

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 543**

51 Int. Cl.:

G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/029 (2006.01)
G03F 7/035 (2006.01)
C07F 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2014 PCT/EP2014/071877**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015 WO15055576**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2014 E 14783851 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 3058423**

54 Título: **Formulación de fotopolímero para la fabricación de medios holográficos con boratos con TG baja**

30 Prioridad:

17.10.2013 EP 13189138

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.08.2018

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**BERNETH, HORST;
RÖLLE, THOMAS;
BRUDER, FRIEDRICH-KARL;
HÖNEL, DENNIS;
WEISER, MARC-STEPHAN;
FÄCKE, THOMAS;
HAGEN, RAINER y
WALZE, GÜNTHER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 679 543 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).

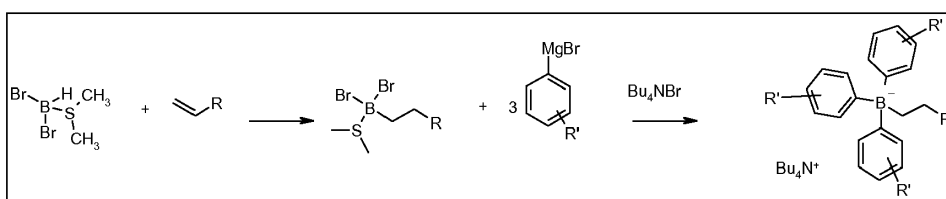
DESCRIPCIÓN

Formulación de fotopolímero para la fabricación de medios holográficos con boratos con TG baja

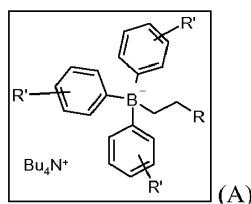
5 La invención se refiere a una formulación de fotopolímero que comprende un componente reactivo frente a isocianatos, un componente poliisocianato, un monómero de escritura y un fotoiniciador, que contiene al menos un colorante y un coiniador especial.

10 Otros objetos de la invención son un procedimiento para la preparación de los coiniadores especiales así como los coiniadores que pueden obtenerse según este procedimiento, además un procedimiento para la fabricación de un medio holográfico usando los coiniadores especiales así como un medio holográfico que puede obtenerse usando la formulación de fotopolímero de acuerdo con la invención. Además se refiere la invención a una estructura de capas que comprende un medio holográfico de acuerdo con la invención e igualmente a boratos especiales, adecuados como coiniadores.

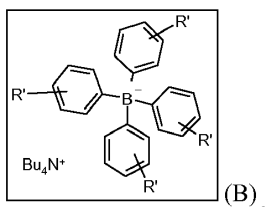
Las sales de amonio de alquil-triarilboratos como coiniadores así como su síntesis se conocen. En caso de la síntesis que puede realizarse bien técnicamente también a gran escala según la siguiente ruta:



15 se produce siempre una mezcla de alquiltriarilboratos de fórmula (A)



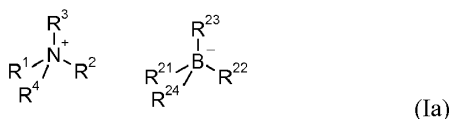
y tetraarilboratos de fórmula (B)



20 dado que la hidroboreación requiere tribromoborano como catalizador. Por el contrario si se usa la mezcla de alquiltriarilboratos y tetraarilboratos que se produce en la síntesis como coiniadores en medios holográficos, entonces pueden detectarse una estabilidad a largo plazo y capacidad de blanqueo fotoquímico insuficientes. Tales materiales no son útiles por tanto para el uso técnico. La separación de esta mezcla es sin embargo costosa y conduce inevitablemente a pérdidas de sustancia considerables.

25 El objetivo de la presente invención era por tanto la facilitación de una composición de fotopolímero que comprendiera un coiniador que va a prepararse de manera sencilla y económica y al mismo tiempo fuera adecuada para fabricar medios holográficos que presentaran una buena estabilidad a largo plazo y capacidad de blanqueo fotoquímico. Igualmente debía facilitarse un procedimiento eficaz para la preparación de coiniadores adecuados.

30 Este objetivo se solucionó de acuerdo con la invención mediante una formulación de fotopolímero que comprende un componente reactivo frente a isocianatos, un componente poliisocianato, un monómero de escritura y un fotoiniciador que contiene al menos un colorante y un coiniador, caracterizada porque el coiniador contiene al menos una sustancia de fórmula (Ia),



en la que

R¹ representa un resto alquilo C₁₄ a C₂₂ eventualmente ramificado,

R² representa un resto alquilo C₈ a C₂₂ eventualmente ramificado y/o eventualmente sustituido, un resto ciclohexilo o cicloheptilo, un resto aralquilo C₇ a C₁₀ o un resto fenilo sustituido con restos no iónicos y

5 R³ y R⁴ independientemente entre sí representan un resto alquilo C₁ a C₅ eventualmente ramificado y/o eventualmente sustituido o

R¹ representa un resto alquilo C₁₄ a C₂₂ eventualmente ramificado,

R² representa un resto alquilo C₈ a C₂₂ eventualmente ramificado y/o eventualmente sustituido o un resto aralquilo C₇ a C₁₀ y

10 R³ y R⁴ juntos forman un puente -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅- o -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂- o

R¹ representa un resto alquilo C₁₄ a C₂₂ eventualmente ramificado y

R², R³ y R⁴ junto con el N⁺ forman un anillo de imidazol o de piridina, que está sustituido al menos con un resto de la selección de alquilo C₁ a C₈, alcoxi C₁ a C₈, cicloalquilo C₅ a C₇, bencilo o fenilo

y en la que

15 R²¹ representa un resto alquilo C₁ a C₂₂, alqueno C₃ a C₂₂, cicloalquilo C₅ a C₇ o aralquilo C₇ a C₁₃ eventualmente sustituido y

R²² a R²⁴ independientemente entre sí representan un resto arilo C₆ a C₁₀ sustituido eventualmente con al menos un resto de la selección de halógeno, alquilo C₁ a C₄, trifluorometilo, alcoxi C₁ a C₄, trifluorometoxi, fenilo o fenoxi.

20 Se determinó ahora sorprendentemente que las formulaciones de fotopolímero de acuerdo con la invención son adecuadas para la fabricación de medios holográficos, que presentan una buena estabilidad a largo plazo y capacidad de blanqueo fotoquímico. Además pueden prepararse los co iniciadores usados de acuerdo con la invención de manera sencilla y económica, dado que la mezcla de alquiltrialboratos y tetraalboratos que se produce en la síntesis descrita anteriormente puede transformarse directamente mediante un proceso sencillo en un co iniciador adecuado. Los co iniciadores obtenidos pueden usarse tal como se obtienen sin que los medios holográficos fabricados presenten los inconvenientes mencionados anteriormente. Preferentemente presentan los co iniciadores a este respecto una temperatura de transición vítrea T_g ≤ 0 °C.

30 La preparación de tales triarilalquilboratos de amonio sustituidos con carbono, tal como son adecuados en determinadas formas de realización también para su uso como co iniciadores en las formulaciones de fotopolímero de acuerdo con la invención, se conoce en general por el estado de la técnica, especialmente por el documento JP 2000267273. El uso de tales triarilalquilboratos de amonio sustituidos con carbono para aplicaciones holográficas no se ha descrito sin embargo en el estado de la técnica.

Preferentemente, los co iniciadores usados en la formulación de fotopolímero de acuerdo con la invención presentan una temperatura de transición vítrea T_g de ≤ 0 °C. De manera especialmente preferente se encuentra la T_g ≤ -10 °C, de manera especialmente preferente ≤ -15 °C, de manera muy especialmente preferente ≤ -20 °C.

35 En el contexto de esta invención se determina la temperatura de transición vítrea T_g por medio de calorimetría diferencial dinámica de acuerdo con la norma DIN EN 61006, procedimiento A, usándose un aparato de DSC que está calibrada para la determinación de la T_g con indio y plomo y realizándose tres ciclos sucesivos de un calentamiento de -100 °C a +80 °C para el primer ciclo y de -100 °C a +150 °C para el segundo y tercer ciclo, con una velocidad de calentamiento constante de 20 K/min, con posterior refrigeración, con una velocidad de enfriamiento de 50 K/min y usándose la tercera curva de calentamiento para la determinación de los valores. La T_g se proporciona mediante la temperatura a la mitad de la altura de una etapa de transición vítrea.

40 Otros detalles con respecto a formas de realización preferentes de estas mediciones están indicados en los procedimientos mencionados en la parte de ejemplo.

45 Preferentemente contienen los co iniciadores usados de acuerdo con la invención al menos una sustancia de fórmula (Ia), en la que

R¹ representa un resto alquilo C₁₄ a C₂₂ eventualmente ramificado,

R² representa un resto alquilo C₈ a C₂₂ eventualmente ramificado, un resto ciclohexilo o cicloheptilo, un resto fenil-alquilo C₁ a C₃ o un resto fenilo sustituido con al menos un resto de la selección de alquilo C₁ a C₈, alcoxi C₁ a C₈, flúor, cloro, trifluorometilo, trifluorometoxi, cicloalquilo C₅ a C₇, bencilo, fenilo o fenoxi y

50 R³ y R⁴ independientemente entre sí representan metilo, etilo, propilo, butilo, cloroetilo, hidroxietilo o cianoetilo o

- 5 R^1 representa un resto alquilo C_{14} a C_{22} eventualmente ramificado,
 R^2 representa un resto alquilo C_8 a C_{22} eventualmente ramificado o un resto fenil-alquilo C_1 a C_3 y
 R^3 y R^4 juntos forman un puente $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$ o $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ o
 R^1 representa un resto alquilo C_{14} a C_{22} eventualmente ramificado y
 R^2 , R^3 y R^4 junto con el átomo de N^+ forman un anillo de imidazol o de piridina, que está sustituido al menos con un resto de la selección de alquilo C_1 a C_8 , alcoxi C_1 a C_8 , cicloalquilo C_5 a C_7 , bencilo o fenilo.

Se prefieren especialmente sustancias de fórmula (Ia), en la que

- 10 R^1 representa tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo o docosilo,
 R^2 representa octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo, docosilo, ciclohexilo, cicloheptilo, bencilo, 2-feniletilo, 2- o 3-fenilpropilo o un resto fenilo sustituido con al menos un resto que se encuentra en la posición 3, 4 y/o 5 de la selección de alquilo C_4 a C_8 , alcoxi C_4 a C_8 , trifluorometilo, trifluorometoxi, cicloalquilo C_5 a C_7 , bencilo, fenilo o fenoxi y
 R^3 y R^4 independientemente entre sí representan metilo o etilo o
15 R^1 representa tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo o docosilo,
 R^2 representa octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo, docosilo, bencilo, 2-feniletilo, 2- o 3-fenilpropilo y
 R^3 y R^4 juntos forman un puente $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$ o $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ o
20 R^1 representa tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo o docosilo y
 R^2 , R^3 y R^4 junto con el átomo de N^+ forman un anillo de imidazol o de piridina, que está sustituido al menos con un resto de la selección de metilo, etilo, 1- o 2-propilo, 1- o 2-butilo, 1,1-dimetiletilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 1-octilo, metoxi, etoxi, 1- o 2-propoxi, 1- o 2-butoxi, 1,1-dimetiletoxi, 1-pentoxi, 1-hexiloxi, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo.

- 25 Se prefieren muy especialmente sustancias de fórmula (Ia), en la que

- 30 R^1 representa hexadecilo u octadecilo,
 R^2 representa octilo, 2-etilhexilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, bencilo, 3-fenilpropilo o un resto fenilo sustituido con al menos un resto que se encuentra en posición 3, 4 y/o 5 de la selección de 1- o 2-butilo, 1,1-dimetiletilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 1-octilo, 1- o 2-butoxi, 1,1-dimetiletoxi, 1-pentoxi, 1-hexoxi, 1-octoxi, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciclohexilo, bencilo, fenilo o fenoxi y
 R^3 y R^4 independientemente entre sí representan metilo o
35 R^1 representa hexadecilo u octadecilo,
 R^2 representa octilo, 2-etilhexilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, bencilo o 3-fenilpropilo y
 R^3 y R^4 juntos forman un puente $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$ o $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ o
40 R^1 representa hexadecilo u octadecilo y
 R^2 , R^3 y R^4 junto con el átomo de N^+ forman un anillo de imidazol, cuyo segundo átomo de N está sustituido con 1- o 2-butilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 1-octilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo, o anillo de piridina, cuyo anillo está sustituido al menos con un resto de la selección de 1- o 2-butilo, 1,1-dimetiletilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 1- o 2-butoxi, 1,1-dimetiletoxi, 1-pentoxi, 1-hexiloxi, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo.

- 45 Preferentemente, en la formulación de fotopolímero de acuerdo con la invención se usan iniciadores que contienen al menos una sustancia de fórmula (Ia), cuyos restos R^{22} a R^{24} son iguales. Además preferentemente se encuentran los sustituyentes en los restos R^{22} a R^{24} en posición 3, 4 y/o 5, de manera especialmente preferente en posición 3 o 4 o en posición 3,4.

Se prefieren además iniciadores que contienen al menos una sustancia de fórmula (Ia) en la que

- 50 R^{21} representa un resto alquilo C_2 a C_{18} , alquenilo C_3 a C_{12} o aralquilo C_7 a C_{10} eventualmente ramificado y eventualmente sustituido con flúor, cloro, metoxi, etoxi o ciano, ciclopentilo o ciclohexilo y
 R^{22} a R^{24} independientemente entre sí representan un resto arilo C_6 a C_{10} sustituido con al menos un resto de la selección de flúor, cloro, alquilo C_1 a C_4 , trifluorometilo, alcoxi C_1 a C_4 , trifluorometoxi, fenilo o fenoxi.

Se prefieren especialmente iniciadores que contienen al menos una sustancia de fórmula (Ia), en la que

- 55 R^{21} representa 1- o 2-butilo, 1,1-dimetiletilo, 1- o 2-pentilo, 1- o 2-hexilo, 1- o 2-heptilo, 1- o 2-octilo, 2-etilhexilo, 1- o 2-nonilo, 1- o 2-decilo, 1-dodecilo, 1-tetradecilo, 1-hexadecilo, 1-octadecilo, alilo, 2-buten-1-ilo, bencilo, 2-feniletilo, 2- o 3-fenilpropilo, ciclopentilo o ciclohexilo y
 R^{22} a R^{24} independientemente entre sí representan un resto fenilo sustituido eventualmente con al menos un resto de la selección de flúor, cloro, metilo, terc-butilo, trifluorometilo, metoxi o trifluorometoxi en la

posición 3 y/o 4.

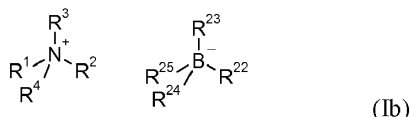
Se prefieren muy especialmente iniciadores que contienen al menos una sustancia de fórmula (Ia), en la que

- 5 R^{21} representa 1-butilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 1-heptilo, 1-octilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-dodecilo, 1-tetradecilo, 1-hexadecilo, 1-octadecilo, alilo, 3-fenilpropilo, ciclopentilo o ciclohexilo y
 R^{22} a R^{24} representan 4-fluorofenilo, 4-clorofenilo, 4-terc-butilfenilo, 3-fluoro-4-metilfenilo o 3-cloro-4-metilfenilo y
 R^{22} a R^{24} son iguales.

Además se prefieren iniciadores que contienen al menos una sustancia de fórmula (Ia), en la que

- 10 R^{21} representa 1-butilo, 1-hexilo, 1-octilo, 1-dodecilo o 3-fenilpropilo,
 R^{22} a R^{24} representa 4-fluorofenilo, 4-clorofenilo, 3-fluoro-4-metilfenilo o 3-cloro-4-metilfenilo y
 R^{22} a R^{24} son iguales.

En una forma de realización preferente de la invención contienen los iniciadores usados en las formulaciones de fotopolímero de acuerdo con la invención además al menos una sustancia de fórmula (Ib),



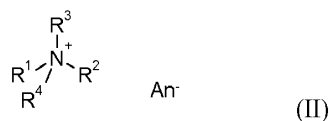
- 15 en la que R^1 a R^4 se definen tal como en la reivindicación 1 y
 R^{22} a R^{25} independientemente entre sí representan un resto arilo C_6 a C_{10} sustituido eventualmente con al menos un resto de la selección de halógeno, alquilo C_1 a C_4 , trifluorometilo, alcoxi C_1 a C_4 , trifluorometoxi, fenilo o fenoxi.

