilidad mecánica y la capacidad de carga necesarias y que también que sean adecuadas para escribir hologramas con valores Δn altos.

Este objetivo se logra mediante un procedimiento de fabricación de una película holográfica, en el que

i) se proporciona una formulación de fotopolímeros que comprende como componentes

A) polímeros de matriz

B) monómeros de escritura

C) sistema de fotoiniciadores

D) opcionalmente un componente no fotopolimerizable

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

ii) la formulación de fotopolímeros se aplica superficialmente como película sobre un sustrato y

iii) la formulación de fotopolímeros se seca sobre el sustrato a una temperatura $60 < T < 120$ °C,

seleccionándose como componentes para la formulación de fotopolímeros solo compuestos cuyos valores de TGA 95 sean > 100 °C y sean al menos 30 °C superiores a la temperatura T y se use una formulación de fotopolímeros con un módulo de meseta ≥ 30.000 Pa.

Por módulo de meseta, en el sentido de la presente invención, se entiende la parte real del módulo de cizallamiento complejo (también denominado módulo de almacenamiento) de la formulación de fotopolímeros no iluminada.

El módulo de meseta de la formulación de fotopolímeros puede determinarse particularmente midiendo el módulo de cizallamiento complejo de la formulación de fotopolímeros en un reómetro de oscilación en geometría de placa-placa. En particular, cuando el componente de matriz A está compuesto por componentes reactivos (por ejemplo de un sistema 2K), puede realizarse, por lo tanto, un seguimiento del desarrollo temporal del módulo de cizallamiento de la formulación de fotopolímeros a través del tiempo de endurecimiento del componente de matriz, a cuyo final se proporciona el módulo de meseta como parte real del módulo de cizallamiento complejo obtenido. Para realizar la medición del módulo de meseta de forma más sencilla, a este respecto, puede renunciarse al sistema de fotoiniciadores (componente C)) en la formulación de fotopolímero.

Preferentemente, la formulación de fotopolímeros se seca a una temperatura de $70 < T < 100$ °C.

Los valores de TGA 95 de los componentes individuales pueden determinarse particularmente pesando una cantidad de la muestra del componente correspondiente de aproximadamente 10 mg en una cazoleta de aluminio con un volumen de 70 μ l, introduciendo la cazoleta de aluminio en un horno de una termobalanza, preferentemente una termobalanza TG50 de la empresa Mettler-Toledo, y midiendo a una velocidad de calentamiento constante del horno de 20 K/min la pérdida de masa de la muestra en la cazoleta de aluminio abierta, siendo la temperatura inicial del horno de 30 °C y la temperatura final de 600 °C, purgándose el horno durante la determinación con una corriente de nitrógeno con una fuerza de 200 ml/min y determinándose como valor de TGA 95 de los respectivos componentes la temperatura a la que tiene lugar una pérdida de masa de la muestra del 5 % en peso con respecto a la cantidad pesada inicialmente de la muestra.

Preferentemente, se usa una formulación de fotopolímeros con un módulo de meseta de $\geq 0,03$ MPa y ≥ 1 MPa, preferentemente de $\geq 0,05$ MPa y ≤ 1 MPa, de modo particularmente preferente de $\geq 0,1$ MPa y ≤ 1 MPa y de modo especialmente preferente de $\geq 0,1$ MPa y $\leq 0,6$ MPa.

Según otra forma de realización preferente de la invención, está previsto que después del secado de la etapa iii) se aplique sobre la película una lámina de recubrimiento. A continuación, la película puede enrollarse preferentemente junto con la lámina de recubrimiento.

Los polímeros de matriz pueden ser preferentemente poliuretanos, que pueden obtenerse particularmente mediante reacción de un componente de isocianato a) con un componente reactivo con isocianato b).

5 También son preferentes formulaciones de fotopolímeros que comprenden polímeros de matriz que pueden obtenerse mediante reacción de un componente de poliisocianato a) con un componente reactivo con isocianato b), de al menos dos compuestos diferentes que presentan con la acción de radiación actínica grupos que reaccionan con compuestos etilénicamente insaturados por polimerización (grupos endurecibles por radiación) y están exentos de por sí de grupos NCO tales como monómeros de escritura B), fotoiniciadores C), estabilizadores de radicales E), dado el caso catalizadores E) y dado el caso coadyuvantes y aditivos E).

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

15 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 isómeros bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metano y sus mezcla de contenidos discrecionales de isómeros, isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 1,4-ciclohexildiisocianato, los ciclohexanodimetildiisocianatos isoméricos, 1,4-fenildiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluidildiisocianato, 1,5-naftildiisocianato, 2,4'- o 4,4'-di-fenilmetanodiisocianato y/o trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato.

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

Es preferente el uso de poliisocianatos a base de di- o triisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos.

De modo particularmente preferente los poliisocianatos del componente a) son di- o triisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos di- u oligomerizados.

25 Son muy particularmente preferentes isocianuratos, uretdionas y/o iminooxadiazindionas que se basan en HDI, así como 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)-octano o sus mezclas.

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

35 Como poliisocianatos a1) son adecuados todos los di- o triisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos conocidos de por sí por el experto, siendo irrelevante si estos se han obtenido mediante fosgenación o según procedimientos exentos de fosgeno. Además, también pueden usarse productos secundarios de alto peso molecular de di- y/o triisocianatos bien conocidos por el experto de por sí con estructura de uretano, urea, carbodiimida, acilurea, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintriona, uretdiona, iminooxadiazindiona, en cada caso individualmente o en mezclas discrecionales entre sí.

40 Ejemplos de di- o triisocianatos monoméricos adecuados, que pueden usarse 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-tolueno-diisocianato.

Como compuestos reactivos con isocianato a2) para la construcción del prepolímero se usan preferentemente compuestos con función OH. Estos son análogos a los compuestos con función OH tal como los que se describen más adelante para el componente b).

45 Compuestos con función OH preferentes en a2) son poliéster- y/o polieterpolioles con masas moleculares promedio en número de 200 a 6200 g/mol. Son particularmente preferentes polieterpolioles difuncionales a base de etilenglicol y propilenglicol, representando la proporción de propilenglicol al menos el 40 % en peso, así como polímeros del tetrahidrofurano con masas moleculares promedio en número de 200 a 4100 g/mol, así como poliésterpolioles alifáticos con masas moleculares promedio en número de 200 a 3100 g/mol.

50 Son muy particularmente preferentes polieterpolioles difuncionales basados en etilenglicol y propilenglicol, representando la proporción de propilenglicol al menos el 80 % en peso (en particular polipropilenglicoles puros), así como polímeros del tetrahidrofurano con masas moleculares promedio en número de 200 a 2100 g/mol. También son muy particularmente preferentes productos de adición de butirolactona, ϵ -caprolactona y/o metil- ϵ -caprolactona (en particular ϵ -caprolactona) a alcoholes di-, tri- o polihidroxílicos alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono (en particular en alcoholes alifáticos dihidroxílicos con 3 a 12 átomos de carbono). Estos productos de adición tienen preferentemente masas moleculares promedio en número de 200 a

2000 g/mol, de modo particularmente preferente de 500 a 1400 g/mol.

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

- 5 También es posible el uso de aminas para la preparación de prepolímeros. Por ejemplo, son adecuadas etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, propilendiamina, diaminociclohexano, diaminobenceno, diaminobisfenilo, poliaminas difuncionales tales como, por ejemplo, Jeff-amine®, polímeros terminados en amina con masas moleculares promedio en número de hasta 10000 g/mol o sus mezclas discrecionales entre sí.

- 10 Para la preparación de prepolímeros que contienen grupos biuret se hacen reaccionar isocianato en exceso con amina, generándose el grupo biuret. Como aminas son adecuadas en este caso para la reacción con los di-, tri- y poliisocianatos mencionados todas las aminas difuncionales oligoméricas o poliméricas, primarias o secundarias del tipo mencionado anteriormente. Son preferentes biurets alifáticos a base de aminas alifáticas e isocianatos alifáticos. Son particularmente preferentes biurets de bajo peso molecular con masas moleculares promedio en número inferiores a 2000 g/mol basados en diaminas alifáticas o poliaminas difuncionales y diisocianatos alifáticos, en particular HDI y TMDI.

- Prepolímeros preferentes son uretanos, alofanatos o biurets de compuestos alifáticos con función isocianato y compuestos reactivos con isocianato oligoméricos o poliméricos con masas moleculares promedio en número de 200 a 10000 g/mol, son particularmente preferentes uretanos, alofanatos o biurets de compuestos con función isocianato alifáticos y polioles con masas moleculares promedio en número de 200 a 6200 g/mol o (poli-)aminas con masas moleculares promedio en número inferiores a 3000 g/mol y son muy particularmente preferentes alofanatos de HDI o TMDI y polieterpolioles difuncionales (en particular polipropilenglicoles) con masas moleculares promedio en número de 200 a 2100 g/mol, uretanos de HDI o TMDI a base de productos de adición de butirolactona, ϵ -caprolactona y/o metil- ϵ -caprolactona (en particular ϵ -caprolactona) a alcoholes di-, tri- o polihidroxílicos alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono (en particular en alcoholes dihidroxílicos alifáticos con 3 a 12 átomos de carbono) con masas moleculares promedio en número de 500 a 3000 g/mol, en particular preferentemente de 1000 a 2000 g/mol (en particular en mezcla con otros oligómeros de isocianatos alifáticos difuncionales) o uretanos de HDI o TMDI a base de polieterpolioles trifuncionales (en particular polipropilenglicol) con masas moleculares promedio en número de entre 2000 y 6200 g/mol así como biurets de HDI o TMDI con aminas difuncionales o poliaminas con masas moleculares promedio en número de 200 a 1400 g/mol (en particular también en mezcla con otros oligómeros de isocianatos alifáticos difuncionales).

Preferentemente, los prepolímeros descritos anteriormente presentan contenidos residuales de isocianato monomérico libre inferiores al 2 % en peso, de modo particularmente preferente inferiores al 1,0 % en peso, de modo muy particularmente preferente inferiores al 0,5 % en peso.

- 35 Lógicamente, el componente de isocianato puede contener, de forma proporcional, además de los prepolímeros descritos, otros componentes de isocianato. Para ello se consideran di-, tri- o poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos y cicloalifáticos. También pueden usarse mezclas de dichos di-, tri- o poliisocianatos. Ejemplos de di-, tri- o poliisocianatos adecuados son butilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (PDI), 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 de contenido isomérico discrecional, isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, los ciclohexanodimetildiisocianatos isoméricos, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolilendiisocianato, 1,5-nafilendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-difenilmetanodiisocianato, trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato o sus derivados con estructura uretano, urea, carbodiimida, acilurea, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintriona, uretdiona, iminooxadiazindiona y mezclas de los mismos. Son preferentes poliisocianatos a base de diisocianatos oligomerizados y/o derivatizados, que se han liberado de diisocianato en exceso mediante procedimientos adecuados, en particular los del hexametildiisocianato. Son particularmente preferentes los isocianuratos, uretdionas e iminooxadiazindionas oliméricos del HDI y sus mezclas.

- Dado el caso, también es posible que el componente de isocianato a) contenga, de forma proporcional, isocianatos, que se hacen reaccionar parcialmente con compuestos etilénicamente insaturados reactivos con isocianato. A este respecto, como compuestos etilénicamente insaturados reactivos con isocianato se usan preferentemente derivados de ácidos carboxílicos α,β -insaturados tales como acrilatos, metacrilatos, maleinatos, fumaratos, maleimidas, archilamidas, así como viniléteres, propeniléteres, aliléteres y compuestos que contienen unidades dicitlopentadienilo que presentan al menos un grupo reactivo frente a isocianatos, siendo particularmente preferentes acrilatos y metacrilatos con al menos un grupo reactivo con isocianato. Como acrilatos o metacrilatos con función hidroxilo pueden considerarse, por ejemplo, compuestos tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, mono(met)acrilatos de poli(óxido de etileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de propileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de alquileo), mono(met)acrilatos de poli(ϵ -caprolactona) tales como, por ejemplo, Tone® M100 (Dow, Estados Unidos), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, los mono-, di- o tetraacrilatos con función hidroxilo de alcoholes polihidroxílicos tales como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol o trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol etoxilado, propoxilado o alcoxilado o sus mezclas técnicas. Además, son adecuados compuestos que contienen

grupos acrilato y/o metacrilato insaturados oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianato solos o en combinación con los compuestos monoméricos mencionados anteriormente. La proporción de isocianatos que se hacen reaccionar parcialmente con compuestos etilénicamente insaturados reactivos con isocianato en el componente de isocianato a) es del 0 al 99 %, preferentemente del 0 al 50 %, de modo particularmente preferente del 0 al 25 % y de modo muy particularmente preferente del 0 al 15 %.

También es posible, dado el caso, que el componente de isocianato a) mencionado contenga totalmente o de forma proporcional isocianatos que se hacen reaccionar total o parcialmente con agentes de bloqueo conocidos por el experto de la tecnología de recubrimientos. Como ejemplos de agentes de bloqueo se pueden mencionar: Alcoholes, lactamas, oximas, ésteres malónicos, acetoacetatos de alquilo, triazoles, fenilos, imidazoles, pirazoles y aminas tales como, por ejemplo, butanonoxima, diisopropilamina, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, éster dimetilico del ácido masónico, éster acetoacético, acetonaoxima, 3,5- dimetilpirazol, ϵ -caprolactama, N-terc-butil-bencilamina, éster carboxietílico de ciclopentanona o mezclas discrecionales de estos agentes de bloqueo.

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

En el marco de la presente invención, grupos reactivos con isocianato preferentes son grupos hidroxilo, amino o tio, siendo particularmente preferentes compuestos hidroxílicos.

Compuestos reactivos con isocianato polifuncionales adecuados son, por ejemplo, poliéster-, poliéter-, policarbonato-, poli(met)acrilato- y/o poliuretanopolioles.

