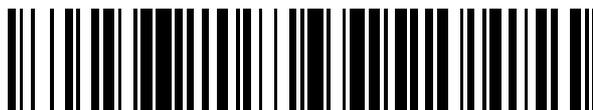


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 950**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/81 (2006.01)

C08L 75/16 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 299/06 (2006.01)

G03C 1/06 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

G11B 7/245 (2006.01)

G11B 7/24 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2010 E 10771761 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2496617**

54 Título: **Uretanos como aditivos en una formulación de fotopolímeros**

30 Prioridad:

03.11.2009 EP 09013767

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

19.05.2015

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 535 950 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

Uretanos como aditivos en una formulación de fotopolímeros

5 La invención se refiere a una formulación de fotopolímeros que comprende polímeros de matriz, monómeros de escritura y fotoiniciadores, a un procedimiento de producción de la formulación de fotopolímeros, a una formulación de fotopolímeros que puede obtenerse según el procedimiento, a una lámina, una película, una capa, una estructura en capas o un cuerpo moldeado producido a partir de la formulación de fotopolímeros, así como al uso de la formulación de fotopolímeros para la producción de elementos ópticos, en particular para la producción de elementos holográficos e imágenes holográficas.

10 En el documento WO 2008/125229 A1 se describen formulaciones de fotopolímeros del tipo mencionado al comienzo del presente documento. Estas comprenden polímeros de matriz basados en poliuretano, monómeros de escritura a base de acrílico, así como fotoiniciadores. En el estado endurecido los monómeros de escritura y los fotoiniciadores están embebidos de forma distribuida espacialmente en la matriz de poliuretano. Por el documento WO también se conoce la adición a la formulación de fotopolímeros de ftalato de dibutilo, un plastificante clásico para plásticos técnicos.

15 Para los usos de formulaciones de fotopolímeros en los sectores de aplicación que se describen a continuación tiene un papel decisivo la modulación del índice de refracción Δn generado por la exposición holográfica en el fotopolímero. Para la exposición holográfica el campo de interferencia se proyecta a partir del haz de luz de señal y de referencia (en el caso más sencillo dos ondas planas) mediante la fotopolimerización local de, por ejemplo, acrilatos muy refractarios en sitios de mayor intensidad en el campo de interferencia en una rejilla de índice de refracción. La rejilla de índice de refracción en los fotopolímeros (el holograma) contiene toda la información del haz de luz de señal. Mediante la iluminación del holograma solo con el haz de luz de referencia puede reconstruirse después, de nuevo, la señal. La intensidad de la señal reconstruida de este modo con respecto a la intensidad de la luz de referencia incidente se denomina eficacia de difracción, en adelante DE (*Diffraction Efficiency*). En el caso más sencillo de un holograma, que se genera por la superposición de dos ondas planas, la DE se calcula mediante el cociente de la intensidad de la luz difractada en la reconstrucción y la suma de las intensidades de la luz de referencia incidente y la luz difractada. Cuanto mayor sea la DE, más eficaz será un holograma con respecto a la cantidad de luz necesaria de la luz de referencia que es necesaria para hacer la señal visible con una claridad fija. Los acrilatos muy refractarios pueden producir rejillas de índice de refracción con amplitudes elevadas entre regiones con el índice de refracción más reducido y regiones con el índice de refracción más elevado y, con ello, 20 posibilitar en las formulaciones de fotopolímeros hologramas con un DE alto y una Δn alta. Debe indicarse que el DE del producto depende de Δn y del espesor de la capa d de fotopolímeros. Cuando más grande sea el producto, mayor será la DE posible (para el holograma de reflexión). La anchura del intervalo angular en el que el holograma, por ejemplo en el caso de iluminación monocromática es visible (reconstruido) depende solo del espesor de capa d . En caso de iluminación del holograma con, por ejemplo, luz blanca, la anchura del intervalo espectral que puede contribuir a la reconstrucción del holograma también depende solo del espesor de capa d . A este respecto, tiene validez que cuando menor sea d , mayor será la anchura de aceptación correspondiente. Si se producen hologramas claros y fácilmente visibles, se debe aspirar a una Δn alta y un espesor d reducido y, de hecho, de tal modo que el DE sea lo más grande posible. Esto significa que cuanto mayor sea Δn , más espacio libre se logra para la configuración de hologramas claros mediante adaptación de d y sin pérdidas de DE. Por lo tanto, se atribuye a la optimización de Δn en la optimización de formulaciones de fotopolímeros una importancia significativa (Ref. Hariharan Optical Holography). 25 30 35 40

Un objetivo de la presente invención era proporcionar una formulación de fotopolímeros que posibilite la producción de hologramas con una claridad más elevada en comparación con las formulaciones conocidas.

45 Este objetivo se logra con la formulación de fotopolímeros según la invención, que contiene como plastificantes uretanos que presentan un peso molecular ≤ 250 g/mol. Así, se ha hallado que la adición de uretanos a las formulaciones de fotopolímeros conocidas produce como consecuencia valores de Δn elevados en el caso de los hologramas producidos a partir de las mismas. Esto significa, como resultado, que los hologramas producidos a partir de la formulación según la invención presentan una claridad más elevada en comparación con los hologramas conocidos.

50 Según una primera forma de realización los polímeros de matriz son poliuretanos. Preferentemente, los poliuretanos se pueden obtener mediante reacción de un componente de isocianato a) con un componente reactivo con isocianato b).

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

Por ejemplo, son adecuados butilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)-octano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, el bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metano isomérico y sus mezclas de contenidos discretos de isómeros, isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 1,4-ciclohexildiisocianato, los ciclohexanodimetildiisocianatos isoméricos, 1,4-fenildiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluidildiisocianato, 1,5-naftildiisocianato, 2,4'- o 4,4'-di-fenilmetanodiisocianato y/o trifenilmetano-4,4',4''-triiisocianato.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

40 Son prepolímeros preferentes uretanos, alofanatos o biurets producidos a partir de compuestos alifáticos con funcionalidad isocianato y compuestos reactivos con isocianato oligoméricos o poliméricos con masas moleculares promedio en número de 200 a 10.000 g/mol, son particularmente preferentes uretanos, alofanatos o biurets producidos a partir de compuestos con funcionalidad isocianato alifáticos y polioles o poliaminas oligoméricas o poliméricas con masas moleculares promedio en número de 500 a 8.500 g/mol y son muy particularmente preferentes alofanatos de HDI o TMDI y polieterpolioles difuncionales con masas moleculares promedio en número de 1000 a 8.200.

