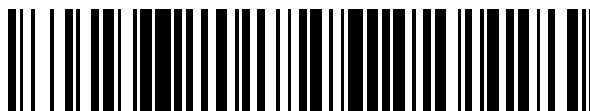


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 511 215**

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: **05.01.2012** **E 12150275 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014** **EP 2613318**

54 Título: **Estructura en capas con una capa protectora y una capa de fotopolímero expuesta a radiación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.10.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 511 215 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**

Estructura en capas con una capa protectora y una capa de fotopolímero expuesta a radiación

5 La presente invención se refiere a una estructura en capas con una capa protectora y una capa de fotopolímero expuesta a radiación así como a un procedimiento para la preparación de la estructura en capas. Las capas de fotopolímero del tipo citado al comienzo para la preparación de medios holográficos se conocen del documento WO 2011/054797 y del documento WO 2011/067057. Es ventajoso de estos medios holográficos su alta eficiencia de refracción de luz difractiva y que no es necesaria etapa alguna de post-procesamiento tras la exposición a radiación holográfica como, por ejemplo, etapas de desarrollo químicas o térmicas.

10 En el documento DE 699 37 920 T2 se describe que capas de fotopolímero holográficas pueden cambiar sus colores, si a partir de las capas contiguas, como sustancias en capas adhesivas, se empapa la capa de fotopolímero o exuda esta en la capa adyacente. Si se da uno o ambos fenómenos, puede tener lugar una expansión del volumen o una contracción del volumen en la capa de fotopolímero. Esto conduce de nuevo a un desplazamiento de color de onda larga o de onda corta del holograma. De forma particular en los hologramas multicolor esto provoca cambios de color visuales indeseados.

15 Para evitar cambios de volumen y los cambios de color derivados de estos, el documento DE 699 37 920 T2 describe añadir a las capas adyacentes y/o la capa de fotopolímero previamente cantidades suficientes de sustancias que empapan o exudan. Sin embargo este procedimiento es costoso. Adicionalmente se debe efectuar en función de qué material se debe usar para la capa adyacente, un ajuste. Finalmente se debe seleccionar la sustancia añadida de modo que no se destruya la capa de fotopolímero.

20 Fue objetivo de la presente invención por tanto proporcionar una estructura en capas con una capa protectora y una capa de fotopolímero expuesta a radiación, que se puede preparar de forma sencilla y se puede unir sólidamente con distintas capas adyacentes como, por ejemplo, capas de adhesivo, sin que se llegue por un lado a cambios de volumen de la capa de fotopolímero y por otro lado a cambios de color del holograma sobrevenidos.

25 Este objetivo se consigue con una estructura en capas con una capa protectora y una capa de fotopolímero i expuesta a radiación, en la que se obtiene la capa protectora mediante reacción de al menos una resina que se endurece con radiación I), una resina con funcionalidad isocianato II) y un sistema fotoiniciador III) y están contenidas en la resina que se endurece con radiación I)  $\leq 5$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $< 500$  y  $\geq 75$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $> 1000$ , en la resina con funcionalidad isocianato II) están contenidos  $\leq 5$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $< 500$  y en la capa protectora al menos hasta 80 % en peso la resina que se endurece con radiación I) y como máximo hasta 15 % en peso la resina con funcionalidad isocianato II).

**Descripción de la capa de fotopolímero**

35 Según una forma de realización preferida la capa de fotopolímero contiene polímeros de matriz reticulados A), que se obtienen mediante reacción de al menos un componente poliisocianato a) y de un componente reactivo frente a isocianato b), monómeros de escritura reticulados B), de un fotoiniciador C) y de un catalizador D).

Como componente poliisocianato a) se pueden usar todos los compuestos bien conocidos por el especialista en la técnica 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 subordinadas se pueden usar también monoisocianatos y/o poliisocianatos que contienen grupos insaturados.

40 Son adecuados por ejemplo butilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)-octano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)-metano isoméricos y sus mezclas con contenido en isómeros discrecional, isocianatometil-1,8-octandiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, los ciclohexanodimetildiisocianatos isoméricos, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-difenilmetanodiisocianato y/o 45 trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato.

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

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

50 Con especial preferencia los poliisocianatos del componente a) se tratan de di- o triisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos di- u oligoméricos.

Son muy especialmente preferidos isocianuratos, uretdionas y/o iminooxadiazindionas basadas en HDI, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)-octano o sus mezclas. Igualmente se pueden usar como componente a) prepolímeros con funcionalidad NCO con grupos uretano, alofanato, biuret y/o amida. Se obtienen prepolímeros del componente a) de forma y manera bien conocida por el especialista en la técnica mediante reacción de

poliisocianatos a1) monoméricos, oligoméricos con compuestos a2) reactivos frente a isocianato en estequiometría adecuada con uso opcional de catalizadores y disolventes.

5 Como poliisocianatos a1) son adecuados todos los di- y triisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos conocidos, siendo irrelevante si estos se obtuvieron por fosgenación o tras procedimientos sin fosgeno. Además se pueden usar también los productos derivados de di- y/o triisocianatos de alto peso molecular bien conocidos por el especialista en la técnica con estructura de uretano, urea, carbodiimida, acilurea, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintriona, uretdiona iminoxadiazindiona respectivamente de forma individual o en mezclas discrecionales.

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

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

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

20 Para la preparación de prepolímeros que contienen grupos biuret se hace reaccionar isocianato en exceso con amina, generándose un grupo biuret. Como aminas son adecuadas en este caso todas las aminas del tipo citado previamente difuncionales, primarias o secundarias, oligoméricas o poliméricas para la reacción con los di-, tri- y poliisocianatos citados.

25 Prepolímeros preferidos son uretanos, alofanatos o biuret de compuestos con funcionalidad isocianato alifáticos y compuestos reactivos frente a isocianato oligoméricos o poliméricos con pesos moleculares medios numéricos de 200 a 10000 g/mol, son especialmente preferidos uretanos, alofanatos o biurets de compuestos con funcionalidad isocianato alifáticos y polioles oligoméricos o poliméricos o poliaminas con pesos moleculares medios numéricos de 500 a 8500 g/mol y son muy especialmente preferidos alofanatos de HDI o TMDI y polieterpolioles difuncionales con pesos moleculares medios numéricos von 1000 a 8200 g/mol.

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

35 Evidentemente el componente poliisocianato puede contener proporcionalmente además de los prepolímeros descritos otros componentes isocianato. A tal fin se tienen en cuenta di-, tri- o poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Se pueden usar también mezclas de tales di-, tri- o poliisocianatos. Ejemplos de di-, tri- o poliisocianatos adecuados son butilendiisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato (TMDI), los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos y sus mezclas con contenido en isómeros discrecional, isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, los ciclohexanodimetilendiisocianatos isoméricos, 40 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato, 1,5-natilendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-difenilmetanodiisocianato, trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato o sus derivados con estructura de uretano, urea, carbodiimida, acilurea, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintriona, uretdiona y mezclas de los mismos. Se prefieren poliisocianatos basados en diisocianatos oligoméricos y/o derivatizados, que se liberaron con procedimientos adecuados del diisocianato en exceso, de forma particular del hexametilendiisocianato. Son especialmente preferidos los 45 isocianuratos, uretdionas e iminoxadiazindionas del HDI oligoméricos así como sus mezclas.

Es también posible dado el caso que el componente poliisocianato a) contenga isocianatos proporcionalmente, que se hagan reaccionar parcialmente con compuestos etilénicamente insaturados reactivos frente a isocianato. Se prefiere usar a este respecto como compuestos etilénicamente insaturados reactivos frente a isocianato derivados de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados como compuestos que contienen acrilatos, metacrilatos, malinatos, fumaratos, maleimidias, acrilamidias así como viniléteres, propeniléteres, aliléteres y unidades de dicitopentadienilo, que 50 presentan al menos un grupo reactivo frente a isocianatos. Son especialmente preferidos estos acrilatos y metacrilatos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato. Como acrilatos o metacrilatos con funcionalidad hidroxil se tienen en cuenta, por ejemplo, compuestos como (met)acrilato de 2-hidroxiethyl, poli(óxido de etileno)-mono(met)acrilatos, poli(óxido de propileno)mono(met)-acrilatos, poli(óxido de alquileno)mono(met)acrilatos, poli( $\epsilon$ -caprolactona)mono(met)acrilatos, como por ejemplo Tone® M100 (Dow, USA), (met)acrilato de 2-hidroxiopropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, 3-hidroxi-2,2-dimetilpropil(met)acrilato, los mono-, di- o tetra(met)acrilatos con funcionalidad hidroxil de alcoholes polihidroxílicos como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, etoxilato de trimetilolpropano, propoxilado o alcoxilado, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol o sus mezclas 55

industriales. Adicionalmente son adecuados compuestos que contienen grupos acrilato y/o metacrilato insaturados oligoméricos o poliméricos reactivos frente a isocianato solos o en combinación con los compuestos monoméricos citados previamente. La proporción de isocianatos en el componente isocianato a), que se hacen reaccionar parcialmente con compuestos etilénicamente insaturados reactivos frente a isocianato es de 0 a 99 %, preferiblemente de 0 a 50 %, con especial preferencia de 0 a 25 % y con muy especial preferencia de 0 a 15 %.

Dado el caso es también posible que el componente poliisocianato a) citado previamente contenga completa o proporcionalmente isocianatos, que se hagan reaccionar total o parcialmente con los agentes de bloqueo conocidos por el especialista en la técnica de la técnica de recubrimientos. Como ejemplos de agentes de bloque son de citar: alcoholes, lactamas, oximas, ésteres malónicos, acetoacetatos de alquilo, triazoles, fenoles, imidazoles, pirazoles así como aminas, como por ejemplo butanonoxima, diisopropilamina, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, éster dietílico del ácido malónico, éster acético, acetoxima, 3,5-dimetilpirazol,  $\epsilon$ -caprolactama, N-terc-butilbencilamina, éster ciclopentanocarboxietílico o mezclas discrecionales de estos agentes de bloqueo.

Es especialmente preferido que el componente poliisocianato sea un poliisocianato alifático o un prepolímero alifático y preferiblemente un poliisocianato alifático o prepolímero con grupos NCO primarios.

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

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

Compuestos reactivos frente a isocianato polifuncionales adecuados son, por ejemplo, polyester-, polieter-, policarbonato-, poli(met)acrilato- y/o poliuretano polioles.

Como poliesterpolioles con adecuados, por ejemplo, poliesterdioles lineales o poliesterpolioles ramificados, como se obtienen de forma conocida a partir de ácidos di- o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o bien sus anhídridos con alcoholes polihidroxílicos de una funcionalidad OH  $\geq$  2.

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

Ejemplos de alcoholes adecuados son etanodiol, di-, tri-, tetraetilenglicol, 1,2-propandiol, 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 poliesterpolioles pueden basarse también en materias primas naturales como aceite de ricino. Es igualmente posible que los poliesterpolioles basados en homopolimerizados o polimerizados mixtos de lactonas, como los que se pueden obtener preferiblemente mediante adición de lactonas o mezclas de lactonas como butirólactona,  $\epsilon$ -caprolactona y/o metil- $\epsilon$ -caprolactona en compuestos con funcionalidad hidroxilo como alcoholes polihidroxílicos como alcoholes polihidroxílicos de una funcionalidad  $\geq$  2, por ejemplo del tipo citado previamente.

Tales poliesterpolioles presentan preferiblemente pesos moleculares medios numéricos de 400 a 4000 g/mol, con especial preferencia de 500 a 2000 g/mol. Su funcionalidad OH es preferiblemente de 1,5 a 3,5, con especial preferencia de 1,8 a 3,0.

Policarbonatopolioles adecuados se obtienen de forma conocida mediante reacción de carbonatos orgánicos o fosgeno con dioles o mezclas de diol.

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

Dioles o mezclas adecuadas comprenden los alcoholes polihidroxílicos citados en el marco de los segmentos de poliéster de una funcionalidad OH  $\geq$  2, preferiblemente 1,4-butanodiol, 1,6-hexandiol y/o 3-metilpentanodiol, o también se pueden procesar poliesterpolioles dando policarbonatopolioles.

Tales policarbonatopolioles presentan preferiblemente pesos moleculares media numérica de 400 a 4000 g/mol, con especial preferencia de 500 a 2000 g/mol. La funcionalidad de OH de estos polioles es preferiblemente de 1,8 a 3,2, con especial preferencia de 1,9 a 3,0.

Polieterpolioles adecuados son productos de poliadición dado el caso de estructura en bloques de éteres cíclicos de moléculas iniciadoras con funcionalidad OH o NH.

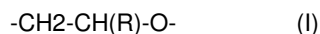
Ésteres cíclicos adecuados son, por ejemplo, óxidos de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno, epíclorhidrina, así como sus mezclas discrecionales.

Como iniciadores se pueden usar los alcoholes polihidroxicos citados en el marco de poliesterpolioles de una funcionalidad  $\geq 2$  así como aminas primarias y secundarias y aminoalcoholes.

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

10 Tales polieteipolios presentan preferiblemente pesos moleculares media numérica de 250 a 10000 g/mol, con especial preferencia con 500 a 8500 g/mol y con muy especial preferencia de 600 a 4500 g/mol. La funcionalidad OH es preferiblemente de 1,5 a 4,0, con especial preferencia de 1,8 a 3,1.