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

Estos pueden ser, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, dietiloctandioles isoméricos de posición, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidratado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), ácido 2,2-dimetil- 3-hidroxipropiónico (éster 2,2-dimetil-3-hidroxipropílico). Por ejemplo, trioles adecuados son trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerina. Alcoholes con funcionalidad superior adecuados son ditrimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol o sorbitol.

Como poliésterpolioles son adecuados, por ejemplo, poliésterdioles lineales o poliésterpolioles ramificados, tales como los que se obtienen de un modo conocido a partir de ácidos di- o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o sus anhídridos con alcoholes polihidroxílicos de una funcionalidad $\text{OH} \geq 2$.

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

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

Los poliésterpolioles preferentes se basan en alcoholes alifáticos y mezclas de ácidos alifáticos y aromáticos y tienen masas moleculares promedio en número de entre 500 y 10000 g/mol y funcionalidades de entre 1,8 y 6,1.

Los poliésterpolioles particularmente preferentes se basan en dioles alifáticos tales como butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, neopentilglicol, etanodiol, propilenglicol, 1,3-butilenglicol, di-, tri-, polietilenglicol, di-, tri- y/o tetrapropilenglicol o mezclas de los dioles mencionados anteriormente con alcoholes alifáticos de funcionalidad superior tales como trimetilolpropano y/o pentaeritritol, siendo la proporción de los alcoholes con alta funcionalidad preferentemente inferior al 50 por ciento en peso (de modo particularmente preferente inferior al 30 por ciento en peso) con respecto a la cantidad total del alcohol usado, en relación con ácidos di- o policarboxílicos alifáticos o anhídridos tales como ácido adípico y/o ácido succínico o mezclas de los ácidos carboxílicos alifáticos o anhídridos mencionados anteriormente con ácidos policarboxílicos aromáticos o anhídridos tales como ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, siendo la proporción de los ácidos policarboxílicos aromáticos o anhídridos preferentemente inferior al 50 por ciento en peso (de modo especialmente preferente inferior al 30 por ciento en peso) con respecto a la cantidad total de los ácidos policarboxílicos o anhídridos usados. Los poliésterpolioles particularmente preferentes tienen masas moleculares promedio en número de entre 1000 y 6000 g/mol y funcionalidades de entre 1,9 y 3,3.

Los poliésterpolioles también pueden estar basados en materiales primas naturales tales como aceite de ricino. También es posible que los poliésterpolioles se basen en homopolimerizados o polimerizados mixtos de lactonas,

tales como los pueden obtenerse preferentemente mediante adición de lactonas o mezclas de lactonas en el marco de una polimerización de lactona de apertura de anillo tales como butirolactona, ϵ -caprolactona y/o metil- ϵ -caprolactona a compuestos con función hidroxilo tales como alcoholes polihidroxílicos de una funcionalidad $\text{OH} \geq 2$ o polioles de una funcionalidad superior a 1,8 por ejemplo del tipo mencionado anteriormente.

5 Los polioles preferentes, que se usan en este caso como iniciadores, son polieterpolioles de una funcionalidad de 1,8 a 3,1 con masas moleculares promedio en número de 200 a 4000 g/mol, de modo particularmente preferente son poli(tetrahidrofuranos) con una funcionalidad de 1,9 a 2,2 y masas moleculares promedio en número de 500 a 2000 g/mol (en particular de 600 a 1400 g/mol). Como productos de adición son butirolactona, ϵ -caprolactona y/o metil- ϵ -caprolactona, siendo la ϵ -caprolactona particularmente preferente.

10 Dichos poliesterpolioles tienen preferentemente masas moleculares promedio en número de 400 a 6000 g/mol, de modo particularmente preferente de 800 a 3000 g/mol. Su funcionalidad OH es preferentemente de 1,8 a 3,5, de modo particularmente preferente de 1,9 a 2,2.

Se pueden obtener policarbonatopolioles adecuados de un modo conocido de por sí mediante reacción de carbonatos orgánicos o fosgeno con dioles o mezclas de dioles.

15 Carbonatos orgánicos adecuados con carbonato de dimetilo, dietilo y difenilo.

Dioles o mezclas adecuados que comprenden los alcoholes polihidroxílicos mencionados de por sí en el marco de los segmentos de poliésteres de una funcionalidad ≥ 2 , preferentemente 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o 3-metilpentandiol, o también pueden transformarse poliesterpolioles en policarbonatopolioles.

20 Dichos policarbonatopolioles tienen preferentemente masas moleculares promedio en número de 400 a 4000 g/mol, de modo particularmente preferente de 500 a 2000 g/mol. La funcionalidad OH de estos polioles es preferentemente de 1,8 a 3,2, de modo particularmente preferente de 1,9 a 3,0.

Son polieterpolioles adecuados productos de poliadición construidos, dado el caso, en forma de bloques, de éteres cíclicos a moléculas iniciadoras con función OH o NH.

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

Como iniciadores pueden usarse los alcoholes polihidroxílicos mencionados de por sí en el marco de los poliesterpolioles de una funcionalidad $\text{OH} \geq 2$, así como aminas primarias y secundarias y aminoalcoholes.

30 Son polieterpolioles preferentes aquellos del tipo mencionado anteriormente basados exclusivamente en óxido de propileno o copolímeros estadísticos o de bloque basados en óxido de propileno con otros óxidos de 1-alquilenno, siendo la proporción de óxido de 1-alquilenno superior al 80 % en peso. Son particularmente preferentes homopolímeros de óxido de propileno, así como copolímeros estadísticos o de bloque, que presentan unidades de oxietileno, oxipropileno y/o oxibutileno, siendo la proporción de las unidades de oxipropileno con respecto a la cantidad total de todas las unidades de oxietileno, oxipropileno y oxibutileno al menos el 20 % en peso, preferentemente al menos el 45 % en peso. El oxipropileno y el oxibutileno comprenden, a este respecto, todos los isómeros lineales o ramificados C3 y C4 respectivos.

35 Dichos polieterpolioles tienen preferentemente masas moleculares promedio de 250 a 10000 g/mol, de modo particularmente preferente de 500 a 8500 g/mol y de modo muy particularmente preferente de 600 a 4500 g/mol. La funcionalidad OH es preferentemente de 1,5 a 4,0, de modo particularmente preferente de 1,8 a 3,1 y de modo muy particularmente preferente de 1,9 a 2,2.

40 Como polieterpolioles especiales se usan preferentemente aquellos que están constituidos por un componente reactivo con isocianato que comprende copolímeros de múltiples bloques con función hidroxilo del tipo $\text{Y}(\text{X}_i\text{-H})_n$ con $i = 1$ a 10 y $n = 2$ a 8 y pesos moleculares promedio en número superiores a 1500 g/mol, estando construidos los segmentos X_i en cada caso por unidades de oxialquilenno de la fórmula I,



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

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

En la fórmula (I), R es preferentemente un hidrógeno, un grupo metilo, butilo, hexilo u octilo o un resto alquilo que

contiene grupos éter. Los restos alquilo que contienen grupos éter preferentes son aquellos basados en unidades de oxialquileno.

5 Los copolímeros de múltiples bloques $X'(X_i-H)_n$ tienen preferentemente pesos moleculares promedio en número superiores a 1200 g/mol, de modo especialmente preferente superiores a 1950 g/mol, pero preferentemente no superiores a 12000 g/mol, de modo especialmente preferente no superiores a 8000 g/mol.

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

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

15 Son especialmente preferentes como segmentos X_i homopolímeros de óxido de propileno, así como copolímeros estadísticos o de bloque, las unidades de oxietileno y/u oxipropileno, ascendiendo la proporción de las unidades de oxipropileno con respecto a la cantidad total de todas las unidades de oxietileno y oxipropileno al menos el 20 % en peso, preferentemente al menos el 40 % en peso.

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

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

25 Poliesterpoliolios adecuados son poliesterdioles lineales o poliesterpoliolios ramificados, tales como los que pueden prepararse de modo conocida a partir de ácidos di- o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o sus anhídridos tales como ácido succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, nonanodicarboxílico, decanodicarboxílico, tereftálico, isoftálico, o-ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico o trimelítico así como anhídridos de ácidos tales como anhídrido del ácido o-ftálico, trimelítico o succínico o sus mezclas discrecionales con alcoholes polihidroxicos tales como por ejemplo etanodiol, di-, tri-, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, di-, tri-, tetrapropilenglicol, 1,3-propanodiol, butanodiol-1,4, butanodiol-1,3, butanodiol-2,3, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-dihidroxiciclohexano, 1,4-dimetilolciclohexano, octanodiol-1,8, 30 decanodiol-1,10, dodecanodiol-1,12 o sus mezclas dado el caso usando conjuntamente poliols con funcionalidades superiores tales como trimetilolpropano o glicerina. Como alcoholes polihidroxicos para la preparación de poliesterpoliolios se consideran, naturalmente, también compuestos di- y polihidroxicos cicloalifáticos y/o aromáticos. En vez de los ácidos policarboxílicos libres pueden usarse también los anhídridos correspondientes de ácidos policarboxílicos o los ésteres correspondientes de ácidos policarboxílicos de alcoholes de bajo peso 35 molecular o sus mezclas para la preparación de poliésteres.

Los poliesterpoliolios pueden basarse también en materias primas naturales tales como aceite de ricino. Es también posible que los poliesterpoliolios se basen en homopolimerizados o polimerizados mixtos de lactonas, tales como los que pueden obtenerse preferentemente mediante la adición de lactonas o mezclas de lactonas tales como butirolactona, ϵ -caprolactona y/o metil- ϵ -caprolactona a compuestos con función hidroxilo tales como alcoholes 40 polihidroxicos de una funcionalidad OH de preferentemente 2, por ejemplo del tipo mencionado anteriormente.

Dichos poliesterpoliolios tienen preferentemente masas moleculares promedio en número de 200 g/mol a 2000 g/mol, de modo especialmente preferente de 400 g/mol a 1400 g/mol.

Se pueden obtener policarbonatopoliolios adecuados de un modo conocido de por sí mediante la reacción de carbonatos orgánicos o fosgeno con dioles o mezclas de dioles.

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

Los dioles o mezclas adecuados comprenden los alcoholes polihidroxicos mencionados de por sí en el marco de los poliesterpoliolios de una funcionalidad OH de 2, preferentemente 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o 3-metilpentanodiol. Los poliesterpoliolios también pueden convertirse en policarbonatopoliolios. De modo especialmente preferente se usan, en caso de reacción de los alcoholes mencionados para dar policarbonatopoliolios, carbonato de 50 dimetilo o dietilo.

Dichos policarbonatopoliolios tienen preferentemente masas moleculares promedio en número de 400 g/mol a 2000 g/mol, de modo especialmente preferente de 500 g/mol a 1400 g/mol y de modo muy especialmente preferente de 650 g/mol a 1000 g/mol.

Polieterpoliols adecuados son productos de poliadición contruidos dado el caso en bloques de éteres cíclicos a

moléculas iniciadoras con función OH o NH. Como polieterpolioles se consideran, por ejemplo, los productos de poliadición de los óxidos de estireno, del óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno, epiclorhidrina, así como sus productos de adición mixta y productos de injerto, así como los polieterpolioles obtenidos mediante condensación de alcoholes polihidroxílicos o mezclas de los mismos y los polieterpolioles obtenidos mediante alcoxilación de alcoholes polihidroxílicos, aminas y aminoalcoholes.

Polímeros adecuados de éteres cíclicos son particularmente polímeros de tetrahidrofurano.

Como iniciadores pueden usarse los alcoholes polihidroxílicos mencionados de por sí en el marco de los poliesterpolioles así como aminas primarias o secundarias y aminoalcoholes de una funcionalidad OH o NH de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6, de modo especialmente preferente de 2 a 3, de modo muy especialmente preferente igual a 2.

Dichos polieterpolioles tienen preferentemente masas moleculares promedio en número de 200 g/mol a 2000 g/mol, de modo especialmente preferente de 400 g/mol a 1400 g/mol y de modo muy especialmente preferente de 650 g/mol a 1000 g/mol.

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

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

Componentes preferidos para el bloque interior Y son polímeros de tetrahidrofurano, así como policarbonatopolioles y poliesterpolioles alifáticos, así como polímeros de ϵ -caprolactona con masas moleculares promedio en número inferiores a 3100 g/mol.

Componentes especialmente preferentes para el bloque interior Y son polímeros difuncionales de tetrahidrofurano, así como policarbonatopolioles y poliesterpolioles difuncionales alifáticos, así como polímeros de ϵ -caprolactona con masas moleculares promedio en número inferiores a 3100 g/mol.

De modo muy especialmente preferente, el segmento iniciador Y se basa en policarbonatopolioles, poli (ϵ -caprolactona) o polímeros difuncionales alifáticos de tetrahidrofurano con masas moleculares promedio en número superiores a 500 g/mol e inferiores a 2100 g/mol.

Los copolímeros de bloque usados preferentemente de la estructura $Y(Xi-H)_n$ están constituidos en más del 50 por ciento en peso por los bloques Xi descritos anteriormente y tienen una masa molecular promedio en número superior a 1200 g/mol.

Los copolíoies de bloque especialmente preferentes están constituidos en menos del 50 por ciento en peso por poliéster alifático, policarbonatopoliole alifático o poli-THF y en más del 50 por ciento en peso por los bloques Xi descritos anteriormente según la invención y tienen una masa molecular promedio en número superior a 1200 g/mol. Los copolímeros de bloque especialmente preferentes están constituidos en menos del 50 por ciento en peso por policarbonatopoliole alifático, poli(ϵ -caprolactona) o poli-THF y en más del 50 por ciento en peso por los bloques Xi descritos anteriormente según la invención y tienen una masa molecular promedio en número superior a 1200 g/mol.

Los copolímeros de bloque muy especialmente preferentes están constituidos en menos del 34 por ciento en peso por policarbonatopoliole alifático, poli(ϵ -caprolactona) o poli-THF y en más del 66 por ciento en peso por los bloques Xi descritos anteriormente según la invención y tienen una masa molecular promedio en número superior a 1950 g/mol e inferior a 9000 g/mol.