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

50 Lógicamente, el componente de isocianato puede contener, de forma proporcional, además de los prepolímeros descritos, otros componentes de isocianato. Para ello se usan di-, tri- o poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos y cicloalifáticos. También pueden usarse mezclas de dichos di-, tri- o poliisocianatos. Ejemplos de di-, tri- o poliisocianatos adecuados son butilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (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 de contenido de isómeros discretas, isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 1,4-ciclohexildiisocianato, los ciclohexanodimetildiisocianatos isoméricos, 1,4-

55

fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-difenilmetanodiisocianato, trifenilmetano-4,4',4"-trisisocianato o sus derivados con estructura de uretano, urea, carbodiimida, acilurea, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintriona, uretdiona, iminooxadiazindiona y mezclas de los mismos. Son preferentes poliisocianatos a base de diisocianatos oligomerizados y/o derivados, que se han liberado del exceso de diisocianato mediante procedimientos adecuados, en particular los del hexametilendiisocianato. Son particularmente preferentes los isocianuratos, uretdionas e iminooxadiazindionas oliméricos del HDI y sus mezclas.

Dado el caso, también es posible que el componente de isocianato a) contenga, de forma proporcional, isocianatos, que se hacen reaccionar parcialmente con compuestos etilénicamente insaturados reactivos con isocianato. A este respecto, como compuestos etilénicamente insaturados reactivos con isocianato se usan preferentemente derivados de ácidos carboxílicos α,β -insaturados tales como acrilatos, metacrilatos, maleinatos, fumaratos, maleimidias, acrilamidas, así como viniléteres, propeniléteres, aliléteres y compuestos que contienen unidades dicitropentadienilo que presentan al menos un grupo reactivo frente a isocianatos, siendo particularmente preferentes acrilatos y metacrilatos con al menos un grupo reactivo con isocianato. Como acrilatos o metacrilatos con funcionalidad hidroxilo se consideran, por ejemplo, compuestos tales como (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, mono(met)acrilatos de poli(óxido de etileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de propileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de alquileo), mono(met)acrilatos de poli(ϵ -caprolactona) tales como, por ejemplo, Tone[®] M100 (Dow, Estados Unidos), (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, los mono-, di- o tetraacrilatos con funcionalidad hidroxilo de alcoholes polihidroxílicos tales como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol o trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol etoxilado, propoxilado o alcoxilado o sus mezclas técnicas. Además, son adecuados compuestos que contienen grupos acrilato y/o metacrilato insaturados oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianato solos o en combinación con los compuestos monoméricos mencionados anteriormente. La proporción de isocianatos que se hacen reaccionar parcialmente con compuestos etilénicamente insaturados reactivos con isocianato en el componente de isocianato a) es del 0 al 99 %, preferentemente del 0 al 50 %, de modo particularmente preferente del 0 al 25 % y de modo muy particularmente preferente del 0 al 15 %.

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

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

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

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

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

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

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

Los poliésterpolioles también pueden estar basados en materiales primas naturales tales como aceite de ricino. También es posible que los poliésterpolioles estén basados en homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, que se pueden obtener preferentemente mediante la adición de lactonas o mezclas de lactonas tales como butirólactona, ϵ -caprolactona y/o metil- ϵ -caprolactona a compuestos con funcionalidad hidroxilo tales como alcoholes polihidroxílicos con una funcionalidad $\text{OH} \geq 2$, por ejemplo del tipo mencionado anteriormente.

Dichos poliésterpolioles tienen preferentemente masas moleculares promedio en número de 400 a 4.000 g/mol, de modo particularmente preferente de 500 a 2.000 g/mol. Su funcionalidad OH es preferentemente de 1,5 a 3,5, de modo particularmente preferente de 1,8 a 3,0.

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

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

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

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

- 10 Son polieterpolioliolios adecuados productos de poliadición construidos, dado el caso, en forma de bloques, de éteres cíclicos a moléculas iniciadoras con funcionalidad OH o NH.

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

- 15 Como iniciadores pueden usarse los alcoholes polihidroxílicos mencionados de por sí en el marco de los poliésterpolioliolios de una funcionalidad OH ≥ 2 , así como aminas primarias y secundarias y aminoalcoholes.

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

- 25 Dichos polieterpolioliolios tienen preferentemente masas moleculares promedio de 250 a 10.000 g/mol, de modo particularmente preferente de 500 a 8.500 g/mol y de modo muy particularmente preferente de 600 a 4.500 g/mol. Su funcionalidad OH es preferentemente de 1,5 a 4,0, de modo particularmente preferente de 1,8 a 3,1.

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

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

- 40 Como componente c) se usan uno o varios fotoiniciadores. Estos son habitualmente iniciadores que pueden activarse mediante radiación actínica que desencadenan una polimerización de los grupos polimerizables correspondientes. Los fotoiniciadores son compuestos disponibles comercialmente, conocidos de por sí, que se diferencian entre iniciadores unimoleculares (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Además, estos iniciadores se usan según su naturaleza química para las formas radicales, las aniónicas (o), las catiónicas (o mixtas) de las polimerizaciones mencionadas anteriormente.

- 45 Los sistemas de tipo I para la fotopolimerización por radicales son, por ejemplo, compuestos cetónicos aromáticos, por ejemplo benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michlers), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. Además son adecuados iniciadores del tipo II tales como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres del ácido fenilgloxílico, canferquinona, alfa-aminoalquilfenonas, alfa,alfa-dialcoxiacetofenonas, 1-[4-(feniltio)fenil]octano-1,2-diona-2-(O-benzoiloxima) y alfa-hidroxi alquilfenonas. También pueden usarse como fotoiniciadores los sistemas fotoiniciadores descritos en el documento EP-A 0223587 constituidos por una mezcla de un arilalquilborato de amonio y uno o varios colorantes. Como arilborato de amonio son adecuados, por ejemplo, trifenilhexilborato de tetrabutilamonio, trifenilbutilborato de tetrabutilamonio, trinaptilhexilborato de tetrabutilamonio, tris(4-terc-butil)-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
- 50
- 55

tris-(3-cloro-4- metilfenil)-hexilborato de tetrabutylamonio. Como colorantes son adecuados, por ejemplo, azul de metileno nuevo, tionina, amarillo básico, cloruro de pinacinaol, rodamina 6G, galocianina, violeta de etilo, azul victoria R, azul celestina, rojo de quinaldina, violeta cristalino, verde brillante, naranja astrazon G, rojo Darrow, pironina Y, rojo básico 29, pirilio I, safranina O, cianina y azul de metileno, azur A (Cunningham y col., RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, 19-22 de abril, 1998).