15 Como polieteipolios especiales se usan preferiblemente aquellos que se componen de un componente reactivo frente a isocianato que comprende copolímeros multibloque con funcionalidad hidroxil del tipo  $Y(X_i-H)_n$  con  $i = 1$  a 10 y  $n = 2$  a 8 y pesos moleculares media numérica mayores de 1500 g/mol, en donde los segmentos  $X_i$  están constituido respectivamente por unidades de oxialquilo de fórmula I,



20 en donde R es un hidrógeno, resto alquilo o resto arilo, que también puede estar sustituido o interrumpido por heteroátomos (como oxígeno de éter), Y es el iniciador en cuestión y la proporción de los segmentos  $X_i$  referida a la cantidad total de los segmentos  $X_i$  e Y es al menos 50 % en peso.

25 Los bloques exteriores  $X_i$  constituyen a este respecto al menos 50 % en peso, preferiblemente 66 % en peso de la peso molar total de  $Y(X_i-H)_n$  y se componen de unidades monoméricas, que responden a la fórmula I. Preferiblemente n en  $Y(X_i-H)_n$  es un número de 2 a 6, con especial preferencia 2 ó 3 y con muy especial preferencia igual a 2. Preferiblemente i en  $Y(X_i-H)_n$  es un número de 1 a 6, con especial preferencia de 1 a 3 y con muy especial preferencia es 1.

En la fórmula I R es preferiblemente un hidrógeno, un grupo metilo, butilo, hexilo u octilo o un resto alquilo que contiene grupos éter. Restos alquilo que contienen grupos éter preferidos son aquellos basados en unidades de oxialquileo.

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

35 Los bloques  $X_i$  pueden ser homopolímeros exclusivamente de unidades de repetición de oxialquileo iguales. Estos pueden estar constituidos por distintas unidades de oxialquileo o por su parte de distintas unidades de oxialquileo en bloques.

Preferiblemente los segmentos  $X_i$  se basan exclusivamente en óxido de propileno o mezclas randomizadas o en bloques de óxido de propileno con otros óxidos de 1-alquileo, no siendo la proporción de otros óxidos de 1-alquileo mayor de 80 %.

40 Son especialmente preferidos como segmentos  $X_i$  homopolímeros de óxido de propileno así como copolímeros randomizados o en bloques, las unidades de oxietileno y/o oxipropileno, constituyendo la proporción de unidades de oxipropileno referido a la cantidad total de todas las unidades de oxietileno y oxipropileno al menos 20 % en peso, preferiblemente al menos 40 % en peso.

Los bloques  $X_i$  se añaden como se describe a continuación mediante polimerización con apertura de anillo de los óxidos de alquileo descritos previamente sobre un bloque  $Y(H)_n$  iniciador con n funcionalidades hidroxil o amino.

45 El bloque interior Y, que está contenido en menos de 50 % en peso, preferiblemente menos de 34 % en peso en  $Y(X_i-H)_n$ , se compone de estructuras de polímero con funcionalidad dihidroxil y/o superiores basadas en éteres cíclicos o está constituida por unidades de policarbonato, poliéster, poli(met)acrilato, de resina epoxi y/o poliuretano con funcionalidad dihidroxil y/o superiores o híbridos correspondientes.

50 Poliesteipolios adecuados son poliesteipolios lineales o poliesteipolios ramificados como los que se pueden preparar de forma conocida a partir de ácidos di- o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o sus anhídridos como, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido nonanodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico o ácido trimelítico así como anhídridos de ácido como anhídrido de o-ftálico, de ácido trimelítico o ácido succínico o sus mezclas discrecionales con alcoholes polihidroxicos

- 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-dihidroxíciclohexano, 1,4-dimetilolciclohexano, octanodiol-1,8, decanodiol-1,10, dodecanodiol-1,12 o sus mezclas con uso conjunto de polioles polifuncionales como trimetilolpropano o glicerina. Como alcoholes polihidroxílicos para la preparación de poliesterpolioles se tienen en cuenta evidentemente también compuestos di- y polihidroxílicos cicloalifáticos y/o aromáticos. En lugar de ácidos policarboxílicos libres se pueden usar también los anhídridos de ácido policarboxílico o ésteres de ácido policarboxílico correspondientes de alcoholes inferiores o sus mezclas para la preparación de poliésteres.
- Los poliesterpolioles pueden basarse también en materias primas naturales como aceite de ricino. Igualmente es posible que los poliesterpolioles basados en homopolimerizados o polimerizados mixtos de lactonas, como se pueden obtener preferiblemente mediante adición de lactonas o de mezclas de lactona como butirólactona,  $\epsilon$ -caprolactona y/o metil- $\epsilon$ -caprolactona en compuestos con funcionalidad hidroxilo como alcoholes polihidroxílicos de una funcionalidad OH preferiblemente de 2, por ejemplo, del tipo citado previamente.
- Tales poliesterpolioles presentan preferiblemente pesos moleculares media numérica de 200 a 2000 g/mol, con especial preferencia de 400 a 1400 g/mol.
- Policarbonatopolioles adecuados se pueden obtener de forma conocida mediante reacción de carbonatos orgánicos o fosgeno con dioles o mezclas de diol.
- Son carbonatos orgánicos adecuados carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y carbonato de difenilo.
- Dioles o mezclas adecuados comprenden los alcoholes polihidroxílicos citados en el marco de los poliesterpolioles de una funcionalidad OH de 2, preferiblemente 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o 3-metilpentanodiol. Los poliesterpolioles se pueden procesar también dando policarbonatopolioles. Se usan con especial preferencia en la reacción de los alcoholes citados para dar policarbonatopolioles carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo.
- Tales policarbonatopolioles presentan preferiblemente pesos moleculares media numérica de 400 a 2000 g/mol, con especial preferencia de 500 a 1400 g/mol y con muy especial preferencia de 650 a 1000 g/mol.
- Polieterpolioles adecuados son productos de poliadición dado el caso constituidos por bloques de éteres cíclicos en moléculas iniciadoras con funcionalidad OH o NH. Como polieterpolioles son de citar, por ejemplo, los productos de poliadición de óxidos de estireno, del óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno, epíclorhidrina, así como sus productos de adición mixtos y de injerto, así como los obtenidos mediante condensación de alcoholes polihidroxílicos o mezclas de los mismos y los obtenidos mediante alcoxilación de alcoholes polihidroxílicos, aminas y polieterpolioles obtenidos de aminoalcoholes.
- Polímeros adecuados de éteres cíclicos son particularmente polímeros de tetrahidrofurano.
- Como iniciadores se pueden usar en el marco de los poliesterpolioles alcoholes polihidroxílicos citados así como aminas primarias o secundarias y aminoalcoholes de una funcionalidad OH o NH de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 6, con especial preferencia de 2 a 3, con muy especial preferencia de 2.
- Tales polieterpolioles presenta preferiblemente pesos moleculares media numérica de 200 a 2000 g/mol, con especial preferencia de 400 bis 1400 g/mol y con muy especial preferencia de 650 a 1000 g/mol.
- Como polieterpolioles usados para iniciadores se usan preferiblemente los polímeros de tetrahidrofurano.
- Evidentemente se pueden usar también mezclas de los componentes descritos anteriormente para el bloque Y interior.
- Componentes preferidos para el bloque Y interior son polímeros de tetrahidrofurano así como policarbonatopolioles alifáticos y poliesterpolioles así como polímeros de  $\epsilon$ -caprolactona con pesos moleculares medios numéricos inferiores a 3100 g/mol.
- Componentes especialmente preferidos para el bloque Y interior son polímeros difuncionales del tetrahidrofurano así como policarbonatopolioles alifáticos difuncionales y poliesterpolioles así como polímeros de  $\epsilon$ -caprolactona con pesos moleculares medios numéricos inferiores a 3100 g/mol. Con muy especial preferencia el segmento iniciador Y se basa en policarbonatopolioles difuncionales, alifáticos, poli( $\epsilon$ -caprolactona) o polímeros del tetrahidrofurano con pesos moleculares medios numéricos mayores de 500 g/mol e inferiores a 2100 g/mol.
- Copolímeros de bloques usados preferiblemente de estructura  $Y(X_i-H)_n$  se componen de más del 50 por ciento en peso de los bloques  $X_i$  como se describen anteriormente y presentan un peso molar total media numérica de más de 1200 g/mol.
- Copolímeros de bloques especialmente preferidos se componen de menos de 50 por ciento en peso de poliésteres alifáticos, policarbonatopoliole alifático o poli-THF y en más de 50 por ciento en peso de los bloques  $X_i$  descritos anteriormente de acuerdo con la invención y presentan un peso molecular media numérica de más de 1200 g/mol.

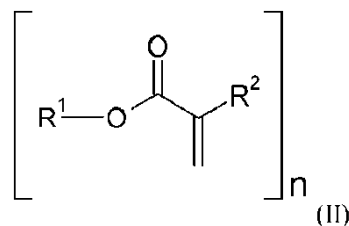
Copolímeros de bloques especialmente preferidos se componen de menos del 50 por ciento en peso de policarbonatopoliol alifático, poli( $\epsilon$ -caprolactona) o poli-THF y en más de 50 por ciento en peso de los bloques  $X_i$  descritos anteriormente de acuerdo con la invención y presentan un peso molecular media numérica de más de 1200 g/mol.

- 5 Copolímeros de bloque muy especialmente preferidos se componen de menos de 34 por ciento en peso de policarbonatopoliol alifático, poli( $\epsilon$ -caprolactona) o poli-THF y en más de 66 por ciento en peso de los bloques  $X_i$  descritos anteriormente de acuerdo con la invención y presentan un peso molecular media numérica de más de 1950 g/mol e inferior a 9000 g/mol.

Los copolímeros de bloques descritos se preparan mediante procedimiento de adición de óxido de alqueno.

- 10 Como monómeros de escritura B) se usan uno o varios compuestos distintos, que se presentan con efecto de la radiación actínica con compuestos etilénicamente insaturados en grupos que se reticulan por polimerización (grupos endurecibles con radiación) y se encuentran propiamente libres de grupos NCO. Se prefieren los monómeros de escritura acrilatos y/o metacrilatos reticulados. Son muy especialmente preferidos acrilatos de uretano y (met)acrilatos de uretano reticulados.
- 15 En una forma de realización adicional preferida se prevé que el monómero de escritura B) comprenda al menos un monómero de escritura mono- y/o multifuncional, pudiendo tratarse de forma particular de monómeros de escritura de acrilato mono- y multifuncionales. Con especial preferencia el monómero de escritura puede comprender al menos un (met)acrilato de uretano monofuncional y uno multifuncional.

El monómero de escritura de acrilato puede tratarse de forma particular de compuestos de fórmula general (II)



- 20 en la que  $n \geq 1$  y  $n \leq 4$  y  $R^1$ ,  $R^2$  independientemente uno de otro son hidrógeno, restos lineales, ramificados, cíclicos o heterocíclicos no sustituidos o dado el caso también sustituidos con heteroátomos. Con especial preferencia  $R^2$  es hidrógeno o metilo y/o  $R^1$  es un resto orgánico lineal, ramificado, cíclico o heterocíclico no sustituido o dado el caso también sustituido con heteroátomos.

- 25 Igualmente es posible que se añadan otros compuestos insaturados como derivados de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados como acrilatos, metacrilatos, maleinatos, fumaratos, maleimidias, acrilamidias, además de viniléter, propeniléter, aliléter y compuestos que contienen unidades de dicitropentadienilo así como compuestos olefinicamente insaturados como, por ejemplo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, viniltolueno, olefininas, como por ejemplo 1-octeno y/o 1-deceno, vinilésteres, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, ácido metacrílico, ácido acrílico. Pero se prefieren acrilatos o metacrilatos.

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

Con acrilatos de uretano se entiende compuestos con al menos un grupo éster de ácido acrílico, que disponen adicionalmente de al menos un enlace uretano. Se conoce que tales compuestos se pueden obtener mediante reacción de un éster de ácido acrílico con funcionalidad hidroxil con un compuesto con funcionalidad isocianato.

Ejemplos de estos compuestos con funcionalidad isocianato de utilidad son di-, tri- o poliisocianatos aromáticos, aralifáticos y cicloalifáticos. Se pueden usar también mezclas de tales di-, tri- o poliisocianatos. Ejemplos de di-, tri- o poliisocianatos adecuados son butilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos y sus mezclas con contenido en isómeros discrecional, isocianatometil-1,8-octandiisocianato, 1,4-ciclohexildiisocianato, los ciclohexanodimetildiisocianatos isoméricos, 1,4-fenildiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluidildiisocianato, 1,5-naftildiisocianato, 2,4'- o 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,5-naftildiisocianato, m-metiltiofenilisocianato, trifenilmetano-4,4',4"-trisisocianato y tiofosfato de tris(p-isocianatofenilo) o sus derivados con estructura de uretano, urea, carbodiimida, acilurea, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintriona, uretdiona, iminooxadiazindiona y mezclas de los mismos. Se prefieren a este respecto di-, tri- o poliisocianatos aromáticos o aralifáticos.

Como acrilatos o metacrilatos con funcionalidad hidroxilo para la preparación de acrilatos de uretano se tienen en cuenta por ejemplo compuestos 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 alquilen), mono(met)acrilatos de poli(ε-caprolactona), como, por ejemplo Tone® M100 (Dow, Schwalbach, DE), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxio-2,2-dimetilpropilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (éster 2-hidroxio-3-fenoxipropílico) de ácido acrílico, los mono-, di- o tetraacrilatos con funcionalidad hidroxilo de alcoholes polihidroxílicos como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano etoxilado, propoxilado o alcoxilado, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol o sus mezclas industriales. Se prefieren acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo y mono(met)acrilatos de poli(ε-caprolactona). Adicionalmente son adecuados como grupos acrilato y/o metacrilato insaturados oligoméricos o poliméricos reactivos frente a isocianato compuestos contenidos solos o en combinación con los compuestos monoméricos citados previamente. Igualmente se pueden usar los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo conocidos con contenidos en OH de 20 a 300 mg de KOH/g o (met)acrilatos de poliuretano que contienen grupos hidroxilo con contenidos en OH de 20 a 300 mg de KOH/g o poliácridatos acrilados con contenidos en OH de 20 a 300 mg KOH/g así como sus mezclas entre sí y mezclas con poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo así como mezclas con (met)acrilatos de poliéster o mezclas de poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo con (met)acrilatos de poliéster.