Los copolíoies de bloque descritos se preparan mediante procedimientos de adición de óxido de alquileo. Por una parte tiene importancia industrial la adición catalizada de modo básico de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff $Y(H)_n$, por otra parte está ganando una importancia crecientemente el uso de compuestos de cianuro bimetálico ("catalizadores DMC") para llevar a cabo esta reacción. El hidrógeno unido a N, O o S se denomina hidrógeno con actividad de Zerewitinoff (a veces también solo "hidrógeno activo"), cuando produce metano según un procedimiento descubierto por Zerewitinoff mediante reacción con yoduro de metilmagnesio. Ejemplos típicos de compuestos con hidrógeno con actividad de Zerewitinoff son compuestos que contienen como grupos funcionales grupos carboxilo, hidroxilo, amino, imino o tiol. La adición catalizada de modo básico de óxidos de alquileo tales como por ejemplo óxido de etileno u óxido de propileno a compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff se realiza en presencia de hidróxidos de metales alcalinos, pero también pueden usarse hidruros de metales alcalinos, carboxilatos de metales alcalinos o hidróxidos alcalinotérreos. Después de realizar la adición de los óxidos de alquileo deben desactivarse los centros activos frente a la polimerización de las cadenas de poliéter, por ejemplo mediante neutralización con ácidos minerales diluidos tales como ácido sulfúrico o ácido fosfórico y separación de las sales generadas. En el procedimiento según la invención se usan preferentemente catalizadores DMC. De modo particularmente preferente se usan catalizadores DMC muy activos, que se describen por ejemplo en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649. Un ejemplo típico son los catalizadores DMC muy activos descritos en el documento EP-A 700 949, que además de un compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo hexacianocobaltato (III) de zinc) y un ligando de complejo orgánico (por ejemplo terc-

butanol) contienen además un poliéter con un peso molecular promedio en número superior a 500 g/mol. Estos catalizadores pueden usarse debido a su alta actividad en cantidades tan pequeñas que no es necesario un procesamiento posterior de los polieterpolioles. El procedimiento se describe a continuación con detalle. A este respecto, como "poliol iniciador" se usa siempre el precursor Y funcionalizado con OH contenido en menos del 50 por ciento en peso en el polímero de bloque, en el que se injerta el óxido de alquileo, de modo que se obtiene al final un copolímero de múltiples bloques. Como óxidos de alquileo se usan preferentemente óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, así como sus mezclas. La construcción de las cadenas de poliéter mediante alcoxilación puede realizarse, por ejemplo, solo con un epóxido monomérico o puede llevarse a cabo también estadísticamente o en bloques con varios epóxidos monoméricos distintos.

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

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 masas moleculares promedio en número de 200 g/mol a 4000 g/mol en relación con isocianuratos, uretdionas, iminooxadiazindionas y/u otros oligómeros basados en HDI. De modo particularmente preferente, productos de adición de ϵ -caprolactona a poli (tetrahidrofurano) con una funcionalidad de 1,9 a 2,2 y masas moleculares promedio en número de 500 g/mol a 2000 g/mol (particularmente de 600 g/mol a 1400 g/mol), cuya masa molecular total promedio en número es de 800 g/mol a 4500 g/mol, particularmente de 1000 g/mol a 3000 g/mol, en relación con oligómeros, isocianuratos y/o iminooxadiazindionas basados en HDI.

B) Poliesterpolioles basados en butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, neopentilglicol, di-, tri-, polietilenglicol con una masa molecular promedio en número inferior a 500 g/mol, di-, tri- y/o tetrapropilenglicol, en relación con ácidos di- o policarboxílicos alifáticos o anhídridos tales como ácido adípico y/o ácido succínico o mezclas de ácidos policarboxílicos alifáticos o anhídridos mencionados anteriormente con ácidos policarboxílicos aromáticos o anhídridos tales como ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, ascendiendo la proporción de los ácidos policarboxílicos aromáticos o anhídridos preferentemente a menos del 30 por ciento en peso con respecto a la cantidad total de los ácidos policarboxílicos o anhídridos usados, con masas moleculares promedio en número entre 1000 g/mol y 4000 g/mol y funcionalidades entre 1,9 y 3,3 en relación con oligómeros, isocianuratos y/o iminooxadiazindionas basados en HDI.

C) Polieterpolioles con masas moleculares promedio en número de 500 g/mol a 8500 g/mol y funcionalidades OH de 1,8 a 3,2, basados exclusivamente en óxido de propileno o copolíoies estadísticos o de bloque basados en óxido de propileno y óxido de etileno, siendo la proporción de óxido de etileno no superior al 60 % en peso en relación con uretanos, alofanatos o biurets de compuestos alifáticos con función isocianato y compuestos oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianato con masas moleculares promedio en número de 200 g/mol a 6000 g/mol. Son particularmente preferentes homopolímeros de óxido de propileno con masas moleculares promedio en número de 1800 g/mol a 4500 g/mol y funcionalidades OH de 1,9 a 2,2 en relación con alofanatos de HDI o TMDI y polieterpolioles difuncionales (particularmente polipropilenglicoles) con masas moleculares promedio en número de 200 g/mol a 2100 g/mol.

D) Copolímeros de bloque o de múltiples bloques de poliéter de fórmula II, en la que Y es un policarbonatopoliol puramente alifático o un polímero de tetrahidrofurano con respectivamente una funcionalidad de OH de 1,8 a 3,1 y una masa molecular promedio en número de 400 g/mol a 2000 g/mol, es $n = 2$, $i = 1$ o 2 y R = metilo o H, con una masa molecular promedio en número total de 1950 g/mol a 9000 g/mol, preferentemente de 1950 g/mol a 6000 g/mol, en relación con uretanos, alofanatos o biurets de compuestos alifáticos con función isocianato y compuestos oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianato con masas moleculares promedio en número de 200 g/mol a 6000 g/mol o en relación con isocianuratos, uretdionas, iminooxadiazindionas y/u otros oligómeros basados en HDI. Son particularmente preferentes copolímeros de bloque o de múltiples bloques de poliéter de la fórmula II, en la que Y es un policarbonatopoliol puramente alifático a base de 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol con carbonato de dimetilo o dietilo o un polímero de tetrahidrofurano con una funcionalidad OH de 1,8 a 2,2 y una masa molecular promedio en número de 600 g/mol a 1400 g/mol (particularmente hasta 1000 g/mol), es $n = 2$, $i = 1$ o 2 y R = metilo o H, siendo la proporción de las unidades de óxido de etileno de la masa total de X no superior al 60 % en peso, en relación con alofanatos de HDI o TMDI y polieterpolioles difuncionales (particularmente polipropilenglicoles) con masas moleculares promedio en número de 200 g/mol a 2100 g/mol, en relación con biurets con masas moleculares promedio en número de 200 g/mol a 1400 g/mol (particularmente también en mezcla con otros oligómeros de isocianatos difuncionales alifáticos) basados en diaminas o poliaminas alifáticas y diisocianatos alifáticos, particularmente HDI y TMDI, en relación con uretanos de HDI o TMDI a base de productos de adición de butirolactona, ϵ -caprolactona y/o metil- ϵ -caprolactona (particularmente ϵ -caprolactona) a alcoholes di-, tri o polihidroxílicos alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono (particularmente a alcoholes dihidroxílicos alifáticos con 3 a 12 átomos de carbono) con masas moleculares promedio en número de 200 g/mol a 3000 g/mol, de modo particularmente preferente de 1000 g/mol a 2000 g/mol (particularmente en mezcla con otros oligómeros de isocianatos difuncionales alifáticos) o en relación con isocianuratos, iminooxadiazindionas y/u otros oligómeros basados en HDI.

Como componente B) se usan uno o varios compuestos diferentes que presentan con la acción de radiación actínica grupos que reaccionan con compuestos etilénicamente insaturados por polimerización (grupos endurecibles por radiación) y están exentos de por sí de grupos NCO. Son preferentes los monómeros de escritura acrilatos y/o

metacrilatos.

En el componente B) pueden usarse compuestos tales como derivados de ácidos carboxílicos α,β -insaturados tales como acrilatos, metacrilatos, maleinatos, fumaratos, maleimidas, archilamidas, además de viniléteres, propeniléteres, aliléteres y compuestos que contienen unidades dicitropentadienilo que presentan al menos un grupo reactivo frente a isocianatos, así como compuestos olefinicamente insaturados tales como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, viniltolueno, olefinas tales como, por ejemplo, 1-octeno y/o 1-dedeno, ésteres vinílicos, (met)acrilnitrilo, (met)archilamida, ácido metacrílico, ácido acrílico. Son preferentes acrilatos y metacrilatos..

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

Naturalmente, también pueden usarse acrilatos de uretano como componente B). Por acrilatos de uretano se entiende compuestos con al menos un grupo de éster de ácido acrílico que adicionalmente dispone de al menos un enlace de uretano. Se sabe que dichos compuestos pueden obtenerse mediante reacción de éster de ácido acrílico con función hidroxilo con un compuesto con función isocianato.

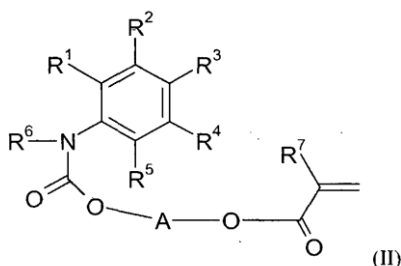
Preferentemente se usan, a este respecto, acrilatos y metacrilatos con un índice de refracción n_{D20} (medido a una longitud de onda de 405 nm) superior a 1.450. De modo particularmente preferente se usan acrilatos que contienen al menos una unidad estructural aromática y un índice de refracción n_{D20} superior a 1.500 (450 nm). Como ejemplos particularmente adecuados de los mismos se mencionan acrilatos y metacrilatos a base de bisfenol A o sus derivados, así como aquellos acrilatos y metacrilatos que contienen un grupo tioarilo.

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

Ejemplos de los acrilatos de uretano y/o metacrilatos de uretano usados como componente B) son los productos de adición de trisocianatos aromáticos (de modo muy particularmente preferente tiofosfato de tris-(4-fenilisocianato) o de trímeros de diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de toluileno) con acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, los productos de adición de isocianato de 3-tiometil-fenilo con acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, así como glicidileteracrilatoureano (tal como se describe en las solicitudes WO 2008/125229 A1 y en la solicitud no publicada previamente EP 09009651.2) o sus mezclas discrecionales entre sí.

Otra forma de realización preferente prevé que como monómeros se escritura se use una combinación de un monómero de escritura monofuncional y uno multifuncional.

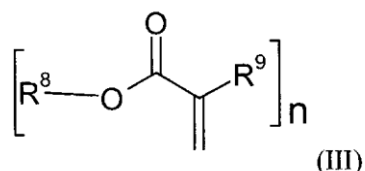
El monómero de escritura monofuncional puede tener, en particular, la fórmula general (II)



en la que R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 , en cada caso independientemente uno de otro son un átomo de hidrógeno o de

halógeno o un grupo alquilo C1-C6, trifluorometilo, alquil C1-C6-tio, alquil C1-C6-selenio, 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 es hidrógeno, R^6, R^7 son en cada caso hidrógeno o un grupo alquilo C1-C6 y A es un resto de 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) con, en cada caso, 2-6 unidades de repetición den la cadena de polímero; y el monómero de escritura monofuncional presenta preferentemente una temperatura vítrea $T_g < 0^\circ\text{C}$ y preferentemente un índice de refracción $> 1,50$ a 405 nm.

El monómero de escritura multifuncional puede tener, en particular, la fórmula general (III)



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

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

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

Los fotoiniciadores usados para la polimerización aniónica son generalmente sistemas (tipo I) y se derivan de complejos de metales de transición de la primera serie. En este caso son sales de cromo, tales como por ejemplo trans- $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4$ (Kutal y col., Macromolecules 1991, 24, 6872) o compuestos de ferrocenilo (Yamaguchi y col., Macromolecules 2000, 33, 1152). Otra posibilidad de polimerización aniónica consiste en el uso de colorantes, tales como leuconitrilo de violeta cristalino o leuconitrilo de verde malaquita, que pueden polimerizar cianoacrilatos mediante descomposición fotolítica (Neckers y col., Macromolecules 2000, 33, 7761). De todas las maneras, a este respecto, se incorpora el cromóforo en el polímero, de modo que los polímeros resultantes están coloreados.

Los fotoiniciadores usados para la polimerización catiónica consisten esencialmente en tres clases: sales de arildiazonio, sales de onio (en este caso especialmente: sales de yodonio, sulfonio y selenonio) así como compuestos organometálicos. Las sales de fenildiazonio pueden generar con la radiación tanto en presencia como en ausencia de un donador de hidrógeno un catión que inicia la polimerización. La eficacia de todo el sistema se determina por la naturaleza del contraión usado para dar el compuesto de diazonio. Son preferentes en el presente documento los SbF_6^- , AsF_6^- o PF_6^- poco reactivos pero bastante caros. Generalmente estos compuestos son poco adecuados para usar en el recubrimiento de películas delgadas, dado que el nitrógeno liberado tras la exposición a la luz reduce la calidad de la superficie (agujeros de alfiler) (Li y col., Polymeric Materials Science and Engineering, 2001, 84, 139). Las sales de onio están muy ampliamente extendidas y pueden obtenerse comercialmente también en muchas formas, especialmente las sales de sulfonio y yodonio. La fotoquímica de estos compuestos se ha sometido a investigación de modo persistente. Las sales de yodonio se descomponen tras la excitación en primer lugar de forma homolítica y generan, por lo tanto, un radical y un anión de radical que se estabiliza mediante la

abstracción de hidrógeno, y se libera un protón y, a continuación, empieza la polimerización catiónica (Dektar y col. J. Org. Chem. 1990, 55, 639; J. Org. Chem., 1991, 56, 1838). Este mecanismo permite el uso de sales de yodonio también para la fotopolimerización por radicales. A este respecto, la elección del contraión tiene de nuevo una gran importancia, siendo también preferentes SbF_6^- , AsF_6^- o PF_6^- . Por lo demás, en esta clase de estructura se determina la elección de la sustitución del compuesto aromático de modo bastante libre y esencialmente mediante la disponibilidad de componentes de inicio adecuados para la síntesis. Las sales de sulfonio son compuestos que se descomponen en (II) según la reacción de Norrish (II) (Crivello y col., Macromolecules, 2000, 33, 825). También en el caso de las sales de sulfonio, la elección del contraión tiene una importancia crítica que se manifiesta esencialmente en la velocidad de endurecimiento de los polímeros. Los mejores resultados se consiguen generalmente con sales de SbF_6^- . Dado que la absorción intrínseca de sales de yodonio y sulfonio se encuentra a $< 300 \text{ nm}$, estos compuestos deben sensibilizarse de modo correspondiente para la fotopolimerización con luz visible de longitud de onda corta o UV cercano. Esto se consigue mediante el uso de compuestos aromáticos absorbentes de peso molecular superior tales como, por ejemplo, antracenos y derivados (Gu y col., Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 2000, 41 (2), 1266) o fenotiazina o sus derivados (Hua y col., Macromolecules 2001, 34, 24882494).