- 20 Los iniciadores usados de acuerdo con la invención contienen las sustancias de fórmulas (Ia) y (Ib) preferentemente en la relación molar de 80:20 a 99,99:0,01, de manera especialmente preferente de 90:10 a 99,95:0,05, de manera muy especialmente preferente de 95:5 a 99,9:0,1 y además preferentemente de 97:3 a 99,9:0,1.

En una forma de realización preferente está constituido el iniciador por la sustancia de fórmula (Ia) o una mezcla de las sustancias de fórmulas (Ia) y (Ib).

- 25 Para los restos R^1 a R^4 así como R^{22} a R^{24} de las sustancias de fórmula (Ib) se aplican igualmente las formas de realización preferentes mencionadas anteriormente para las sustancias de fórmula (Ia). Para R^{25} de fórmula (Ib) se aplican igualmente las formas de realización preferentes expuestas anteriormente con respecto a las sustancias de fórmula (Ia) para R^{22} , R^{23} o R^{24} .

En otra forma de realización preferente de la invención contiene el iniciador además también sales de fórmula (II),



- 30 en la que
 An^- representa un anión con un AClogP en el intervalo de 2 a 8, preferentemente de 3 a 6, de manera especialmente preferente de 3,5 a 5 y
 R^1 a R^4 tienen el significado indicado anteriormente para las sustancias de fórmula (Ia).
 Para R^1 a R^4 de las sales de fórmula (II) se aplican igualmente las formas de realización preferentes mencionadas anteriormente para sustancias de fórmula (Ia) con respecto a R^1 a R^4 .

Sorprendentemente se encontró que son especialmente adecuados aniones An^- que presentan un AClogP en el intervalo de 2 a 8, preferentemente de 3 a 6, de manera especialmente preferente de 3,5 a 5.

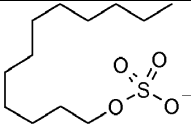
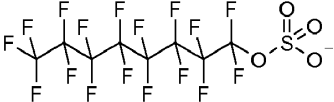
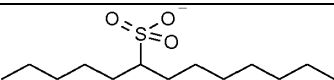
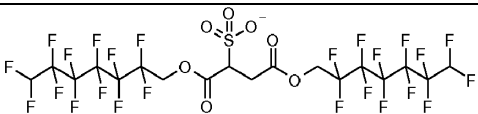
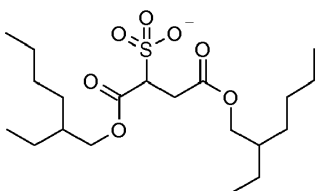
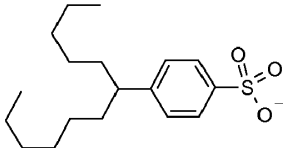
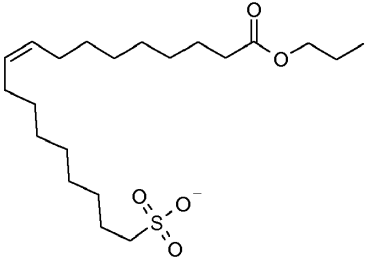
El AClogP se calcula según J. Comput. Aid. Mol. Des. 2005, 19, 453; Virtual Computational Chemistry Laboratory, <http://www.vcclab.org>.

- 40 Los iniciadores usados de acuerdo con la invención pueden contener por tanto mezclas de boratos y sales con aniones de fórmula An^- con los cationes de amonio de acuerdo con la invención o pueden estar constituidos por éstas. En una forma de realización preferente de la invención contiene el iniciador una mezcla de sustancias de fórmulas (Ia), (Ib) y (II) o sustancias de fórmulas (Ia) y (II), además preferentemente está constituido el iniciador por una mezcla de sustancias de fórmulas (Ia), (Ib) y (II) o sustancias de fórmulas (Ia) y (II).

- 45 El iniciador contiene preferentemente del 0,01 % al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,05

% al 7 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 1 % al 5 % en peso de las sales de fórmula (II), con respecto a la masa total del coinizador.

Ejemplos de aniones adecuados An^- son:

Anión	AClogP
	3,05
	3,32
	3,45
	3,62
	3,67
	4,85
	5,78

- 5 En otra forma de realización preferente de la invención está previsto que el anión An^- presente una masa molar $M \geq 150$ g/mol y de manera especialmente preferente ≥ 250 g/mol.

El anión de fórmula An^- puede comprender preferentemente al menos un átomo de fósforo o azufre, preferentemente al menos un átomo de azufre y de manera especialmente preferente un átomo de azufre en una agrupación SO_3 .

- 10 De manera igualmente preferente puede presentar el anión An^- al menos un resto alifático lineal o ramificado, preferentemente un resto C_8 a C_{18} alifático lineal o ramificado. Si el anión contiene más de un resto alifático lineal o ramificado, entonces contienen éstos conjuntamente de 8 a 36, preferentemente de 8 a 24 átomos de C. Este resto alifático puede llevar sustituyentes tal como flúor, metoxi o etoxi.

Los aniones muy especialmente preferentes de fórmula An^- tienen en consecuencia una masa molar ≥ 250 g/mol y

contienen una agrupación SO_3^- así como al menos un grupo alquilo con al menos 8 átomos de C y tienen un AClogP en el intervalo de 3 a 6, preferentemente de 3,5 a 5.

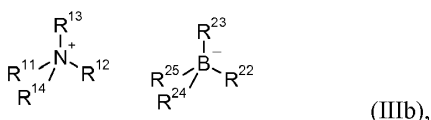
Los aniones de acuerdo con la invención de fórmula An^- comprenden en particular también las siguientes sustancias, siempre que su valor de AClogP se encuentre en el intervalo de 2 a 8:

- 5 alcanosulfonato C_8 a C_{25} , preferentemente alcanosulfonato C_{13} a C_{25} , perfluoroalcanosulfonato C_6 a C_{18} , preferentemente perfluoroalcanosulfonato C_6 a C_{18} , alcanoato C_9 a C_{25} , alquenoato C_9 a C_{25} , alquilsulfato C_8 a C_{25} , preferentemente alquilsulfato C_{13} a C_{25} , alquenilsulfato C_8 a C_{25} , preferentemente alquenilsulfato C_{13} a C_{25} , perfluoroalquilsulfato C_6 a C_{18} , preferentemente perfluoroalquilsulfato C_4 a C_{18} , polietersulfatos que se basan en al menos 4 equivalentes de óxido de etileno y/o 4 equivalentes de óxido de propileno, bis-alquil(C_4 a C_{25})-, cicloalquil(C_5 a C_7)-, alquenil(C_3 a C_5)- o aralquil(C_7 a C_{11})-sulfosuccinato, bis-alquil(C_2 a C_{10})-sulfosuccinato sustituido con al menos 8 átomos de flúor, alquil(C_8 a C_{25})-sulfoacetato, bencenosulfonato sustituido con al menos un resto del grupo de alquilo C_8 a C_{25} , perfluoro-alquilo C_6 a C_{12} y/o alcocarbonilo C_8 a C_{18} , ésteres de ácidos grasos C_8 a C_{25} sulfonados o sulfatados, eventualmente al menos monoinsaturados de alcoholes C_1 a C_8 alifáticos o glicerol, ésteres de ácidos bis-(sulfo-alquil(C_2 a C_6))-alcano(C_3 a C_{12})dicarboxílicos, ésteres de ácidos bis-(sulfo-alquil(C_2 a C_6))-itaconílicos, ésteres de ácidos (sulfo-alquil(C_2 a C_6))-alcano(C_6 a C_{18})carboxílicos, ésteres de ácidos (sulfo-alquil(C_2 a C_6))-acrílicos o metacrílicos, representando An^- en caso de aniones polivalentes un equivalente de este anión, y pudiendo estar ramificados los grupos alcano y alquilo y/o pudiendo estar sustituidos con halógeno, ciano, metoxi, etoxi, metoxicarbonilo o etoxicarbonilo.

Se prefieren especialmente:

- 20 sec-alcano(C_{11} a C_{18})sulfonato, alquil(C_{13} a C_{25})sulfato, alquil(C_8 a C_{25})sulfato ramificado, eventualmente bis-alquil(C_6 a C_{25})sulfosuccinato ramificado, bis-ciclopentil- o -ciclohexilsulfosuccinato, sec- o terc-alquil(C_8 a C_{25})bencenosulfonato, ésteres de ácidos grasos C_8 a C_{25} sulfonados o sulfatados, eventualmente al menos monoinsaturados de alcoholes C_1 a C_8 alifáticos o glicerol, ésteres de ácidos bis-(sulfo-alquil(C_2 a C_6))-alcano(C_3 a C_{12})dicarboxílicos, ésteres de ácidos (sulfo-alquil(C_2 a C_6))-alcano(C_6 a C_{18})carboxílicos.
- 25 Se prefieren muy especialmente: bis-(1-hexil)-sulfosuccinato, bis-(1-octil)-sulfosuccinato, bis-(2-etilhexil)-sulfosuccinato, bisciclohexilsulfosuccinato, 4-n-dodecilbencenosulfonato, 4-s-dodecilbencenosulfonato, 4-dodecilbencenosulfonato ramificado, dodecilsulfato, tetradecilsulfato, hexadecilsulfato, octadecilsulfato.

Las formulaciones de fotopolímero en otra forma de realización están caracterizadas porque el coiniador contiene además sustancias de fórmulas (IIIa) y eventualmente (IIIb),



en la que

- 35 R^{11} a R^{14} independientemente entre sí representan alquilo C_1 a C_4 y R^{21} a R^{24} tienen el significado mencionado anteriormente para la fórmula (Ia) y R^{25} tiene el significado mencionado anteriormente para la fórmula (Ib).

A este respecto se aplican para R^{21} a R^{25} igualmente las formas de realización preferentes indicadas anteriormente para R^{21} a R^{25} con respecto a las fórmulas (Ia) y (Ib).

- 40 Los coiniadores usados de acuerdo con la invención contienen las sustancias de fórmulas (IIIa) y (IIIb) preferentemente en la relación molar de 80:20 a 99,99:0,01, de manera especialmente preferente de 90:10 a 99,95:0,05, de manera muy especialmente preferente de 95:5 a 99,9:0,1 y además preferentemente de 97:3 a 99,9:0,1.

A este respecto, el coiniador contiene las sustancias (IIIa) y (IIIb) preferentemente en la misma relación molar una con respecto a otra en la que se encuentran también las sustancias (Ia) y (Ib) una con respecto a otra.

- 45 En una forma de realización preferente de la invención está constituido el coiniador por una mezcla de las sustancias de fórmulas (Ia), (Ib), (IIIa) y (IIIb) o (Ia) y (IIIa), de manera especialmente preferente por una mezcla de las sustancias (Ia) y (IIIa).

La relación molar de las sustancias (IIIa) y eventualmente (IIIb) con respecto a la suma de las sustancias (Ia) y

eventualmente (Ib) se encuentra preferentemente $\leq 15:85$, de manera especialmente preferente $\leq 10:90$, de manera muy especialmente preferente $\leq 5:95$ y además preferentemente $\leq 2:98$. Preferentemente, la relación molar de las sustancias (IIIa) y eventualmente (IIIb) con respecto a la suma de las sustancias (Ia) y eventualmente (Ib) asciende sin embargo a $\geq 0,01:99,99$, de manera especialmente preferente a $\geq 0,05:99,95$ y de manera muy especialmente preferente a $\geq 0,10:99,90$.

El coiniador usado de acuerdo con la invención puede contener también una mezcla de las sustancias de fórmulas (Ia), (Ib), (IIIa) y (IIIb) con sales de fórmula (II) o puede estar constituido por ésta. Igualmente, el coiniador usado de acuerdo con la invención puede contener una mezcla de sustancias de fórmulas (Ia) y (IIIa) con sales de fórmula (II) o puede estar constituido por ésta. También estas mezclas contienen preferentemente del 0,01 % al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,05 % al 7 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 1 % al 5 % en peso de las sales de fórmula (II) con respecto a la masa total del coiniador.

Formulación de fotopolímero

Las formulaciones de fotopolímero adecuadas, que son adecuadas para la preparación de una capa de fotopolímero, se conocen igualmente por el experto y se han descrito por ejemplo en los documentos WO-A 2011/054797 y WO 2011/067057. A este respecto, en el caso de la formulación de fotopolímero para la preparación de la capa de fotopolímero se trata de una tal que comprende un componente poliisocianato a), un componente reactivo frente a isocianato b), un monómero de escritura y un fotoiniciador.

El componente poliisocianato a) comprende al menos un compuesto orgánico con al menos dos grupos NCO. En el caso de estos compuestos orgánicos puede tratarse en particular de di- y triisocianatos monoméricos, poliisocianatos y / o prepolímeros con funcionalidad NCO. El componente poliisocianato a) puede contener también mezclas de di- y triisocianatos monoméricos, poliisocianatos y / o prepolímeros con funcionalidad NCO o puede estar constituido por éstas.

Como di- y triisocianatos monoméricos pueden usarse todos los compuestos bien conocidos en sí por el experto o sus mezclas. Estos compuestos pueden presentar estructuras aromáticas, aralifáticas, alifáticas o cicloalifáticas. En cantidades subordinadas pueden comprender los di- y triisocianatos monoméricos también monoisocianatos, es decir compuestos orgánicos con un grupo NCO.

Ejemplos de di- y triisocianatos monoméricos adecuados son 1,4-butanodiisocianato, 1,5-pentanodiisocianato, 1,6-hexanodiisocianato (hexametilendiisocianato, HDI), 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato y / o 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato (TMDI), isoforondiisocianato (IPDI), 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)-octano, bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metano y / o bis-(2',4'-isocianatociclohexil)metano y / o sus mezclas de cualquier contenido en isómeros, 1,4-ciclohexandiisocianato, los bis-(isocianatometil)ciclohexanos isoméricos, 2,4- y / o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano (hexahidro-2,4- y / o 2,6-tolulendiisocianato, H₆-TDI), 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y / o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4'- y / o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), 1,3-bis(isocianatometil)benceno (XDI) y / o el isómero 1,4 análogo o mezclas discrecionales de los compuestos mencionados anteriormente.

Los poliisocianatos adecuados son también compuestos con estructuras uretano, urea, carbodiimida, acilurea, amida, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintriona, uretdiona y/o iminoxadiazindiona, que pueden obtenerse a partir de los di- o triisocianatos mencionados anteriormente.

De manera especialmente preferente, en el caso de los poliisocianatos se trata de di- o triisocianatos alifáticos y / o cicloalifáticos oligomerizados, pudiéndose usar en particular los di- o triisocianatos alifáticos y / o cicloalifáticos que se encuentran anteriormente.

Se prefieren muy especialmente poliisocianatos con estructuras isocianurato, uretdiona y / o iminoxadiazindiona así como biurets que se basan en HDI o sus mezclas.

Los prepolímeros adecuados contienen grupos uretano y / o urea así como eventualmente otras estructuras que se producen mediante modificación de grupos NCO tal como se ha mencionado anteriormente. Los prepolímeros de este tipo pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de los di- y triisocianatos monoméricos y / o poliisocianatos a1) anteriormente mencionados con compuestos reactivos frente a isocianato b1)

Como compuestos reactivos frente a isocianato b1) pueden usarse alcoholes, compuestos de amino o de mercapto, preferentemente alcoholes. A este respecto puede tratarse en particular de polioles. De manera muy especialmente preferente pueden usarse como compuestos reactivo frente a isocianato b1) poliester-, polieter-, policarbonato-, poli(met)acrilato- y/o poliuretano-polioles.