Los fotoiniciadores que se usan para la polimerización aniónica son generalmente sistemas de tipo I y se derivan de complejos de metales de transición de la primera fila. A este respecto son sales de cromo, tales como, por ejemplo trans-Cr(NH₃)₂(NCS)₄⁻ (Kutal y col., *Macromolecules* 1991, 24, 6872) o compuesto de ferrocenilo (Yamaguchi y col. *Macromolecules* 2000, 33, 1152). Otra posibilidad de polimerización aniónica consiste en el uso de colorantes tales como leuconitrilo de violeta cristalino o leuconitrilo de verde malaquita, que pueden polimerizar cianoacrilatos mediante descomposición fotolíquida (Neckers y col. *Macromolecules* 2000, 33, 7761). De todas las maneras, a este respecto, se incorpora el cromóforo en el polímero de modo que los polímeros resultantes estén coloreados.

Los fotoiniciadores usados para la polimerización catiónica consisten esencialmente en tres clases: sales de arildiazonio, sales de onio (a este respecto especialmente: sales de yodonio, sulfonio y selenonio) así como compuestos organometálicos. Las sales de fenildiazonio pueden generar con la radiación tanto en presencia como en ausencia de un donador de hidrógeno un catión, que inicia la polimerización. La eficacia de la totalidad del sistema se determina mediante la naturaleza del contraión usado para dar el compuesto de diazonio. Son preferentes a este respecto los SbF₆⁻, AsF₆⁻ o PF₆⁻ poco reactivos pero bastante caros. Generalmente, estos compuestos son poco adecuados para su uso en el recubrimiento de películas finas, debido a que el nitrógeno liberado tras la exposición a la luz disminuye la calidad de la superficie (agujeros de alfiler) (Li y col., *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2001, 84, 139). Las sales de onio están muy ampliamente extendidas y pueden obtenerse comercialmente también en numerosas formas, especialmente las sales de sulfonio y yodonio. La fotoquímica de estos compuestos se ha sometido a investigación de forma persistente. Las sales de yodonio se descomponen tras la excitación en primer lugar de forma homolítica y producen, por lo tanto, un radical y un anión de radical que se estabiliza mediante la abstracción de H y libera un protón y, después, inicia la polimerización catiónica (Dektar y col. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 639; *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 1838). Este mecanismo permite el uso de sales de yodonio también para la fotopolimerización por radicales. A este respecto, la elección del contraión cobra de nuevo una gran importancia, siendo también preferentes SbF₆⁻, AsF₆⁻ o PF₆⁻, bastante caros. Por lo demás, en esta clase de estructura se determina la elección de la sustitución del compuesto aromático de modo bastante libre y esencialmente mediante la disponibilidad de componentes estructurales iniciales adecuados para la síntesis. Las sales de sulfonio son compuestos que se descomponen en (II) según Norrish (Crivello y col., *Macromolecules*, 2000, 33, 825). También en el caso de las sales de sulfonio, la elección del contraión cobra una importancia crítica que se manifiesta esencialmente en la velocidad de endurecimiento de los polímeros. Los mejores resultados se consiguen generalmente con sales de AsF₆⁻. Debido a que la absorción intrínseca de sales de yodonio y sulfonio se encuentra a < 300 nm, estos compuestos deben sensibilizarse de modo correspondiente para la fotopolimerización con UV cercano o luz visible de longitud de onda corta. Esto se consigue mediante el uso de compuestos aromáticos absorbentes superiores tales como, por ejemplo, antracenos y derivados (Gu y col., *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, 2000, 41 (2), 1266) o fenotiazina o sus derivados (Hua y col., *Macromolecules* 2001, 34, 24882494).

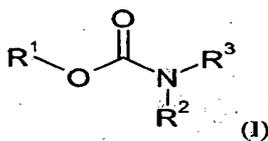
También puede ser ventajoso usar mezclas de estos compuestos. Según la fuente de radiación usada para el endurecimiento debe adaptarse el tipo y la concentración del fotoiniciador de forma conocida por el experto. Se describe con más detalle por ejemplo en P. K. T. Oldring (Ed.), *Chemistry & Technology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

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

En formulaciones de fotopolímeros se pueden lograr con acrilatos de índice de refracción elevado como componentes para proporcionar contraste muy buenos resultados, tal como se describe, por ejemplo, en el documento US 6.780.546. Por lo tanto, es preferente según la invención que en la formulación de fotopolímeros los monómeros de escritura sean acrilatos, en particular uretanoacrilatos. En particular, son preferentes uretanoacrilatos aromáticos con un índice de refracción de $n_D^{20} > 1.5000$ a 589 nm, tales como los que se describen, por ejemplo, en el documento WO2008125199A1.

La invención prevé que los uretanos presenten un peso molecular promedio en número ≤ 250 g/mol, preferentemente ≤ 200 g/mol y de modo particularmente preferente ≤ 190 g/mol. Así, se ha establecido que el efecto descrito en el presente documento no aparezca cuando el peso molecular sea > 250 g/mol.

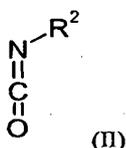
Preferentemente la formulación de fotopolímeros contiene solo uretanos alifáticos. En este caso, los uretanos alifáticos pueden ser, en particular, los que presentan la fórmula general (I),



5 en la que R¹, R², R³, independientemente entre sí, son restos alquilo (C1-C20) lineales o ramificados, dado el caso sustituidos con heteroátomos. Es particularmente preferente que R¹ sea un resto alquilo (C1-C8) lineal o ramificado, R² un resto alquilo (C1-C8) lineal o ramificado y/o R³ un resto alquilo (C1-C8) lineal o ramificado, siendo particularmente que R¹ sea un resto alquilo (C1-C4) lineal o ramificado, R² un resto alquilo (C1-C6) lineal o ramificado y R³ hidrógeno. Se ha establecido en este caso, a saber, que los uretanos obtenidos de este modo sean muy compatibles con la matriz de poliuretano y que muestren el efecto descrito en el presente documento.