Se prefieren de forma particular acrilatos de uretano que se obtienen a partir de la reacción de tiofosfato de tris(p-isocianatofenilo) y m-metiltiofenilisocianato con acrilatos con funcionalidad alcohol como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y (met)acrilato de hidroxibutilo.

Los fotoiniciadores C) usados son normalmente compuestos que se pueden activar mediante radiación actínica, que pueden desencadenar una polimerización de los grupos correspondientes

En los fotoiniciadores se puede distinguir entre iniciadores unimoleculares (tipo I) o bimoleculares (tipo II). Además se diferencia según la naturaleza química de cada fotoiniciador de tipo radicalario, aniónico, catiónico o mixto de polimerización.

Los fotoiniciadores de tipo 1 (Norrish-tipo 1) para la fotopolimerización por radicales forman en la exposición a radiación radicales libres mediante una escisión del enlace unimolecular.

Ejemplos de fotoiniciadores de tipo 1 son triazinas como, por ejemplo, tris(triclorometil)triazina, oximas, benzoinéteres, bencilcetales, alfa-alfa-dialcoxiacetofenona, éster de ácido fenilglioílico, bis-imidazoles, óxidos de aroilfosfina, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetil-benzoldifenilfosfina, sales de sulfonio y sales de yodonio.

Los fotoiniciadores de tipo II (Norrish-tipo-II) para la polimerización por radicales sufren en la i exposición a radiación una reacción bimolecular, en donde el fotoiniciador en estado excitado reacciona con una segunda molécula, el coiniador, y forma con transferencia de electrones o de protones o abstracción de hidrógeno directa los radicales que desencadenan la polimerización.

Ejemplos de fotoiniciadores de tipo II son quinona, como por ejemplo camferquinona, compuestos ceto aromáticos como, por ejemplo, benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, benzofenonas halogenadas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michlers), antrona, benzoato de metil-p-(dimetilamino), tioxantona, cetocoumarina, alfa-aminoalquilfenona, alfa-hidroxi alquilfenona y colorantes catiónicos como, por ejemplo, azul de metileno, en combinación con aminas terciarias.

Para la zona de radiación UV y visible de onda corta se usan fotoiniciadores de tipo I y de tipo II, se tienen en cuenta para el intervalo de luz visible de onda larga sobre todo fotoiniciadores de tipo II.

También los sistemas de fotoiniciador descritos en el documento EP 0 223 587 A, constituidos por una mezcla de alquilarilborato de amonio y uno o varios colorantes, se pueden usar como fotoiniciador de tipo II para la polimerización por radicales. Como alquilarilborato de amonio son adecuados, por ejemplo, trifenilhexilborato de tetrabutilamonio, trifenilbutilborato de tetrabutilamonio, trinaftilhexilborato de tetrabutilamonio, tris(4-tercbutil)-fenilbutilborato de tetrabutilamonio, tris-(3-fluorofenil)-hexilborato de tetrabutilamonio, trifenilbencilborato de tetrametilamonio, (sec-butil)trifenilborato de tetra(n-hexil)amonio, dipentildifenilborato de 1-metil-3-octilimidazolio y



tris-(3-cloro-4-metilfenil)-hexilborato de tetrabutilamonio (Cunningham y col., RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, 19-22 de Abril, 1998).

5 Los fotoiniciadores usados para la polimerización aniónica son por lo general sistemas de tipo I y se derivan de complejos de metales de transición de la primera serie. Aquí son de citar por ejemplo sales de cromo, como por ejemplo,  $\text{trans-Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4$  - (Kutal y col, *Macromolecules* 1991, 24, 6872) o compuestos de ferrocenilo (Yamaguchi y col. *Macromolecules* 2000, 33, 1152).

10 Una posibilidad adicional de polimerización aniónica consiste en el uso de colorantes, como cristal violeta, leuconitrilo o leuconitrilo de verde de malaquita, que pueden polimerizarse mediante degradación fotolítica de cianoacrilatos (Neckers y col. *Macromolecules* 2000, 33, 7761). A este respecto se incorpora el cromóforo en los polímeros, de modo que se pueden colorear los polímeros resultantes.

15 Los fotoiniciadores que se pueden usar para la polimerización catiónica se componen esencialmente de tres clases: sales de arildiazonio, sales de onio (aquí especialmente: sales de yodonio, sales de sulfonio y sales de selenonio) así como compuestos organometálicos, sales de fenildiazonio pueden producir un catión con radiación tanto en presencia como también en ausencia de un donante de hidrógeno, que inicia la polimerización. La eficiencia del sistema completo se determina mediante la naturaleza del contraión usado para el compuesto de diazonio. Se prefieren aquí los poco reactivos, pero también caros,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  o  $\text{PF}_6^-$ . Para el uso en recubrimiento de películas finas son por lo general estos compuestos menos adecuados, ya que con el nitrógeno liberado tras la exposición a radiación se reduce la calidad de la superficie (*pinholes*) (Li y col., *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2001, 84, 139).

20 Se pueden adquirir comercialmente por múltiples vías y también en forma múltiple sales de onio, especialmente sales de sulfonio y de yodonio. La fotoquímica de estos compuestos se ha investigado de forma persistente. Las sales de yodonio se descomponen tras la excitación en primer lugar homolíticamente y generan por tanto un radical y un catión radical que se convierte en primer lugar mediante abstracción de H en un catión, que libera finalmente un protón y con ello inicia la polimerización catiónica (Dektar y col. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 639; *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 1838). Este mecanismo hace posible el uso de sales de yodonio así como para la fotopolimerización por radicales. A este respecto la elección del contraión es de una gran importancia. Se prefiere usar igualmente  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  o  $\text{PF}_6^-$ . Por otro lado en esta clase de estructura la elección de la sustitución del aromato es libre y esencialmente determinada por la disponibilidad de componentes iniciadores adecuados para la síntesis. Las sales de sulfonio se tratan de compuestos que se degradan según Norrish-tipo II (Crivello y col., *Macromolecules*, 2000, 33, 825). También en las sales de sulfonio la elección del contraión es de una relevancia crítica que manifiesta esencialmente en la velocidad de endurecimiento de los polímeros. Los mejores resultados se consiguen por lo general con sales de  $\text{SbF}_6^-$ .

35 Debido a que la absorción propia de sales de yodonio y de sulfonio se encuentra en  $< 300$  nm, estos compuestos deberían estabilizarse para la fotopolimerización con radiación UV próxima o luz visible de onda corta para la fotopolimerización. Esto se consigue con el uso de aromatos que absorben en onda larga como, por ejemplo, antraceno 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, 2488-2494).

40 Puede ser ventajoso usar mezclas de estos sensibilizadores o también fotoiniciadores. Según cada fuente de radiación usada se debe ajustar el tipo y concentración de fotoiniciador de forma conocida por el especialista en la técnica. Se describe más detalladamente, 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.

45 Son fotoiniciadores preferidos mezclas de tetrahexilborato de tetrabutilamonio, trifenilhexilborato de tetrabutilamonio, trifenilbutilborato de tetrabutilamonio, tris-(3-fluorofenil)-hexilborato de tetrabutilamonio ([191726-69-9], CGI 7460, producto de BASF SE, Basilea, Suiza) y tris-(3-cloro-4-metilfenil)-hexilborato de tetrabutilamonio ([1147315-11-4], CGI 909, producto de BASF SE, Basilea, Suiza) con colorantes catiónicos, como se describen por ejemplo en H. Berneth in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Cationic Dyes*, editorial Wiley-VCH, 2008.

Ejemplos de colorantes catiónicos son naranja Astrazon G, azul básico 3, naranja básico 22, rojo básico 13, violeta básico 7, azul de metileno, azul de metileno nuevo, Azur A, pirilio I, safranina O, cianina, galocianina, verde brillante, cristal violeta, etil violeta y tionina.

50 Se prefiere especialmente que la capa de fotopolímero contenga un colorante catiónico de fórmula  $\text{F}^+\text{An}^-$ .

55 Con colorantes catiónicos de fórmula  $\text{F}^+$  se entienden preferiblemente aquellos de las siguientes clases: colorantes de acridina, colorantes de xanteno, colorantes de tioxanteno, colorantes de fenazina, colorantes de fenoxazina, colorantes de fenotiazina, colorantes de tri(het)arilmetano – de forma particular colorantes de diamino- y triamino(het)arilmetano, colorantes de mono-, di- y trimeticianina, colorantes de hemicianina, colorantes de merocianina catiónicos, colorantes de neutrocianina catiónicos externos, colorantes de nulmetina – de forma particular colorantes de naftolactama, colorantes de estreptocianina. Tales colorantes se describen, por ejemplo, en H. Berneth en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Azine Dyes*, editorial Wiley-VCH, 2008, H. Berneth en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Methine Dyes and Pigments*, editorial Wiley-VCH, 2008, T. Gessner,

U. Mayer en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Triarylmethane and Diarylmethane Dyes, editorial Wiley-VCH, 2000.

Con  $An^-$  se entiende un anión. Aniones  $An^-$  preferidos son de forma particular sulfonato de alcano  $C_8$  a  $C_{25}$ , preferiblemente sulfonato de alcano  $C_{13}$  a  $C_{25}$ , sulfonato de perfluoroalcano  $C_3$  a  $C_{18}$ , sulfonato de perfluoroalcano  $C_4$  a  $C_{18}$ , que porta en la cadena de alquilo al menos 3 átomos de hidrógeno, alcanato  $C_9$  a  $C_{25}$ , alquenoato  $C_9$  a  $C_{25}$ , sulfato de alquilo  $C_8$  a  $C_{25}$ , preferiblemente sulfato de alquilo  $C_{13}$  a  $C_{25}$ , sulfato de alquenoato  $C_8$  a  $C_{25}$ , preferiblemente sulfato de alquenoato  $C_{13}$  a  $C_{25}$ , sulfato de perfluoroalquilo  $C_3$  a  $C_{18}$ , sulfato de perfluoroalquilo  $C_4$  a  $C_{18}$ , que porta en la cadena de alquilo al menos 3 átomos de hidrógeno, polietersulfatos basado en al menos 4 equivalentes de óxido de etileno y/o 4 equivalentes de óxido de propileno, sulfosuccinato de bis-alquilo  $C_4$  a  $C_{25}$ , de cicloalquilo  $C_5$  a  $C_7$ , de alquenoato  $C_3$  a  $C_8$  o de aralquilo  $C_7$  a  $C_{11}$ , sulfosuccinato de bis-alquilo  $C_2$  a  $C_{10}$  sustituido con al menos 8 átomos de flúor, sulfoacetatos de alquilo  $C_8$  a  $C_{25}$ , bencenosulfonato sustituido con al menos un resto del grupo de halógeno, alquilo  $C_4$  a  $C_{25}$ , perfluoroalquilo  $C_1$  a  $C_8$  y/o alcoxi  $C_1$  a  $C_{12}$ -carbonilo, sulfonato de naftalina o de bifenilo sustituidos dado el caso con nitro, ciano, hidroxí, alquilo  $C_1$  a  $C_{25}$ , alcoxi  $C_1$  a  $C_{12}$ , amino, alcoxi  $C_1$  a  $C_{12}$ -carbonilo o cloro, disulfonato de benceno, de naftalino o de bifenilo sustituidos dado el caso con nitro, ciano, hidroxí, alquilo  $C_1$  a  $C_{25}$ , alcoxi  $C_1$  a  $C_{12}$ , alcoxi  $C_1$  a  $C_{12}$ -carbonilo o cloro, benzoato sustituido con dinitro, alquilo  $C_6$  a  $C_{25}$ , alcoxi  $C_4$  a  $C_{12}$ -carbonilo, benzoílo, clorobenzoílo o toluoílo, el anión de ácido naftalindicarboxílico, difenileterdisulfonato, éster de ácido graso  $C_8$  a  $C_{25}$  sulfonado o sulfatado, dado el caso insaturado al menos una vez de alcoholes  $C_1$  a  $C_8$  alifáticos o glicerina, éster de ácido bis-(sulfo-alquil  $C_2$  a  $C_6$ )-alcan  $C_3$  a  $C_{12}$ -dicarboxílico, éster de ácido bis-(sulfo-alquil  $C_2$  a  $C_6$ )-itacónico, éster de ácido (sulfo-alquil  $C_2$  a  $C_6$ )-alcan  $C_6$  a  $C_{18}$ -carboxílico, éster de ácido (sulfo-alquil  $C_2$  a  $C_6$ )-acrílico o metacrílico, fosfato de triscatecol sustituido dado el caso con hasta 12 restos de halógeno, un anión del grupo de borato de tetrafenilo, borato de cianotriphenilo, tetrafenoxiborato, borato de alquil  $C_4$  a  $C_{12}$ -trifenilo, cuyos restos fenilo o fenoxi pueden estar sustituidos con halógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_4$  y/o alcoxi  $C_1$  a  $C_4$ , borato de alquil  $C_4$  a  $C_{12}$ -trinaftilo, borato de tetra-alcoxi  $C_1$  a  $C_{20}$ , 7,8- o 7,9-dicarba-nido-undecaborato (1-) o (2-), que dado el caso están sustituidos en los átomos B y/o C con uno o dos grupos alquilo  $C_1$  a  $C_{12}$  o fenilo, dodecahidro-dicarbadodecaborato (2-) o B-alquil  $C_1$  a  $C_{12}$ -C-fenil-dodecahidro-dicarbadodecaborato (1-), en donde con aniones polivalentes como disulfonato de anftalina  $An^-$  representa un equivalente de este anión, y en donde los grupos alcano y alquilo pueden estar ramificados y/o pueden estar sustituidos con halógeno, ciano, metoxi, etoxi, metoxicarbonilo o etoxicarbonilo.