Como poliesterpolioles son adecuados por ejemplo poliesterdioles lineales o poliesterpolioles ramificados, que pueden obtenerse de manera conocida mediante reacción de ácidos di- o bien policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o bien sus anhídridos con alcoholes polivalentes de una funcionalidad $\text{OH} \geq 2$. Ejemplos de ácidos di- o bien policarboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos polivalentes tal como ácido succínico, adipico, subérico, sebácico, decandicarboxílico, ftálico, tereftálico, isoftálico, tetrahidroftálico o trimelítico así como

- anhídridos de ácido tal como anhídrido ftálico, trimelítico o succínico o sus mezclas discrecionales entre sí. Los poliesterpolioles pueden basarse también en materias primas naturales tal como aceite de ricino. Es igualmente posible que los poliesterpolioles se basen en homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, que pueden obtenerse preferentemente mediante adición de lactonas o bien mezclas de lactonas tal como butirolactona, ϵ -caprolactona y /
- 5 o metil- ϵ -caprolactona a compuestos con funcionalidad hidroxil tal como alcoholes polihidroxiados de una funcionalidad $\text{OH} \geq 2$ por ejemplo del tipo mencionado a continuación.
- Ejemplos de alcoholes adecuados son todos los alcoholes polihidroxiados tal como por ejemplo los dioles $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$, los ciclohexanodioles isoméricos, glicerol o sus mezclas discrecionales entre sí.
- Los policarbonatopolioles adecuados son accesibles de manera en sí conocida mediante reacción de carbonatos orgánicos o fosgeno con dioles o mezclas de diol.
- 10 Los carbonatos orgánicos adecuados son carbonato de dimetilo, dietilo y difenilo.
- Los dioles adecuados o bien mezclas comprenden los alcoholes polihidroxiados mencionados en sí en el contexto de los segmentos de poliéster, de una funcionalidad $\text{OH} \geq 2$, preferentemente butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6 y / o 3-metilpentanodiol. También poliesterpolioles pueden convertirse en policarbonatopolioles.
- 15 Los polieterpolioles adecuados son eventualmente productos de poliadición estructurados a modo de bloque de éteres cíclicos en moléculas iniciadoras con funcionalidad OH o NH .
- Los 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.
- Como iniciadores pueden usarse los alcoholes polihidroxiados mencionados en sí en el contexto de los poliesterpolioles, de una funcionalidad $\text{OH} \geq 2$ así como aminas primarias o secundarias y aminoalcoholes.
- 20 Los polieterpolioles preferentes son aquéllos del tipo mencionado anteriormente que se basan exclusivamente en óxido de propileno o copolímeros estadísticos o de bloque que se basan en óxido de propileno con otros óxidos de 1-alquileo. Se prefieren especialmente homopolímeros de óxido de propileno así como copolímeros estadísticos o de bloque, que presentan unidades de oxietileno, oxipropileno y / o oxibutileno, constituyendo 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. Oxipropileno y oxibutileno comprende según esto todos los respectivos isómeros C_3 y C_4 lineales y ramificados.
- 25 Además son adecuados como partes constituyentes del componente polioliol b1) como compuestos reactivos frente a isocianato polifuncionales también alcoholes de bajo peso molecular, es decir con pesos moleculares ≤ 500 g/mol, de cadena corta, es decir que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos di-, tri- o polifuncionales.
- 30 Éstos pueden ser por ejemplo en complementación a los compuestos mencionados anteriormente neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, dietiloctanodioles isoméricos de posición, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano o ácido 2,2-dimetil-3-hidroxi-propiónico, éster 2,2-dimetil-3-hidroxi-propílico. Ejemplos de trioles adecuados son trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerol. Los alcoholes de funcionalidad superior adecuados son di-(trimetilolpropano), pentaeritritol, dipentaeritritol o sorbitol.
- Se prefiere especialmente cuando el componente polioliol es un poliéter, poliéster difuncional, o un copoliéster de bloque de polieter-poliéster o un copolímero de bloque de polieter-poliéster con funciones OH primarias.
- 40 Es igualmente posible usar aminas como compuestos reactivos frente a isocianato b1). Ejemplos de aminas adecuadas son etilendiamina, propilendiamina, diaminociclohexano, 4,4'-díciclohexilmetandiamina, isoforondiamina (IPDA), poliaminas difuncionales tal como por ejemplo las Jeffamine®, polímeros con amino terminal, en particular con masas molares promediadas en número ≤ 10000 g/Mol. Igualmente pueden usarse mezclas de las aminas mencionadas anteriormente.
- 45 Es igualmente posible usar aminoalcoholes como compuestos reactivos frente a isocianato b1). Ejemplos de aminoalcoholes adecuados son los aminoetanoles isoméricos, los aminopropanoles isoméricos, los aminobutanoles isoméricos y los aminohexanoles isoméricos o sus mezclas discrecionales.
- Todos los compuestos reactivos frente a isocianato b1) mencionados anteriormente pueden mezclarse de manera discrecional entre sí.
- 50 Se prefiere también cuando los compuestos reactivos de isocianato b1) presentan una masa molar promediada en número de ≥ 200 y ≤ 10000 g/mol, más preferentemente ≥ 500 y ≤ 8000 g/mol y de manera muy especialmente preferente ≥ 800 y ≤ 5000 g/mol. La funcionalidad OH de los polioliol asciende preferentemente a de 1,5 a 6,0, de manera especialmente preferente a de 1,8 a 4,0.

Los prepolímeros del componente poliisocianato a) pueden presentar en particular un contenido residual en di- y triisocianatos monoméricos libres < 1 % en peso, de manera especialmente preferente < 0,5 % en peso y de manera muy especialmente preferente < 0,3 % en peso.

5 Es posible eventualmente también que el componente poliisocianato a) contenga completa o proporcionalmente un compuesto orgánico, cuyos grupos NCO se hagan reaccionar total o parcialmente con agentes de bloqueo conocidos por la tecnología de revestimiento. Ejemplos de agentes de bloqueo son alcoholes, lactamas, oximas, ésteres malónicos, pirazoles así como aminas, tal como por ejemplo butanonaoxima, diisopropilamina, malonato de dietilo, acetoacetatos, 3,5-dimetilpirazol, ε-caprolactama, o sus mezclas.

10 Se prefiere especialmente cuando el componente poliisocianato a) comprende compuestos con grupos NCO unidos de manera alifática, entendiéndose por grupos NCO unidos de manera alifática grupos de este tipo que están unidos a un átomo de C primario.

15 El componente reactivo frente a isocianato b) comprende preferentemente al menos un compuesto orgánico, que presenta en promedio al menos 1,5 y preferentemente de 2 a 3 grupos reactivos frente a isocianato. En el contexto de la presente invención se consideran grupos reactivos frente a isocianato preferentemente grupos hidroxilo, amino o mercapto.

El componente reactivo frente a isocianato puede comprender en particular compuestos que presentan en promedio en número al menos 1,5 y preferentemente de 2 a 3 grupos reactivos frente a isocianato.

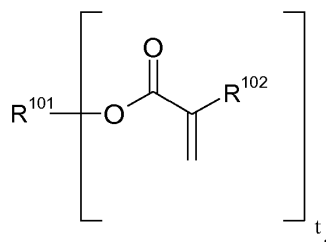
20 Los compuestos reactivos frente a isocianato polifuncionales adecuados del componente b) son por ejemplo los compuestos b1) descritos anteriormente incluyendo todas las formas de realización preferentes mencionadas para el componente b1).

Otros ejemplos de poliéteres adecuados y procedimientos para su preparación se han descrito en el documento EP 2 172 503 A1, a cuya divulgación con respecto a esto se hace referencia por el presente documento.

25 Mediante reacción del componente poliisocianato a) con el componente reactivo frente a isocianato b) se produce un material de matriz polimérico. Se prefiere especialmente este material de matriz que está constituido por productos de adición de butirolactona, ε-caprolactona y/o metil-ε-caprolactona a polieterpolioles de una funcionalidad de ≥ 1,8 y ≤ 3,1 con masas molares promediadas en número de ≥ 200 y ≤ 4000 g/mol en unión con isocianuratos, uretdionas, iminoxadiazindionas y/u otros oligómeros que se basan en HDI. Se prefieren muy especialmente productos de adición de ε-caprolactona a poli(tetrahidrofuranos) con una funcionalidad de ≥ 1,9 y ≤ 2,2 y masas molares promediadas en número de ≥ 500 y ≤ 2000 g/mol, en particular de ≥ 600 y ≤ 1400 g/mol, cuya masa molar total promediada en número de ≥ 800 y ≤ 4500 g/mol, en particular de ≥ 1000 y ≤ 3000 g/mol se encuentra en unión con oligómeros, isocianuratos y/o iminoxadiazindionas que se basan en HDI.

35 En otra forma de realización preferente está previsto que el monómero de escritura comprenda al menos un monómero de escritura monofuncional y / o un monómero de escritura multifuncional o esté constituido por éste. Más preferentemente puede comprender el monómero de escritura al menos un monómero de escritura de (met)acrilato monofuncional y / o un monómero de escritura de (met)acrilato multifuncional o puede estar constituido por éste. De manera muy especialmente preferente puede comprender el monómero de escritura al menos un (met)acrilato de uretano monofuncional y / o un (met)acrilato de uretano multifuncional o puede estar constituido por éste.

Los monómeros de escritura de acrilato adecuados son en particular compuestos de fórmula general (IV)



40 (IV)

45 en los que es $t \geq 1$ y $t \leq 4$ y R^{101} es un resto orgánico lineal, ramificado, cíclico o heterocíclico no sustituido o eventualmente también sustituido con heteroátomos y/o R^{102} es hidrógeno, un resto orgánico lineal, ramificado, cíclico o heterocíclico no sustituido o eventualmente también sustituido con heteroátomos. De manera especialmente preferente es R^{102} hidrógeno o metilo y/o R^{101} un resto orgánico lineal, ramificado, cíclico o heterocíclico no sustituido o eventualmente también sustituido con heteroátomos.

Como acrilatos o bien metacrilatos se designan ésteres de ácido acrílico o bien ácido metacrílico. Ejemplos de

5 acrilatos y metacrilatos que pueden usarse preferentemente son acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, 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 bisfenol A, dimetacrilato de bisfenol A, así como sus compuestos análogos etoxilados, acrilatos de N-carbazolilo.

Como acrilatos de uretano se entienden compuestos con al menos un grupo éster de ácido acrílico y al menos un enlace uretano. Tales compuestos pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de un acrilato o metacrilato con funcionalidad hidroxilada con un compuesto con funcionalidad isocianato.

10 Ejemplos de compuestos con funcionalidad isocianato que pueden usarse para ello son monoisocianatos así como los diisocianatos, triisocianatos y / o poliisocianatos monoméricos mencionados en a). Ejemplos de monoisocianatos adecuados son fenilisocianato, los metiltiofenilisocianatos isoméricos. Los di-, tri- o poliisocianatos son los mencionados anteriormente así como trifenilmetan-4,4',4"-trisisocianato y tris(p-isocianatofenil)tiofosfato o sus derivados con estructura uretano, urea, carbodiimida, acilurea, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintrona, uretdiona, iminoxadiazindiona y mezclas de los mismos. Se prefieren a este respecto di-, tri- o poliisocianatos aromáticos.

15 Como acrilatos o metacrilatos con funcionalidad hidroxilada para la preparación de acrilatos de uretano son por ejemplo compuestos tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, mono(met)acrilatos de poli(óxido de etileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de propileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de alquileno), mono(met)acrilatos de poli(ε-caprolactona), tal como por ejemplo Tone® M100 (Dow, Schwalbach, DE), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxil-2,2-dimetilpropilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxil-3-fenoxipropilo, los mono-, di- o tetraacrilatos con funcionalidad hidroxilada de alcoholes polihidroxilados tal como trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano etoxilado, propoxilado o alcoxilado, glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol o sus mezclas técnicas. Se prefieren acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo y mono(met)acrilato de poli(ε-caprolactona).

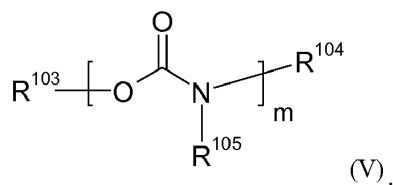
25 Igualmente pueden usarse los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo en sí conocidos con contenidos en OH de 20 a 300 mg de KOH/g o (met)acrilatos de poliuretano que contienen grupos hidroxilo con contenidos en OH de 20 a 300 mg de KOH/g o poliacrilatos acrilados con contenidos en OH de 20 a 300 mg de 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 en particular acrilatos de uretano que pueden obtenerse a partir de la reacción de tris(p-isocianatofenil)tiofosfato y / o m-metiltiofenilisocianato con acrilatos con funcionalidad alcohol tal como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y / o (met)acrilato de hidroxibutilo.

35 Igualmente es posible que el monómero de escritura comprenda otros compuestos insaturados tal como derivados de ácidos carboxílicos α,β-insaturados tal como por ejemplo maleinatos, fumaratos, maleimidias, acrilamidas, además viniléteres, propeniléteres, aliléteres y compuestos que contienen unidades de dicitopentadienilo así como compuestos olefínicamente insaturados tal como por ejemplo estireno, α-metilestireno, viniltolueno y / u olefinas, o esté constituido por esto.

40 De acuerdo con otra forma de realización preferente esta previsto que la formulación de fotopolímero contenga adicionalmente uretanos como aditivos, pudiendo estar sustituidos los uretanos en particular con al menos un átomo de flúor.

Preferentemente pueden tener los uretanos la fórmula general (V)



45 en la que es $m \geq 1$ y $m \leq 8$ y R^{103} es un resto orgánico lineal, ramificado, cíclico o heterocíclico no sustituido o eventualmente también sustituido con heteroátomos y/o R^{104} , R^{105} independientemente entre sí son hidrógeno, estando sustituido preferentemente al menos uno de los restos R^{103} , R^{104} , R^{105} con al menos un átomo de flúor y de manera especialmente preferente R^{103} es un resto orgánico con al menos un átomo de flúor. De manera especialmente preferente, R^{105} es un resto orgánico lineal, ramificado, cíclico o heterocíclico no sustituido o eventualmente también sustituido con heteroátomos tal como por ejemplo flúor.

50 Los fotoiniciadores son compuestos que pueden activarse habitualmente con radiación actínica, que pueden desencadenar una polimerización de los monómeros de escritura. En el caso de los fotoiniciadores puede

diferenciarse entre iniciadores unimoleculares (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Además se diferencian dependiendo de su naturaleza química en fotoiniciadores para tipo de polimerización por radicales, aniónico, catiónico o mixto.

5 Los fotoiniciadores tipo I (Norrish tipo I) para la fotopolimerización por radicales forman radicales libres en caso de radiación mediante una escisión de enlace unimolecular. Ejemplos de fotoiniciadores tipo I son triazinas, oximas, éteres de benzoína, bencilcetales, bis-imidazoles, óxidos de aroilfosfina, sales de sulfonio y yodonio.

10 Los fotoiniciadores tipo II (Norrish tipo II) para la polimerización por radicales están constituidos por un colorante como agente sensibilizador y un coiniciador y atraviesan una reacción bimolecular en caso de radiación con luz adaptada al colorante. En primer lugar, el colorante absorbe un fotón y transfiere energía desde un estado excitado al coiniciador. Éste libera, mediante transferencia de electrones o protones o abstracción directa de hidrógeno, los radicales que desencadenan la polimerización.

En el sentido de esta invención se usan preferentemente fotoiniciadores tipo II.

Tales sistemas de fotoiniciadores se han descrito en principio en el documento EP 0 223 587 A y están constituidos preferentemente por una mezcla de uno o varios colorantes con alquilarilborato(s) de amonio.

15 Los colorantes adecuados que junto con un alquilarilborato de amonio forman un fotoiniciador tipo II son los colorantes catiónicos descritos en el documento WO 2012062655 en combinación con los aniones descritos justamente allí.

20 Por colorantes catiónicos se entiende preferentemente aquéllos 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 - en particular colorantes de diamino- y triamino(het)-arilmetano, colorantes de mono-, di-, tri- y pentametincianina, colorantes de hemicianina, colorantes de merocianina externamente catiónicos, colorantes de neutrocianina externamente catiónicos, colorantes de nulmetina - en particular colorantes de naftolactama, colorantes de estreptocianina. Tales colorantes se han descrito por ejemplo en H. Berneth en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Azine Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2008, H. Berneth en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Methine Dyes and Pigments, Wiley-VCH Verlag, 2008, T. Gessner, U. Mayer en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Triarylmethane and Diarylmethane Dyes, Wiley-VCH Verlag, 2000.