Según otra forma de realización preferente se prevé que los uretanos no presenten esencialmente ningún grupo NCO libre.

10 Los uretanos esenciales para la invención se pueden obtener mediante reacción de isocianatos de la fórmula (II)



con compuestos reactivos con isocianatos de la fórmula (III)



teniendo los restos el significado indicado anteriormente.

15 Ejemplos de compuestos de la fórmula (II) son metilisocianato, etilisocianato, los propilisocianatos isoméricos, los butilisocianatos isoméricos, los pentilisocianatos isoméricos, los hexilisocianatos isoméricos, los heptilisocianatos isoméricos, los octilisocianatos isoméricos, los nonilisocianatos isoméricos, los decilisocianatos isoméricos, estearilisocianato, ciclopropilisocianato, ciclobutilisocianato, ciclopentilisocianato, ciclohexilisocianato, cicloheptilisocianato o sus mezclas.

20 Son preferentes metilisocianato, etilisocianato, los propilisocianatos isoméricos, los butilisocianatos isoméricos, los pentilisocianatos isoméricos, los hexilisocianatos isoméricos, los heptilisocianatos isoméricos, los octilisocianatos isoméricos o sus mezclas.

Son particularmente preferentes n-butilisocianato, n-hexilisocianato o sus mezclas.

25 Como compuestos de la fórmula (III) pueden usarse, por ejemplo, metanol, etanol, los propanoles isoméricos, los butanoles isoméricos, los pentanoles isoméricos, los hexanoles isoméricos, los heptanoles isoméricos, los octanoles isoméricos, los nonanoles isoméricos, decanoles isoméricos, los undecanoles isoméricos, los dodecanoles isoméricos, los tridecanoles isoméricos o sus mezclas.

Son preferentes metanol, etanol, los propanoles isoméricos, los butanoles isoméricos, los pentanoles isoméricos, los hexanoles isoméricos, los heptanoles isoméricos, los octanoles isoméricos o sus mezclas.

30 Son particularmente preferentes etanol, iso-propanol o sus mezclas.

La reacción de compuestos de la fórmula (II) con compuestos de la fórmula (III) es una uretanización. La reacción de compuestos de la fórmula (II) con compuestos de la fórmula (III) puede realizarse usando catalizadores conocidos para acelerar las reacciones de adición de isocianato, tales como, por ejemplo, aminas terciarias, compuestos de estaño, cinc, hierro o bismuto, en particular trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, octoato de bismuto o dilaurato de dibutilestaño, que pueden disponerse previamente o dosificarse posteriormente. Los uretanos según la invención tienen un contenido de grupos isocianato (M = 42) o monómeros residuales libres inferior al 0,5 % en peso, preferentemente inferior al 0,2 % en peso, de modo particularmente preferente inferior al 0,1 % en peso con respecto al uretano. Además, los uretanos contienen un contenido de componente sin reaccionar compuestos de la fórmula (III) inferior al 1 % en peso, preferentemente inferior al 0,5 % en peso y de modo particularmente preferente inferior al 0,2 % en peso con respecto al uretano. En la preparación de uretanos pueden disolverse los compuestos de la fórmula (II) y los compuestos de la fórmula (III) en un disolvente no reactivo, por ejemplo un hidrocarburo aromático o alifático o un hidrocarburo halogenado aromático o alifático o en un disolvente de barnices tal como, por ejemplo, acetato de etilo o acetato de butilo o acetona o butanona o un éter tal como tetrahidrofurano o terc-butilmetiléter o un disolvente aprótico dipolar tal como dimetilsulfóxido o N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona y

disponerse previamente o dosificarse de un modo familiar para el experto. Después de finalizar la reacción se retiran los disolventes no reactivos de la mezcla a presión normal o a presión reducida y se calcula el punto final mediante determinación del contenido sólido. El contenido sólido se encuentra normalmente en un intervalo del 99,999 al 95,0 % en peso, preferentemente del 99,998 al 98,0 % en peso con respecto al uretano.

5 La formulación de fotopolímeros según la invención puede contener del 15 al 79, preferentemente del 30 al 60 % en peso de polímero de matriz, del 5 al 50, preferentemente del 10 al 40 % en peso de monómero de escritura, del 1 al 10, preferentemente del 1 al 3 % en peso de fotoiniciador y del 5 al 50, preferentemente del 10 al 40 % en peso de uretanos y del 0 al 10 % en peso de otros aditivos, siendo la suma de los componentes el 100 % en peso.

10 Un segundo aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una formulación de fotopolímeros en el que se mezclan polímeros de matriz, monómeros de escritura, fotoiniciadores y uretanos como plastificantes para dar la formulación de fotopolímeros.

Un tercer aspecto de la invención se refiere a una formulación de fotopolímeros que puede obtenerse según el procedimiento.

15 Un cuarto aspecto de la invención se refiere a una lámina, una película, una capa, una construcción en capas o un cuerpo moldeado producidos a partir de la formulación de fotopolímeros.

20 Las capas, construcciones en capas y cuerpo moldeados producidos a partir de las formulaciones de fotopolímeros según la invención presentan normalmente un valor de Δn , medido según el procedimiento descrito en el apartado "Medición de las propiedades holográficas DE y Δn de medios holográficos mediante interferencia de dos haces en disposición de reflexión", de $\Delta n > 0,012$, preferentemente $> 0,0135$, de modo particularmente preferente $> 0,015$, de modo muy particularmente preferente $> 0,0165$.

Un quinto aspecto de la invención se refiere al uso de la formulación de fotopolímeros para la producción de elementos ópticos, en particular para la producción de elementos holográficos e imágenes holográficas.

25 También es objetivo de la invención un procedimiento de exposición a la luz de medios holográficos y películas de fotopolímeros holográficas producidas a partir de la formulación de fotopolímero según la invención, en el que se polimerizan de forma selectiva monómeros de escritura presentes en la matriz mediante radiación electromagnética.