Aniones especialmente preferidos son sulfonato de sec-alcano  $C_{11}$  a  $C_{18}$ , sulfato de alquilo  $C_{13}$  a  $C_{25}$ , sulfato de alquilo  $C_8$  a  $C_{25}$  ramificado, sulfosuccinato de bis-alquilo  $C_6$  a  $C_{25}$ , bencenosulfonato de sec- o terc-alquilo  $C_4$  a  $C_{25}$ , ésteres de ácido graso  $C_8$  a  $C_{25}$  sulfonados o sulfatados, dado el caso al menos insaturados una vez de alcoholes  $C_1$  a  $C_8$  alifáticos o glicerina, ésteres de ácido bis(sulfoalquil  $C_2$  a  $C_6$ )-alcan  $C_3$  a  $C_{12}$ -dicarboxílico, ésteres de ácido sulfo-alquil  $C_2$  a  $C_6$ -alcan  $C_6$  a  $C_{18}$ -alcanocarboxílico, fosfato de triscatecol sustituido con hasta 12 restos de halógeno, borato de cianotriphenilo, tetrafenoxiborato, borato de butiltrifenilo.

Se prefiere también que el anión  $An^-$  del colorante presente un AClogP en el intervalo de 1-30, con especial preferencia en el intervalo de 1-12 y de forma particular preferiblemente en el intervalo de 1-6,5. El AClogP se calcula según J. Comput. Aid. Mol. Des. 2005, 19, 453; Virtual Computational Chemistry Laboratory, <http://www.vcclab.org>.

Son especialmente preferidos colorantes  $F^+An^-$  con una absorción de agua  $\leq 5\%$  en peso.

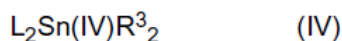
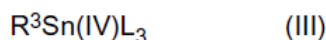
La absorción de agua resulta de la fórmula (F-1)

$$W = (m_f/m_t - 1) * 100\% \quad (F-1),$$

en la que  $m_f$  es la masa del colorante tras saturación con agua y  $m_t$  la masa del colorante seco.  $m_t$  se determina mediante secado de una cantidad de colorante determinada hasta masa constante, por ejemplo a temperatura elevada a vacío.  $m_f$  se determina mediante disposición de una cantidad de colorante determinada al aire con una humedad ambiental definida hasta peso constante.

Es muy especialmente preferido que el fotoiniciador comprenda una combinación de colorantes cuyos espectros de absorción cubran al menos parcialmente el intervalo espectral de 400 a 800 nm, con al menos un coiniciador ajustado al colorante.

El catalizador D) puede comprender al menos un compuesto de fórmula general (III) o (IV)



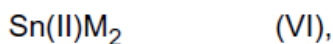
50 en las que

R<sup>3</sup> es un resto alquilo lineal o ramificado, también sustituido en la cadena dado el caso con heteroátomos, de forma particular con oxígeno, con 1 a 30 átomos de C y

L son respectivamente independientemente uno de otro grupos -O<sub>2</sub>C-R<sup>4</sup>, en la que R<sup>4</sup> es un resto alquilo con 1 a 30 átomos de C, lineal o ramificado, también sustituido en la cadena dado el caso con heteroátomos, de forma particular con oxígeno, un resto alquilenilo con 2 a 30 átomos de C o un anillo aromático dado el caso policíclico discrecional sustituido o no sustituidos con o sin heteroátomo.

Con especial preferencia R<sup>3</sup> es aquí un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C, con especial preferencia un resto metilo, etilo, propilo, n-, i-, t-butilo, n-octilo y con muy especial preferencia un resto n-, i-, t-butilo y / o R<sup>4</sup> un resto alquilo con 1 a 17 átomos de C lineal o ramificado, también sustituido en la cadena dado el caso con heteroátomos, de forma particular con oxígeno, o resto alquenilo con 2 a 17 átomos de C, con especial preferencia un resto alquilo o alquenilo con 3 a 13 átomos de C lineal o ramificado, con muy especial preferencia un resto alquilo o alquenilo con 5 a 11 átomos de C lineal o ramificado. De forma particular todos los L son iguales.

Otros catalizadores adecuados son, por ejemplo, compuestos de fórmula general (V) o (VI)



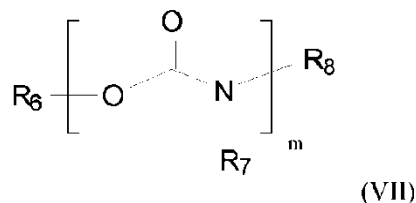
en las que M son respectivamente independientemente uno de otro grupos -O<sub>2</sub>C-R<sup>5</sup>, en los que R<sup>5</sup> es un resto alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>19</sub> o resto alquenilo C<sub>2</sub> a C<sub>19</sub> saturado o insaturado o sustituido con heteroátomos, de forma particular un resto alquilo C<sub>6</sub> a C<sub>11</sub> y con especial preferencia un resto alquilo C<sub>7</sub> a C<sub>9</sub> o un resto alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub> dado el caso aromático o sustituido discrecionalmente con oxígeno o nitrógeno, en donde en la fórmula (V) o (VI) M no tiene que significar lo mismo.

Es especialmente preferido que el catalizador D) se seleccione del grupo de los compuestos citados anteriormente de fórmulas (III) y/o (IV).

Otros componentes de la capa de fotopolímero pueden ser: estabilizadores de radicales u otros coadyuvantes y aditivos.

Según una forma de realización adicional se prevé que la capa de fotopolímero contenga adicionalmente aditivos y con especial preferencia uretanos como aditivos, en donde los uretanos pueden estar sustituidos de forma particular con al menos un átomo de flúor.

Preferiblemente los aditivos pueden presentar la fórmula general (VII)



en la que  $m \geq 1$  y  $m \leq 8$  y R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> son independientemente uno de otro hidrógeno, restos orgánicos no sustituidos lineales, ramificados, cíclicos o heterocíclicos o dado el caso también sustituidos con heteroátomos, en donde preferiblemente al menos uno de los restos R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> está sustituido con al menos un átomo de flúor y con especial preferencia R<sup>6</sup> es un resto orgánico con al menos un átomo de flúor. R<sup>6</sup> es con especial preferencia un resto orgánico no sustituido lineal, ramificado, cíclico o heterocíclico o dado el caso también sustituido con heteroátomos como, por ejemplo, resto orgánico sustituido.

### 35 Descripción de la resina que se endurece con radiación

Preferiblemente la resina que se endurece con radiación I) comprende al menos un aglutinante que contiene poliéster, poliéter, policarbonato y/o poliuretano con grupos polimerizables con radicales, pudiendo tratarse preferiblemente los polimerizables por radicales de grupos de acrílo, metacrilo, alilo, vinilo, maleinilo y/o fumarilo, con especial preferencia de grupos de acrílo y/o metacrilo y con muy especial preferencia de grupos acrílo. Se preparan aglutinantes que contienen grupos (met)acrilo por lo general mediante esterificación de ácido (met)acrílico con polioles (véase, por ejemplo, los documentos DE000019834360A1, EP000000900778B1) o con polioles polioalquilados según el documento DE102007037140A1. Según cada uno de los grupos químicos que contienen se habla de poliesteracrilatos, polieteracrilatos o policarbonatoacrilatos. Si están contenidos varios tipos de grupos se habla también, por ejemplo, de poliéter/esteracrilatos.

5 Igualmente se pueden pre-reticular también aglutinantes que contienen grupos (met)acrílicos con di- o poliisocianatos dando resinas de alto peso molecular, incorporando de este modo adicionalmente grupos uretano. Tales resinas se denominan acrilatos de uretano. Si se usa isocianatos alifáticos entonces se estos productos se denominan también acrilatos de uretano alifáticos. Si se usa isocianatos aromáticos estos productos se denominan también acrilatos de uretano aromáticos. Igualmente con acrilatos de uretano se entienden productos de partida de di- y poliisocianatos y ésteres de ácido acrílico con funcionalidad de grupos hidroxí (como, por ejemplo, acrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo e hidroxibutilo) como se describe entre otros en los documentos DE19944156A1 y DE 10143630A1.

10 Se pueden usar también acrilatos de uretano de baja viscosidad ventajosos que contienen adicionalmente grupos alofanato. Estos se pueden estar disponibles con catálisis especial a partir de isocianatos y acrilatos de uretano producidos intermedios según, entre otros, los documentos DE102004048873A1 y DE 102009008569A1 y son igualmente adecuados.

15 Otros aglutinantes de utilidad adicionales son acrilatos epoxi que se pueden preparar mediante reacción de resinas epoxi con ácido acrílico. Las resinas epoxi son productos de reacción de diepóxidos de bajo peso molecular como se pueden obtener, entre otros, a partir de bisfenol A y epiclorhidrina en distintas relaciones de mezcla. Son igualmente de utilidad otros acrilatos epoxi basados en otros alcoholes/fenoles alifáticos o aromáticos con epiclorhidrina y a continuación reacción con ácido acrílico.

20 Se prefiere que la resina que se endurece con radiación I) contenga al menos un compuesto del grupo de polieteracrilatos, poliesteracrilatos, acrilatos de uretano alifáticos, acrilatos de uretano aromáticos y acrilatos epoxi y preferiblemente al menos un acrilato de uretano alifático y/o al menos un acrilato de uretano aromático.

25 Según una forma de realización preferida adicional de la invención se prevé que en la resina que se endurece con radiación I) estén contenidos  $\leq 4$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $< 500$  y  $\geq 77$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $> 1000$  y preferiblemente  $\leq 3,5$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $< 500$  y  $\geq 79$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $> 1000$ . Igualmente se pueden usar también mezclas de distintas resinas que se endurecen con radiación I). Para estas mezclas son válidas las proporciones de peso molecular ponderado medio adecuadas citadas anteriormente análogas y se refieren a las proporciones de peso molecular ponderado medio promediadas de estas mezclas.

30 En la capa que se endurece con radiación se usan preferiblemente al menos 85 % en peso de una o varias resinas que se endurecen con radiación I).

#### **Descripción de la resina con funcionalidad isocianato II)**

35 La resina con funcionalidad isocianato II) puede comprender al menos un aglutinante alifático, aralifático o aromático que contiene isocianato. Es especialmente preferido que el aglutinante que contiene isocianato sea un prepolímero con funcionalidad isocianato, que se puede obtener preferiblemente mediante reacción de un alcohol polihidroxílico con un diisocianato en exceso. A este respecto son adecuados de forma particular aquellos prepolímeros que se pueden preparar mediante reacción de alcoholes dihidroxílicos o de funcionalidad superior y diisocianatos en exceso de diisocianato. En el documento DE 10 2009 037 009 A1 y en el documento DE 10 2009 010 069 A1 se describen componentes de estructura y etapas de procedimiento típicos para la preparación de resinas con funcionalidad isocianato especialmente adecuadas.

40 Adicionalmente se pueden usar también resinas con funcionalidad isocianato, que presentan adicionalmente también grupos (met)acrilato. De forma típica se preparan productos de este tipo mediante reacción de prepolímeros con funcionalidad isocianato o de poliisocianatos con un (met)acrilato con funcionalidad hidroxí como (met)acrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo e hidroxibutilo en exceso estequiométrico ( $\text{NCO:OH} > 1$ ). A ese respecto poliisocianatos son productos de reacción de diisocianatos como hexametildiisocianato (HDI), xililendiisocianato (XDI), isoforondiisocianato (IPDI), metilendiisocianato (MDI), los bis(isocianatociclohexil)metano isoméricos (H12-MDI), toluidilendiisocianato (TDI) y otros diisocianatos que se obtienen industrialmente para dar mezclas oligoméricas de isocianato, biuret, iminooxadiazintriona, uretdiona, alofanato o mixtas.

45 Igualmente son adecuados productos de reacción de prepolímeros basados en poliisocianatos con dioles y (met)acrilato con funcionalidad hidroxí como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y (met)acrilato de hidroxibutilo en exceso estequiométrico ( $\text{NCO:OH} > 1$ ). Los dioles usados aquí son dioles sencillos como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, hexanodiol, (iso)-octanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, neopentilglicol o sus productos de partida con óxido de etileno y/o óxido de propileno para dar oligoéteres, sus productos de partida con  $\epsilon$ -caprolactona para dar oligoésteres, por policondensación con diácidos como ácido adípico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico e igualmente dando oligoésteres.

55 Se prefiere también que en la resina con funcionalidad isocianato II) estén contenidos  $\leq 4$  % en peso y con especial preferencia  $\leq 3$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $< 500$ .

Igualmente se pueden usar también mezclas de distintas resinas con funcionalidad isocianato II). Para estas mezclas son válidas análogamente las proporciones de peso molecular ponderado medio adecuadas citadas anteriormente y se refieren a las proporciones de peso molecular ponderado medio promediadas de estas mezclas.