25 Se prefieren especialmente colorantes de fenazina, colorantes de fenoxazina, colorantes de fenotiazina, colorantes de tri(het)-arilmetano - en particular colorantes de diamino- y triamino(het)arilmetano, colorantes de mono-, di-, tri- y pentametincianina, colorantes de hemicianina, colorantes de nulmetina - en particular colorantes de naftolactama, colorantes de estreptocianina.

30 Ejemplos de colorantes catiónicos son Astrazon Orange G, Basic Blue 3, Basic Orange 22, Basic Red 13, Basic Violet 7, azul de metileno, nuevo azul de metileno, Azur A, 2,4-difenil-6-(4-metoxifenil)-pirilio, Safranin O, astrafloxina, verde brillante, violeta cristalino, etilvioleta y tionina.

35 Los aniones preferentes son en particular alcanosulfonato C₈ a C₂₅, preferentemente alcanosulfonato C₁₃ a C₂₅, perfluoroalcanosulfonato C₃ a C₁₈, perfluoroalcanosulfonato C₄ a C₁₈, que lleva en la cadena de alquilo al menos 3 átomos de hidrógeno, alcanato C₉ a C₂₅, alquenoato C₉ a C₂₅, alquilsulfato C₈ a C₂₅, preferentemente alquilsulfato C₁₃ a C₂₅, alqueniulfato C₈ a C₂₅, preferentemente alqueniulfato C₁₃ a C₂₅, perfluoroalquilsulfato C₃ a C₁₈, perfluoroalquilsulfato C₄ a C₁₈, que lleva en la cadena de alquilo al menos 3 átomos de hidrógeno, polietersulfatos que se basan en al menos 4 equivalentes de óxido de etileno y/o 4 equivalentes de óxido de propileno, bis-alquil(C₄ a C₂₅)-, cicloalquil(C₅ a C₇)-, alqueniil(C₃ a C₅)- o aralquil(C₇ a C₁₁)-sulfosuccinato, bis-alquil(C₂ a C₁₀)-sulfosuccinato sustituido con al menos 8 átomos de flúor, alquil(C₈ a C₂₅)-sulfoacetatos, bencenosulfonato sustituido con al menos un resto del grupo halógeno, alquilo C₄ a C₂₅, perfluoro-alquilo C₁ a C₈ y/o alcoxi(C₁ a C₁₂)carbonilo, naftalen- o bifeniilsulfonato eventualmente sustituido con nitro, ciano, hidroxilo, alquilo C₁ a C₂₅, alcoxi C₁ a C₁₂, amino, alcoxi(C₁ a C₁₂)carbonilo o cloro, bencen-, naftalen- o bifeniildisulfonato eventualmente sustituido con nitro, ciano, hidroxilo, alquilo C₁ a C₂₅, alcoxi C₁ a C₁₂, alcoxi(C₁ a C₁₂)carbonilo o cloro, benzoato sustituido con dinitro, alquilo C₆ a C₂₅, alcoxi(C₄ a C₁₂)carbonilo, benzoilo, clorobenzoilo o toluoilo, el anión del ácido naftalendicarboxílico, difenileterdisulfonato, ésteres de ácidos grasos C₈ a C₂₅ sulfonados o sulfatados, eventualmente al menos monoinsaturados de alcoholes C₁ a C₈ alifáticos o glicerol, ésteres de ácidos bis-(sulfo-alquil(C₂ a C₆))-alcano(C₃ a C₁₂)dicarboxílicos, ésteres de ácidos bis-(sulfo-alquil(C₂ a C₆))-itaconílicos, ésteres de ácidos (sulfo-alquil(C₂ a C₆))-alcano(C₆ a C₁₈)carboxílicos, ésteres de ácidos (sulfo-alquil(C₂ a C₆))-acrílicos o metacrílicos, triscatecolfosfato eventualmente sustituido con hasta 12 restos de halógeno, un anión del grupo tetrafenilborato, cianotriphenilborato, tetrafenoxiborato, alquil(C₄ a C₁₂)-trifenilborato, cuyos restos fenilo o fenoxi pueden estar sustituidos con halógeno, alquilo C₁ a C₄ y/o alcoxi C₁ a C₄, alquil(C₄ a C₁₂)-trinaftilborato, tetra-alcoxi(C₁ a C₂₀)borato, 7,8- o 7,9-dicarbano-undecaborato (1-) o (2-), que están sustituidos eventualmente en los átomos de B y/o C con uno o dos grupos alquilo C₁ a C₁₂ o fenilo, dodecahidro-dicarbododecaborato⁽²⁻⁾ o B-alquil(C₁ a C₁₂)-C-fenil-dodecahidro-dicarbododecaborato⁽⁻⁾, en el que en caso de aniones polivalentes tal como naftalendisulfonato A⁻ representa un equivalente de este anión, y en el que los grupos alcano y alquilo pueden estar ramificados y/o pueden estar sustituidos con halógeno, ciano, metoxi, etoxi, metoxicarbonilo o etoxicarbonilo.

Se prefiere también cuando el anión A⁻ del colorante presenta un AClogP en el intervalo de 1 a 30, de manera especialmente preferente en el intervalo de 1 a 12 y en particular preferentemente en el intervalo de 1 a 6,5. El AClogP se calcula según J. Comput. Aid. Mol. Des. 2005, 19, 453; Virtual Computational Chemistry Laboratory, <http://www.vcclab.org>.

- 5 Los alquilarilboratos de amonio adecuados son los alquilarilboratos de amonio de acuerdo con la invención de fórmula (Ia) así como sus mezclas igualmente de acuerdo con la invención con los boratos de fórmulas (Ib) y/o (IIIa) y/o (IIIb) y /o las sales de fórmula (II).

Puede ser ventajoso usar mezclas de estos fotoiniciadores. Dependiendo de la fuente de radiación usada debe adaptarse el tipo y la concentración de fotoiniciador de manera conocida por el experto. Se han descrito detalles por ejemplo en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 3, 1991, SITA Technology, London, pág. 61 - 328.

10

Se prefiere muy especialmente cuando el fotoiniciador comprende una combinación de colorantes, cuyos espectros de absorción cubren al menos parcialmente la región espectral de 400 a 800 nm, con al menos un coiniador adaptado a los colorantes.

- 15 Se prefiere también cuando está contenido en la formulación de fotopolímero al menos un fotoiniciador adecuado para un color de luz láser seleccionado de azul, verde y rojo.

Más preferente es también cuando la formulación de fotopolímero para al menos dos colores de luz láser seleccionados de azul, verde y rojo contiene en cada caso un fotoiniciador adecuado.

- 20 Finalmente se prefiere muy especialmente cuando la formulación de fotopolímero para cada uno de los colores láser azul, verde y rojo contiene en cada caso un fotoiniciador adecuado.

A partir de la formulación de fotopolímero pueden prepararse películas de fotopolímero que presentan preferentemente un espesor de capa de $\geq 1 \mu\text{m}$ y $\leq 100 \mu\text{m}$, de manera especialmente preferente de $\geq 5 \mu\text{m}$ y $\leq 30 \mu\text{m}$ y de manera muy especialmente preferente de $\geq 7 \mu\text{m}$ y $\leq 25 \mu\text{m}$.

Medios holográficos

- 25 Usando los coiniadores de acuerdo con la invención que contienen al menos una sustancia de fórmula (Ia) o sus mezclas con sustancias de fórmulas (Ib), (IIIa) y/o (IIIb) así como eventualmente sales de fórmula (II) pudieron prepararse películas de fotopolímero, que muestran alta estabilidad a largo plazo y capacidad de blanqueo fotoquímico y pueden introducirse por iluminación en el holograma claro.

- 30 Otro objeto de la invención son medios holográficos que pueden fabricarse usando la formulación de fotopolímero de acuerdo con la invención.

Los medios holográficos pueden contener las películas de fotopolímero mencionadas anteriormente que se basan en la formulación de fotopolímero de acuerdo con la invención o pueden estar constituidos por éstas.

Los medios holográficos pueden encontrarse iluminados o en forma no iluminada.

- 35 Los medios holográficos de acuerdo con la invención pueden procesarse mediante correspondientes procesos de iluminación correspondientes para aplicaciones ópticas en toda la región visible (400-800 nm) para dar hologramas. Los hologramas visuales comprenden todos los hologramas que pueden registrarse según procedimientos conocidos por el experto. En este se encuentran entre otros hologramas en línea (tipo Gabor), hologramas fuera de eje, hologramas de transferencia de apertura completa, hologramas de transmisión de luz blanca ("hologramas de arcoíris"), hologramas de Denisyuk, hologramas de reflexión fuera de eje, hologramas Edge-Lit así como estereogramas holográficos. Se prefieren hologramas de reflexión, hologramas de Denisyuk, hologramas de transmisión.
- 40

- 45 Las posibles funciones ópticas de los hologramas, que pueden fabricarse con las formulaciones de fotopolímero de acuerdo con la invención corresponden a las funciones ópticas de elementos luminosos tal como lentes, espejos, espejos desviadores, filtros, cristales de dispersión, elementos de difracción, conductores de luz, desviadores de luz (*waveguides*), cristales de proyección y/o máscaras. Con frecuencia muestran estos elementos ópticos una selectividad de frecuencia, dependiendo de si los hologramas se iluminaron y qué dimensiones tiene el holograma.

- 50 Además pueden fabricarse por medio de formulaciones de fotopolímero de acuerdo con la invención también imágenes o representaciones holográficas, tal 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, desarrollo de marcas, etiquetas, elementos de diseño, decoraciones, ilustraciones, tarjetas colectivas, imágenes y similares así como imágenes que pueden representar datos digitales entre otros también en combinación con los productos descritos anteriormente. Las imágenes holográficas pueden tener la impresión de una imagen tridimensional, sin embargo pueden representar también secuencias de imágenes,

películas breves o un número de objetos distintos, dependiendo desde qué ángulo, con qué fuente de luz (también movida) etc. se ilumine ésta. Debido a estas múltiples posibilidades de diseño representan los hologramas, en particular hologramas de volumen, una solución técnica atractiva para la aplicación mencionada anteriormente.

5 Las formulaciones de fotopolímero pueden usarse en particular para la fabricación de medios holográficos en forma de una película. A este respecto se aplica por revestimiento como soporte una capa de un material o material compuesto transparente para luz en la región espectral visible (transmisión más grande del 85 % en la región de longitud de onda de 400 a 780 nm) en uno o en los dos lados así como se aplica eventualmente una capa de cubierta sobre la o las capas de fotopolímero.

Por tanto es objeto de la invención también un procedimiento para la fabricación de un medio holográfico, en el que

10 (I) se prepara una formulación de fotopolímero de acuerdo con la invención mediante mezclado de todas las partes constituyentes,

(II) se lleva la formulación de fotopolímero a una temperatura de procesamiento a la forma deseada para el medio holográfico y

15 (III) en la forma deseada se cura con formación de uretano a una temperatura de reticulación por encima de la temperatura de procesamiento.

Preferentemente se prepara la formulación de fotopolímero en la etapa I) mediante mezclado de las partes constituyentes individuales. Para ello se combina y se mezcla preferentemente el componente reactivo frente a isocianatos gradualmente con los monómeros de escritura, los aditivos y el catalizador. A continuación se añade y se mezcla preferentemente una solución de la solución de fotoiniciador sensible a la luz a la mezcla en oscuridad, de modo que se obtiene una solución transparente. Cuando sea necesario se calienta la formulación durante breve tiempo a 60 °C para disolver más rápidamente las materias primas. Esta mezcla puede introducirse en uno de dos recipientes de almacenamiento en una instalación de revestimiento de láminas conocida por el experto. En el segundo recipiente de almacenamiento puede introducirse el componente poliisocianato. Los dos componentes se mezclaron entonces preferentemente. Según esto pueden usarse entre otros los sistemas de dosificación, filtro y desgasificación conocidos por el experto. La masa fluida obtenida puede alimentarse entonces a un dispositivo de revestimiento.

Preferentemente se lleva la formulación de fotopolímero en la etapa II) a la forma de una película. Para ello puede aplicarse la formulación de fotopolímero por ejemplo de manera bidimensional sobre un sustrato de soporte, pudiéndose usar por ejemplo los dispositivos conocidos por el experto tal como un dispositivo de racleado (*doctor blade*, *knife-over-roll*, *commabar*, entre otros) o una boquilla de ranura ancha. La temperatura de procesamiento se encuentra a este respecto en el intervalo de 20 °C a 40 °C, preferentemente en el intervalo de 20 °C a 30 °C.

Como sustrato de soporte puede usarse una capa de un material o material compuesto transparente para luz en la región espectral visible (transmisión mayor del 85 % en el intervalo de longitud de onda de 400 a 800 nm).

35 Los materiales o materiales compuestos preferentes del sustrato de soporte se basan en policarbonato (PC), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno), polietileno, polipropileno, acetato de celulosa, hidrato de celulosa, nitrato de celulosa, polímeros de cicloolefina, poliestireno, poliepóxidos, polisulfona, triacetato de celulosa (CTA), poliamida, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), polivinilbutiral o polidiciclopentadieno o sus mezclas. De manera especialmente preferente se basan en PC, PET y CTA. Los materiales compuestos pueden ser laminados de película o materiales coextruidos. Los materiales compuestos preferentes son láminas dobles y triples estructuradas según uno de los esquemas A/B, A/B/A o A/B/C. Se prefieren especialmente PC/PET, PET/PC/PET y PC/TPU (TPU = poliuretano termoplástico).

45 Como alternativa a los sustratos de soporte mencionados anteriormente pueden usarse también placas de vidrio planas que se usan en particular para iluminaciones de imagen exacta de gran superficie, por ejemplo para litografías holográficas (Holographic interference lithography for integrated optics. IEEE Transactions on Electron Devices (1978), ED-25 (10), 1193-1200, ISSN:0018-9383).

50 Los materiales o materiales compuestos del sustrato de soporte pueden estar dotados en un lado o en los dos lados de manera antiadherente, antiestática, hidrófoba o hidrófila. Las modificaciones mencionadas sirven en el lado dirigido al fotopolímero para el fin de que el fotopolímero pueda desprenderse del sustrato de soporte libre de destroz. Una modificación del lado del sustrato de soporte opuesto al fotopolímero sirve para que los medios de acuerdo con la invención cumplan requerimientos mecánicos especiales, que se requieren por ejemplo en caso del procesamiento en laminadoras por rodillos, en particular en procedimientos de rodillo a rodillo.

El sustrato de soporte puede estar revestido en un lado o en los dos lados.

La temperatura de reticulación puede ser en particular ≥ 60 °C y ≤ 110 °C y preferentemente ≥ 70 °C y ≤ 105 °C y de manera especialmente preferente ≥ 75 °C y ≤ 100 °C.

Es objeto de la invención también un medio holográfico que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la invención es una estructura de capas, que comprende un sustrato de soporte, aplicado sobre éste un medio holográfico de acuerdo con la invención y eventualmente una capa de cubierta aplicada sobre el lado del medio holográfico opuesto al sustrato de soporte.

Presentan medio, para proteger éste frente a la suciedad y las influencias medioambientales. Para ello pueden usarse láminas de plástico o sistemas de material compuesto de láminas, sin embargo también lacas transparentes.

Como capas de cubierta se usan preferentemente materiales de lámina de manera análoga a los materiales usados en el sustrato de soporte, pudiendo presentar éstos un espesor de normalmente 5 a 200 μm , preferentemente de 8 a 125 μm , de manera especialmente preferente de 10 a 50 μm .

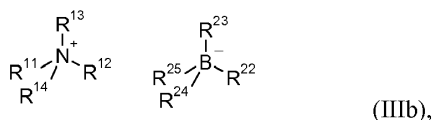
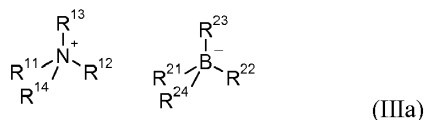
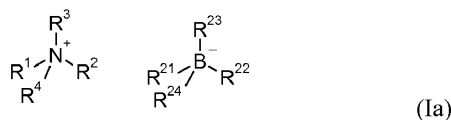
Se prefieren capas de cubierta con una superficie a ser posible lisa. Como medida se aplica en este caso la rugosidad, determinada según la norma DIN EN ISO 4288 "Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit..." (en inglés "Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture..."), condición de prueba R3z lado delantero y lado trasero. Las rugosidades preferentes se encuentran en el intervalo inferior o igual a 2 μm , preferentemente inferior o igual a 0,5 μm .