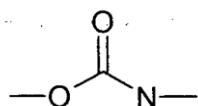
También puede ser ventajoso usar mezclas de estos compuestos. Según la fuente de radiación usada para el endurecimiento debe adaptarse el tipo y la concentración del fotoiniciador de modo conocida por el experto. Se describe con más detalle por ejemplo en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 3, 1991, SITA Technology, Londres, páginas 61 - 328.

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

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

La formulación de fotopolímeros puede contener adicionalmente uretanos como plastificantes (componente D), pudiendo estar los uretanos preferentemente sustituidos con al menos un átomo de flúor.

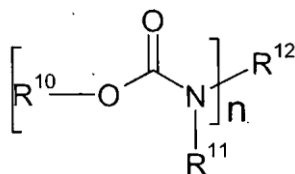
Los uretanos son preferentemente compuestos que presentan un elemento estructural de la fórmula general IV.



Fórmula IV

Pueden obtenerse como alcoholes monohidroxílicos e isocianatos monofuncionales tales como los descritos anteriormente. Preferentemente están sustituidos con al menos un átomo de flúor.

Más preferente es cuando el fluorouretano presenta la fórmula general V



Fórmula V

en la que es $n \geq 1$ y $n \leq 8$ y R^{10} , R^{11} , R^{12} son hidrógeno y/o independientemente unos de otros restos orgánicos lineales, ramificados, cíclicos o heterocíclicos no sustituidos o dado el caso también sustituidos con heteroátomos, estando sustituido preferentemente al menos uno de los restos R^{10} , R^{11} , R^{12} con al menos un átomo de flúor. A este respecto es particularmente preferente que R^{10} sea un resto orgánico con al menos un átomo de flúor.

Según otra forma de realización R^{10} puede comprender 1-20 grupos CF_2 y/o uno o varios grupos CF_3 , de modo particularmente preferente 1-15 grupos CF_2 y/o uno o varios grupos CF_3 , de modo especialmente preferente 1-10 grupos CF_2 y/o uno o varios grupos CF_3 , de modo muy particularmente preferente 1-8 grupos CF_2 y/o uno o varios grupos CF_3 , R^{11} un resto alquilo C1-C20, preferentemente un resto alquilo C1-C15, de modo particularmente preferente un resto alquilo C1-C10 o hidrógeno, y/o R^{12} un resto alquilo C1-C20, preferentemente un resto alquilo C1-C15, de modo particularmente preferente un resto alquilo C1-C10 o hidrógeno.

Los fluorouretanos pueden presentar un contenido en flúor del 10-80 % en peso de flúor, preferentemente del 13-70

% en peso de flúor y de modo particularmente preferente del 17,5-65 % en peso de flúor.

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

- 5 Como ejemplos de estabilizadores de radicales son adecuados inhibidores y antioxidantes tales como los que se describen por ejemplo en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4ª edición, volumen XIV/1, página 433 y siguientes, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961. Clases de sustancias adecuadas son, por ejemplo, fenoles tales como por ejemplo 2, 6-di-terc-butil-4-metilfenol, cresoles, hidroquinonas, alcoholes bencílicos tales como por ejemplo benzhidrol, dado el caso también quinonas tales como por ejemplo 2, 5-di-terc-butilquinona, dado el caso también aminas aromáticas tales como diisopropilamina o fenotiazina.
- 10 Son preferentes 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, fenotiazina, p-metiloxifenol, 2-metoxi-p-hidroquinona y benzhidrol.
- 15 Dado el caso pueden usarse uno o varios catalizadores. A este respecto se trata de catalizadores para acelerar la formación de uretanos. Catalizadores conocidos para ello son, por ejemplo, octoato de estaño, octoato de zinc, dilaurato de dibutilestaño, dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estannano, dicarboxilato de dimetilestaño, bis(etilhexanoato) de zirconio, acetilacetato de zirconio o aminas terciarias tales como por ejemplo 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclononano, diazabicycloundecano, 1,1,3,3-tetrametilguanidina, 1,3,4,6,7,8-hexahidro-1-metil-2H-pirimido (1,2a) pirimidina.
- Se prefieren dilaurato de dibutilestaño, dimetilbis[(1-oxoneodecil) oxi]estannano, dicarboxilato de dimetilestaño, 1, 4diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclononano, diazabicycloundecano, 1, 1, 3, 3-tetrametilguanidina, 1, 3, 4, 6, 7, 8hexahidro-1-metil-2H-pirimido (1, 2-a) pirimidina.
- 20 Naturalmente, pueden usarse, dado el caso, otros coadyuvantes o aditivos. A este respecto puede tratarse por ejemplo de aditivos habituales en el campo de la tecnología de lacas tales como disolventes, plastificantes, agentes de nivelación o adhesivos. También puede ser ventajoso usar simultáneamente varios aditivos de un tipo. Lógicamente, puede ser igualmente ventajoso usar varios aditivos de varios tipos.
- 25 Según otra forma de realización preferente de la invención está previsto que la formulación de fotopolímeros contenga del 10 al 89,999 % en peso, preferentemente del 25 al 70 % en peso de polímeros de matriz, del 10 al 60 % en peso, preferentemente del 25 al 50 % en peso de monómeros de escritura, del 0,001 al 5 % de fotoiniciadores y dado el caso del 0 al 4 % en peso, preferentemente del 0 al 2 % en peso de catalizadores, del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0,001 al 1 % en peso de estabilizadores de radicales, del 0 al 30 % en peso, preferentemente del 0 al 25 % en peso de plastificantes y del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso de otros
- 30 aditivos, siendo la suma de todos los componentes del 100 % en peso.
- De modo particularmente preferente se usan formulaciones de fotopolímeros con el 25 al 70 % en peso de polímeros de matriz constituidos por compuestos del componente a) y del componente b), del 25 al 50 % en peso de monómeros de escritura, del 0,001 al 5 % en peso de fotoiniciadores, del 0 al 2 % en peso de catalizadores, del 0,001 al 1 % en peso de estabilizadores de radicales, dado el caso del 0 al 25 % en peso de los uretanos descritos anteriormente y dado el caso del 0,1 al 5 % en peso de otros aditivos.
- 35 Una película de la formulación de fotopolímeros puede aplicarse, por ejemplo, usando una disposición de recubrimiento por rodillos sobre un sustrato en forma de una lámina de soporte.
- Esto puede realizarse mediante una combinación de diferentes etapas de procedimiento en las que se usan bombas de dosificación forzada, desgasificantes de vacío, filtros de placas, mezcladores estáticos, boquillas ranuradas o distintos sistemas de rasqueta, desenrolladoras de un rodillo, secadores por aire, dispositivos de laminado en seco y un dispositivos de enrollado de un rodillo conocidos por el experto. Especialmente, los dispositivos de recubrimiento, que, por ejemplo, presentan boquillas ranuradas y sistemas de rasqueta, son adecuados para la aplicación de formulaciones de fotopolímeros a materiales de soporte móviles y destacan por una exactitud alta en el espesor de la capa de aplicación.
- 40 En una forma de reacción preferente, el procedimiento de recubrimiento de la lámina de soporte comprende las etapas individuales siguientes para el tratamiento de compuestos de fotopolímeros mencionados:
- I. Transporte y dosificación, por una parte, el componente a) dado el caso en mezcla con uno o varios de los componentes B), C), D) y E) y, por otra parte, de forma separada al mismo, el componente b) dado el caso en mezcla con uno o varios de los componentes B), C), D) y E)
- 50 II. Desgasificado de las corrientes transportadas, dosificadas y, dado el caso, premezcladas según I)
- III. Filtrado de la mezcla obtenida según II)
- IV. Homogeneizado de la mezcla obtenida según III)
- V. Desenrollado y pretratamiento del material de soporte

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

VII. Secado de la película recubierta después de VI)

VIII. Laminado de la película recubierta según VII)

IX. Enrollado de la película laminada obtenida según VIII)

- 5 Otras formas de realización preferentes del procedimiento se divulgan en la solicitud europea aún no publicada EP 09001952.2, ya mencionada.

La figura 1 muestra la construcción esquemática de una disposición de recubrimiento típica, incluida la disposición del pretratamiento del material de recubrimiento (1-5), el desarrollo esquemático del material de soporte (8 + 9), el dispositivo de recubrimiento para aplicar un material de soporte (6) y el procedimiento de secado posterior (7).

- 10 Números de referencia de la figura 1:

1 Recipiente de almacenamiento

2 Dispositivo de dosificación

3 Desgasificación al vacío

4 Filtro

- 15 5 Mezclador estático

6 Dispositivo de recubrimiento

7 Secador

8 Cinta transportadora

9 Laminado del producto

- 20 Mediante la combinación de las etapas del procedimiento representadas en la figura 1, se logra una exactitud alta de espesor de capa en los espesores de capas de fotopolímeros aplicadas a un material de soporte móvil.

Según otra forma de realización preferente, las películas holográficas pueden ser combinaciones de películas que pueden consistir en una o varias láminas de soporte, una o varias películas de fotopolímeros y una o varias películas de protección en disposiciones discrecionales.

- 25 Los materiales preferentes o material con respecto a la capa de soporte se basan en policarbonato (PC), polietilentereftalato (PET), polibutilentereftalato, polietileno, polipropileno, acetato de celulosa, hidrato de celulosa, nitrato de celulosa, polímeros cicloolefínicos, poliestireno, poliepóxido, polisulfona, triacetato de celulosa (CTA), poliamida, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), polivinilbutiral o polidiciclopentadieno o sus mezclas. Además, pueden usarse combinaciones de materiales tales como laminados de película o coextrudados como
- 30 lámina de soporte. Ejemplos de combinaciones de materiales son películas dobles y triples construidas según uno de los esquemas A/B, A/B/A o A/B/C tales como PC/PET, PET/PC/PET y PC/TPU (TPU = poliuretano termoplástico). Se usan de modo particularmente preferente PC y PET como lámina de soporte.

- 35 Son preferentes láminas de soporte transparentes, que sean ópticamente claras, es decir, sin turbidez. La turbidez (*Haze* en inglés) se puede medir con el índice de turbidez, que es inferior al 3,5 %, preferentemente inferior al 1 %, de modo particularmente preferente inferior al 0,3 %.

- 40 El índice de turbidez describe la proporción de la luz transmitida que se dispersa desde la muestra irradiada hacia delante. Por lo tanto, es una medida de la opacidad o turbidez de materiales transparentes y faltas en el material cuantificadas, partículas, irregularidades en la homogeneidad o límites de fase cristalinos en el material o su superficie, que perturban la transparencia. El procedimiento para medir la turbidez se describe en la norma ASTM D 1003.

- 45 Preferentemente la lámina de soporte presenta un retardo óptico no demasiado alto, es decir, normalmente se encuentra un retardo óptico medio inferior a 1000 nm, preferentemente inferior a 700 nm, de modo particularmente preferente inferior a 300. La medición automática y objetiva del retardo óptico se realiza con un polarímetro formador de imágenes, por ejemplo de la empresa ilis GmbH, modelo StainMatic® M3/M. El retardo óptico se mide en incidencia perpendicular. Los valores indicados para la lámina de soporte para el retardo son valores medios laterales.

La lámina de soporte tiene, incluidos eventuales recubrimientos de una cara o de ambas, normalmente un espesor de 5 a 2000 µm, preferentemente de 8 a 300 µm, de modo particularmente preferente de 30 a 200 µm y

especialmente de 125 a 175 μm o de 30 a 45 μm .

Adicionalmente a los componentes, para las combinaciones de láminas pueden presentar una o más capas de revestimiento sobre la capa de fotopolímeros, para proteger a la misma de la suciedad y de la influencia del medio ambiente. Para ello se pueden usar láminas de plástico o sistemas de combinaciones de láminas, pero también lacas transparentes.

Como capas de revestimiento se usan preferentemente materiales de película análogos a los materiales usados en la lámina de soporte, teniendo las mismas un espesor de normalmente 5 a 200 μm , preferentemente de 8 a 125 μm , de modo particularmente preferente de 20 a 50 μm .

Son preferentes capas de revestimiento con una superficie lo más lisa posible. Como medida sirve la rugosidad determinada mediante la norma DIN EN ISO 4288 "Especificación de producto geométrica (GPS) – estructura de superficie..." "*Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture...*", en inglés", condiciones de ensayo R3z cara anterior y cara posterior. Las rugosidades preferentes se encuentran en el intervalo inferior o igual a 2 μm , preferentemente inferior o igual a 0,5 μm .

Como películas de laminado se usan preferentemente películas de PE o PET de un espesor de 20 a 60 μm , de modo particularmente preferente se usa una película de polietileno de 40 μm de espesor.

Se pueden usar otras capas de protección, de tal modo, por ejemplo, un laminado inferior de la lámina de soporte.

Otro objeto de la invención se encuentra en la capacidad de impresión de las formulaciones de fotopolímeros descritas. Por procedimiento de impresión se entiende en general modos y procedimientos de trabajo para la reproducción de diseños bidimensionales. Como procedimientos de impresión pueden usarse, por ejemplo, impresión en relieve, impresión plana, impresión en huecograbado, serigrafía, impresión con tampón o impresión con sello. Además, pueden usarse también técnicas de impresión digital novedosas tales como, por ejemplo, impresora piezoeléctrica o impresora de chorros de burbuja de tinta.