30 Los medios holográficos de este tipo son adecuados después de la exposición holográfica para la producción de elementos ópticos holográficos, que, por ejemplo, tienen la función de una lente óptica, un espejo, un espejo de desviación, un filtro, un vidrio de dispersión, un elemento de difracción, un fotoconductor, un deflector de la luz, un vidrio de proyección y/o una máscara. Además, también pueden producirse imágenes o representaciones holográficas, tales como, por ejemplo, para retratos personales, representaciones biométricas en documentos de seguridad o, en general, de imágenes o estructuras de imagen para publicidad, etiquetas de seguridad, protección de marcas, creación de marcas comerciales, etiquetas, elementos de diseño, decoraciones, ilustraciones, cromos coleccionables, imágenes y similares, así como imágenes que pueden representar datos digitales, entre otras cosas también en combinación con los productos representados anteriormente.

35 **Ejemplos**

La invención se explicará a continuación en detalle por medio de ejemplos.

Mientras no se indique lo contrario, todos los datos de porcentajes se refieren a porcentajes en peso.

La medición del índice de refracción n_D^{24} se realiza a una longitud de onda de 589 nm y a una temperatura de 20 °C con un espectrofotómetro de la empresa Steag ETA Optics (modelo ETA - RT).

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

Los plastificantes comerciales usados en los medios comparativos se adquirieron en el mercado de productos químicos (éster dimetílico del ácido adípico de Merck/Darmstadt, diacetato de dietilenglicol de ABCR, carbonato de propileno de Fluka, éster trietílico del ácido cítrico de Sigma-Aldrich)

45 CGI-909 (tris(3-cloro-4-metilfenil)(hexil)borato de tetrabutilamonio) [1147315-11-4], es un producto de investigación producido por la empresa Ciba Inc., Basilea, Suiza.

Ejemplo 1: Carbamato de etilhexilo

50 En un matraz redondo de 250 ml se dispusieron 0,02 g de Desmorapid Z (dilaurato de dibutilo, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), 36,7 g de n-hexilisocianato y se calentó a 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota 13,3 g de etanol y la mezcla se mantuvo posteriormente a 60 °C hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido a menos del 0,1 %. Después se enfrió y el producto se obtuvo como un líquido transparente.

Ejemplo 2: Carbamato de isopropil-hexilo

5 En un matraz redondo de 250 ml se dispusieron 0,02 g de Desmorapid Z, 34,0 g n-hexilisocianato y se calentó a 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota 16,0 g de isopropanol y la mezcla se mantuvo posteriormente a 60 °C hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido a menos del 0,1 %. Después se enfrió y el producto se obtuvo como un líquido transparente.

Ejemplo 3: Carbamato de etilbutilo

10 En un matraz redondo de 250 ml se dispusieron 0,02 g de Desmorapid Z, 34,1 g n-butilisocianato y se calentó a 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota 15,9 g de etanol y la mezcla se mantuvo posteriormente a 60 °C hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido a menos del 0,1 %. Después se enfrió y el producto se comportó como un líquido transparente.

Ejemplo 4: Carbamato de isopropil-butilo

15 En un matraz redondo de 250 ml se dispusieron 0,02 g de Desmorapid Z, 31,1 g n-butilisocianato y se calentó a 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota 18,9 g isopropanol y la mezcla se mantuvo posteriormente a 60 °C hasta que el contenido de isocianato se hubo reducido a menos del 0,1 %. Después se enfrió y el producto se obtuvo como un líquido transparente.

Tabla 1: Caracterización de los ejemplos 1-4 y de los plastificantes comerciales de los ejemplos comparativos II-IV

Ejemplo	Denominación	n_D^{20}
1	Carbamato de etil-hexilo	1,4376
2	carbamato de isopropil-hexilo	1,4336
3	Carbamato de etilbutilo	1,4313
4	Carbamato de isopropilbutilo	1,4284
II	Carbonato de propileno	1,4220
III	Éster dimetilico del ácido adípico	1,4350
IV	Diacetato de dietilenglicol	1,4310
V	Éster trietilico del ácido cítrico	1,4423

Para analizar las propiedades ópticas se produjeron los medios descritos a continuación y se midieron ópticamente:

Preparación del componente de poliol:

20 En una matraz de 1 litro se dispusieron 0.18 g de octoato de estaño, 374,8 g de ϵ -caprolactona y 374,8 g de un politetrahidrofuranopolieterepoliol difuncional (peso equivalente de 500 g/mol de OH) y se calentó a 120 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que el contenido sólido (proporción de componentes no volátiles) fuera del 99,5 % en peso o superior. A continuación se enfrió y el producto se obtuvo como un sólido ceroso.

Preparación del uretanoacrilato 1:

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

30

Medio 1:

35 Se mezclaron 3,82 g del componente de poliol producido tal como se ha descrito anteriormente con 2,50 g de uretanoacrilato 1, 2,50 g de carbamato de etilhexilo (ejemplo 1), 0,10 g de CGI 909 (producto experimental de la empresa Ciba Inc, Baselia, Suiza), 0,010 g de azul de metileno nuevo y 0,35 g de N-etilpirrolidona a 60 °C de modo que se obtuviera una solución transparente. A continuación se enfrió a 30 °C, se añadieron 0,707 g de Desmodur[®] N 3900 (producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, poliisocianato basado en hexanodiisocianato, proporción de iminooxadiazindiona de al menos el 30 %, contenido de NCO: 23,5 %) y se mezcló de nuevo. Finalmente se añadieron 0,006 g de Fomrez UL 28 (catalizador de uretanización, producto comercial de la empresa Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, Estados Unidos) y se mezcló de nuevo brevemente. La masa líquida obtenida se dispuso después en una placa de vidrio y en la misma se tapó con una segunda placa de vidrio, que se mantuvo mediante un espaciador a una distancia de 20 mm. Este cuerpo de ensayo se dejó en reposo 12 horas a temperatura ambiente y se endureció.

40

Los medios 2-4 se produjeron de un modo análogo a partir de los ejemplos indicados en la tabla 1.