5 Es también ventajoso que en la capa protectora estén contenidos  $\geq 3$  % en peso y  $\leq 15$  % en peso, preferiblemente  $\geq 5$  % en peso y  $\leq 15$  % en peso y con especial preferencia  $\geq 8$  % en peso y  $\leq 12$  % en peso de la resina con funcionalidad isocianato II).

### Descripción del sistema fotoiniciador III)

10 El sistema fotoiniciador III) comprende iniciadores que pueden desencadenar una polimerización por radicales tras exposición a radiación de alta energía como, por ejemplo, luz UV. Tales fotoiniciadores se describen, 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 61-325. Preferiblemente el sistema fotoiniciador III) puede comprender al menos un compuesto del grupo de 2-hidroxifenilcetona, de forma particular 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona, bencilcetales, de forma particular bencildimetilcetal, óxidos de acilfosfina, de forma particular óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, óxidos de diacilfosfina, benzofenona y sus derivados. Estos se pueden usar solos o en  
15 mezcla dado el caso también junto con otros aceleradores o iniciadores como aditivos calculados sobre partículas sólidas del sistema de recubrimiento en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 2 a 7 % en peso, con especial preferencia de 2,5 a 5 % en peso.

20 Adicionalmente la capa protectora puede contener otros aditivos, que se usan también adicionalmente según el tipo de aplicación: coadyuvantes de nivelación (por ejemplo, poliacrilatos, siliconas, materiales híbridos), agentes antiestáticos; cargas (por ejemplo, carbonato de sodio, carbonato de calcio), agentes antibloqueo (sílice), agentes fotoprotectores (por ejemplo, absorbedores de radiación UV, aminas HALS, fosfonatos), pigmentos y colorantes.

### La preparación de la estructura en capas de acuerdo con la invención

25 Un objetivo adicional de la invención es un procedimiento para la preparación de una estructura en capas de acuerdo con la invención, en la que se aplica sobre la capa de fotopolímero expuesta a radiación una mezcla que comprende al menos la resina que se endurece con radiación I), la resina con funcionalidad isocianato II) y el sistema fotoiniciador III) y se endurece.

30 La aplicación se realiza mediante técnicas de aplicación habituales de líquidos sobre la capa de fotopolímero que contiene el holograma. Procedimientos habituales son técnicas de aplicación en superficie continuas como los procedimientos de rasquetado conocidos por el especialista en la técnica (como Doctor Blade, rasqueta con rodillo / cuchilla sobre rodillo, comma-bar, rasquetado con aire, rasqueta con trapo de goma, entre otros), sistemas de boquilla (por ejemplo, boquilla de ranura), vertido en cortina (*curtain coater*), procedimientos de aplicación con rodillo (rodillos de retícula, *Reverse Roll Coater*), procedimientos de inmersión, serigrafía o bien aplicación con tamiz.

35 Si se usa la capa protectora como sellado directo para la capa de fotopolímero, entonces sigue tras la aplicación el endurecimiento por radiación mediante radiación UV. A tal fin se usan lámparas de vapor a alta presión que se pueden ajustar con distintas dotaciones de lámparas de metal para el ajuste de sus espectros de emisión al sistema fotoiniciador III) usado. A este respecto puede ser ventajoso desviar la radiación térmica de las lámparas de vapor a alta presión UV mediante reflectores dicróicos o similares de la capa que se endurece con radiación.

40 Igualmente es adecuada la estructura en capas de acuerdo con la invención, por ejemplo, para el uso en etiquetas o pegatinas. En estas aplicaciones se usa un adhesivo ("*pressure sensitive adhesive*"), para el pegado de etiquetas o de pegatinas. Adhesivos habituales son adhesivos de poliacrilato que conducen por lo general a una fuerte coloración de holograma.

45 La estructura en capas de acuerdo con la invención puede evitar finalmente el influjo directo del adhesivo sobre el holograma, posicionándose la capa protectora entre la capa de fotopolímero que contiene el holograma y el adhesivo. La aplicación del adhesivo se realiza a este respecto mediante procedimientos de aplicación de líquido o mediante un procedimiento de transferencia en capa de adhesivo sobre la capa protectora.

50 El procedimiento de transferencia en capa de adhesivo es adecuado de forma particular si en la preparación de las etiquetas o pegatinas no se deben manipular productos químicos líquidos o si el espesor de capa de la capa de adhesivo se debe ajustar de forma precisa. A este respecto se aplica en una etapa preestablecida la capa de adhesivo sobre un sustrato despegable y se protege dado el caso con una lámina de revestimiento desprendible. En el procedimiento de transferencia en capa de adhesivo se retira luego la lámina de revestimiento y se lamina el adhesivo directamente sobre la capa protectora. La mayoría de las veces el sustrato del adhesivo permanece como sustrato de transferencia hasta la aplicación de la etiqueta/pegatina. Se puede prescindir de la lámina de revestimiento si se dota la parte posterior del sustrato de transferencia con anti-adherencia.

55 Puede ser ventajoso según cada tipo de adhesivo llevar a cabo el endurecimiento con radiación UV de la capa protectora antes o después de la aplicación del adhesivo. Se prefiere llevar a cabo el endurecimiento antes de la aplicación del adhesivo. Igualmente se prefiere la aplicación mediante película de adhesivo de transferencia.

Para el uso de una estructura multicapa de capa de fotopolímero y capa protectora y otras capas en una etiqueta, en una tarjeta de seguridad, en un billete, en un artículo de impresión, en una estructura óptica, en un monitor electrónico, etc. puede ser ventajoso usar directamente la capa protectora como solución de pegado para la capa de fotopolímero. Esto es válido de forma particular para sustratos de papel, termoplásticos, duroplásticos, metales, vidrio, madera, sustratos pintados, recubiertos, laminados o impresos etc. A este respecto puede ser ventajoso pre-tratar los sustratos. Ejemplos para ello son el pretratamiento químico con disolventes, para la pre-limpieza como separación, pretratamiento físico como tratamiento con plasma o tratamiento con corona, activación por radiación, separación o aplicación de capas que facilitan el pegado. El endurecimiento con radiación UV de la capa protectora se lleva a cabo a este respecto tras la aplicación de tales sustratos. La aplicación se realiza bien mediante aplicación por vía húmeda o formulación de la capa protectora sobre el fotopolímero y a continuación laminación directa del sustrato o mediante aplicación por vía húmeda de la formulación de la capa protectora sobre el sustrato y a continuación laminación directa del fotopolímero o mediante aplicación simultánea, por ejemplo, en un laminador. En capas gruesas, también no transparentes a radiación UV o casi no transparentes es ventajoso usar otra radiación de alta energía como radiación de electrones o rayos X para el endurecimiento de la capa protectora.

Según una forma de realización adicional preferida de la invención se puede imprimir en la capa de fotopolímero un holograma. Los hologramas pueden ser hologramas de volumen holográficos discretos, que se grabarían según procedimientos conocidos por el especialista en la técnica. En estos se encuentran, entre otros, hologramas de reflexión de varios colores o de color completo generados por exposición a radiación monocromática o con varios láseres de distinta longitud de onda de emisión, hologramas en línea (Gabor), hologramas off-Axis, hologramas de transferencia de apertura completa, hologramas de transmisión de luz blanca ("hologramas de arco iris"), hologramas de Lippmann, hologramas de Denisyuk, hologramas de reflexión Off-Axis, hologramas *Edge-Lit* así como estereogramas holográficos.

Funciones ópticas posibles de hologramas correspondiente a las funciones ópticas de elementos luminosos como lentes, espejos, espejos de desvío, filtros, cristales de dispersión (con o sin zonas visibles limitadas (caja de ojo), elementos de reflexión, conductores ópticos, guías ópticas (*waveguides*), lunas de proyección, máscaras, prismas ópticos respecto a desdoblamiento cromático espectral y conducción de luz así como conformado óptico. Frecuentemente estos elementos ópticos muestran una selectividad de frecuencia en función de cómo se impriman los hologramas y qué dimensiones tenga el holograma.

Adicionalmente se pueden producir mediante las estructuras en capas de acuerdo con la invención también imágenes holográficas o representaciones como, por ejemplo, para portarretratos personales, representaciones biométricas en documentos de seguridad o en general imágenes o estructuras de imagen para publicidad, etiquetas de seguridad, protección de marcas, marcado de marcas, etiquetas, elementos de diseño, decoraciones, ilustraciones, tarjetas comunes, imágenes y similares así como imágenes que pueden representar datos digitales entre otros, también en combinación con los productos previamente indicados. Las imágenes holográficas pueden tener la impresión de una imagen en tres dimensiones, pero estas pueden representar también secuencias de imágenes, películas cortas o una cantidad de distintos objetos, según en qué ángulo o con qué fuente de luz (también movimiento) etc. se ilumine este. Debido a esta pluralidad de posibilidades de diseño los hologramas representan, de forma particular los hologramas de volumen, una solución técnica atractiva para el uso anteriormente citado.

#### **Ejemplos:**

La invención se aclara a continuación más detalladamente en función de los ejemplos.

#### **Sustancias de uso:**

Desmodur® N 3900 es un producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, poliisocianato basado en hexanodiisocianato, proporción de iminoxadiazindiona de al menos 30 %, contenido en NCO: 23,5 %.

Poliol 1 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, el procedimiento de preparación se describe a continuación.

Monómero de escritura 1 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, la preparación se describe a continuación.

Monómero de escritura 2 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, la preparación se describe a continuación.

Aditivo 1 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, la preparación se describe a continuación.

Colorantes 1-3: son productos experimentales de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, su preparación se describe a continuación.

## ES 2 511 215 T3

Coiniciador 1: tris(3-cloro-4-metilfenil)hexilborato de tetrabutilamonio (obtenido como CGI 909, producto de BASF SE, Basilea, Suiza).

Byk® 310 (aditivo tensioactivo basado en silicona de la compañía BYK-Chemie GmbH, Wesel, solución al 25 % en xileno).

5 Resina 1: Desmolux U 200 es un producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, un acrilato de uretano alifático duro pero flexible en forma de suministro al 100 % con una viscosidad típica de 9000 mPas/23° C

Resina 2: Desmolux U 100 es un producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, un acrilato de uretano alifático duro pero flexible en forma de suministro al 100 % con una viscosidad típica de 7500 mPas/23° C

10 Resina 3: Desmolux U 500 es un producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, un acrilato de uretano aromático duro, flexible en forma de suministro al 100 % con una viscosidad típica de 6000 mPas/23° C

Resina 4: Desmolux XP 2513 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, un acrilato de uretano alifático flexible en forma de suministro al 100 % con una viscosidad típica de 25000 mPas/23° C

15 Resina 5: Desmolux XP 2738 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, un acrilato de uretano basado en alofanato alifático, duro en forma de suministro al 100 % con una viscosidad típica de 30000 mPas/23° C

Resina 6: Desmolux XP 2739 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, un acrilato de uretano basado en alofanato alifático, duro de alta reactividad en forma de suministro al 100 % con una viscosidad típica de 20000 mPas/23° C

20 Resina 7: Desmolux XP 2732 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, un poliésteracrilato de alta funcionalidad, duro en forma de suministro al 100 % con una viscosidad típica de 2500 mPas/23° C

Resina 8: Desmolux XP 2744 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, un poliésteracrilato duro pero flexible en forma de suministro al 100 % con una viscosidad típica de 5500 mPas/23° C

25 Resina 9: Desmolux XP 2666 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, un acrilato de uretano basado en alofanato alifático, duro en forma de suministro al 100 % con una viscosidad típica de 60000 mPas/23° C

Resina 10: Desmolux XP 2733 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, un poliésteracrilato duro pero flexible en forma de suministro al 100 % con una viscosidad típica de 18000 mPas/23° C

30 Resina 11: Desmolux U 400 es un producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, un (hexa)acrilato de uretano alifático, duro en forma de suministro al 60 % en PTTA con una viscosidad típica de 90000 mPas/23° C

Resina 12: Desmolux U 680 H es un producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, un (hexa)acrilato de uretano alifático, duro en forma de suministro al 80 % en diacrilato de hexanodiol con una viscosidad típica de 29000 mPas/23° C

35 Resina 13: Desmolux XP 2299 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, un polieteracrilato modificado con amina de dureza media en forma de suministro al 100 % con una viscosidad típica de 600 mPas/23° C

Resina 14: Desmolux U 375 H es un producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, un (hexa)acrilato de uretano alifático, duro pero flexible en forma de suministro al 75 % en diacrilato de hexanodiol con una viscosidad típica de 60000 mPas/23° C

40 Resina 15: Desmolux XP 2266 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, un acrilato de esterepoxi duro pero flexible en forma de suministro al 100 % con una viscosidad típica de 6500 mPas/23° C

45 Resina A: Desmolux VP LS 2396 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, un acrilato de uretano que contiene grupos isocianato alifáticos, flexible en forma de suministro al 100 % con una viscosidad típica de 16000 mPas/23° C y un contenido en NCO de 7,5 %. Tras análisis por GPC la resina contiene 0,88 % en peso de componente con un peso molecular ponderado medio < 500.

Resina B: Desmolux XP 2617 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, un prepolímero de poliisocianato alifático basado en hexametilendiisocianato en forma de suministro al 100 % con una viscosidad típica de 3000-5500 mPas/23° C y un contenido en NCO de 12,0-13,0 %. Tras análisis por GPC la resina contiene 2,70 % en peso de componente con un peso molecular ponderado medio < 500.