Como capas de cubierta se usan preferentemente láminas de PE o PET de un espesor de 20 a 60 μm . De manera especialmente preferente se usa una lámina de polietileno con un espesor de 40 μm .

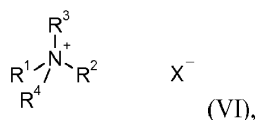
Es igualmente posible que en una estructura de capas esté aplicada sobre el sustrato de soporte otra capa de cubierta como capa de protección.

20 Procedimientos de síntesis

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de iniciadores que comprende una mezcla de sustancias de fórmula (Ia) y sales de fórmula (II), que puede contener eventualmente también sustancias de fórmula (Ib) y/o de fórmula (IIIa) y eventualmente de fórmula (IIIb),



en las que R^1 a R^4 , R^{11} a R^{14} , R^{21} a R^{24} , R^{25} y An^- tienen el significado mencionado anteriormente, caracterizado porque se hacen reaccionar boratos de fórmula (IIIa) o una mezcla de boratos de fórmulas (IIIa) y (IIIb) con una sal de amonio de fórmula (VI)



en la que

R^1 a R^4 tienen el significado mencionado anteriormente y X^- representa un anión, preferentemente representa un ion haluro,

en presencia de una sal de fórmula (VII)

5 $M^+ An^-$ (VII),

en la que

M^+ representa un catión, preferentemente representa un ion alcalino o un ion amonio y

An^- tiene el significado mencionado anteriormente,

en una mezcla de dos fases de agua y un éster.

10 M^+ representa preferentemente Na^+ o K^+ , de manera especialmente preferente Na^+ .

Un procedimiento eficaz para la preparación de los alquiltriarylboratos de amonio sustituidos con carbono adecuados como iniciadores se consiguió de manera sorprendente, sintetizándose éstos en presencia de un anión An^- .

Sorprendentemente se encontró que son adecuados especialmente los aniones definidos ya anteriormente An^- , que presentan un AClogP en el intervalo de 2 a 8, preferentemente de 3 a 6, de manera especialmente preferente de 3,5 a 5.

15 Preferentemente se realiza el procedimiento de modo que se separa la mezcla de dos fases, la fase orgánica se lava para la separación de aniones X^- con agua y finalmente la fase orgánica se libera del agua contenida.

20 El número de los lavados con agua se determina debido a que en el último lavado con agua ya no puede detectarse el anión X^- introducido con la sal de amonio de fórmula (VI). Cuando, tal como preferentemente, X^- representa cloruro o bromuro, se conduce esta detección por ejemplo de modo que se acidifica una muestra del lavado con agua con ácido nítrico al 10 por ciento en peso y se añade entonces una solución acuosa al 5 por ciento en peso de nitrato de plata. Cuando se produce entonces como máximo un enturbiamiento débil apenas visible, puede prescindirse de otros lavados con agua.

25 Lógicamente, el número de lavados con agua necesarios depende también de su volumen con respecto al volumen de la fase orgánica. De 3 a 10, preferentemente de 4 a 8 lavados con agua son un buen valor de orientación.

Igualmente de manera preferente se procede a este respecto de modo que se usan las sales de fórmula (VII) con respecto a las sustancias de fórmula (Ia) o a la suma de las sustancias de fórmulas (Ia) y (Ib) en la relación molar de 0,5 a 10 con respecto a 100, preferentemente de 1 a 5 con respecto a 100.

30 Además preferentemente se usan las sales de fórmula (II) con respecto a la suma de las sustancias de fórmulas (Ia), (Ib) y a la sal de fórmula (VII) en la relación molar de 100 a 110 con respecto a 100, preferentemente de 100 a 105 con respecto a 100, de manera especialmente preferente de 100 a 102 con respecto a 100.

Los ésteres adecuados son los ésteres alquílicos eventualmente sustituidos del ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico o ácido butanoico. Los grupos alquilo pueden contener 1 a 6 átomos de C y pueden estar ramificados eventualmente. Éstos pueden llevar también restos tal como alcoxi.

35 Ejemplos son formiato de n- o i-propilo, formiato de n-, s- o i-butilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n- o i-propilo, acetato de n-, s- o i-butilo, acetato de metoxipropilo, monoetilacetato de dietilenglicol, propionato de etilo, butirato de etilo, butirato de etilo. Se prefieren acetato de etilo, acetato de n-butilo y acetato de metoxipropilo, prefiriéndose especialmente acetato de n-butilo.

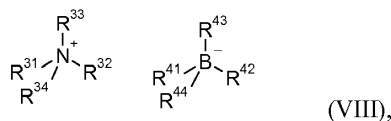
40 El procedimiento puede realizarse a una temperatura de ≥ 10 y ≤ 100 °C, preferentemente de ≥ 20 y ≤ 70 °C, de manera especialmente preferente de ≥ 25 y ≤ 50 °C.

45 Según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse soluciones estables de los iniciadores de fórmula (Ia) así como sus mezclas con tetraarylboratos de fórmula (Ib) y/o boratos de tetraalquilamonio de fórmulas (IIIa) y (IIIb) y con sales de fórmula (II). Estas soluciones se basan preferentemente en los disolventes indicados anteriormente, de manera especialmente preferente acetato de etilo, acetato de n-butilo y acetato de metoxipropilo, de manera muy especialmente preferente acetato de n-butilo. Su concentración puede variar en amplios límites. Por ejemplo se encuentra ésta en ≥ 1 y ≤ 90 % en peso, preferentemente en ≥ 10 y ≤ 70 % en peso, de manera especialmente preferente en ≥ 30 y ≤ 60 % en peso, con respecto a la masa total de la solución. Las soluciones son preferentemente estables a -78 °C. Por debajo de esta temperatura solidifican éstas sin disgregación para dar un vidrio transparente, muy viscoso.

50 Otro objeto de la invención son por tanto también iniciadores que pueden prepararse según el procedimiento de acuerdo con la invención. Estos son adecuados especialmente para su uso en las formulaciones de fotopolímero mencionadas anteriormente. Además son adecuadas las formulaciones de fotopolímero obtenidas entonces para la fabricación de medios holográficos con las buenas propiedades mencionadas ya anteriormente. Los iniciadores se encuentran a este respecto en una forma de realización preferente como soluciones en los disolventes mencionados

anteriormente.

Otro objeto de la invención son boratos de fórmula (VIII)



en la que

- 5 R^{31} representa un resto alquilo C_{14} a C_{22} eventualmente ramificado,
 R^{32} representa un resto aralquilo C_7 a C_{10} ,
 R^{33} y R^{34} independientemente entre sí representan un resto alquilo C_1 a C_5 eventualmente ramificado y/o eventualmente sustituido
- 10 R^{41} representa un resto alquilo C_2 a C_{22} , alqueno C_3 a C_{22} , cicloalquilo C_5 a C_7 o aralquilo C_7 a C_{13} y
 R^{42} a R^{44} independientemente entre sí representan un resto arilo C_6 a C_{10} sustituido con al menos un resto de la selección de halógeno, alquilo C_1 a C_4 , trifluorometilo, alcoxi C_1 a C_4 , trifluorometoxi, fenilo o fenoxi, excluyendo la combinación R^{31} = tetradecilo, R^{32} = bencilo, R^{33} y R^{34} = metilo, R^{41} = butilo y R^{42} a R^{44} = fenilo, o en la que
- 15 R^{31} representa un resto alquilo C_{14} a C_{22} eventualmente ramificado,
 R^{32} representa un resto aralquilo C_7 a C_{10} ,
 R^{33} y R^{34} independientemente entre sí representan un resto alquilo C_1 a C_5 eventualmente ramificado y/o eventualmente sustituido,
 R^{41} representa un resto alquilo C_2 a C_{22} , alqueno C_3 a C_{22} , cicloalquilo C_5 a C_7 o aralquilo C_7 a C_{13} y
 R^{42} a R^{44} independientemente entre sí representan un resto arilo C_6 a C_{10} con al menos un resto de la selección de halógeno, alquilo C_1 a C_4 , trifluorometilo, alcoxi C_1 a C_4 , trifluorometoxi, fenilo o fenoxi
- 20 o en la que
 R^{31} representa un resto alquilo C_{14} a C_{22} eventualmente ramificado,
 R^{32} representa un resto alquilo C_8 a C_{22} eventualmente ramificado o un resto aralquilo C_7 a C_{10} ,
 R^{33} y R^{34} juntos forman un puente $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$ o $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$,
- 25 R^{41} representa un resto alquilo C_2 a C_{22} , alqueno C_3 a C_{22} , cicloalquilo C_5 a C_7 o aralquilo C_7 a C_{13} y
 R^{42} a R^{44} independientemente entre sí representan un resto arilo C_6 a C_{10} con al menos un resto de la selección de halógeno, alquilo C_1 a C_4 , trifluorometilo, alcoxi C_1 a C_4 , trifluorometoxi, fenilo o fenoxi
- o en la que
- 30 R^{31} representa un resto alquilo C_{14} a C_{22} eventualmente ramificado,
 R^{32} representa un resto fenilo sustituido con de uno a tres restos del grupo de resto alquilo C_3 a C_8 eventualmente ramificado, resto alcoxi C_3 a C_8 eventualmente ramificado, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciclohexilo, cicloheptilo, fenilo o fenoxi,
 R^{33} y R^{34} independientemente entre sí representan un resto alquilo C_1 a C_5 eventualmente ramificado y/o eventualmente sustituido,
- 35 R^{41} representa un resto alquilo C_2 a C_{22} , alqueno C_3 a C_{22} , cicloalquilo C_5 a C_7 o aralquilo C_7 a C_{13} y
 R^{42} a R^{44} independientemente entre sí representan un resto arilo C_6 a C_{10} sustituido con al menos un resto de la selección de halógeno, alquilo C_1 a C_4 , trifluorometilo, alcoxi C_1 a C_4 , trifluorometoxi, fenilo o fenoxi
- o en la que
- 40 R^{31} representa un resto alquilo C_{14} a C_{22} eventualmente ramificado y
 R^{32} , R^{33} y R^{34} junto con el átomo de N^+ forman un anillo de imidazol o de piridina, que está sustituido al menos con un resto de la selección de alquilo C_1 a C_8 , alcoxi C_1 a C_8 , cicloalquilo C_5 a C_7 , bencilo o fenilo,
 R^{41} representa un resto alquilo C_2 a C_{22} , alqueno C_3 a C_{22} , cicloalquilo C_5 a C_7 o aralquilo C_7 a C_{13} y
 R^{42} a R^{44} independientemente entre sí representan un resto arilo C_6 a C_{10} sustituido con al menos un resto de la selección de halógeno, alquilo C_1 a C_4 , trifluorometilo, alcoxi C_1 a C_4 , trifluorometoxi, fenilo o fenoxi.
- 45 Los boratos preferentes de la fórmula (VII) mencionada anteriormente son aquéllos, en los que
- R^{31} representa tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo o docosilo, de manera especialmente preferente representa hexadecilo u octadecilo,
- R^{32} representa bencilo, 2-feniletilo, 2- o 3-feniletilo, de manera especialmente preferente representa bencilo o 3-fenilpropilo y
- 50 R^{33} y R^{34} son iguales y representan metilo, etilo o hidroxietilo, de manera especialmente preferente representan metilo
- o en los que
- R^{31} representa tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo o docosilo, de manera especialmente preferente representa hexadecilo u octadecilo,
- 55 R^{32} representa un resto fenilo sustituido con al menos un resto que se encuentra en la posición 3, 4 y/o 5 del grupo 1- o 2-butilo, 1,1-dimetiletilo, 1-hexilo, 1-octilo, 1- o 2-butoxi, 1,1-dimetiletoxi,

R^{33} y R^{34} trifluorometilo, trifluorometoxi, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, fenilo o fenoxi y son iguales y representan metilo, etilo o hidroxietilo, de manera especialmente preferente representa metilo

o en los que

- 5 R^{31} representa tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo o docosilo, de manera especialmente preferente representa hexadecilo u octadecilo,
 R^{32} representa octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo, docosilo, bencilo, 2-feniletilo, 2- o 3-feniletilo, de manera especialmente preferente representa dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, bencilo o 3-fenilpropilo y
 10 R^{33} y R^{34} juntos forman un puente $-(CH_2)_{4-}$, $-(CH_2)_{5-}$ o $-(CH_2)_{2-O}-(CH_2)_{2-}$.

Los boratos preferentes de la fórmula (VIII) mencionada anteriormente son aquéllos, en los que

- R^{41} representa un resto alquilo C_2 a C_{18} , alquenilo C_3 a C_{12} o aralquilo C_7 a C_{10} eventualmente ramificado y eventualmente sustituido con flúor, cloro, metoxi, etoxi o ciano, ciclopentilo o ciclohexilo y
 15 R^{42} a R^{44} independientemente entre sí representan un resto arilo C_6 a C_{10} sustituido eventualmente con al menos un resto de la selección de flúor, cloro, alquilo C_1 a C_4 , trifluorometilo, alcoxi C_1 a C_4 , trifluorometoxi, fenilo o fenoxi.

Se prefieren especialmente aquéllos, en los que

- 20 R^{41} representa 1- o 2-butilo, 1,1-dimetiletilo, 1- o 2-pentilo, 1- o 2-hexilo, 1- o 2-heptilo, 1- o 2-octilo, 2-etilhexilo, 1- o 2-nonilo, 1- o 2-decilo, 1-dodecilo, 1-tetradecilo, 1-hexadecilo, 1-octadecilo, alilo, 2-buten-1-ilo, bencilo, 2-feniletilo, 2- o 3-fenilpropilo, ciclopentilo o ciclohexilo y
 R^{42} a R^{44} independientemente entre sí representan un resto fenilo sustituido eventualmente con al menos un resto de la selección de flúor, cloro, metilo, trifluorometilo, metoxi o trifluorometoxi en la posición 3 y/o 4.

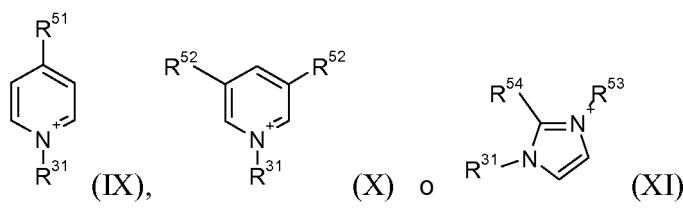
25 Se prefieren muy especialmente aquéllos, en los que

- R^{41} representa 1-butilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 1-heptilo, 1-octilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-dodecilo, 1-tetradecilo, 1-hexadecilo, 1-octadecilo, alilo, 3-fenilpropilo, ciclopentilo o ciclohexilo y
 R^{42} a R^{44} representan 4-fluorofenilo, 4-clorofenilo, 3-fluoro-4-metilfenilo o 3-cloro-4-metilfenilo y
 R^{42} a R^{44} son iguales.

30 Además se prefieren aquéllos, en los que

- R^{41} representan 1-butilo, 1-hexilo, 1-octilo, 1-dodecilo o 3-fenilpropilo,
 R^{42} a R^{44} representan 4-fluorofenilo, 4-clorofenilo, 3-fluoro-4-metilfenilo o 3-cloro-4-metilfenilo y
 R^{42} a R^{44} son iguales.

35 En una forma de realización especial de los boratos de acuerdo con la invención forman los restos R^{32} , R^{33} y R^{34} mencionados anteriormente junto con el N^+ un anillo de imidazol o piridina, que corresponde a una de las fórmulas



en las que

- R^{31} representa un resto alquilo C_{14} a C_{22} eventualmente ramificado y
 40 R^{51} y R^{53} independientemente entre sí representan un resto alquilo C_3 a C_5 eventualmente ramificado, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o fenilo y R^{51} adicionalmente representa un resto alcoxi C_3 a C_5 eventualmente ramificado o fenoxi y R^{53} adicionalmente representa fenilo o bencilo,
 R^{52} representa un resto alquilo C_1 a C_4 y
 R^{54} representa hidrógeno, un resto alquilo C_1 a C_4 o fenilo.