Medio comparativo I:

Se mezclaron 8,89 g del componente polioli producido tal como se ha descrito anteriormente con 3,75 g de uretanoacrilato 1, 0,15 g de CGI 909 (producto experimental de la empresa Ciba Inc, Baselia, Suiza), 0,015 g de azul de metileno nuevo y 0,35 g de N-etilpirrolidona a 60 °C de modo que se obtuviera una solución transparente. A continuación se enfrió a 30 °C, se añadieron 1,647 g de Desmodur® N 3900 (producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, poliisocianato basado en hexanodiisocianato, proporción de iminooxadiazindiona de al menos el 30 %, contenido de NCO: 23,5 %) y se mezcló de nuevo. Finalmente se añadieron 0,009 g de Fomrez UL 28 (catalizador de uretanización, producto comercial de la empresa Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, Estados Unidos) y se mezcló de nuevo brevemente. La masa líquida obtenida se dispuso después en una placa de vidrio y en la misma se cubrió con una segunda placa de vidrio, que se mantuvo mediante un espaciador a una distancia de 20 mm. Este cuerpo de ensayo se dejó en reposo 12 horas a temperatura ambiente y se endureció.

Medio comparativo II:

Se mezclaron 3,82 g del componente polioli producido tal como se ha descrito anteriormente con 2,50 g de uretanoacrilato 1, 2,50 g de carbonato de propileno (ejemplo comparativo II), 0,10 g de CGI 909 (producto comparativo de la empresa Ciba Inc, Baselia, Suiza), 0,010 g de azul de metileno nuevo y 0,35 g de N-etilpirrolidona a 60 °C de modo que se obtuviera una solución transparente. A continuación se enfrió a 30 °C, se añadieron 0,702 g de Desmodur® N 3900 (producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, poliisocianato basado en hexanodiisocianato, proporción de iminooxadiazindiona de al menos el 30 %, contenido de NCO: 23,5 %) y se mezcló de nuevo. Finalmente se añadieron 0,022 g de Fomrez UL 28 (catalizador de uretanización, producto comercial de la empresa Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, Estados Unidos) y se mezcló de nuevo brevemente. La masa líquida obtenida se dispuso después en una placa de vidrio y en la misma se cubrió con una segunda placa de vidrio, que se mantuvo mediante un espaciador a una distancia de 20 mm. Este cuerpo de ensayo se dejó en reposo 12 horas a temperatura ambiente y se endureció.

Los medios comparativos III-IV se produjeron de un modo análogo a partir de los ejemplos comparativos indicados en la tabla 1.

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

Las propiedades holográficas de los medios producidos descritos en la sección "Producción de los medios holográficos basados en una formulación de fotopolimeros con fotoiniciador para determinar los parámetros de realización DE y Δn " se analizaron a continuación por medio de una disposición de medición según la figura 1 del modo siguiente:

El haz de un láser He-Ne (633 nm de longitud de onda de emisión) se convirtió usando un filtro espacial (SF) y conjuntamente con una lente de colimación (CL) en un haz homogéneo paralelo. Las secciones transversales finales y de la radiación de señal y de referencia se establecen mediante los diafragmas (I) El diámetro de las apertura del diafragma es de 0,4 cm. Los divisores de haz dependientes de la polarización (PBS) dividen el haz de láser en dos haces coherentes polarizados similarmente. A través de las placas $\lambda/2$ se ajustaron la potencia del haz de referencia a 0,5 mW y la potencia del haz de señal a 0,65 mW. Las potencias se determinaron con los detectores semiconductores (D) en la muestra producida. El ángulo de incidencia (α) del haz de referencia es de -21,8°, el ángulo de incidencia (β) del haz de señal es de 41,8°. En el sitio de la muestra (medio), el campo de interferencia de los dos haces que se solapan genera una rejilla de bandas claras y oscuras que se encuentran perpendicularmente a las bisectrices de los dos haces que inciden sobre la muestra (holograma de reflexión). La distancia entre bandas A, también denominada periodo de rejilla, en el medio es de ~225 nm (aceptando que el índice de refracción del medio es ~1,504).

La figura 1 muestra la estructura de ensayo holográfica, con la que se midió la eficacia de difracción (DE) de los medios. La figura 1 muestra la geometría de una HMT a $\lambda = 633$ nm (láser He-Ne): M = espejo, S = cierre, SF = filtro espacial, CL = lente del colimador, $\lambda/2$ = placa $\lambda/2$, PBS = divisor del haz sensible a la polarización, D = detector, I = diafragma, $\alpha = 21,8^\circ$, $\beta = 41,8^\circ$ son los ángulos de incidencia de los haces coherentes medidos fuera de la muestra (del medio).

Se describieron del siguiente modo los hologramas en el medio:

- ambos obturadores (S) están abiertos durante el tiempo de exposición a la luz t.
- después se dejó con los obturadores (S) cerrados al medio un periodo de 5 minutos para la difusión de los monómeros de escritura aún no polimerizados.

Los hologramas escritos se leyeron ahora del modo siguiente. El obturador del haz de señal permanecía cerrado. El obturador del haz de referencia estaba abierto. El diafragma del haz de referencia se cerró a un diámetro < 1 mm. Con ello se logró que para todos los ángulos de giro (Ω) del medio el haz se encontraba siempre totalmente en el

holograma escrito anteriormente. La mesa giratoria cubrió ahora de modo controlado por ordenador la región angular de $\Omega = 0^\circ$ a $\Omega = 20^\circ$ con un incremento angular de $0,05^\circ$. En cada ángulo Ω alcanzado se midieron las potencias del haz transmitido en el orden cero por medio del detector D correspondiente y las potencias del haz difractado en el primer orden por medio del detector D. La eficacia de difracción se obtuvo en cada ángulo Ω alcanzado como el cociente de:

5

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

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

Por medio del procedimiento descrito anteriormente se midió la curva de Bragg; está describe el grado de efecto de difracción η en función del ángulo de giro Ω del holograma escrito y se almacenó en un ordenador. Adicionalmente, se registró también la intensidad transmitida en el orden cero frente al ángulo de giro Ω y se almacenó en un ordenador.

10

La eficacia de difracción máxima ($DE = \eta_{m\acute{a}x}$) del holograma, es decir su valor máximo, se determinó. Eventualmente debió modificarse para ello la posición del detector del haz difractado para determinar este valor máximo.