Otro objeto de la invención es una película holográfica que puede obtenerse según el procedimiento según la invención.

Otro objeto más de la presente invención es el uso de las películas holográficas para representar hologramas visuales, para la producción de elementos ópticos, imágenes, representaciones, así como un procedimiento para representar hologramas usando las películas holográficas.

Con las películas holográficas pueden fabricarse hologramas mediante el procedimiento de exposición a la luz correspondiente para aplicaciones ópticas en la totalidad del intervalo visible, así como en el intervalo UV cercano (300-800 nm). Los hologramas visuales comprenden todos los hologramas que pueden representarse mediante el procedimiento conocido por el experto, entre los mismos se encuentran, entre otros, hologramas en línea (Gabor), hologramas fuera del eje, hologramas de transferencia de apertura completa, hologramas de transmisión de luz blanca ("hologramas de arco iris"), hologramas de Denisyuk, hologramas de reflexión fuera del eje, hologramas de luz lateral, así como estereogramas holográficos, siendo preferentes hologramas de reflexión, hologramas de Denisyuk, hologramas de transmisión. Son preferentes elementos ópticos tales como lentillas, espejos, espejos deflectores, filtros, vidrios de dispersión, elementos de difracción, conductores de la luz, conductores de luz (guías de ondas), láminas de proyección y/o máscaras. A menudo estos elementos ópticos muestran una selectividad de frecuencia según se hayan iluminado los hologramas y las dimensiones que tiene el holograma.

Además, por medio de las películas holográficas también pueden fabricarse imágenes o representaciones holográficas, tales como, por ejemplo, para retrator personales, representaciones biométricas en documentos de seguridad o, en general, de imágenes o estructuras de imagen para publicidad, etiquetas de seguridad, protección de marcas, creación de marcas comerciales, etiquetas, elementos de diseño, decoraciones, ilustraciones, cromos coleccionables, imágenes y similares, así como imágenes que pueden representar datos digitales, entre otros, también en combinación con los productos representados anteriormente. Las imágenes holográficas pueden tener la impresión de una imagen tridimensional, pero también pueden representar secuencias de imágenes, películas cortas o un número de objetos diferentes, en cada caso según el ángulo con el que la fuente de luz (también móvil) los ilumina. Debido a estas múltiples posibilidades de diseño, los hologramas, en particular los hologramas en volumen, representan una solución técnica atractiva para los usos mencionados anteriormente.

Ejemplos:

Los ejemplos siguientes sirven para explicar la invención. Mientras no se indique lo contrario, todos los datos de porcentajes se refieren a porcentajes en peso.

Denominaciones que se encuentran en los compuestos siguientes:

Formulaciones de fotopolímeros que comprenden:

- polímeros de matriz orgánicos reticulados tridimensionalmente A). Son particularmente preferentes los polímeros

reticulados tridimensionalmente, que se han construido usando como precursores

- o un componente de isocianato a)
- o y un componente reactivo con isocianato b) y
- o se reticulan usando un componente catalizador E) que generalmente se añade en solución,

5 • monómeros de escritura B), que presentan grupos que reaccionan con la acción de radiación actínica con compuestos etilénicamente insaturados con la polimerización (grupos que se endurecen por radiación) y se disuelven o se encuentran distribuidos en esta matriz

• al menos un sistema de fotoiniciadores C).

10 • opcionalmente, un componente no fotopolimerizable D), dado el caso catalizadores, estabilizadores de radicales, disolventes, aditivos, así como otros coadyuvantes y/o aditivos E)

Procedimientos de medición:

Los índices OH indicados se determinaron según la norma DIN 53240-2.

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

15 Para la determinación de viscosidad se aplicó el componente o la mezcla que se deseaba analizar, si no se indica lo contrario, a 20 °C a un sistema de medición de cono-placa de un reómetro (empresa Anton Paar Physica modelo MCR 51). La medición se llevó a cabo en las condiciones siguientes:

- cuerpo de medición: cono CP 25, d = 25 mm, ángulo = 1°
- ranura de medición como distancia entre el cono y la placa: 0,047 mm
- duración de la medición: 10 s.

20 • determinación de la viscosidad a una velocidad de cizallamiento de 250 1/s.

Determinación del valor de TGA95

25 Los valores de TGA 95 de los componentes individuales pueden determinarse, pesando una cantidad de la muestra del componente correspondiente de aproximadamente 10 mg en una cazoleta de aluminio con un volumen de 70 µl, introduciendo la cazoleta de aluminio en un horno de una termobalanza, preferentemente una termobalanza TG50 de la empresa Mettler-Toledo, y midiendo a una velocidad de calentamiento constante del horno de 20 K/min la pérdida de masa de la muestra en la cazoleta de aluminio abierta, siendo la temperatura inicial del horno de 30 °C y la temperatura final de 600 °C, purgándose el horno durante la determinación con una corriente de nitrógeno con una fuerza de 200 ml/min y determinándose como valor de TGA 95 de los respectivos componentes la temperatura a la que tiene lugar una pérdida de masa de la muestra del 5 % en peso con respecto a la cantidad pesada inicialmente de la muestra.

Medición de las propiedades holográficas DE y Δn de los medios holográficos por medio de interferencia de dos haces en disposición de reflexión

35 Para la medición de las propiedades holográficas se retira la película de protección de la película holográfica y la película holográfica se lamina con la cara del fotopolímero sobre una placa de vidrio de 1 mm de espesor de longitud y anchura adecuadas con un rodillo de goma con una ligera presión. Este emparedado de vidrio y lamina de fotopolímero puede usarse ahora para determinar los parámetros de propiedades holográficas DE y Δn .

40 El haz de un láser de He-Ne (633 nm de longitud de onda de emisión) se transformó usando un filtro espacial (SF) y conjuntamente con una lentilla de colimación (CL) en un haz homogéneo paralelo. Las secciones transversales finales de la señal y de la radiación de referencia se establecen mediante los diafragmas (I) Los diámetros de las apertura del diafragma son de 0,4 cm. Los divisores de haz dependiente de la polarización (PBS) dividen el haz de láser en dos haces coherentes polarizados igual. A través de las placas $\lambda/2$ se ajustaron la potencia del haz de referencia a 0,5 mW y la potencia del haz de la señal a 0,65 mW. Las potencias se determinaron con los detectores semiconductores (D) en la muestra construida. El ángulo de incidencia (α_0) del haz de referencia es de -21,8°, el ángulo de incidencia (β_0) del haz de la señal es de 41,8°. Los ángulos se miden partiendo de la normal de la muestra hacia la dirección del haz. Por tanto, según la figura 1, α_0 tiene un signo negativo y β_0 un signo positivo. En el sitio de la muestra (medio), el campo de interferencia de los dos haces solapantes genera una rejilla de bandas claras y oscuras que se encuentran perpendicularmente a las bisectrices de los dos haces que inciden sobre la muestra (holograma de reflexión). La distancia de bandas A, también denominada periodo de rejilla, en el medio es de ~225 nm (suponiendo el índice de refracción del medio en ~1,504).

La figura 3 muestra la estructura de ensayo holográfica, con la que se midió la eficacia de difracción (DE) de los medios.

Se describieron del siguiente modo hologramas en el medio:

- ambos obturadores (S) están abiertos durante el tiempo de exposición a la luz t .

- 5
- después se dejó con los obturadores (S) cerrados al medio un tiempo de 5 minutos para la difusión de los monómeros de escritura aún no polimerizados.

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

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

θ_0 es el semiángulo en el sistema de laboratorio fuera del medio y vale con la escritura del holograma:

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

- 20
- Por lo tanto, en este caso vale $\theta_0 = -31,8^\circ$. En cada ángulo de giro Ω alcanzado se midieron las potencias del haz transmitido en el orden cero por medio del correspondiente detector D y las potencias del haz difractado en el primer orden por medio del detector D. La eficacia de difracción resultó en cada ángulo 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.

- 25
- Por medio del procedimiento descrito anteriormente se midió la curva de Bragg, que describe el grado de acción de difracción η dependiendo del ángulo de giro Ω , del holograma escrito y se guardó en un ordenador. Adicionalmente se registró también la intensidad transmitida en el orden cero frente al ángulo de giro Ω y se guardó en un ordenador.

- 30
- La eficacia de difracción máxima ($DE = \eta_{\max}$) del holograma, o sea su valor de pico, se determinó en $\Omega_{\text{reconstrucción}}$. Eventualmente debió modificarse para ello la posición del detector del haz difractado para determinar este valor máximo.

El contraste del índice de refracción Δn y el espesor d de la capa de fotopolímeros se determinó ahora por medio de la teoría de ondas acopladas (véase: H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, volumen 48, noviembre 1969, número 9, página 2909 - página 2947) en la curva de Bragg medida y el trazado angular de la intensidad transmitida. A este respecto puede observarse que debido a la contracción de espesor que se produce mediante la fotopolimerización, puede diferenciarse la distancia de bandas A' del holograma y la orientación de las bandas (pendiente) de la distancia de bandas A del patrón de interferencia y su orientación. Según esto se diferencia también el ángulo α_0 o el ángulo correspondiente de la mesa giratoria $\Omega_{\text{reconstrucción}}$, en caso de que se alcance la eficacia de difracción máxima, de α_0 o del correspondiente Ω_{registro} . Debido a ello se modifica la condición de Bragg. Esta modificación se considera en el procedimiento de evaluación. El procedimiento de evaluación se describe a continuación:

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

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

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

con:

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

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

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

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

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

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

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

- 5 En caso de lectura del holograma ("reconstrucción") vale tal como se describió anteriormente de modo análogo:

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

$$\sin(\vartheta'_0) = n \cdot \sin(\vartheta')$$

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

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

$$\sin(\alpha'_0) = n \sin(\alpha')$$

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

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

v es la intensidad de rejilla, ξ es el parámetro de desintonización y ψ' la orientación (pendiente) de la rejilla de índice de refracción que se describió. α' y β' corresponden a los ángulos α_0 y β_0 del campo de interferencia en caso de escritura del holograma, pero medidos en el medio y validos para la rejilla del holograma (tras la contracción de espesor). n es el índice de refracción promedio del fotopolímero y se fijó en 1,504. λ es la longitud de onda de la luz láser a vacío.

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

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

Los datos de medición de la eficacia de difracción, la curva de Bragg teórica y la intensidad transmitida se representan tal como se muestra en la figura 4 frente al ángulo de giro centrado $\Delta\Omega = \Omega_{\text{reconstrucción}} - \Omega = \alpha'_0 - \phi'_0$, también denominado desintonización angular.

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

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

La figura 4 muestra la representación de la curva de Bragg η según la teoría de ondas acopladas (línea discontinua), del grado de acción de difracción medido (círculo relleno) y de la potencia transmitida (línea continua negra) frente a la desintonización angular $\Delta\Omega$.

Para una formulación se repitió este procedimiento eventualmente varias veces para distintos tiempos de exposición a la luz t en distintos medios, para establecer en qué dosis de energía promedio del haz láser incidente en caso de escritura del holograma se transforma DE en el valor de saturación. La dosis de energía promedio E se obtiene tal como sigue a partir de las potencias de los dos haces parciales asignados a los ángulos α_0 y β_0 (haz de referencia con $P_r = 0,50$ mW y haz de la señal con $P_s = 0,63$ mW), del tiempo de exposición a la luz t y del diámetro del diafragma (0,4 cm):

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

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

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

Como alternativa II se realizó también una prueba equivalente a la estructura representada en la figura 1 con un láser azul con la longitud de onda de emisión λ en vacío de 473 nm. A este respecto asciende $\alpha_0 = -22,^\circ$ y $\beta_0 = 42,0^\circ$ y $P_r = 1,78$ mW y $P_s = 2,22$ mW.

En los ejemplos se da en cada caso el valor máximo de Ln, las dosis usadas son de entre 4 y 64 mJ/cm² por brazo.

Medición del módulo de de meseta G_0 de los fotopolímeros por medio de un reómetro de oscilación en el contexto de la presente invención

La formulación aún líquida se introduce entonces en el sistema de medición placa-placa de un reómetro (empresa Anton Paar Physica Modell MCR 301 equipado con el modelo de horno CTD 450 que estaba precalentado a 50 °C).

Después se mide el endurecimiento de la matriz de la formulación de fotopolímeros en primer lugar con respecto al tiempo en las siguientes condiciones:

- distancia de placas 250 μm .
- oscilación de modo de medición a una frecuencia angular ω_0 constante de 10 rad/s y una amplitud de deformación regulada del 1 %.
- temperatura de 50 °C, regulación de fuerza perpendicular ajustada a 0 Newton
- grabación del módulo de almacenamiento G' a lo largo del tiempo de medición hasta que se alcanzó un valor constante $G'_{\text{máx}}$ de G' o durante al menos 3 horas.

Este valor del módulo se registra como el módulo de de meseta determinado G_0 . Ejemplos de curvas de medición típicas se encuentran en la figura 2.

La figura 2 muestra el desarrollo del endurecimiento de la red de matriz (izquierda) y el examen del comportamiento de de meseta (G' independiente de ω) (derecha).

Medición del espesor de capa de las capas de fotopolímeros

El espesor de capa físico se determinó con un interferómetro de luz blanca disponible en el mercado, tal como el aparato de medición de espesor de capa FTM-Lite NIR de la empresa Ingenieurbüro Fuchs.

La determinación del espesor de capa se basó, en principio, en las apariciones de interferencias en capas finas. A este respecto, se superponen ondas de luz que se han reflejado en dos superficies límite de distantes espesores ópticos. La superposición sin interferencias de los haces parciales reflejados conduce ahora a la iluminación periódica y al borrado en el espectro de un haz continuo blanco (por ejemplo, lámpara halógena). A esta superposición el experto la conoce como interferencia. Estos espectros de interferencias se miden y se evalúan matemáticamente.