De manera especialmente preferente a este respecto

- 5 R^{31} representa tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo o docosilo, de manera especialmente preferente representa hexadecilo u octadecilo,
 R^{51} y R^{53} independientemente entre sí representan 1- o 2-propilo, 1- o 2-butilo, 1,1-dimetiletilo, 1-hexilo, 1-octilo, 2-etilhexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o fenilo, de manera especialmente preferente representan 1- o 2-butilo, 1,1-dimetiletilo, ciclohexilo o fenilo y R^{31} adicionalmente representa 1- o 2-propoxi, 1- o 2-butoxi, 1,1-dimetiletoxi, 1-hexoxi, 1-octoxi, 2-etilhexoxi o fenoxi, de manera especialmente preferente representa 1- o 2-butoxi, 1,1-dimetiletoxi o fenoxi, y R^{53} adicionalmente representa fenilo o bencilo, de manera especialmente preferente representan bencilo,
- 10 R^{52} representa metilo, etilo, 1- o 2-propilo, 1- o 2-butilo o 1,1-dimetiletilo, de manera especialmente preferente representa 1- o 2-butilo o 1,1-dimetiletilo y
 R^{54} representa hidrógeno, metilo, etilo o fenilo, de manera especialmente preferente representa hidrógeno o metilo.

Ejemplos

15 Sustancias de partida:

bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (AClogP = 3,67)

sec-dodecibencenosulfonato de sodio (AClogP = 4,85)

Procedimientos:

Medición de la temperatura de transición vítrea T_g por medio de DSC

- 20 Las mediciones se realizan de acuerdo con la norma DIN EN 61006, procedimiento A. La calibración del aparato DSC se realiza con ayuda de indio y plomo como referencia.

25 Se pesan 10 mg de cantidad de muestra con ayuda de una microbalanza (MT5 de la empresa Mettler-Toledo) en un crisol de aluminio cerrado, sin embargo perforado con un volumen de 40 μ l. En un calorímetro de flujo de calor diferencial (DSC 822 de la empresa Mettler-Toledo) se mide a una velocidad de calentamiento constante de 20 K/min el flujo de calor de la muestra con respecto a una referencia. El recipiente de DSC 822, que contiene la muestra y la referencia, se enjuaga durante la medición con un flujo de nitrógeno de una intensidad de 20 ml/min.

Se recorre el siguiente ciclo de temperatura programado:

- 30 Primer enfriamiento. La temperatura inicial asciende a 30 °C, la temperatura final a -100 °C. La velocidad de enfriamiento se ajusta a 50 K/min. Al conseguir la temperatura final se mantiene constante ésta aún durante 7 min.

Primer calentamiento. La temperatura inicial asciende a -100 °C, la temperatura final a 80 °C. La velocidad de calentamiento se ajusta a 20 K/min. A este respecto se registra el flujo de calor constantemente.

Segundo enfriamiento. La temperatura inicial asciende a 80 °C, la temperatura final a -100 °C. La velocidad de enfriamiento se ajusta a 50 K/min. Al conseguir la temperatura final se mantiene constante ésta aún durante 7 min.

- 35 Segundo calentamiento. La temperatura inicial asciende a -100 °C, la temperatura final a 150 °C. La velocidad de calentamiento se ajusta a 20 K/min. A este respecto se registra el flujo de calor constantemente.

Tercer enfriamiento. La temperatura inicial asciende a 150 °C, la temperatura final a -100 °C. La velocidad de enfriamiento se ajusta a 50 K/min. Al conseguir la temperatura final se mantiene constante ésta aún durante 7 min.

- 40 Tercer calentamiento. La temperatura inicial asciende a -100 °C, la temperatura final a 150 °C. La velocidad de calentamiento se ajusta a 20 K/min. A este respecto se registra el flujo de calor constantemente.

Como transición vítrea se identifica un aumento gradual de la curva de flujo de calor durante el calentamiento. La temperatura de transición vítrea es entonces aquella temperatura, a la que se alcanza la mitad de la altura de la etapa en la curva de flujo de calor en la transición vítrea.

- 45 Para eliminar los antecedentes térmicos de las muestras, se indican solo temperaturas de transición vítrea del tercer calentamiento.

Determinación de la relación de cationes a través de RMN-¹H:

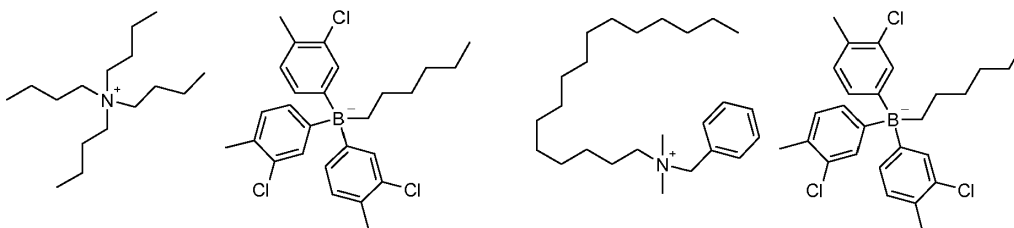
Se registraron RMN-¹H medidos en un Bruker DPX-400, 400 MHz y en CDCl₃. La evaluación se realizó a través de las integrales de señales características de las partes constituyentes individuales, véase las indicaciones en los ejemplos.

Determinación de la proporción de los boratos en la solución por medio de HPLC:

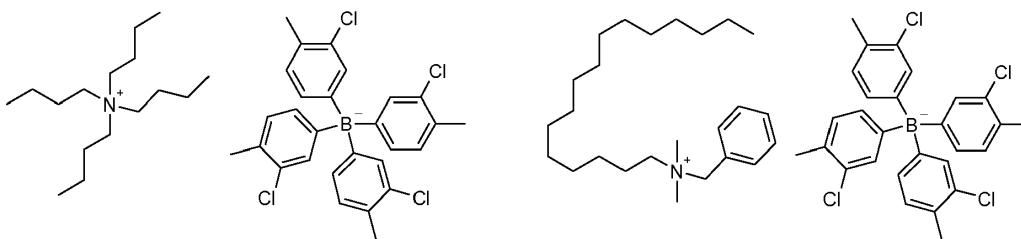
Las mediciones de HPLC se realizaron en condiciones de fase inversa con el uso de una columna de gel de sílice modificada con octadecilsililo (*endcapped*). Como fase móvil se usó una mezcla de acetonitrilo y agua (tamponada, contiene una amina). La elución se realizó con un gradiente de eluyente modificado por etapas. La detección de las sustancias se realizó mediante detección UV con 205 nm y la cuantificación se realizó con ayuda de un patrón externo.

Ejemplos 1 a 4: Procedimientos de preparación**Ejemplo 1**

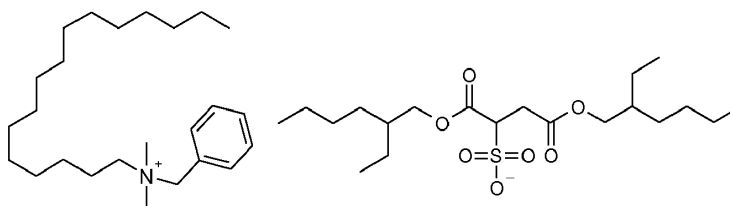
Se agitaron 500 g de una mezcla del 99,7 % en peso de hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio y el 0,3 % en peso de tetraquis(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio (punto de fusión = 119-121 °C, ninguna T_g), 304 g de cloruro de bencil-dimetil-hexadecil-amonio hidratado (1,05 equivalentes en mol) y 15,5 g de bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (0,05 equivalentes en mol) en una mezcla de 1500 ml de acetato de butilo y 1750 ml de agua en un dispositivo de rectificación plana de 6 l durante 2,5 h a 25 °C. Esta temperatura se mantuvo en todas las etapas siguientes. El agitador se apagó. Tras 30 min se purgó la fase acuosa inferior a través de la válvula de base. La fase orgánica se mezcló con agitación durante 30 min con 800 ml de agua. El agitador se apagó. Tras 30 min se purgó la fase acuosa inferior a través de la válvula de base. La fase orgánica se mezcló con agitación durante 30 min con 800 ml de agua. Este modo de procedimiento se repitió dos veces. En la última fase acuosa pudieron detectarse iones cloruro aún de manera intensa. (3 ml-muestra + 0,5 ml del HNO_3 al 10 porc. + 0,5 ml de solución de AgNO_3 al 5 porc.). Otras cuatro veces se mezcló con agitación la fase orgánica con 800 ml de agua durante 30 min y finalmente tras una pausa de 30 minutos se purgó la fase acuosa. En la última fase acuosa ya no pudieron detectarse iones cloruro. La fase orgánica se liberó en un rotavapor a 60 °C de temperatura de baño y un vacío final de 6 kPa de manera azeotrópica del agua disuelta y arrastrada. Se obtuvieron 937,8 g de una solución transparente, que de acuerdo con HPLC era al 53,9 % en peso de la mezcla de los boratos de fórmulas



y al 0,1 % en peso de la mezcla de los boratos de fórmulas



El rendimiento ascendía por tanto al 94,2 % de la teoría. A través de RMN- ^1H (en CDCl_3 , señales características para tetrabutilamonio: $\delta = 2,55$ ppm (m, 8H), para bencil-dimetil-hexadecilamonio: $\delta = 6,95$ ppm (d, 2H), $\delta = 3,40$ ppm (s, 2H)) se determinó la relación molar de los cationes tetrabutil-amonio con respecto a bencil-dimetil-hexadecil-amonio en 1,7 : 98,3. Igualmente a través de RMN- ^1H (en CDCl_3 , señal característica para bis(2-etilhexil)sulfosuccinato: $\delta = 3,25$ -3,1 ppm (m, 2H)) se determinó un contenido del 1,63 % en peso del sulfosuccinato de fórmula



en la solución, es decir el 3,02 % en peso con respecto a la mezcla de los boratos.

Lavados en total: 8

Fases intermedias: 0

Tras evaporar una parte de la solución a vacío y secar el residuo a 80 °C a vacío se obtuvo un aceite a modo de miel incoloro con una T_g de -27 °C.

La solución al 54 % en peso anterior en acetato de butilo es estable a -5 °C e incluso a -78 °C de manera ilimitada.

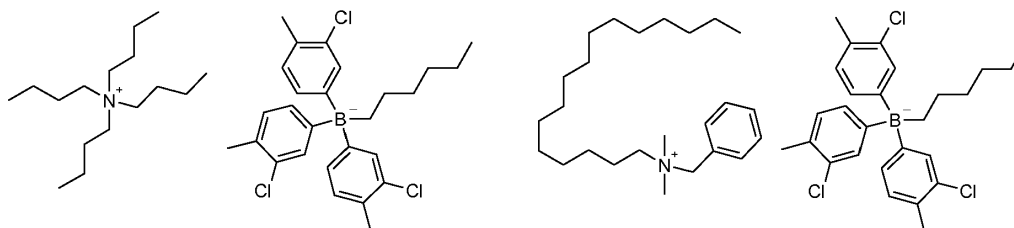
- 5 Para la comparación se recristalizó fuertemente una solución al 30 % en peso del tris(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio usado como producto de partida en acetato de butilo ya tras 3 días a -5 °C. Tras 4 semanas a -5 °C se han recristalizado el 75 % en peso de este borato de amonio. Es decir la solución residual es tan solo al 7,5 % en peso.

Ejemplo 2

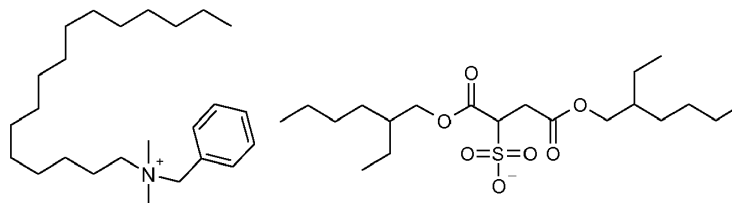
- 10 El ensayo del ejemplo 1 se repitió, sin embargo se realizó éste a 45-50 °C.

El producto de partida contenía también en este caso de manera análoga al ejemplo 1 una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste y también los productos que se producen a partir de éste no se indican de manera exacta por motivos de claridad.

- 15 Se obtuvieron 950,7 g de una solución transparente, que de acuerdo con HPLC era al 54,6 % en peso de la mezcla de los boratos de fórmulas



- 20 El rendimiento ascendía por tanto al 96,6 % de la teoría. A través de RMN-¹H (en CDCl₃, señales véase el ejemplo 1) se determinó la relación molar de los cationes tetrabutil-amonio con respecto a bencil-dimetil-hexadecil-amonio en 1,7 : 98,3. Igualmente a través de RMN-¹H (en CDCl₃, señales véase el ejemplo 1) se determinó un contenido del 1,63 % en peso del sulfosuccinato de fórmula



en la solución, es decir el 2,98 % en peso con respecto a la mezcla de los boratos.

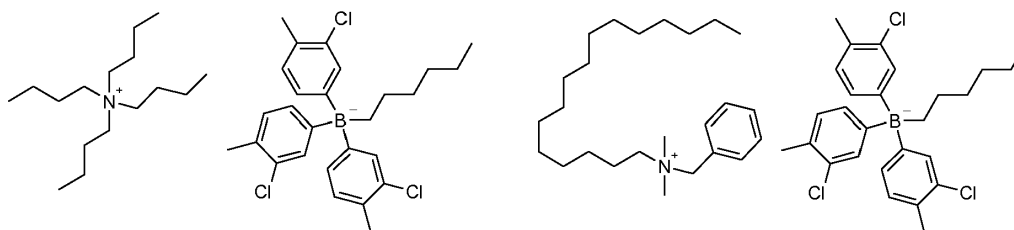
Lavados en total: 8

Fases intermedias: 0

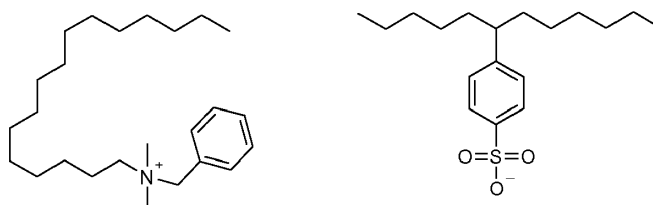
25 Ejemplo 3

- 30 Se agitaron 25 g de hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio, 14,8 g de cloruro de bencil-dimetil-hexadecilamonio hidratado (1,05 equivalentes en mol) y 0,79 g de sec-dodecilbencensulfonato de sodio (0,05 equivalentes en mol, mezcla de isómeros) en una mezcla de 75 ml de acetato de butilo y 85 ml de agua durante 2,5 h a 25 °C. El producto de partida contenía también en este caso de manera análoga al ejemplo 1 una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste y también los productos que se producen a partir de éste no se indican de manera exacta por motivos de claridad. La temperatura se mantuvo en todas las etapas siguientes. La mezcla se transfirió a un embudo separador y la fase acuosa inferior se purgó tras 30 min. La fase orgánica se mezcló mediante agitación durante 30 min con 40 ml de agua y de nuevo se separó en el embudo separador tras 30 min de la fase acuosa. Este modo de procedimiento se repitió dos veces.
- 35 En la última fase acuosa pudieron detectarse iones cloruro aún de manera intensa. (3 ml-muestra + 0,5 ml de HNO₃ al 10 porc. + 0,5 ml de solución de AgNO₃ al 5 porc.). Otras cuatro veces se mezcló con agitación la fase orgánica con 40 ml de agua durante 30 min y finalmente la fase acuosa se separó en el embudo separador. En la última fase acuosa ya no pudieron detectarse iones cloruro. La fase orgánica se liberó en un rotavapor a 60 °C de temperatura de baño y un vacío final de 6 kPa de manera azeotrópica del agua disuelta y arrastrada. Se obtuvieron 47,6 g de una solución transparente, que de acuerdo con RMN-¹H (en CDCl₃, señales características para acetato de butilo: δ =
- 40

4,05 ppm (t, 2H), para hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato: $\delta = 6,85$ ppm (dd, 3H), $\delta = 2,20$ ppm (s, 9H), para bencil-dimetil-hexadecil-amonio: $\delta = 6,95$ ppm (d, 2H), $\delta = 3,40$ ppm (s, 2H) era al 54,1 % en peso de la mezcla de los boratos de fórmulas



- 5 El rendimiento ascendía por tanto al 96,0 % de la teoría. A través de RMN-¹H (en CDCl₃, señales véase el ejemplo 1) se determinó la relación molar de los cationes tetrabutil-amonio con respecto a bencil-dimetil-hexadecil-amonio en 1,1 : 98,9. Igualmente a través de RMN-¹H (en CDCl₃, señal característica para dodecilbencenosulfonato: $\delta = 7,77$ ppm (dd, 2H) se determinó un contenido del 2,08 % en peso del sec-dodecilbencenosulfonato de fórmula



- 10 (mostrado solo 1 isómero) en la solución, es decir el 3,84 % en peso con respecto a la mezcla de los boratos.