Irgacure 2022 es un producto comercial de BASF SE, Ludwigshafen (anteriormente Ciba SC), Alemania y es una mezcla 80:20 de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona y óxido de fenil-bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina.

Jeffcat ZF 10 es un producto comercial de Huntsman Performance Products, Everberg, Bélgica y es un catalizador que se activa con isocianato: N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bisaminoetiléter.

## 5 **Procedimientos de medida:**

### **Cromatografía de exclusión molecular (GPC) para la determinación de proporciones de peso molecular media numérica**

10 Como eluyente sirvió tetrahidrofurano no estabilizado con un caudal de 0,6 ml/min. Como fase estacionaria se usaron cuatro columnas conectadas unas tras otras de la compañía Macherey&Nagel, tipo: 2 x Nucleogel GPC 100-5 así como 2 x Nucleogel GPC 50-5. Como material de separación sirve polímero de poliestireno-divinilbenceno reticulado con tamaño de partícula de 5 µm así como anchura de poros de 50 o 100 Å con una longitud de columna de 30 cm así como 7,7 mm de diámetro. Cada columna mostró una longitud de 30 cm y un diámetro de 7,7 mm. La calibración se realice con una calibración de poliestireno en el intervalo de 162 a 8400 g/mol. Para la valoración se usó el software PSS WINGPC Unity de la compañía PolymerStandardServices.

### 15 **Medida del espesor de capa seca de fotopolímeros**

El espesor de capa físico se determinó con interferómetros de luz blanca comerciales, como por ejemplo el equipo de medida de espesor de capa por NIR FTM-Lite de la compañía Ingenieurbüro Fuchs.

20 La determinación del espesor de capa se basó en el principio de fenómenos de interferencia en capas finas. A este respecto se superponen ondas de luz que se han reflejado en dos superficies límites de densidad óptica diferente. El solapamiento inalterado de la radiación parcial reflejada conduce finalmente a la aclaración y extinción en el espectro de un equipo de radiación continua blanca (por ejemplo, lámpara halógena). Este solapamiento es conocido por el especialista en la técnica como interferencia. Los espectros de interferencia se midieron y se valoraron matemáticamente.

### **Contenido de sólidos**

25 Se aplicó aproximadamente 1 g de muestra en una cubierta de dosis no pintada y se distribuyó bien mediante un clip. La cubierta de dosis y el clip se pesaron previamente. La muestra con clip y cubierta de dosis se secaron durante un hora a 125° C en una estufa. El contenido en sólidos resultó: (pesada – tara) \* 100 / (pesada – tara).

### **Contenido en isocianato (contenido en NCO)**

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

### 30 **Contenido de agua**

Los contenidos en agua dados (KF) de la solución se determinaron según la norma DIN 51777.

## **Preparación de sustancias:**

### **Preparación de polioli 1:**

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

### **Preparación de monómeros de escritura 1 (triacrilato de fosforotioiltris(oxi-4,1-fenilenimino-carboniloxietan-2,1-diilo)):**

40 En un matraz de fondo redondo de 500 ml se dispusieron 0,1 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 0,05 g de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid® Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) así como 213,07 g de un solución al 27 % de tiofosfato 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 gotearon 42,37 g de acrilato de 2-hidroxietilo y se mantuvo la mezcla luego a 60° C, hasta que se redujo el contenido en isocianato por debajo del 0,1 %. Después se enfrió y se separó a vacío por completo el acetato de etilo. Se obtuvo el producto como sólido parcialmente cristalino.

45

### **Preparación de monómeros de escritura 2 (prop-2-enonato de 2-([3-(metilsulfanil)fenil]carbamoil)oxi)etilo):**

En un matraz de fondo redondo de 100 ml se dispusieron 0,02 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 0,01 g de Desmorapid® Z, 11,7 g de 3-(metiltio)fenilisocianato y se calentó hasta 60° C. A continuación se gotearon 8,2 g de



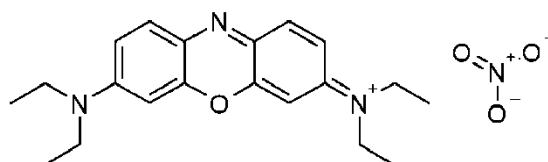
acrilato de 2-hidroxiethyl y se mantuvo luego la mezcla a 60° C, hasta que el contenido de isocianato se redujese por debajo de 0,1 %. Luego se enfrió. Se obtuvo el producto como líquido amarillo claro.

**Preparación del aditivo 1 (biscarbamato de bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptil)-(2,2,4-trimetilhexan-1,6-diilo)):**

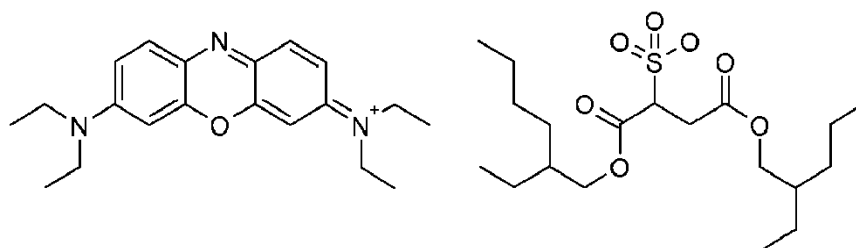
- 5 En un matraz de fondo redondo de 2000 ml se dispusieron 0,02 g de Desmorapid® Z y 3,60 g de 2,4,4-trimetilhexane-1,6-diisocianato (TMDI) y se calentó a 70° C. A continuación se gotearon 11,39 g de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptan-1-ol y se mantuvo la mezcla luego a 70° C, hasta que se redujese el contenido en isocianato por debajo del 0,1 %. Luego se enfrió. Se obtuvo el producto como aceite incoloro.

**Preparación de colorante 1**

- 10 Se disolvieron 15,0 g de bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (referencia de Aldrich) en 350 ml de agua a 50° C. Se añadieron 24,5 g del sólido de fórmula



- 15 (Basic Blue 3, referencia de DyStar), como 53 % en peso. Se añadieron producto y 220 ml de éster butílico del ácido acético y se agitó durante 4 h a 50° C. Se separó la fase acuosa y se agitó la fase orgánica tres veces con 50 ml de agua fresca a 50° C. Finalmente se separó cada vez la fase acuosa, la última a temperatura ambiente. Se liberó la fase orgánica azul oscura mediante destilación azeotrópica a 150 mbar del agua restante y se concentró hasta aproximadamente 120 g. Mediante adición de butanona anhidra y acetato de butilo se prepararon finalmente 250 g de solución azul oscura, cuya proporción de disolvente se componía a partes iguales de estos dos disolventes. Esta era 9,68 % en peso el colorante de fórmula



- 20 (96,4 % de valor teórico).

Contenido en agua (KF): 0,1 %

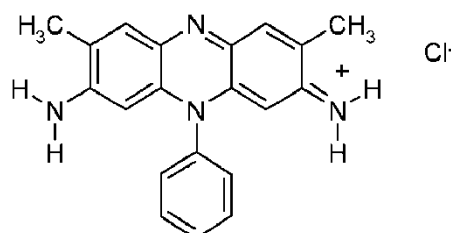
$\lambda_{\max}$  en metanol: 643 nm.

Longitud de onda laser adecuada: 633 nm.

- 25 La evaporación del disolvente dio 24,2 g de un vidrio azul oscuro, que cristaliza paulatinamente en forma de prismas de color oro brillante.

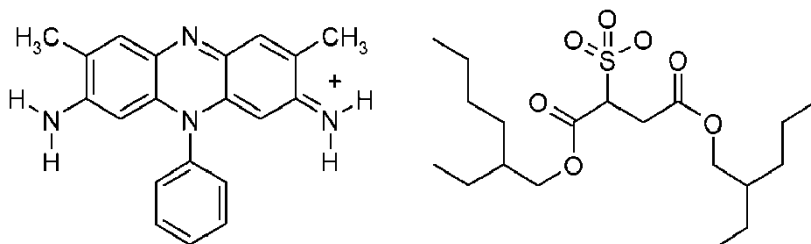
**Preparación de colorante 2**

De forma análoga se dispusieron 12,1 g de safranina O (rojo básico 2), que correspondía a una mezcla con el colorante de fórmula



- 30

como componente principal (referencia de Chemos GmbH, Alemania, art. n° 1308), como 97 % en peso. Finalmente se obtuvo 145 g de solución roja oscura, cuya proporción de disolvente se componía en 35 % de butanona y 65 % de acetato de butilo. Se trataba de 16,4 % en peso en colorante de fórmula



5 (96,3 % del valor teórico).

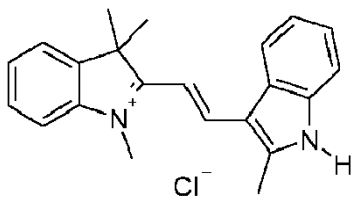
Contenido en agua (KF): 0,1 %

$\lambda_{\max}$  en metanol: 628 nm.

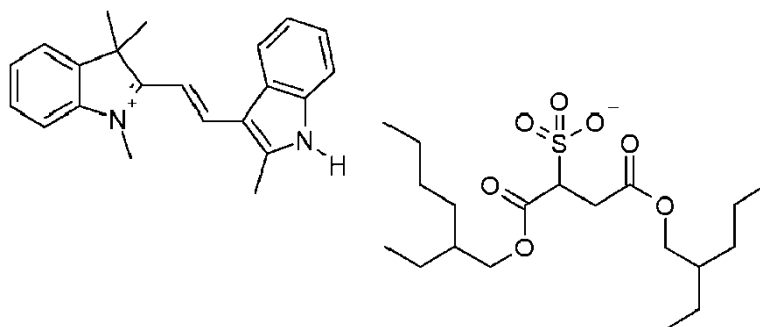
Longitud de onda de laser adecuada: 532 nm.

### Preparación de colorante 3

10 Se disolvieron 2,78 g de bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (referencia de Aldrich) en 20 ml de éster etílico de ácido acético. Se añadieron 2,20 g del colorante de fórmula



15 (Basic Orange 21, preparado según H. Berneth, Methine Dyes and Pigments, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, capítulo 6.4.3., Wiley-VCH, Weinheim Abril de 2009). Se agitó la mezcla naranja oscura durante 8 h a 45° C, se enfrió hasta temperatura ambiente y se filtró por un filtro de pliegues. Se obtuvo una solución naranja oscura que se liberó del agua ocluida en primer lugar mediante destilación azeotrópica a presión normal y luego se ajustó mediante adición de éster etílico de ácido acético anhidro hasta 23,0 g de masa. Se obtuvo 20,0 % en peso en sólido de fórmula



20 (99,5 % del valor teórico).

Contenido en agua (KF): 0,04 %

$\lambda_{\max}$  en metanol: 492 nm.

Longitud de onda laser adecuada: 473 nm.

### Preparación de capa de fotopolímero

25 Se mezclaron íntimamente entre sí 35,59 % de polioli 1, 32,5 % de una mezcla 1:1 de monómero de escritura 1 y monómero de escritura 2, 22,5 % de aditivo 1, 0,07 % de tris(2-etilhexanoato) de monobutilestano, 0,3 % de BYK

310 (Byk Gardner, Wesel, Alemania). Se añadió a esto una solución de acetato de etilo al 80 % de 1,7 % de iniciador 1, 0,26 % del colorante 1, 0,13 % del colorante 2 y 0,13 % del colorante 3 y se mezcló de nuevo íntimamente. A continuación se añadieron 6,82 % de Desmodur N3900 y tras mezcla íntima se aplicó la composición de fotopolímero mediante un procedimiento de aplicación con rasqueta en un dispositivo de recubrimiento a 1,2 m/min con 16  $\mu\text{m}$  de espesor de capa húmeda sobre una lámina de sustrato de PET de 36  $\mu\text{m}$ . Tras el secado a 85° C se obtuvo una capa de fotopolímero de 14,5  $\mu\text{m}$  de espesor que no se pega, que se revistió con una lámina de PE de 40  $\mu\text{m}$ .

### **Exposición a radiación de las capas de fotopolímero con hologramas de ensayo rojos y verdes**

10 Para la generación de los hologramas de ensayo (véase la figura 2) se amplificó el haz de un láser (longitud de onda de emisión 633 nm, por ejemplo, Larisis SNF, compañía Coherent 200 mW, o bien 532 nm, por ejemplo, RLTMGL-532, 50 mW, Roithner Lasertechnik) con ayuda de una lente de ampliación óptica (AF) y de la lente de colimación (CL), que estaba dispuesta tras el obturador S hasta un diámetro de  $\sim 3 - 4$  cm. El diámetro del haz láser amplificado se determinó a este respecto por la apertura del obturador abierto. Se prestó atención a una distribución de la intensidad no homogénea del haz láser amplificado. De este modo la intensidad perimetral  $P_R \sim$  a la mitad de la intensidad  $P_z$  en el centro del haz láser amplificado. P se tiene que entender aquí como potencia / superficie. El haz láser amplificado discurría en primer lugar por una placa de vidrio dispuesta oblicua respecto al haz, que sirvió como placa de cizallamiento (SP). En función del marco de interferencia configurado según lo anterior, que se generó por los dos reflejos de superficie de vidrio del SP, se pudo reconocer si el láser emitía estable en modo simple. En este caso se observa sobre una luna mate dispuesta sobre el SP un marco de tiras oscuras y claras. Solo si se daba emisión en modo simple se realizaban grabaciones holográficas. En el caso del láser DPSS se pudo conseguir el modo simple mediante ajuste de la corriente de bomba. El haz amplificado discurría por la capa de fotopolímero que sirve como medio holográfico (P) inclinado aproximadamente 15°, esta parte formaba el haz de referencia para llegar a reflejar de nuevo el objeto (O) dispuesto paralelo respecto a P. Esta parte formaba entonces el haz de señal de la disposición de Denisyuk.