Materiales de partida

Isocianatos usados (componentes A)

El componente de isocianato 1 (componente a1) es un producto de investigación de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, poliisocianato basado en hexanodiisocianato, proporción de iminooxadiazindiona al menos el 30 %, contenido de NCO: 23,5 %

El componente de isocianato 2 (componente a2) es un producto de investigación de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, poliisocianato alifático a base de hexanodiisocianato, contenido de NCO: aproximadamente el 20 %.

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

El componente de isocianato 4 (componente a4) es un producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, mezcla del 29,4 % en moles de isocianurat a base de HDI con el 70,6 % en moles del uretano a partir de poli(ϵ -caprolactona) de masa molecular promedio en número de 650 g/mol con HDI, contenido de NCO: 10,5 - 11,5 %.

El componente de isocianato 5 (componente a5) es un producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, de tipo biuret alifático a base de hexanmetildiisocianato, contenido de NCO: 22,5 - 23,5 %.

Componentes reactivos con isocianato usados (componente b)

El polioliol 1 (componente b1) es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, cuya preparación se describe más adelante.

El polioliol 2 (componente b2) es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, cuya preparación se describe más adelante.

El polioliol 3 (componente b3) es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, cuya preparación se describe más adelante.

El polioliol 4 (componente b4) es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, cuya preparación se describe más adelante.

Compuestos endurecibles por radiación usados (componente B)

El acrilato 1 (componente B1) es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, cuya preparación se describe más adelante.

El acrilato 2 (componente B2) es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, cuya preparación se describe más adelante.

- 5 El acrilato 3 (componente B3) es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, cuya preparación se describe más adelante.

Componentes del sistema de fotoiniciadores usados (componente C)

El coiniador 1, tris(3-cloro-4-metilfenil)(hexil)borato de tetrabutylamonio [1147315-11-4], es un producto de investigación preparado por Ciba Inc., Basilea, Suiza.

- 10 El colorante 1 es azul de metileno nuevo (CAS 1934-16-3) y se adquirió de SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH, Steinheim, Alemania.

El colorante 2 es safranina (CAS 477-73-6) y se adquirió de SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH, Steinheim, Alemania.

- 15 El colorante 3 es violeta de etilo (CAS 2390-59-2) y se adquirió con un 80 % de pureza de SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH, Steinheim, Alemania y se usó así.

El colorante 4 es naranja de astrazon G (CAS 3056-93-7) y se adquirió de SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH, Steinheim, Alemania.

Componentes no fotopolimerizables usados (componente D)

- 20 Los componentes no polimerizables (componente D1 a D10) son productos experimentales de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, cuya preparación se describe más adelante.

Catalizador usado (componente E)

Catalizador 1 (componente E1): catalizador de uretanización, dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estannano, producto comercial de Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, Estados Unidos (usado como solución al 10 % en N-etilpirrolidona).

- 25 **Coadyuvantes y aditivos usados (componente E)**

BYK® 310: Aditivo de superficie basado en silicio de la empresa BYK-Chemie GmbH, Wesel, Alemania (componente G1) (solución al 25 % en xileno)

Desmorapid® Z (dilaurato de dibutilestano) es un catalizador de uretanización y producto comercial de Bayer Material- Science AG, Leverkusen, Alemania

- 30 Catalizador DMC: Catalizador de cianuro bimetálico a base de hexacianocobaltato de cinc (III), que puede obtenerse según el procedimiento descrito en el documento EP-A 700 949.

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

Preparación de los componentes

Preparación del polioli 1 (componente b1):

- 35 En un recipiente de reacción de 20 l equipado con agitador se pesaron 3,621 kg de un politetrahidrofuranopolieterepoliol difuncional (peso equivalente de 500 g/mol de OH) y se añadieron 525 mg de catalizador DMC. Después se calentó con agitación a aproximadamente 70 rpm a 105 °C. Mediante la aplicación triple de vacío y reducción de la presión con nitrógeno se reemplazó el aire por nitrógeno. Después de aumentar la frecuencia de giro del agitador a 300 rpm, se condujo durante 54 minutos mediante una bomba de vacío continua y una presión de aproximadamente 10 kPa desde abajo nitrógeno a través de la mezcla. Después se ajustó por medio de nitrógeno una presión de 20 kPa y se introdujeron 363 g de óxido de propileno (PO) para iniciar la polimerización. A este respecto, la presión aumento a 242 kPa. Después de 7 minutos la presión cayó de nuevo a 34 kPa y se dosificaron en un periodo de 2 h 29 min otros 11,379 kg de PO a 290 kPa. 47 minutos después de finalizar la dosificación de PO se aplicó una presión residual de 190 kPa de vacío y se desgasificó totalmente. El producto se estabilizó con la adición de 7,5 g de Irganox 1076 y se obtuvo con un líquido incoloro, viscoso (índice OH: 27,6 mg de KOH/g; viscosidad a 25 °C: 1498 mPas)
- 40
- 45

Preparación del polioli 2 (componente b2):

En un recipiente de reacción de 20 l equipado con agitador se pesaron 2.475 g de un politetrahidrofuranopolieterepoliol difuncional (peso equivalente de 325 g/mol de OH) y se añadieron 452,6 mg de catalizador DMC. Después se calentó con agitación a aproximadamente 70 rpm a 105 °C. Mediante la aplicación triple de vacío y reducción de la presión con nitrógeno se reemplazó el aire por nitrógeno. Después de aumentar la frecuencia de giro del agitador a 300 rpm, se condujo durante 57 minutos mediante una bomba de vacío continua y una presión de aproximadamente 10 kPa desde abajo nitrógeno a través de la mezcla. Después se ajustó por medio de nitrógeno una presión de 50 kPa y se introdujeron 100 g de óxido de etileno (EO) para iniciar la polimerización. A este respecto, la presión aumentó a 207 kPa. Después de 10 minutos la presión cayó de nuevo a 68 kPa y se dosificaron en un periodo de 1 h 53 min otros 5,116 kg de EO y 7,558 kg de PO en mezcla a 234 kPa. 31 minutos después de finalizar la dosificación de epóxido se aplicó una presión residual de 216 kPa de vacío y se desgasificó totalmente. El producto se estabilizó con la adición de 7,5 g de Irganox 1076 y se obtuvo con un líquido viscoso ligeramente turbio (Índice OH: 27,1 mg de KOH/g, viscosidad a 25 °C: 1636 mPas)

Preparación del polioli 3 (componente b3):

En una matraz de un litro se dispusieron 0.18 g de octoato de estaño, 374,8 g de ε-caprolactona y 374,8 g de un politetrahidrofuranopolieterepoliol difuncional (peso equivalente de 500 g/mol de OH) y se calentó a 120 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que el contenido sólido (proporción de componentes no volátiles) fue del 99,5 % en peso o superior. A continuación se enfrió y el producto se obtuvo como un sólido ceroso.

Preparación del polioli 4 (componente b4):

En un recipiente de reacción de 20 l equipado con agitador se pesaron 2.465 g de un politetrahidrofuranopolieterepoliol difuncional (peso equivalente de 325 g/mol de OH) y se añadieron 450,5 mg de catalizador DMC. Después se calentó con agitación a aproximadamente 70 rpm a 105 °C. Mediante la aplicación triple de vacío y reducción de la presión con nitrógeno se reemplazó el aire por nitrógeno. Después de aumentar la frecuencia de giro del agitador a 300 rpm, se condujo durante 72 minutos mediante una bomba de vacío continua y una presión de aproximadamente 10 kPa desde abajo nitrógeno a través de la mezcla. Después se ajustó por medio de nitrógeno una presión de 30 kPa y se introdujeron 242 g de óxido de propileno (PO) para iniciar la polimerización. A este respecto, la presión aumentó a 203 kPa. Después de 8 minutos la presión cayó de nuevo a 50 kPa y se dosificaron en un periodo de 2 h 11 min otros 12,538 kg de PO a 234 kPa. 17 minutos después de finalizar la dosificación de PO se aplicó una presión residual de 129 kPa de vacío y se desgasificó totalmente. El producto se estabilizó con la adición de 7,5 g de Irganox 1076 y se obtuvo con un líquido incoloro, viscoso (Índice OH: 27,8 mg de KOH/g; viscosidad a 25 °C: 1165 mPas)

Preparación del acrilato 1 (componente B1) (triacrilato de fosforotioiltris(oxi-4,1-fenileniminocarboniloxietano-2,1-diilo)):

En un matraz redondo de 500 ml se dispusieron 0,1 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 0,05 g de dilaurato de dibutilestano (Desmorapid® Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) y 213,07 g de una solución al 27 % de tiosulfato de tris(p-isocianatofenilo) en acetato de etilo (Desmodur® RFE, producto de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) y se calentó a 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota 42,37 g de acrilato de 2-hidroxietilo y la mezcla se mantuvo a 60 °C hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido a menos del 0,1 %. Después se enfrió y se retiró totalmente el acetato de etilo al vacío. El producto se obtuvo como un sólido parcialmente cristalino.

Preparación del acrilato 2 (componente B2) prop-2-enoato de 2-({[3-(metilsulfanil)fenil]carbamoil}oxi)etilo):

En un matraz redondo de 100 ml se dispusieron 0,02 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 0,01 g de Desmorapid® Z, 11,7 g de isocianato de 3-(metiltio)fenilo y se calentó a 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota 8,2 g de acrilato de 2-hidroxietilo y la mezcla se mantuvo a 60 °C hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido a menos del 0,1 %. Después se enfrió. El producto se obtuvo como un líquido amarillo claro.

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

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-t-butil-4-metilfenol en un matraz de tres bocas con enfriador por reflujo y agitación. Además, se hizo pasar aire lentamente y se templó a 60 °C. A continuación se agitó durante 24 horas a 90 °C. Se obtuvo un líquido claro con un índice OH=157,8 mg de KOH/g. Se dispusieron 21,3 g de este intermedio y 5,2 g de una mezcla de 2,4 y 2,6-toluidiisocianato (Desmodur T80, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) en un matraz de tres bocas con enfriador a reflujo y agitación. Además, se hizo pasar aire lentamente y se templó a 60 °C. Después de la exoterma inicial, el producto se agitó durante 24 a 60 °C. Se obtuvo un producto transparente, incoloro, cristalino con NCO = 0 %.

Preparación del sistema de fotoiniciadores 1 (componente C1)

En un vaso de precipitados se disuelven en la oscuridad o con exposición adecuada 0,05 g de colorante 1, 0,05 g de colorante 2, 0,05 g de colorante 4, 1,50 g de coiniador 1 en 3,50 g de N-etilpirolidona. De esta solución se usaron los porcentajes en peso correspondientes para elaborar los medios de ejemplos.

5 Preparación del sistema de fotoiniciadores 2 (componente C2)

En un vaso de precipitados se disuelven en la oscuridad o con exposición adecuada 0,05 g de colorante 1, 0,05 g de colorante 3, 0,05 g de colorante 4, 1,50 g de coiniador 1 en 3,50 g de N-etilpirolidona. De esta solución se usaron los porcentajes en peso correspondientes para elaborar los medios de ejemplos.

Preparación del sistema de fotoiniciadores 3 (componente C3)

- 10 En un vaso de precipitados se disuelven en la oscuridad o con exposición adecuada 0,10 g de colorante 1, 1,00 de coiniador 1 en 3,50 g de N-etilpirolidona. De esta solución se usaron los porcentajes en peso correspondientes para elaborar los medios de ejemplos.

Preparación del componente no fotopolimerizable (componente D1) (biscarbamato de bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptil)-(2,2,4-trimetilhexano-1,6-diilo):

- 15 En un matraz redondo de 50 ml se dispusieron 0,02 g de dilaurato de dibutilo (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) y 3,6 g 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 acrilato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptan-1-ol y la mezcla se mantuvo a 60 °C hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido a menos del 0,1 %. Después se enfrió. El producto se obtuvo como un aceite incoloro.
- 20 Los aditivos descritos en la tabla 1 siguiente (componente D2 a D10) se prepararon de forma análoga en las como se describe para el aditivo (componente D1) en las composiciones indicadas.

Aditivo	Denominación	Isocianato y cantidad	Alcohol y cantidad	Catalizador y cantidad	Temp [°C]	Descripción
D2	Carbamato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluorononil-butilo	n-Butilisocianato 186 g	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-Hexadecafluorononanol 813 g	Desmorapid Z 0,50 g	60 °C	Líquido incoloro
D3	Carbamato de 2,2,2-trifluoroetil-hexilo	n-Hexilisocianato 55,9 g	Trifluoroetanol 44,0 g	Desmorapid Z 0,05 g	60 °C	Líquido incoloro
D4	Biscarbamato de bis(1,1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-il)-(2,2,4-trimetilhexano-1,6-diilo)	2,4,4-Trimetilhexano-1,6-diisocianato (TMDI) 50,0 g	Hexafluoro-2-propanol 80,0 g	Desmorapid Z 0,07 g	60 °C	Líquido incoloro
D5	Carbamato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoro-heptilbutilo	n-Butilisocianato 3,44 g	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoroheptan-1-ol 11,54 g	Desmorapid Z 0,02 g	70 °C	Líquido incoloro
D6	Carbamato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptilhexilo	n-Hexilisocianato 4,15 g	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoroheptan-1-ol 10,84 g	Desmorapid Z 0,02 g	70 °C	Líquido incoloro
D7	Carbamato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptilpropan-2-ilo	i-Propilisocianato 3,06 g	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoroheptan-1-ol 11,93 g	Desmorapid Z 0,02 g	70 °C	Líquido incoloro
D8	Carbamato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilhexilo	n-Hexilisocianato 5,82 g	2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorobutan-1-ol 9,16 g	Desmorapid Z 0,02 g	70 °C	Líquido incoloro
D9	Carbamato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluorononil-hexilo	n-Hexilisocianato 3,40 g	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-Hexadecafluorononan-1-ol 11,6 g	Desmorapid Z 0,02 g	70 °C	Líquido incoloro
D10	Carbamato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluorononil-ciclohexilo	Ciclohexilisocianato 3,37 g	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-Hexadecafluorononan-1-ol 11,61 g	Desmorapid Z 0,02 g	70 °C	Líquido incoloro

Preparación de las muestras y medios de ejemplo**Preparación de la formulación de fotopolímeros (F) sin fotoiniciador C) para la determinación del módulo de de meseta G_0 de los fotopolímeros.**

- 5 Para preparar la formulación de fotopolímeros 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 los componentes reactivos con isocianato b) (como parte del componente A) dado el caso a 60 °C. Dado el caso se calienta durante un máximo de 10 minutos en una cabina de secado a 60 °C. Después se añade el isocianato (componente a) (otra parte del componente A) y se mezcla en un mezclador Speedmixer durante 1 minuto. A continuación se añade una solución del componente E1 en acetato de butilo y se mezcla de nuevo en un mezclador Speedmixer durante 1 minuto (otra parte del componente E). La concentración del componente E1 en acetato de butilo es del 10 por ciento en peso. De esta solución se usaron las cantidades descritas en la tabla 2.