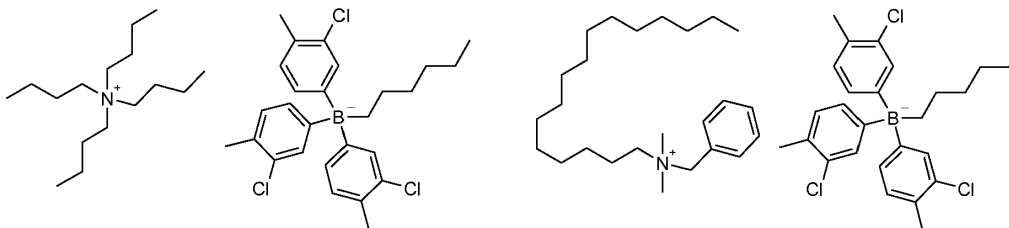
Lavados en total: 7

Fases intermedias: 0

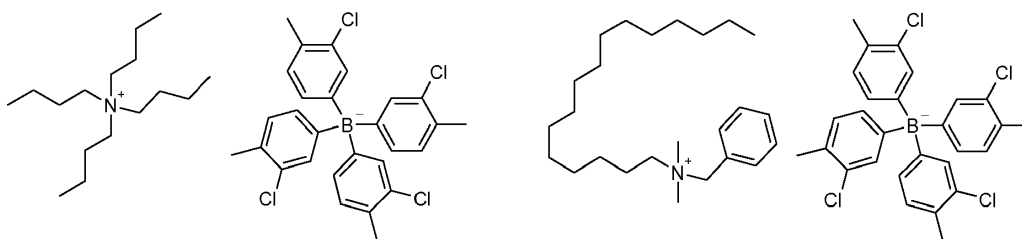
- 15 Tras evaporar una parte de la solución a vacío y secar el residuo a 80 °C a vacío se obtuvo un aceite a modo de miel incoloro con una T_g de -26 °C.

Ejemplo 4

- Se agitaron 5,00 g de una mezcla del 99 % en peso de hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio y el 1 % en peso de tetraquis(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio, 3,04 g de cloruro de bencil-dimetil-hexadecil-amonio hidratado (1,05 equivalentes en mol) y 0,155 g de bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (0,05 equivalentes en mol) en una mezcla de 15 ml de acetato de butilo y 20 ml de agua durante 2,5 h a 25 °C. El producto de partida contenía también en este caso de manera análoga al ejemplo 1 una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste y también los productos que se producen a partir de éste no se indican de manera exacta por motivos de claridad. La temperatura se mantuvo en todas las etapas siguientes. La mezcla se transfirió a un embudo separador y la fase acuosa inferior se purgó tras 10 min. La fase orgánica se agitó bien con 10 ml de agua y de nuevo tras 10 min se separó de la fase acuosa. Este modo de procedimiento se repitió siete veces. En la última fase acuosa ya no pudieron detectarse iones cloruro (3 ml-muestra + 0,5 ml de HNO₃ al 10 porc. + 0,5 ml de solución de AgNO₃ al 5 porc.). La fase orgánica se liberó en un rotavapor a 60 °C de temperatura de baño y un vacío final de 6 kPa de manera azeotrópica del agua disuelta y arrastrada así como del disolvente. La miel obtenida se secó hasta obtener una masa constante a vacío a 80 °C. Se obtuvieron 5,60 g de un aceite a modo de miel amarillento, que de acuerdo con HPLC era al 92,0 % en peso de la mezcla de los boratos de fórmulas

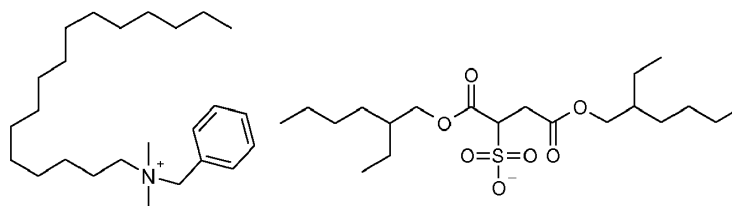


y al 0,7 % en peso de la mezcla de los boratos de fórmulas



El rendimiento ascendía por tanto al 88,9 % de la teoría. A través de RMN-¹H (CDCl₃, señales véase el ejemplo 1) se determinó la relación molar de los cationes tetrabutil-amonio con respecto a bencil-dimetil-hexadecil-amonio en 0,3 : 99,7. Igualmente a través de RMN-¹H (CDCl₃, señales véase el ejemplo 1) se determinó un contenido del 4,34 % en peso del sulfosuccinato de fórmula

5



en el aceite a modo de miel, es decir del 4,68 % en peso con respecto a la mezcla de los boratos.

T_g: - 27 °C.

Lavados en total: 8

10 Fases intermedias: 0

El producto se disolvió en 10 g de acetato de butilo y por consiguiente se preparó una solución estable en almacenamiento con una concentración del 34,1 % en peso.

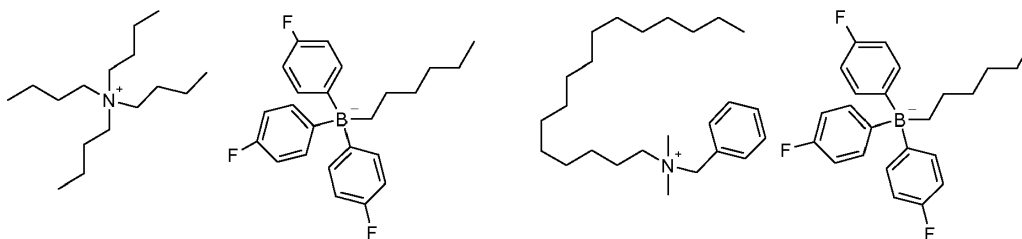
Ejemplos 5 a 9: Variación de amonio y/o borato

Ejemplo 5

15 Se trabajó de manera análoga al ejemplo 1, sin embargo se usaron 10,0 g de hexil-tris(4-fluorofenil)borato de tetrabutilamonio, 6,97 g de cloruro de bencil-dimetil-hexadecil-amonio hidratado (1,05 equivalentes en mol) y 0,36 g de bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (0,05 equivalentes en mol) en una mezcla de 50 ml de acetato de butilo y 60 ml de agua. El producto de partida contenía también en este caso de manera análoga al ejemplo 1 una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste y también los

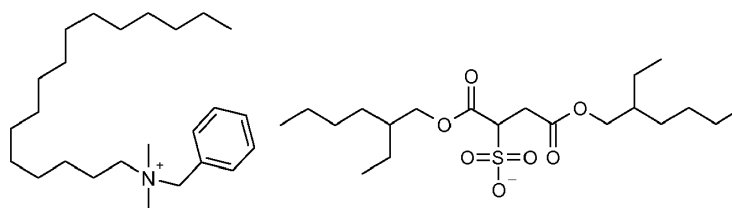
20

Se lavó con porciones de 30 ml de agua. Se obtuvieron 27,5 g de una solución transparente, que de acuerdo con RMN-¹H (en CDCl₃, señales características para acetato de butilo: δ = 4,05 ppm (t, 2H), para hexil-tris(4-fluorofenil)borato: δ = 6,65 ppm (t, 6H), δ = 2,20 ppm (s, 9H), para bencil-dimetil-hexadecilamonio: δ = 6,95 ppm (d, 2H), δ = 3,40 ppm (s, 2H)) era al 41,3 % en peso de la mezcla de los boratos de fórmulas



25

El rendimiento ascendía por tanto al 96,8 % de la teoría. A través de RMN-¹H (en CDCl₃, señales véase el ejemplo 1) se determinó la relación molar de los cationes tetrabutil-amonio con respecto a bencil-dimetil-hexadecil-amonio en 1,4 : 98,6. Igualmente a través de RMN-¹H (en CDCl₃, señales véase el ejemplo 1) se determinó un contenido del 1,45 % en peso del sulfosuccinato de fórmula



en la solución, es decir el 3,51 % en peso con respecto a la mezcla de los boratos.

Lavados en total: 7

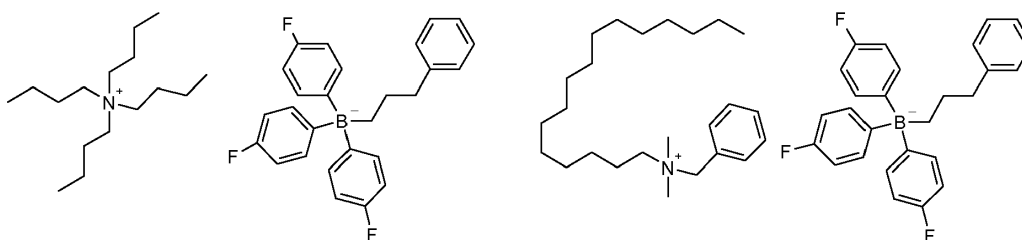
Fases intermedias: 0

- 5 Tras evaporar una parte de la solución a vacío y secar el residuo a 80 °C a vacío se obtuvo un aceite a modo de miel incoloro con una T_g de -33 °C.

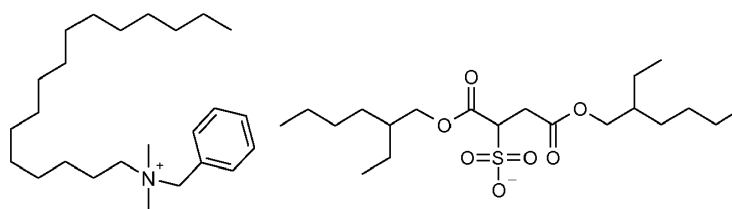
Ejemplo 6

- 10 Se trabajó de manera análoga al ejemplo 1, sin embargo se usaron 9,00 g de 3-fenilpropil-tris(4-fluorofenil)borato de tetrabutilamonio, 5,95 g de cloruro de bencil-dimetil-hexadecil-amonio hidratado (1,05 equivalentes en mol) y 0,31 g de bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (0,05 equivalentes en mol) en una mezcla de 60 ml de acetato de butilo y 75 ml de agua. El producto de partida contenía también en este caso de manera análoga al ejemplo 1 una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste y también los productos que se producen a partir de éste no se indican de manera exacta por motivos de claridad.

- 15 Se lavó con porciones de 50 ml de agua. Se obtuvieron 13,1 g de una solución transparente, que de acuerdo con RMN-¹H (en CDCl₃, señales características para acetato de butilo: δ = 4,05 ppm (t, 2H), para fenilpropil-tris(4-fluorofenil)borato: δ = 6,65 ppm (t, 6H), para bencil-dimetil-hexadecil-amonio: δ = 6,95 ppm (d, 2H), δ = 3,40 ppm (s, 2H)) era al 26,2 % en peso de la mezcla de los boratos de fórmulas



- 20 El rendimiento ascendía por tanto al 97,0 % de la teoría. A través de RMN-¹H (en CDCl₃, señales véase el ejemplo 1) pudo detectarse tetrabutil-amonio en cantidad traza (< 0,3 %). La relación molar de los cationes tetrabutil-amonio con respecto a bencil-dimetil-hexadecil-amonio se determinó por tanto en <1 : >99. Igualmente a través de RMN-¹H (en CDCl₃, señales véase el ejemplo 1) se determinó un contenido del 0,7 % en peso del sulfosuccinato de fórmula



en la solución, es decir el 2,67 % en peso con respecto a la mezcla de los boratos.

25 Lavados en total: 6

Fases intermedias: 0

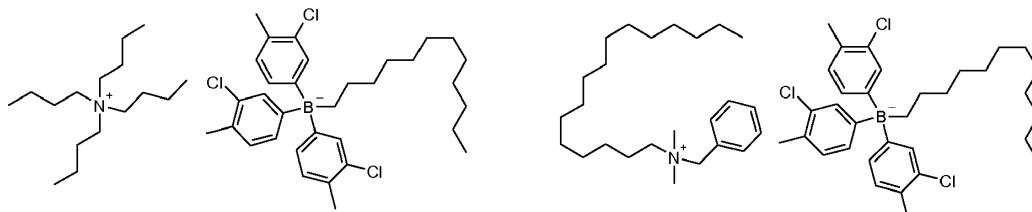
Tras evaporar una parte de la solución a vacío y secar el residuo a 80 °C a vacío se obtuvo un aceite a modo de miel incoloro con una T_g de -22 °C.

Ejemplo 7

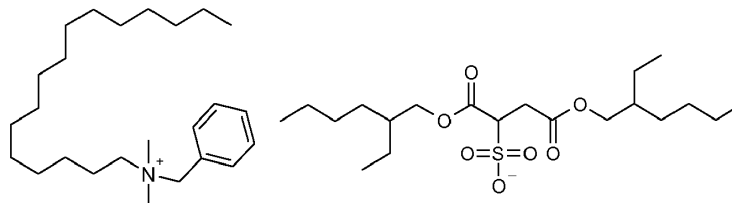
- 30 Se trabajó de manera análoga al ejemplo 1, sin embargo se usaron 9,00 g de dodecil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio, 4,89 g de cloruro de bencil-dimetil-hexadecil-amonio hidratado (1,05 equivalentes en mol) y 0,25 g de bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (0,05 equivalentes en mol) en una mezcla de 60 ml de acetato de butilo y

75 ml de agua. El producto de partida contenía también en este caso de manera análoga al ejemplo 1 una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste y también los productos que se producen a partir de éste no se indican de manera exacta por motivos de claridad.

- 5 Se lavó con porciones de 50 ml de agua. Se obtuvieron 39,6 g de una solución transparente, que de acuerdo con RMN-¹H (en CDCl₃, señales características para acetato de butilo: $\delta = 4,05$ ppm (t, 2H), para dodecil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato: $\delta = 6,85$ ppm (dd, 3H), $\delta = 2,20$ ppm (s, 9H), para bencil-dimetil-hexadecilamonio: $\delta = 6,95$ ppm (d, 2H), $\delta = 3,40$ ppm (s, 2H)) era al 25,0 % en peso de la mezcla de los boratos de fórmulas



- 10 El rendimiento ascendía por tanto al 95,8 % de la teoría. A través de RMN-¹H (en CDCl₃, señales véase el ejemplo 1) pudo detectarse tetrabutil-amonio en cantidad traza (< 0,3 %). La relación molar de los cationes tetrabutil-amonio con respecto a bencil-dimetil-hexadecil-amonio se determinó por tanto en <1 : >99. Igualmente a través de RMN-¹H (en CDCl₃, señales véase el ejemplo 1) se determinó un contenido del 1,25 % en peso del sulfosuccinato de fórmula



en la solución, es decir el 5,00 % en peso con respecto a la mezcla de los boratos.

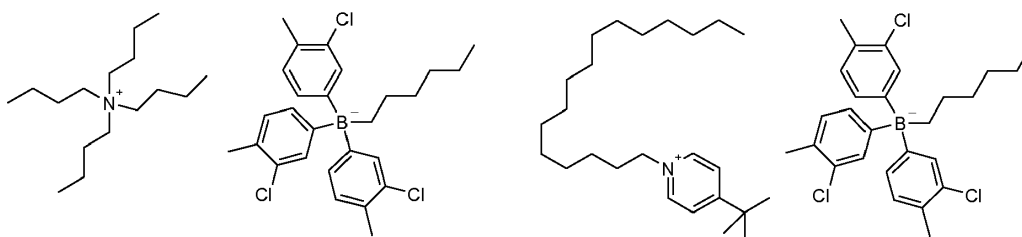
- 15 Lavados en total: 6

Fases intermedias: 0

Tras evaporar una parte de la solución a vacío y secar el residuo a 80 °C a vacío se obtuvo un aceite a modo de miel amarillento con una T_g de -47 °C.