25 La interferencia de haz de señal y de haz de referencia en P generó el holograma en la capa de fotopolímero. O consistía en una placa de metal cubierta con papel blanco, dando a la cara de papel P. Sobre el papel se encontraba una retícula cuadrática generada mediante líneas negras. Las longitudes perimetrales de un cuadrado eran de 0,5 cm. Esta retícula se reproducía en la radiación holográfica de P en el holograma.

30 La dosis de radiación media  $E_{ave}$  se ajustó mediante el tiempo de apertura  $t$  de S. Con potencia de láser fija  $I$ ,  $t$  representaba por tanto a la magnitud proporcional a  $E_{ave}$ . El tiempo de apertura para la radiación se ajustaba a 633 nm en 1 segundo a en 532 nm a 4 segundos. Debido a que el haz láser amplificado poseía una distribución de intensidad no homogénea (en forma de campana), la dosis local  $E$  variaba para la generación del holograma en P. Esto conducía, junto con el ajuste de pendiente de P y O respecto al eje óptico, a que el holograma descrito presentase forma elíptica, como se representa en la figura 3.

35 Los marcos de lámina se recortaban en primer lugar para la exposición a radiación, se separa la lámina de revestimiento de PE y se laminó a mano sobre una plancha de vidrio. Tras la exposición a radiación se irradió dos veces incoherentemente a una velocidad de banda de 2,5 m/min con una lámpara UV (Fusion UV 558434 KR 85, 80 W / cm<sup>2</sup>) el holograma de ensayo y blanqueó y de este modo se fijó fotónicamente.

### **Preparación de estructuras en capas**

40 Todos los componentes de la capa protectora se mezclaron íntimamente en un mezclador de alta velocidad durante un minuto. A este respecto se incorporó al final el aditivo de nivelación. Las mezclas se volvieron ligeramente turbias tras la mezcla. A continuación se aplicó por rasquetado esta con una rasqueta de 30  $\mu\text{m}$  de espesor directamente sobre la capa de fotopolímero expuesta a radiación con el holograma de ensayo. Para la comparación directa se cubrió a este respecto las mitades del holograma de ensayo. A continuación se hace pasar la capa que se endurece con radiación a 2,5 m/min sobre una banda de transporte en una lámpara UV (de tipo Fusion UV 558434 KR 85, 80 W/cm<sup>2</sup>) y con ello se endurece. Se secó entonces la estructura en capas.

Las capas protectoras de los ejemplos contenían, como se indica en la tabla 1, distintas resinas que se endurecen con radiación I), una resina con funcionalidad isocianato II), un sistema fotoiniciador III), así como un agente de nivelación y dado el caso un catalizador.

### **Medida y valoración del desplazamiento de color**

55 Las estructuras en capas preparadas se trataron respectivamente con una cinta adhesiva basada en poliacrilato (cinta electroadhesiva Riwo adquirida en FLEXcon, Glenrothes, RU), o bien con acetona y con acetato de etilo. Para ello se laminó la cinta de adhesivo basada en poliacrilato a temperatura ambiente o bien por el contrario se gotearon acetona y acetato de etilo como líquidos a temperatura ambiente. Luego se dejó actuar durante 5 minutos. A continuación se valoró visualmente el desplazamiento de color.

La mejor nota "1" se asignaba si no se observaba cambio visual alguno del holograma en la capa protectora. La peor nota "6" se asignaba si el holograma rojo desaparecía por completo. La siguiente tabla describe detalladamente las valoraciones visuales para hologramas de ensayo verde y rojo.

Nota	Valoración visual del holograma rojo	Valoración visual del holograma verde
1	Sin cambio	Sin cambio
2	El holograma ha perdido mínimamente el brillo	El holograma muestra ligero cambio de color hacia verde amarillento..
3	El holograma ha perdido brillo	El holograma es verde amarillento
4	El holograma ha perdido brillo en gran medida	No se asigna nota
5	El holograma solo se reconoce con observación detallada con una linterna	El holograma es naranja
6	El holograma ya no es visible	No se asigna nota

- 5 Los resultados de medida y valoración del desplazamiento de color se representan en la tabla 2, indicándose respectivamente la media aritmética de las seis notas asignadas.

Adicionalmente se reproducen en la tabla 2 los resultados del análisis de GPC de las resinas endurecidas con radiación I). Los resultados del análisis de GPC de resinas con funcionalidad isocianato II, se indican con "sustancias de uso".

- 10 Para una estructura en capas de acuerdo con la invención la valoración visual tras aplicación de adhesivo o disolvente no muestra cambio alguna en el holograma o solo una pérdida mínima de brillo (en el holograma rojo) o bien un ligero cambio de color (en el holograma verde). Las estructuras en capas de acuerdo con la invención muestran una nota media aritmética de > 2.

#### Determinación de propiedades de adherencia

- 15 Para la determinación de propiedades de adherencia de la capa protectora se analizó la estructura de cinco capas según la figura 1.

Para la preparación de la estructura en cinco capas según la figura 1 se preparó una capa de fotopolímero como se describe anteriormente y se grabó un holograma rojo o verde. Luego se aplicó respectivamente sobre una capa de fotopolímero una de las capas protectoras según los ejemplos 1 a 6 o bien los ejemplos comparativos C1 a C15. Finalmente se laminó la cinta de adhesivo a temperatura ambiente sobre la capa protectora.

- 20

La estructura en capas consistía por tanto en un sustrato de PET (S1) 1 sobre el que se encontraba la capa de fotopolímero (PP) 2. Sobre esta se encontraba la capa protectora (UV) 3, además de la capa de adhesivo activable por presión (PSA) 4 y sobre esta de nuevo la lámina de sustrato de la capa de adhesivo activable por presión (S2) 5. Mediante despegue manual se ensayó en las dos capas de sustrato 1 y 5 con qué consumo de fuerza era posible una separación. Adicionalmente se comprobó visualmente si presentaba una rotura adhesiva o cohesiva. A este respecto se observaron las siguientes variantes: rotura adhesiva en las capas límite entre S1-PP, PP-UV, UV-PSA y PSA-S2 así como una rotura cohesiva en S1, PP, UV, PSA y S2. También se pudo observar una combinación de todas las nueva posibilidades, donde un perfil de propiedades de adherencia de este tipo conducía a degradación / destrucción de las capas intermedias.

- 25

- 30 Adicionalmente se valoró cualitativamente la fuerza de adherencia, a este respecto fue válida la siguiente notación:

0 = Frecuentemente es demasiado fuerte, no es posible una separación manual

1 = Se necesita mayor consumo de energía para separar la estructura en capas

2 = Se necesita consume de energía medio alto para separar la estructura en capas

3 = Consumo de energía normal para despegar las capas unas de otras.

- 35 4 = Se pueden despegar las capas con facilidad unas de otras

5 = Las capas no se adhieren entre sí.

En ensayo de adherencia se realizó después de > 7 días tras la generación de la estructura en capas. Fue importante para una estructura en capas de acuerdo con la invención que no se pudiera separar la superficie entre la

- capa que se endurece con radiación ("UV") y la capa de fotopolímero ("PP"). Se valoró una rotura adhesiva entre PP-UV por tanto como no aceptable y por tanto como no acorde a la invención. Las propiedades de adhesión de acuerdo con la invención deseadas son una rotura cohesiva en PP o PSA así como una rotura adhesiva entre S1-PP o PSA-S2, ya que la composición en capas entre PP y UV se mantenía intacta. Igualmente es acorde a la invención una combinación de distintas roturas adhesivas y/o cohesivas, ya que entonces tiene lugar un desgarro de la estructura en capas y se puede apreciar una manipulación de la estructura. Son excepción de una estructura en capas de acuerdo con la invención fuerzas de adherencia con la valoración "0" y "1", ya que en este caso se empeora claramente una manipulación de la estructura en capas.
- 5
- Los resultados para las propiedades de adherencia de los ejemplos 1 a 6 de acuerdo con la invención y estructuras en capas de ejemplos comparativos C1 a C15 se encuentran en la tabla 3.
- 10
- En la tabla 3 se da igualmente además del ensayo manual de la fuerza de adherencia la posición del fallo de adherencia (marcado en oscuro) en la estructura en capas. Si se marcan varias posiciones el fallo de adherencia se encontraba en varios puntos en la estructura en capas. Esto conducía a la destrucción de la estructura entera. Adicionalmente se encuentra en la tabla 3 una valoración cualitativa que es una confirmación de si la estructura resiste una manipulación por terceros (por ejemplo, en una aplicación de seguridad).
- 15
- Las estructuras en capas de acuerdo con la invención cumplen simultáneamente las siguientes condiciones:
- a) ningún desplazamiento de color visible a ojo, pero un pequeño desplazamiento de color caracterizado con una nota mayor de "2" (< 2) y al mismo tiempo;
- 20
- b) ambas capas se adhieren bien entre sí, pero una fuerza de adherencia de "0" ó "1" y ninguna rotura adhesiva entre la capa de fotopolímero ("PP") y la capa protectora ("UV").
- Los ejemplos comparativos C1-C4 no contenían resina con funcionalidad isocianato II) y no presentaban ninguno de ellos buenas propiedades de adherencia (véase la tabla 3). El ejemplo C5 no mostró igualmente buenas propiedades de adherencia. Los ejemplos comparativos C6-C15 mostraban un desplazamiento de color muy alto (véase la tabla 2) pero sobre todo buenas propiedades de adherencia.
- 25
- Solo las estructuras en capas de acuerdo con la invención de los ejemplos 1 a 6 presentan tanto un desplazamiento de color aceptable mínimo (tabla 2) como también buenas propiedades de adherencia (tabla 3).
- Todas las resinas I) que se endurecen con radiación usadas en los ejemplos 1 a 6 de acuerdo con la invención se caracterizan porque contienen  $\leq 5$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $< 500$  y  $\geq 75$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $> 1000$ . Adicionalmente se usó en las estructuras en capas de la invención de los ejemplos 1 a 6 una resina con funcionalidad isocianato II), que contenía  $\leq 5$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $< 500$ .
- 30

Tabla 1

Ensayo	Resina que se endurece con radiación I)	Pesada [g]	Resina de NCO II)	Pesada [g]	Agente de nivelación	Pesada [g]	Fotoiniciador III)	Pesada [g]	Catalizador	Pesada [g]
C1	Resina 1	9			BYK 310	0,27	Irgacure 2022	0,45		
C2	Resina 2	18			BYK 310	0,54	Irgacure 2022	0,9		
C3	Resina 3	18			BYK 310	0,54	Irgacure 2022	0,9		
C4	Resina 4	18			BYK 310	0,54	Irgacure 2022	0,9		
1	Resina 1	27	Resina A	3	BYK 310	0,9	Irgacure 2022	1,5	Jeffkat ZF 10	0,032
2	Resina 2	27	Resina A	3	BYK 310	0,9	Irgacure 2022	1,5	Jeffkat ZF 10	0,032
3	Resina 2	27	Resina B	3	BYK 310	0,9	Irgacure 2022	1,5		
4	Resina 3	27	Resina A	3	BYK 310	0,9	Irgacure 2022	1,5		
5	Resina 4	9	Resina A	1	BYK 310	0,3	Irgacure 2022	0,3		
6	Resina 3	27	Resina B	3	BYK 310	0,9	Irgacure 2022	1,5		
C5	Resina 5	18	Resina A	2	BYK 310	0,6	Irgacure 2022	1		
C6	Resina 6	18	Resina A	2	BYK 310	0,6	Irgacure 2022	1		
C7	Resina 7	18	Resina A	2	BYK 310	0,6	Irgacure 2022	0,8		
C8	Resina 8	18	Resina A	2	BYK 310	0,6	Irgacure 2022	1		
C9	Resina 9	18	Resina A	2	BYK 310	0,6	Irgacure 2022	0,8		
C10	Resina 10	18	Resina A	2	BYK 310	0,6	Irgacure 2022	0,8		
C11	Resina 11	18	Resina A	2	BYK 310	0,6	Irgacure 2022	1		
C12	Resina 12	18	Resina A	2	BYK 310	0,6	Irgacure 2022	1		
C13	Resina 13	18	Resina A	2	BYK 310	0,6	Irgacure 2022	0,8		
C14	Resina 14	18	Resina A	2	BYK 310	0,6	Irgacure 2022	1		
C15	Resina 15	18	Resina A	2	BYK 310	0,6	Irgacure 2022	0,8		