La tabla 2 enumera los ejemplos de formulaciones de fotopolímeros sin sistema iniciador C) preparados de este modo e analizados para la determinación del módulo de de meseta G_0 de los fotopolímeros.

Formulación de fotopolímeros sin iniciador	Comparación con medio de película	Componente de isocianato	Proporción (g)	Componente reactivo con 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)
F1	M4	a1	0,366	b1	4,121	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D1	25,0	E1	0,0300
F2	A5	a2	0,573	b4	5,414	1,02:1	B1	20,0	B2	20,0			E1	0,0300
F3	M9	a1	0,706	b3	3,781	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D1	25,0	E1	0,0300
F4	M13	a3	0,496	b4	3,991	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D2	25,0	E1	0,0300
F5	M14	a3	0,534	b2	3,950	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D1	25,0	E1	0,0300
F6	M15	a3	0,534	b2	3,950	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D2	25,0	E1	0,0300
F7	M16	a4	0,757	b2	3,730	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D1	25,0	E1	0,0300
F8	M17	a4	0,757	b2	3,730	1,02:1	B1	25,0	B2	15,0	D1	15,0	E1	0,0300
F9	M18	a5	0,370	b2	4,117	1,02:1	B1	25,0	B2	15,0	D1	15,0	E1	0,0300
F10	M23	a1	0,706	b3	3,781	1,02:1	B3	15,0	B2	15,0	D1	25,0	E1	0,0300
F11	M24	a3	0,534	b2	3,950	1,02:1	B3	15,0	B2	15,0	D1	25,0	E1	0,0300

- 15 Tabla 2: Formulaciones de fotopolímeros que se han analizado con respecto a su módulo G_0 de los fotopolímeros

La tabla 3 enumera los ejemplos analizados de las formulaciones de fotopolímeros que se usan para la fabricación en continuo de películas holográficas en su composición.

- 20 Para preparar la formulación de fotopolímeros se añaden a los componentes de polioli (componente b) por etapas los monómeros polimerizables (componente B), los componentes D no polimerizables, después Fomrez® UL 28 (componente E1) y los aditivos tensioactivos BYK® 310 (componente E2) y se mezcla. A continuación se añade una

- 5 solución del componente C de la solución de fotopolímeros en la oscuridad y se mezcla, de tal modo que se obtuvo una solución transparente. Dado el caso, la formulación puede calentarse durante un corto tiempo a 60 °C, para promover la solubilidad de los materiales de partida. Finalmente, se añade a 30 °C el isocianato del componente a y se mezcla de nuevo. La masa líquida obtenida se aplica, por medio de una rasqueta o una boquilla ranurada, a una lámina de poli(tereftalato de polietileno) de 36 µm de espesor, y se secó durante 4,5 minutos a una temperatura de secado correspondiente (véase la tabla de ejemplo 6) en un secador de paso de aire. A continuación se cubre la capa de fotopolímeros con una lámina de 40 µm de espesor y se enrolla.

El espesor deseado de la capa objetivo de los fotopolímeros secados es de preferentemente entre 10 a 20 µm. Los espesores de capas logrados para las películas holográficas preparados se pueden extraer de la tabla 6.

- 10 Las velocidades de fabricación se encuentran preferentemente en el intervalo de 0,2 m/min a 300 m/min y de modo particularmente preferente en el intervalo de 1,0 m/min a 50 m/min.

Este tipo de películas holográficas son particularmente adecuadas para determinar sus propiedades según los procedimientos descritos en el apartado Medición de las propiedades holográficas DE y Δn de los medios holográficos por medio de interferencia de dos haces en disposición de reflexión.

Medio holográfico	Componente de isocianato	Proporción (% en peso)	Componente reactivo con isocianato	Proporción (% en peso)	NCO:OH	Monómero polimerizable 1	Proporción (% en peso)	Monómero polimerizable 2	Proporción (% en peso)	Componente no polimerizable	Proporción (% en peso)	Fotoiniciador	Proporción (% en peso)	Coadyuvantes y aditivos	Proporción (% en peso)	Catalizador en solución	Proporción (% en peso)
M1	a1	6,30	b3	33,80	1,02:1	B1	20,0	B2	20,0	D3	15,0	C3	4,59	E2	0,30	E1	0,010
M2	a1	6,30	b3	33,80	1,02:1	B1	20,0	B2	20,0	D7	15,0	C3	4,59	E2	0,30	E1	0,010
M3	a1	6,30	b3	33,80	1,02:1	B1	20,0	B2	20,0	D8	15,0	C3	4,59	E2	0,30	E1	0,010
M4	a1	3,23	b1	36,07	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D1	25,0	C2	5,30	E2	0,30	E1	0,100
M5	a2	5,27	b4	49,23	1,02:1	B1	20,0	B2	20,0	-	-	C1	5,15	E2	0,30	E1	0,050
M6	a1	6,30	b3	33,80	1,02:1	B1	20,0	B2	20,0	D2	15,0	C3	4,59	E2	0,30	E1	0,010
M7	a3	4,40	b2	34,85	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D8	25,0	C2	5,40	E2	0,30	E1	0,050
M8	a1	6,16	b3	33,23	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D2	25,0	C1	5,30	E2	0,30	E1	0,010
M9	a1	6,16	b3	33,23	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D1	25,0	C1	5,30	E2	0,30	E1	0,010
M10	a1	6,30	b3	33,80	1,02:1	B1	20,0	B2	20,0	D2	15,0	C3	4,59	E2	0,30	E1	0,010
M11	a1	6,30	b3	33,80	1,02:1	B1	20,0	B2	20,0	D6	15,0	C3	4,59	E2	0,30	E1	0,010
M12	a1	6,30	b3	33,80	1,02:1	B1	20,0	B2	20,0	D10	15,0	C3	4,59	E2	0,30	E1	0,010
M13	a3	4,52	b4	34,93	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D2	25,0	C1	5,15	E2	0,30	E1	0,100
M14	a3	4,52	b4	34,93	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D1	25,0	C1	5,15	E2	0,30	E1	0,100
M15	a3	4,70	b2	34,75	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D2	25,0	C1	5,15	E2	0,30	E1	0,100
M16	a4	6,93	b2	32,27	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D1	25,0	C2	5,40	E2	0,30	E1	0,100
M19	a1	6,30	b3	33,80	1,02:1	B1	20,0	B2	20,0	D1	15,0	C3	4,59	E2	0,30	E1	0,010
M20	a3	4,40	b2	34,85	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D9	25,0	C2	5,40	E2	0,30	E1	0,050
M21	a3	4,40	b2	34,85	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D4	25,0	C2	5,40	E2	0,30	E1	0,050

M22	a3	4,40	b2	34,85	1,02:1	B1	15,0	B2	15,0	D5	25,0	C2	5,40	E2	0,30	E1	0,050
M23	a1	6,16	b3	33,23	1,02:1	B3	15,0	B2	15,0	D1	25,0	C1	5,30	E2	0,30	E1	0,010
M24	a3	4,40	b2	34,85	1,02:1	B3	15,0	B2	15,0	D1	25,0	C2	5,40	E2	0,30	E1	0,050
M24	a4	6,60	b2	32,65	1,02:1	B3	15,0	B2	15,0	D1	25,0	C2	5,40	E2	0,30	E1	0,050

Tabla 3: Medios holográficos que se analizan con respecto a sus propiedades Δn

Resultados del módulo G_0 en comparación con la aptitud de bobinado

Los valores de medición de G_0 (Pa) siguientes y la calidad de la aptitud bobinado se obtuvieron y se representan en la tabla 4:

5

Formulación de fotopolímeros sin iniciador	Medio holográfico	Tipo de ejemplo	Proporción en peso (%) de los componentes C en la formulación completa	G_0 en Pa	Aptitud de bobinado
F1	M4	Ejemplo comparativo 4	30,0	25.000	-
F2	M5	Ejemplo comparativo 5	40,0	7.000	--
F3	M9	Ejemplo 2	30,0	489.000	++
F4	M13	Ejemplo 6	30,0	31.000	+
F5	M14	Ejemplo 7	30,0	90.000	+
F6	M15	Ejemplo 8	30,0	85.000	+
F7	M16	Ejemplo 9	30,0	52.000	+
F8	M17	Ejemplo 10	40,0	49.000	+
F9	M18	Ejemplo 11	400	34.000	+
F10	M23	Ejemplo 16	30,0	242.000	++
F11	M24	Ejemplo 17	30,0	44.000	+

Tabla 4: Medios holográficos que se analizaron con respecto al módulo G_0

Se tiene una aptitud de bloque y de bobinado buena a valores de $G_0 > 0,03$ MPa. G_0 debería ser preferentemente $> 0,05$ MPa y de modo muy particularmente preferente $> 0,1$ MPa.

- 10 Para la valoración de la aptitud de bobinado se determinan dos características en el producto acabado. Por una parte se valora la homogeneidad del espesor de la capa de fotopolímeros visualmente. Las regiones del borde del fotopolímero en dirección de marcha de la cinta son, a este respecto, de modo particularmente llamativas y buenas para valorar. En este caso pueden observarse en su mayor parte desniveles en los espesores de capa a través de la coloración del fotopolímero, que se producen mediante un desplazamiento del material en caso de aplicación de presión a través de la película de protección.

15

Como otro aspecto se valora la adherencia de la capa de fotopolímeros. Para esta valoración se retira la película de protección del fotopolímero. Durante el proceso puede, mediante la fuerza aplicada para la retirada y la observación de la superficie límite entre el fotopolímero y la película de protección, determinarse empíricamente la adherencia. A este respecto, la destrucción posible del fotopolímero en la retirada es una indicación particularmente significativa de una muy buena adherencia entre fotopolímero y película de protección, que a su vez se provoca mediante una estabilidad de bloque del polímero demasiado reducida.

20

A continuación se explican las valoraciones de las calidades individuales de la aptitud de bobinado:

- ++ ningún desplazamiento de los espesores de capa, desprendimiento muy sencillo de la película de protección sin alteraciones en la película
- ++ ningún desplazamiento de los espesores de capa, desprendimiento fácil de la película de protección sin alteraciones en la película
- 5 - ligeras variaciones del espesor de capa en la región lateral, desprendimiento difícil de la película de protección sin destrucción de la superficie
- variaciones de espesores de capa significativos en la región lateral, “deshilachado” fuerte de la zona lateral del recubrimiento, difícil desprendimiento de la película de protección con alteraciones generadas en el fotopolímero

10 Resultados de TGA 95

Los valores de TGA 95 siguientes se determinaron para los monómeros de escritura B) componentes D) no fotopolimerizables descritos según las fórmulas II y III:

Componente	Denominación	TGA 95 en °C
B1	Triacrilato de fosforotioiltris(oxi-4,1-fenileniminocarboniloxietano-2,1-diilo)	177,2
B2	Prop-2-enoato de 2-([3-(metilsulfanil)fenil]carbamoil)oxi)etilo	190,3
B3	Mezcla de bisacrilato de (4-metilbenceno-1,3-diil)bis[carbamoiloxi-3-(bifenil-2-iloxi)propano-2,1-diilo] y bisacrilato de (4-metilbenceno-1,3-diil)bis[carbamoiloxi-3-(bifenil-2-iloxi)propano-1,2-diilo] e isómeros análogos	239,5
D1	Biscarbamato de bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptil)-(2,2,4-trimetilhexano-1,6-diilo)	189,5
D2	Carbamato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluorononil-butilo	111,8
D3	Carbamato de 2,2,2-trifluoroetil-hexilo	72,5
D4	Biscarbamato de bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-il)-(2,2,4-trimetilhexano-1,6-diilo)	139,1
D5	Carbamato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoro-heptilbutilo	112,6
D6	Carbamato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptilhexilo	117,6
D7	Carbamato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptilpropan-2-ilo	93,3
D8	Carbamato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilhexilo	82,3
D9	Carbamato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluorononil-hexilo	125,9
D10	Carbamato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluorononil-ciclohexilo	130,8

Tabla 5: Enumeración de los componentes B y D que se analizaron con respecto a TGA 95

15 Resultados de Δn

Los valores siguientes de los medios holográficos descritos en la tabla 3 se representan en la tabla 6:

Medio holográfico	Tipo de ejemplo	Secado (tiempo en min / temperatura en °C)	Espesor de la capa seca (μm)	Δn (633 nm)	E (mJ/cm^2)	Δn (532)	E (mJ/cm^2)	Δn (473)	E (mJ/cm^2)
M1	Ej. comparativo 1	4,5 / 80	12 – 14	0,012	9 – 36				
M2	Ej. comparativo 2	4,5 / 80	15 – 17	0,011	9 – 36				
M3	Ej. comparativo 3	4,5 / 80	15 – 16	0,011	9 – 36				
M4	Ej. comparativo 4	4,5 / 80	8 – 12			0,033	16 - 128		
M5	Ej. comparativo 5	4,5 / 80	29 – 32	0,026	9 – 36	0,026	16 - 128		
M6	Ej. comparativo 6	4,5/100	16 – 18	0,010	9 – 36				
M7	Ej. comparativo 7	4,5 / 80	15 – 17	0,013	9 – 36	0,014	16 - 128		
M8	Ejemplo 1	4,5 / 80	12 – 14	0,037	9 – 36	0,034	16 - 128		
M9	Ejemplo 2	4,5 / 80	15 – 16	0,034	9 – 36	0,032	16 - 128	0,032	16 -128
M10	Ejemplo 3	4,5 / 80	15 – 16	0,038	9 – 36				
M11	Ejemplo 4	4,5 / 80	16 – 17	0,027	9 – 36				
M12	Ejemplo 5	4,5 / 80	16 – 17	0,029	9 – 36				
M13	Ejemplo 6	4,5 / 80	13 – 14			0,027	16 - 128		
M14	Ejemplo 7	4,5 / 80	11 – 12			0,031	16 - 128		
M15	Ejemplo 8	4,5 / 80	13 – 16	0,033	9 – 36	0,028	16 - 128		
M16	Ejemplo 9	4,5 / 80	15 – 17	0,036	9 – 36				
M17	Ejemplo 10	4,5 / 80	14 – 15	0,036	9 – 36				
M18	Ejemplo 11	4,5 / 80	13 – 14	0,035	9 – 36				
M19	Ejemplo 12	4,5 / 80	11 – 13	0,031	9 – 36				
M20	Ejemplo 13	4,5 / 80	15 – 17	0,037	9 – 36	0,035	16 - 128		
M21	Ejemplo 14	4,5 / 80	15 – 17	0,028	9 – 36	0,033	16 - 128		
M22	Ejemplo 15	4,5 / 80	15 – 17	0,029	9 – 36	0,030	16 - 128		
M23	Ejemplo 16	4,5 / 80	12 – 13	0,037	9 – 36	0,033	16 - 128	0,032	16 -128
M24	Ejemplo 17	4,5 / 80	16 – 17	0,034	9 – 36				
M25	Ejemplo 18	4,5 / 80	14 - 15	0,033	9 – 36				

Tabla 6: Resultados de medición holográficas Δn con respecto a diversas composiciones y condiciones de secado

En particular, los ejemplos M8 a M25 muestran en la construcción de películas valores de Δn altos.