El contraste del índice de refracción Δn y el espesor d de la capa de fotopolímeros se determinó ahora por medio de la teoría de ondas acopladas (véase: H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, volumen 48, noviembre 1969, número 9, página 2909 - página 2947) en la curva de Bragg medida y el trazado angular de la intensidad transmitida. El procedimiento de evaluación se describe a continuación:

15

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

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

20 en la que:

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

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

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

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

$$n \cdot \sin(\alpha') = \sin(\alpha), n \cdot \sin(\beta') = \sin(\beta)$$

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

Φ es la intensidad de rejilla, χ es el parámetro de desintonización y ψ el ángulo de inclinación de la rejilla de índice de refracción que se ha descrito. α' y β' corresponden a los ángulos α y β en caso de escritura del holograma, pero

medidos en el medio. $\Delta\theta$ es la desintonización angular medida en el medio, es decir, la desviación del ángulo α' . $\Delta\Omega$ es la desintonización angular medida fuera del medio, es decir, la desviación del ángulo α . n es el índice de refracción promedio del fotopolímero y se fijó en 1,504. λ es la longitud de onda de la luz láser en el vacío.

La eficacia de difracción máxima ($DE = \eta_{\text{máx}}$) resulta entonces para $X = 0$, es decir $\Delta\Omega = 0$:

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

Los datos de medición de la eficacia de difracción, la curva de Bragg teórica y la intensidad transmitida se representan tal como se muestra en la figura 2 frente al ángulo de giro centrado desplazamiento $\Omega - \alpha$. Dado que debido a que la contracción geométrica y la variación del índice de difracción medio en la fotopolimerización el ángulo para el que se mide DE se desvía de α , se centra el eje x para esta desviación. El desplazamiento es normalmente de 0° a 2° .

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

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

La figura 2 muestra la representación de la curva de Bragg η según Kogelnik (línea discontinua), del grado de efecto de difracción medido (círculo relleno) y de la potencia transmitida (línea continua negra) frente a la desintonización angular $\Omega\Delta$. Dado que debido a la contracción geométrica y la variación del índice de difracción medio en la fotopolimerización, el ángulo para el que se mide DE se desvía de α , se centra el eje x para este desplazamiento. El desplazamiento es normalmente de 0° a 2° .

Para una formulación se repitió este procedimiento eventualmente varias veces para distintos tiempos de exposición a la luz t en distintos medios, para establecer a qué dosis de energía promedio del haz láser incidente en la escritura del holograma se convierte DE en el valor de saturación. La dosis de energía promedio E se obtiene tal como sigue a partir de las potencias de los dos haces parciales asignados a los ángulos α y β ($P_\alpha = 0,50$ mW y $P_\beta = 0,67$ mW), del tiempo de exposición a la luz t y del diámetro del diafragma (0,4 cm):

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

Las potencias de los haces parciales se adaptaron de modo que en el medio con los ángulos usados α y β se logra la misma densidad de potencia.

A este respecto se obtuvieron los valores de medición siguientes para DE [%] y Δn a una dosis E [mJ/cm²]:

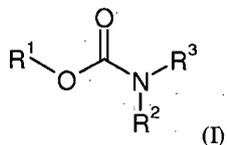
Tabla 2: Valoración holográfica de los ejemplos seleccionados

Medio	Ejemplo comparativo [% en peso]	Δn	DE [%]	Dosis E [mJ/cm ²]
1	Carbamato de etil-hexilo, 25	0,0172	94	9
2	Carbamato de isopropil-hexilo, 25	0,0174	97	9
3	Carbamato de etilbutilo, 25	0,0167	87	9
4	Carbamato de isopropil-butilo, 25	0,0176	93	9
I	Sin aditivos	0,0115	89	9
II	Carbonato de propileno, 25	0,0136	87	36
III	Éster dimetílico del ácido adípico, 25	0,0146	88	36
IV	Diacetato de dietilenglicol, 25	0,0146	93	18
V	Ester trietílico del ácido cítrico, 25	0,0115	78	72

5 Los valores hallados para la región dinámica de propiedades holográficas (DE) y Δn de los medios holográficos muestran que los aditivos comerciales usados en el medio comparativo para el uso de medios holográficos son poco adecuados; por el contrario los uretanos según la invención en los medios 1 a 4 para la producción de medios holográficos debido a los altos valores de DE y el alto valor de Δn son muy adecuados. Además, a partir de la representación de la figura 2 se hace evidente que los uretanoacrilatos hallados en el presente documento, a pesar de su índice de refracción, tienen unas mejores prestaciones holográficas.

REIVINDICACIONES

1. Formulación de fotopolímeros que comprende polímeros de matriz, monómeros de escritura y fotoiniciadores, **caracterizada porque** como plastificantes contiene uretanos que presentan un peso molecular ≤ 250 g/mol.
- 5 2. Formulación de fotopolímeros según la reivindicación 1, **caracterizada porque** los polímeros de matriz son poliuretanos.
3. Formulación de fotopolímeros según la reivindicación 2, **caracterizado porque** los poliuretanos se pueden obtener mediante reacción de un componente de isocianato y un componente reactivo con isocianato.
4. Formulación de fotopolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** los monómeros de escritura son acrilatos, preferentemente uretanoacrilatos.
- 10 5. Formulación de fotopolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** los uretanos presentan un peso molecular ≤ 200 g/mol y preferentemente ≤ 190 g/mol.
6. Formulación de fotopolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** contiene solo uretanos alifáticos.
- 15 7. Formulación de fotopolímeros según la reivindicación 6, **caracterizada porque** los uretanos alifáticos presentan la fórmula general (I),



en la que R^1 , R^2 , R^3 , independientemente entre sí, son restos alquilo (C_1 - C_{20}) lineales o ramificados, dado el caso sustituidos con heteroátomos.

- 20 8. Formulación de fotopolímeros según la reivindicación 7, **caracterizada porque** R^1 , R^2 , R^3 , independientemente entre sí, son restos alquilo (C_1 - C_{20}) lineales o ramificados, dado el caso sustituidos con heteroátomos, siendo preferentemente R^1 un resto alquilo (C_1 - C_8) lineal o ramificado, R^2 un resto alquilo (C_1 - C_8) lineal o ramificado y/o R^3 un resto alquilo (C_1 - C_8) lineal o ramificado, y de modo particularmente preferente R^1 un resto alquilo (C_1 - C_4) lineal o ramificado, R^2 un resto alquilo (C_1 - C_6) lineal o ramificado y R^3 hidrógeno.
- 25 9. Formulación de fotopolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** los uretanos no presentan esencialmente ningún grupo NCO libre.
- 30 10. Formulación de fotopolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** contiene del 15 al 79, preferentemente del 30 al 60 % en peso de polímeros de matriz, del 5 al 50, preferentemente del 10 al 40 % en peso de monómeros de escritura, del 1 al 10, preferentemente del 1 al 3 % en peso de fotoiniciadores y del 5 al 50, preferentemente del 10 al 40 % en peso de uretanos y del 0 al 10 % en peso de otros aditivos, siendo la suma de los componentes el 100 % en peso.
11. Procedimiento de producción de una formulación de fotopolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** se mezclan polímeros de matriz, monómeros de escritura, fotoiniciadores y uretanos como plastificantes para dar la formulación de fotopolímeros.
12. Formulación de fotopolímeros que puede obtenerse según el procedimiento de la reivindicación 11.
- 35 13. Lámina, película, capa, estructura en capas o cuerpo moldeado producido a partir de una formulación de fotopolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 10 o 12.
14. Uso de una formulación de fotopolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 10 o 12 para la producción de elementos ópticos, en particular para la producción de elementos holográficos e imágenes holográficas.