Tabla 2

Ensayo	Resina I)	Observaciones			Desplazamiento de color de holograma rojo			Desplazamiento de color de holograma verde		
		Mw < 500 (g/mol)	Mw > 1000 (g/mol)	AVR	PSA	Acetona	Acetato de etilo	PSA	Acetona	Acetato de etilo
C1	Resina 1	2,87%	85,62%	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
C2	Resina 2	1,93%	79,01%	1,1	1,0	1,0	1,0	1,5	1,0	1,0
C3	Resina 3	3,21%	85,96%	1,3	2,0	1,0	1,0	1,5	1,0	1,0
C4	Resina 4	1,82%	95,51%	1,1	1,0	1,0	1,0	1,5	1,0	1,0
1	Resina 1	2,87%	85,62%	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
2	Resina 2	1,93%	79,01%	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
3	Resina 2	1,93%	79,01%	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
4	Resina 3	3,21%	85,96%	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
5	Resina 4	1,82%	95,51%	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
6	Resina 3	3,21%	85,96%	1,7	3,0	1,0	3,0	1,0	1,0	1,0
C5	Resina 5	2,22%	62,67%	1,5	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0
C6	Resina 6	5,13%	79,73%	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
C7	Resina 7	7,25%	77,41%	2,2	3,0	3,0	3,0	2,0	1,0	1,0
C8	Resina 8	8,21%	57,60%	2,5	3,0	3,0	3,0	2,0	2,0	2,0
C9	Resina 9	1,02%	73,84%	2,5	3,0	3,0	3,0	2,0	2,0	2,0
C10	Resina 10	7,82%	79,88%	2,7	3,0	5,0	5,0	1,0	1,0	1,0
C11	Resina 11	29,52%	57,63%	3,3	4,0	6,0	5,0	1,0	2,0	2,0
C12	Resina 12	11,84%	82,05%	3,7	4,0	6,0	5,0	2,0	2,0	3,0
C13	Resina 13	16,67%	51,57%	4,3	5,0	5,0	5,0	3,5	3,5	3,5
C14	Resina 14	14,13%	79,38%	4,6	5,0	5,0	6,0	4,0	4,0	3,5
C15	Resina 15	11,50%	63,14%	4,5	5,0	5,0	5,0	5,0	3,5	3,5

Tabla 3

	Adherencia			Estructura en capas										Valoración	
	Resina UV	Resina NCO	Adherencia	Rotura	S1	S1-PP	PP	PP-UV	UV	UV-PSA	PSA	PSA-S2	S2		Resultado
C1	Resina 1		2	UV-PSA										Adherido a PSA blando	No, por demasiado blando
C2	Resina 2		2	UV-PSA										Adherido a PSA blando	No, por demasiado blando
C3	Resina 3		2	UV-PSA										Adherido a PSA blando	No, por demasiado blando
C4	Resina 4		2	S1-PP, UV-PSA, PSA-S2										Descomposición por PP y UV	Si, ya que se descompone la estructura
1	Resina 1	Resina A	1	PSA										PSA cohesivo rotura	Si, ya que la unión de capa se mantiene intacta
2	Resina 2	Resina A	0-1	PSA										PSA cohesivo rotura	Si, ya que la unión de capa se mantiene intacta
3	Resina 2	Resina B	1	PSA										PSA cohesivo rotura	Si, ya que se descompone la estructura
4	Resina 3	Resina A	0-1	PP-JV, PSA										PSA cohesivo rotura con grietas en UV	Si, ya que se descompone la estructura
5	Resina 4	Resina A	1	PSA										PSA cohesivo rotura	Si, ya que la unión de capa se mantiene intacta



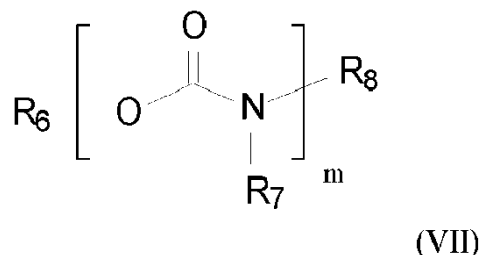
(continuación)

6	Resina 3	Resina B	1	PSA, PSA-S2																PSA cohesivo rotura con deslaminación de S2	Si, ya que la unión de capa se mantiene intacta
C5	Resina 5	Resina A	4	UV/PSA																PSA no adherido	No, por demasiado blando
C6	Resina 6	Resina A	0	PSA, PSA-S2																Degradación de PP	Si, ya que se descompone la estructura
C7	Resina 7	Resina A	2	UV/PSA																Adherido a PSA blando	No, por demasiado blando
C8	Resina 8	Resina A	0	PSA																PSA cohesivo rotura	Si, ya que la unión de capa se mantiene intacta
C9	Resina 9	Resina A	0-1	S1-PP, PP-UV																Degradación de PP	Si, ya que se descompone la estructura
C10	Resina 10	Resina A	1-2	PP-UV, PSA																Degradación de PP y PSA	Si, ya que se descompone la estructura
C11	Resina 11	Resina A	0	S1-PP, PP-UV																Degradación de PP	Si, ya que se descompone la estructura
C12	Resina 12	Resina A	0	PSA																PSA cohesivo rotura	Si, ya que la unión de capa se mantiene intacta
C13	Resina 13	Resina A	0	PSA																PSA cohesivo rotura	Si, ya que la unión de capa se mantiene intacta
C14	Resina 14	Resina A	0	PSA																PSA cohesivo rotura	Si, ya que la unión de capa se mantiene intacta
C15	Resina 15	Resina A	0	PSA																PSA cohesivo rotura	Si, ya que la unión de capa se mantiene intacta

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Estructura en capas con una capa protectora y una capa de fotopolímero expuesta a radiación, en donde la capa protectora se obtiene mediante reacción de al menos una resina que se endurece con radiación I), de una resina con funcionalidad isocianato II) y un sistema fotoiniciador III) y están contenidos en la resina que se endurece con radiación I)  $\leq 5$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $< 500$  y  $\geq 75$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $> 1000$ , en la resina con funcionalidad isocianato II) están contenidos  $\leq 5$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $< 500$  y en la capa protectora al menos hasta un 80 % en peso la resina que se endurece con radiación I) y como máximo hasta un 15 % en peso la resina con funcionalidad isocianato II).
- 10 2. Estructura en capas según la reivindicación 1, caracterizada por que la capa de fotopolímero comprende polímeros de matriz reticulados A), que se obtienen por reacción de al menos un componente poliisocianato a) y un componente reactivo frente a isocianato b), monómeros de escritura reticulados B), un fotoiniciador C) y un catalizador D).
- 15 3. Estructura en capas según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada por que la resina que se endurece con radiación I) comprende al menos un aglutinante que contiene poliéster, poliéter, policarbonato y/o poliuretano con grupos polimerizables por radicales, en donde con los grupos polimerizables por radicales se trata preferiblemente de grupos acrílo, metacrilo, alilo, vinilo, maleinilo y/o fumarilo, con especial preferencia de grupos acrílo y/o metacrilo y con muy especial preferencia de grupos acrílo.
- 20 4. Estructura en capas según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la resina que se endurece con radiación I) comprende al menos un compuesto del grupo de polieteracrilatos, poliesteracrilatos, acrilatos de uretano alifáticos, acrilatos de uretano aromáticos y acrilatos epoxi y preferiblemente al menos un acrilato de uretano alifático y/o al menos un acrilato de uretano aromático.
- 25 5. Estructura en capas según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que en la resina que se endurece con radiación I) están contenidas  $\leq 4$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $< 500$  y  $\geq 77$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $> 1000$  y preferiblemente  $\leq 3,5$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $< 500$  y  $\geq 79$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $> 1000$ .
- 30 6. Estructura en capas según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la resina con funcionalidad isocianato II) comprende al menos un aglutinante que contiene isocianato alifático, aralifático, alifático o aromático.
7. Estructura en capas según la reivindicación 6, caracterizada por que el aglutinante que contiene isocianato es un prepolímero con funcionalidad isocianato, que se obtiene preferiblemente mediante reacción de un alcohol multifuncional con un exceso de diisocianato.
- 35 8. Estructura en capas según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que la resina con funcionalidad isocianato II) presenta adicionalmente grupos (met)acrilato.
9. Estructura en capas según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por que** en la resina con funcionalidad isocianato II) están contenidos  $\leq 4$  % en peso y con especial preferencia  $\leq 3$  % en peso de compuestos con un peso molecular ponderado medio  $< 500$ .
- 40 10. Estructura en capas según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que en la capa protectora están contenidos  $\geq 3$  % en peso y  $\leq 15$  % en peso, preferiblemente  $\geq 5$  % en peso y  $\leq 15$  % en peso y con especial preferencia  $\geq 8$  % en peso y  $\leq 12$  % en peso de la resina con funcionalidad isocianato II).
- 45 11. Estructura en capas según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que el sistema fotoiniciador III) comprende al menos un compuesto del grupo de 2-hidroxifenilcetona, de forma particular 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona, bencilcetales, de forma particular bencildimetilcetal, óxidos de acilfosfina, de forma particular óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina, óxidos de diacilfosfina, benzofenona y sus derivados.
12. Estructura en capas según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que los monómeros de escritura B) son acrilatos reticulados fotoquímicamente.

13. Estructura en capas según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que la capa de fotopolímero contiene aditivos de fórmula general (VII)



5 en la que  $m \geq 1$  y  $m \leq 8$  y  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  son independientemente unos de otros hidrógeno, restos orgánicos lineales, ramificados, cíclicos o heterocíclicos no sustituidos o dado el caso también sustituidos con heteroátomos, en donde preferiblemente está sustituido al menos uno de los restos  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  con al menos un átomo de flúor y con especial preferencia  $R^6$  es un resto orgánico con al menos un átomo de flúor.

14. Estructura en capas según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada por que se ha grabado un holograma en la capa de fotopolímero.

10 15. Procedimiento para la preparación de una estructura en capas según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que sobre la capa de fotopolímero expuesta a radiación se aplica una mezcla que comprende al menos la resina que se endurece con radiación I), la resina con funcionalidad isocianato II) y el sistema fotoiniciador III) y se endurece.

15 16. Uso de la estructura en capas según una de las reivindicaciones 1 a 14 en una etiqueta, en una tarjeta de seguridad, en un billete de banco, en un artículo impreso, en una estructura óptica, en un monitor electrónico que comprende preferiblemente al menos un holograma que se grabó en la capa de fotopolímero.

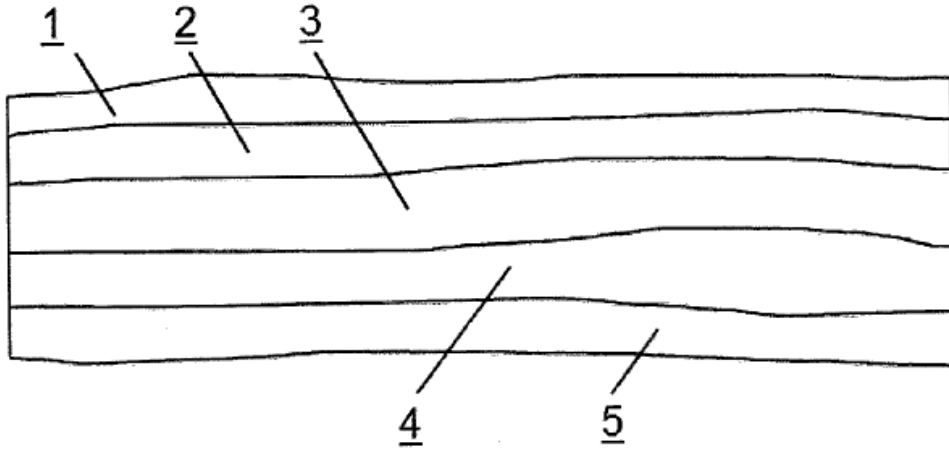


Figura 1:

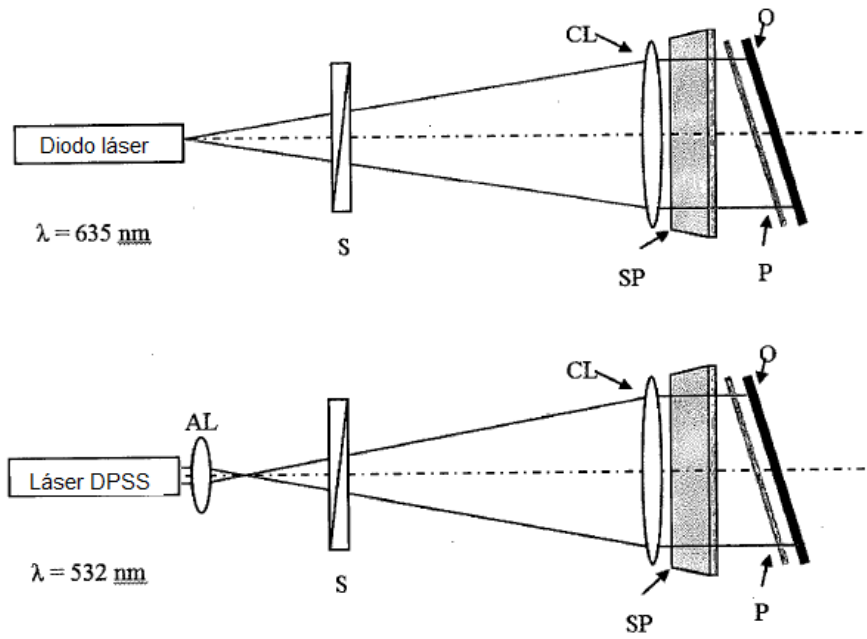
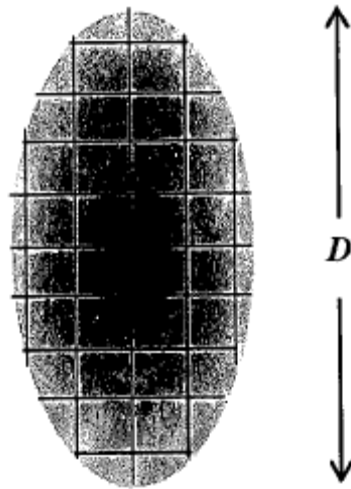


Figura 2:

La figura 2 muestra la disposición de medida para el ensayo de las propiedades holográficas para longitudes de onda de 635 a 532 nm.



**Figura 3:**

La figura 3 muestra la forma elíptica de un holograma descrito en la figura 2