Los ensayos M4 y M5 muestran debido a una composición de receta adecuada también unas buenas propiedades holográficas. Sin embargo, no se indica la capacidad angular y la procesabilidad posterior mediante un módulo de de meseta demasiado reducido G_0 de $< 0,030$ MPa.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de películas holográficas, en el que

i) se proporciona ya una formulación de fotopolímeros que comprende como componentes

A) polímeros de matriz

5 B) monómeros de escritura

C) sistema de fotoiniciadores

D) opcionalmente un componente no fotopolimerizable

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

10 ii) la formulación de fotopolímeros se aplica superficialmente como película sobre una lámina de soporte y

iii) la formulación de fotopolímeros se seca sobre la lámina de soporte a una temperatura $60 < T < 120$ °C,

seleccionándose como componentes para la formulación de fotopolímeros solo compuestos cuyos valores de TGA 95 sean > 100 °C y sea al menos el 30 °C superior a la temperatura T y se usa una formulación de fotopolímeros con un módulo de meseta $\geq 0,030$ MPa.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la formulación de fotopolímeros se seca a una temperatura de $70 < T < 100$ °C.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** se determinan los valores de TGA 95 de los componentes individuales, pesando una cantidad de la muestra del componente correspondiente de aproximadamente 10 mg en una cazoleta de aluminio con un volumen de 70 ml, introduciendo la cazoleta de aluminio en un horno de una termobalanza, preferentemente una termobalanza TG50 de la empresa Mettler-Toledo, y midiendo a una velocidad de calentamiento constante del horno de 20 K/min la pérdida de masa de la muestra en la cazoleta de aluminio abierta, siendo la temperatura inicial del horno de 30 °C y la temperatura final de 600 °C, purgándose el horno durante la determinación con una corriente de nitrógeno con una intensidad de 200 ml/min y determinándose como valor de TGA 95 de los respectivos componentes la temperatura a la que tiene lugar una pérdida de masa de la muestra del 5 % en peso con respecto a la cantidad pesada inicialmente de la muestra.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** se usa una formulación de fotopolímeros con un módulo de meseta de $\geq 0,03$ MPa y ≤ 1 MPa, preferentemente de $\geq 0,05$ MPa y ≤ 1 MPa, de modo particularmente preferente de $\geq 0,1$ MPa y ≤ 1 MPa y de modo especialmente preferente de $\geq 0,1$ MPa y $\leq 0,6$ MPa.

30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** después del secado de la etapa iii) se aplica sobre la película una lámina de recubrimiento.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado por que** la película se enrolla conjuntamente con la lámina de recubrimiento.

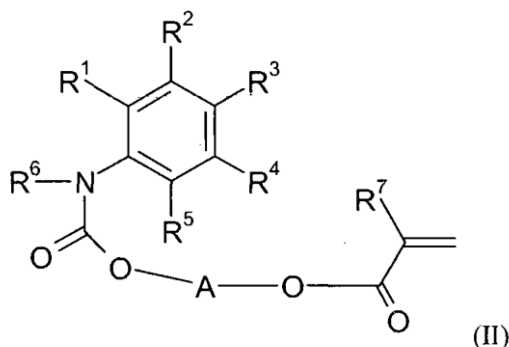
35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** los polímeros de matriz son poliuretanos.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que** los poliuretanos se pueden obtener haciendo reaccionar un componente de isocianato a) y un componente reactivo con isocianato b).

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** los monómeros de escritura son acrilatos y/o met(acrilatos).

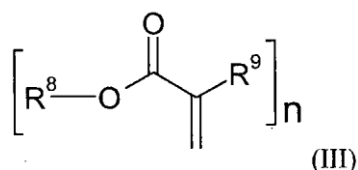
40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** como monómeros de escritura se usa una combinación a partir de un monómero de escritura monofuncional y uno multifuncional.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado por que** el monómero de escritura monofuncional tiene la fórmula general (II)



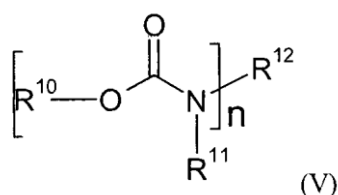
en la que R1, R2, R3, R4, R5, en cada caso independientemente uno de otro son un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquilo C1-C6, trifluormetilo, alquil C1-C6-tio, alquil C1-C6-selenio, alquil C1-C6-teluro o nitro, con la condición de que al menos un sustituyente del grupo R1, R2, R3, R4, R5 no sea hidrógeno, R6, R7 sean en cada caso hidrógeno o un grupo alquilo C1-C6 y A sea un resto de 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) con, en cada caso, 2-6 unidades de repetición en la cadena de polímero; y el monómero de escritura monofuncional presenta preferentemente una temperatura vítrea $T_g < 0^\circ\text{C}$ y preferentemente un índice de refracción $> 1,50$ a 405 nm.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizado por que** el monómero de escritura monofuncional tiene la fórmula general (III)



en la que es $n \geq 2$ y $n \leq 4$ y R^8 , R^9 son hidrógeno 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 preferentemente un índice de refracción $> 1,50$ a 405 nm.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** la formulación de fotopolímeros contiene como aditivo uretanos como plastificantes, usándose preferentemente uretanos de la fórmula general (V)



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

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 13, **caracterizado por que**, a este respecto se llevan a cabo las etapas del procedimiento siguientes:

I. Transporte y dosificación, por una parte, del componente a) dado el caso en mezcla con uno o varios de los componentes B), C), D) y E) y, por otra parte, de forma separada al mismo, el componente b) dado el caso en mezcla con uno o varios de los componentes B), C), D) y E)

II. Desgasificado de las corrientes transportadas, dosificadas y, dado el caso, premezcladas según I)

III. Filtrado de la mezcla obtenida según II)

IV. Homogeneizado de la mezcla obtenida según III)

V. Desenrollado y pretratamiento del material soporte

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

VII. Secado de la película recubierta según VI)

VIII. Laminado de la película recubierta obtenida según VII)

5 IX. Enrollado de la lámina de recubrimiento obtenida según VIII)

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** la formulación de fotopolímeros se aplica mediante un procedimiento de presión sobre la lámina de soporte.

16. Película holográfica que puede obtenerse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15.

10 **17.** Uso de la película holográfica según la reivindicación 16 como elementos ópticos, imágenes o para representación o proyección de imágenes.

Figura 1

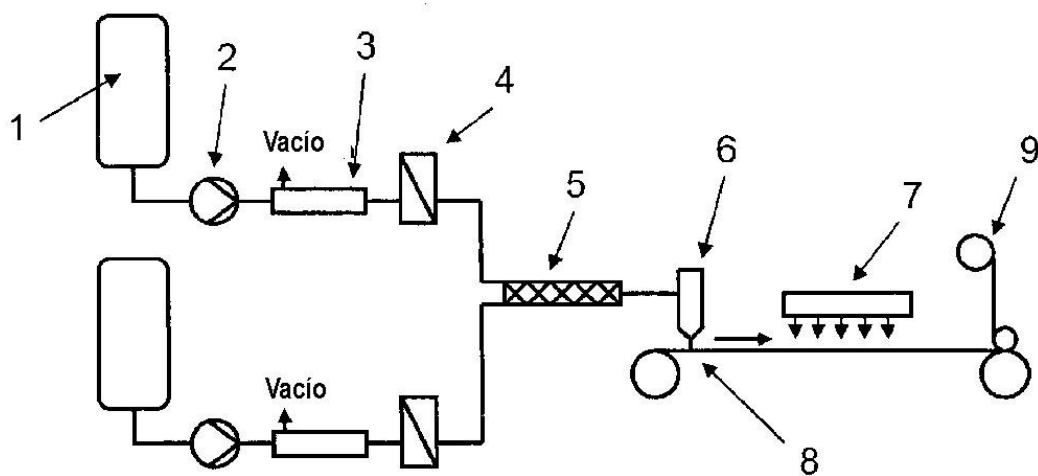


Figura 2

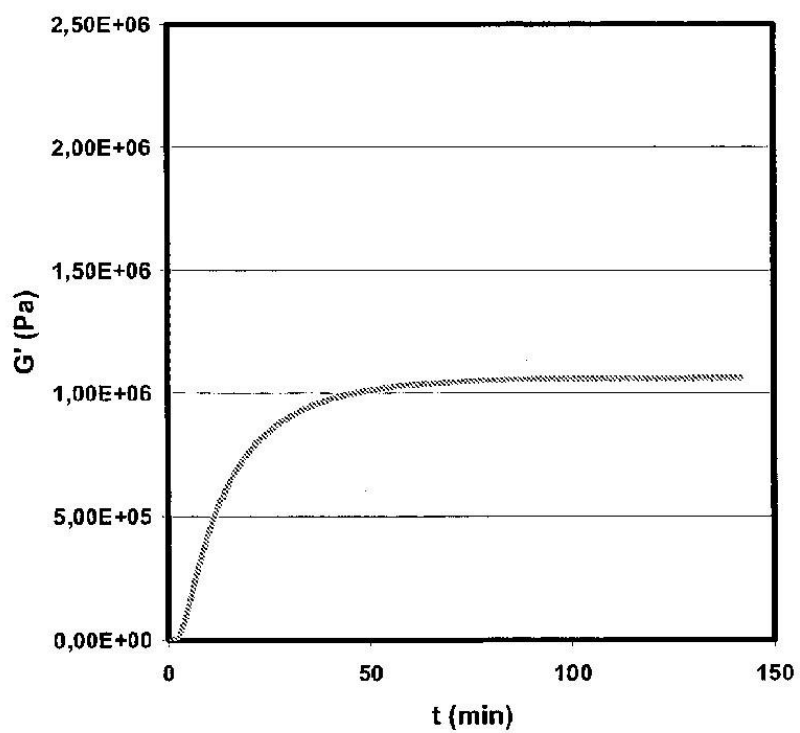


Figura 3

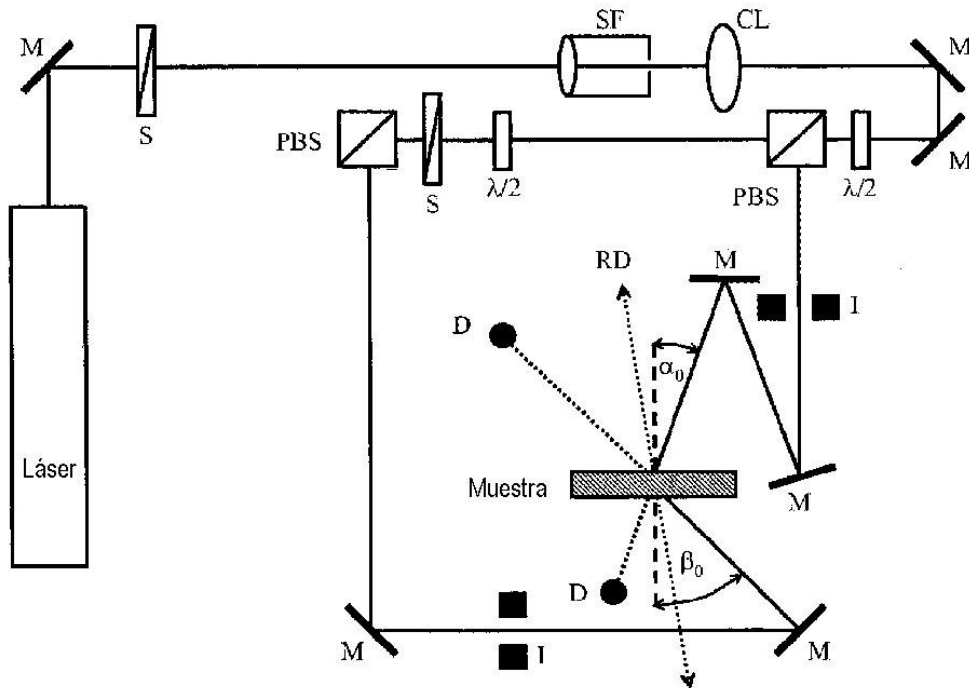


Figura 4