Fig. 2

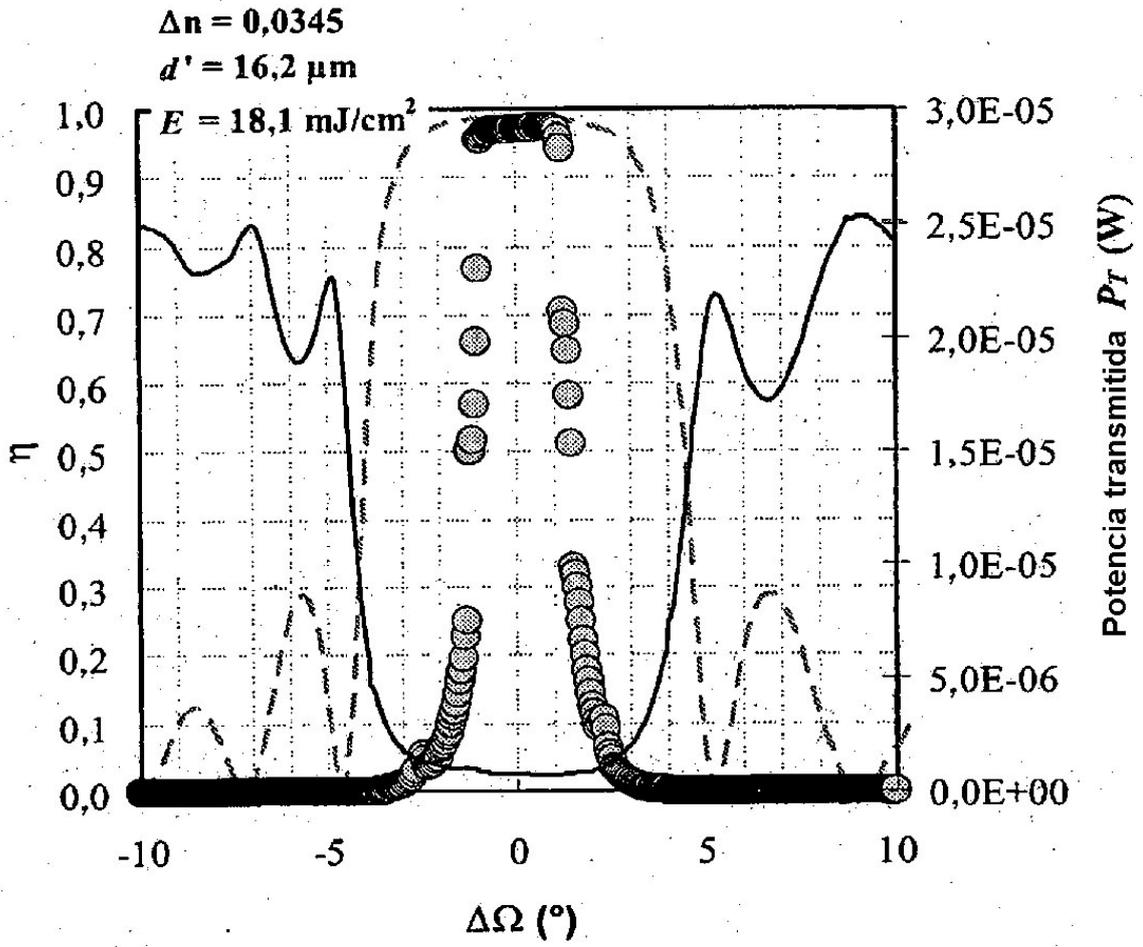


Fig. 3

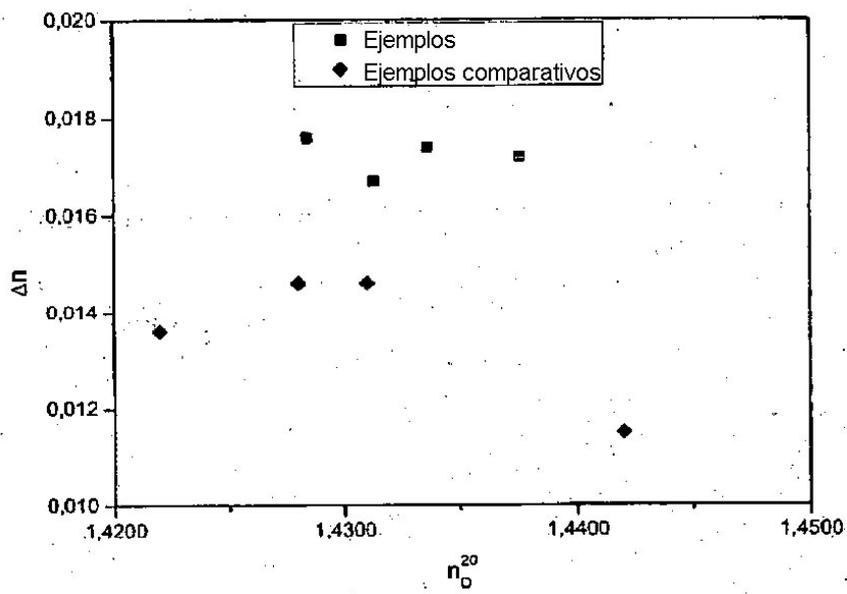


Figura 3: Δn medida de los ejemplos que contienen las formulaciones de fotopolímeros (■) y ejemplos comparativos (◆) en función del índice de refracción n_D^{20} .