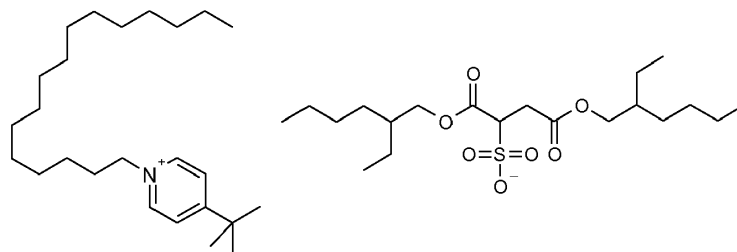
Ejemplo 8

- 20 Se agitaron 5,00 g de hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio, 2,91 g de cloruro de 1-hexadecil-4-terc-butilpiridinio (1,05 equivalentes en mol) y 0,15 g de bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (0,05 equivalentes en mol) en una mezcla de 20 ml de acetato de butilo y 30 ml de agua durante 2,5 h a 20 °C. El producto de partida contenía también en este caso de manera análoga al ejemplo 1 una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste y también los productos que se producen a partir de éste no se indican de manera exacta por motivos de claridad. La temperatura se mantuvo en todas las etapas siguientes. La mezcla se transfirió a un embudo separador y la fase acuosa inferior se purgó tras 10 min. La fase orgánica se agitó bien con 20 ml de agua y de nuevo tras 10 min se separó de la fase acuosa. Este modo de procedimiento se repitió cinco veces. En la última fase acuosa ya no pudieron detectarse iones cloruro (3 ml-muestra + 0,5 ml de HNO₃ al 10 porc. + 0,5 ml de solución de AgNO₃ al 5 porc.). La fase orgánica se liberó en un rotavapor a 60 °C de temperatura de baño y un vacío final de 6 kPa de manera azeotrópica del agua disuelta y arrastrada así como del disolvente. La sustancia a modo de miel obtenida se secó hasta obtener una masa constante a vacío a 80 °C. Se obtuvieron 5,71 g de un aceite a modo miel parduzco, que de acuerdo con RMN-¹H (en CDCl₃, señales características para acetato de butilo: $\delta = 4,05$ ppm (t, 2H), para hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato: $\delta = 6,85$ ppm (dd, 3H), $\delta = 2,20$ ppm (s, 9H), para 1-hexadecil-4-terc-butilpiridinio: $\delta = 7,10$ ppm (d, 2H), $\delta = 3,50$ ppm (m, 2H)) estaba constituido en el 96,5 % en peso por una mezcla de los boratos de fórmulas



El rendimiento ascendía por tanto al 94,6 % de la teoría. A través de RMN-¹H (en CDCl₃, señales características para tetrabutilamonio: $\delta = 2,55$ (m, 8H), para 1-hexadecil-4-terc-butilpiridinio: $\delta = 7,10$ ppm (d, 2H), $\delta = 3,50$ ppm (m, 2H)) se determinó la relación molar de los cationes tetrabutil-amonio con respecto a 1-hexadecil-4-terc-butilpiridinio en 3,5 : 96,5. Igualmente a través de RMN-¹H (en CDCl₃, señales véase el ejemplo 1) se determinó un contenido del 3,5 % en peso del bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de fórmula

5



es decir el 3,63 % en peso con respecto a la mezcla de los boratos.

T_g: -22 °C.

Lavados en total: 6

10 Fases intermedias: 0

El cloruro de 1-hexadecil-4-terc-butilpiridinio necesario como producto de partida se preparó de la siguiente manera:

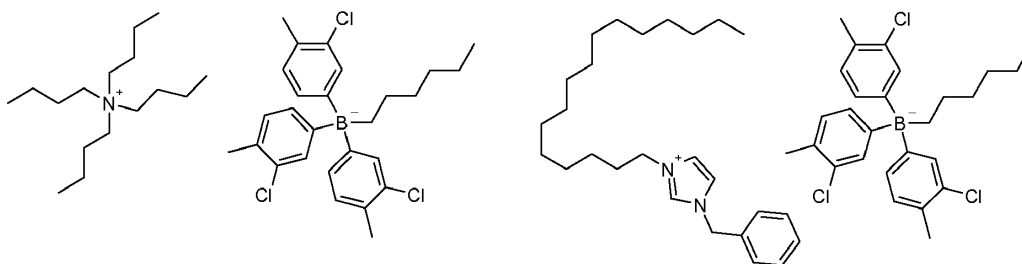
Se mezclaron 4,00 g de 4-terc-butilpiridina y 19,7 g de 1-clorohexadecano con una punta de microespátula de yoduro de tetrabutilamonio y se agitaron durante 24 h a 130-135 °C. Tras el enfriamiento se llevó a ebullición la masa cristalina pastosa obtenida con 30 ml de ciclohexano, disolviéndose ésta parcialmente, y agitándose de nuevo en frío. Se separó por filtración con succión, se lavó con 40 ml de ciclohexano. El producto pastoso se mezcló con agitación finalmente en 50 ml de dietiléter, hasta que se obtuvo una suspensión que podía agitarse bien. Ésta se separó por filtración con succión y se lavó con 30 ml de dietiléter. El sólido de color beige se secó a 50 °C a vacío. Se obtuvieron 5,85 g (29,2 % de la teoría) de cloruro de 1-hexadecil-4-terc-butilpiridinio.

15

Ejemplo 9

Se agitaron 3,50 g de hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio, 2,15 g de cloruro de 1-bencil-3-hexadecil-imidazolio (1,05 equivalentes en mol, preparado según Heterocycles **2010**, *80*, 989) y 0,11 g de bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (0,05 equivalentes en mol) en una mezcla de 20 ml de acetato de butilo y 30 ml de agua durante 2,5 h a 20 °C. El producto de partida contenía también en este caso de manera análoga al ejemplo 1 una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste y también los productos que se producen a partir de éste no se indican de manera exacta por motivos de claridad. La temperatura se mantuvo en todas las etapas siguientes. La mezcla se transfirió a un embudo separador y la fase acuosa inferior se purgó tras 10 min. La fase orgánica se agitó bien con 10 ml de agua y de nuevo tras 10 min se separó de la fase acuosa. Este modo de procedimiento se repitió tres veces. En la última fase acuosa ya no pudieron detectarse iones cloruro (3 ml-muestra + 0,5 ml de HNO₃ al 10 porc. + 0,5 ml de solución de AgNO₃ al 5 porc.). La fase orgánica se liberó en un rotavapor a 60 °C de temperatura de baño y un vacío final de 6 kPa de manera azeotrópica del agua disuelta y arrastrada así como del disolvente. La sustancia a modo de miel obtenida se secó hasta obtener una masa constante a vacío a 80 °C. Se obtuvieron 4,14 g de un aceite a modo de miel amarillento, que de acuerdo con RMN-¹H (en CDCl₃, señales características para acetato de butilo: $\delta = 4,05$ ppm (t, 2H), para hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato: $\delta = 6,85$ ppm (dd, 3H), $\delta = 2,20$ ppm (s, 9H), para 1-bencil-3-hexadecilimidazolio: $\delta = 4,60$ ppm (s, 2H)) estaba constituido en el 95,7 % en peso por una mezcla de los boratos de fórmulas

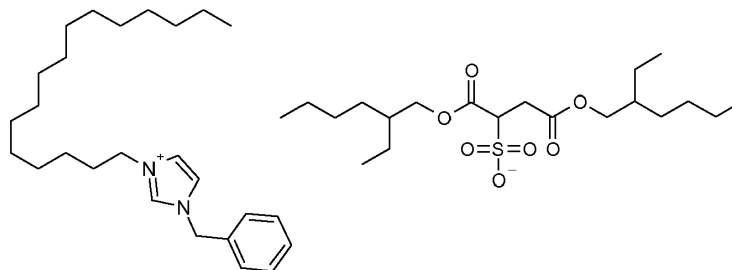
35



El rendimiento ascendía por tanto al 94,6 % de la teoría. A través de RMN-¹H (en CDCl₃, señales características para tetrabutilamonio: $\delta = 2,55$ (m, 8H), para 1-bencil-3-hexadecilimidazolio: $\delta = 4,60$ ppm (s, 2H)) se determinó la relación molar de los cationes tetrabutil-amonio con respecto a 1-bencil-3-hexadecil-imidazolio en 2,4 : 97,6. Igualmente a través de RMN-¹H (en CDCl₃, señales véase el ejemplo 1) se determinó un contenido del 3,5 % en

40

peso del bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de fórmula



así como del 0,8 % en peso de acetato de butilo, es decir el 3,66 % en peso con respecto a la mezcla de los boratos.

T_g : -37 °C.

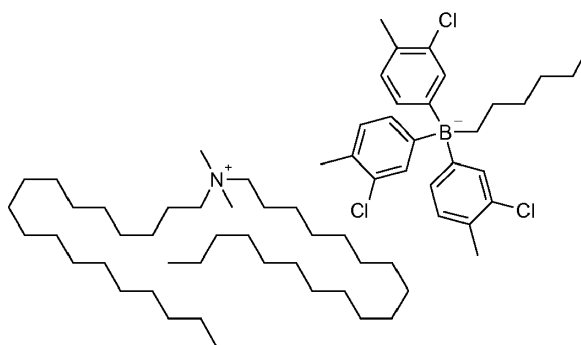
5 Lavados en total: 4

Fases intermedias: 0

Ejemplos 10 a 11: Uso de sales de amonio con dos restos de cadena larga R^1 y R^2 , en el que la adición de la sal de fórmula (II) no es necesaria

Ejemplo 10

10 Se agitaron 4,00 g de hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio, 3,28 g de cloruro de diestearil-dimetilamonio (1,00 equivalente en mol) se agitaron en una mezcla de 50 ml de acetato de butilo y 30 ml de agua durante 5 h a 25 °C. El producto de partida contenía también en este caso de manera análoga al ejemplo 1 una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste y también los productos que se producen a partir de éste no se indican de manera exacta por motivos de claridad. La temperatura se mantuvo en todas las etapas siguientes. La mezcla se transfirió a un embudo separador y la fase acuosa inferior se purgó tras 10 min. La fase orgánica se agitó bien con 20 ml de agua y de nuevo tras 10 min se separó de la fase acuosa. Este modo de procedimiento se repitió cinco veces. En la última fase acuosa ya no pudieron detectarse iones cloruro (3 ml-muestra + 0,5 ml de HNO_3 al 10 porc. + 0,5 ml de solución de $AgNO_3$ al 5 porc.). La fase orgánica se liberó en un rotavapor a 60 °C de temperatura de baño y un vacío final de 6 kPa de manera azeotrópica del agua disuelta y arrastrada así como del disolvente. La sustancia a modo de miel obtenida se secó hasta obtener una masa constante a vacío a 80 °C. Se obtuvieron 5,10 g de un aceite a modo de miel amarillento, que de acuerdo con RMN- 1H (en $CDCl_3$, señales características para acetato de butilo: $\delta = 4,05$ ppm (t, 2H), para hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato: $\delta = 6,85$ ppm (dd, 3H), $\delta = 2,20$ ppm (s, 9H), señal para diestearil-dimetilamonio: $\delta = 1,85$ ppm (s, 6H)) estaba constituido exclusivamente por el borato de fórmula



25 El rendimiento ascendía por tanto al 89,1 % de la teoría. La relación molar de los cationes tetrabutilamonio con respecto a diestearil-dimetil-amonio ascendía por tanto a 0 : 100 (RMN- 1H en $CDCl_3$, señales véase el ejemplo 1).

T_g : -39 °C.

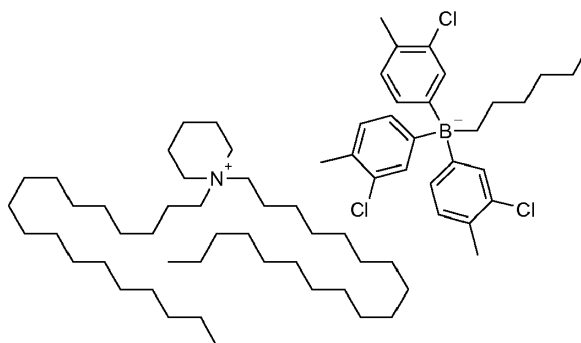
Lavados en total: 6

30 Fases intermedias: 0

El producto se disolvió en 9 g de acetato de butilo y por consiguiente se preparó una solución estable en almacenamiento con una concentración del 36 % en peso.

Ejemplo 11

Se agitaron 3,32 g de hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio, 2,91 g de cloruro de N,N-dioctadecilpiperidinio (preparado según J. Amer. Chem. Soc. 1955, 77, 485) (1,00 equivalente en mol) en una mezcla de 15 ml de acetato de butilo y 20 ml de agua durante 5 h a 25 °C. El producto de partida contenía también en este caso de manera análoga al ejemplo 1 una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste y también los productos que se producen a partir de éste no se indican de manera exacta por motivos de claridad. La temperatura se mantuvo en todas las etapas siguientes. La mezcla se transfirió a un embudo separador y la fase acuosa inferior se purgó tras 10 min. La fase orgánica se agitó bien con 20 ml de agua y de nuevo tras 10 min se separó de la fase acuosa. Este modo de procedimiento se repitió cinco veces. En la última fase acuosa ya no pudieron detectarse iones cloruro (3 ml-muestra + 0,5 ml de HNO₃ al 10 porc. + 0,5 ml de solución de AgNO₃ al 5 porc.). La fase orgánica se liberó en un rotavapor a 60 °C de temperatura de baño y un vacío final de 6 kPa de manera azeotrópica del agua disuelta y arrastrada así como del disolvente. La miel obtenida se secó hasta obtener una masa constante a vacío a 80 °C. Se obtuvieron 4,47 g de un aceite a modo de miel amarillento, que de acuerdo con RMN-¹H (CDCl₃, señales características para acetato de butilo: δ = 4,05 ppm (t, 2H), para hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato: δ = 6,85 ppm (dd, 3H), δ = 2,20 ppm (s, 9H), para dioctadecilpiperidinio: δ = 2,40 ppm (m, 4H)) estaba constituido exclusivamente por el borato de fórmula



El rendimiento ascendía por tanto al 90,5 % de la teoría. La relación molar de los cationes tetrabutilamonio con respecto a N,N-dioctadecilpiperidinio ascendía por tanto a 0:100 (RMN-¹H en CDCl₃, señales véase el ejemplo 1).

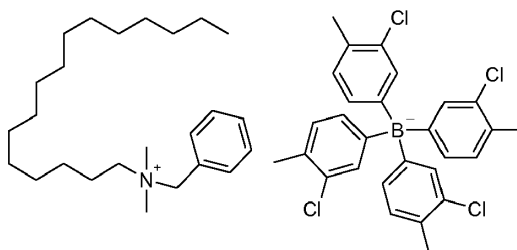
T_g: -34 °C._

Lavados en total: 6

Fases intermedias: 0

Ejemplo 12

Se agitaron 2,50 g de tetraquis(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio y 2,05 g de cloruro de bencil-dimetilhexadecil-amonio hidratado (1,5 equivalentes en mol) en una mezcla de 100 ml de acetato de butilo y 100 ml de agua durante 2,5 h a 70 °C. Esta temperatura se mantuvo en todas las etapas siguientes. La mezcla se transfirió a un embudo separador y la fase acuosa turbia inferior se purgó tras 10 min. La fase orgánica se agitó bien con 20 ml de agua y de nuevo tras 10 min se separó de la fase acuosa. Este modo de procedimiento se repitió siete veces. En la última fase acuosa ya no pudieron detectarse iones cloruro (3 ml-muestra + 0,5 ml de HNO₃ al 10 porc. + 0,5 ml de solución de AgNO₃ al 5 porc.). La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio libre de agua, se filtró y se liberó en un rotavapor a 60 °C de temperatura de baño y un vacío final de 6 kPa del disolvente. La sustancia a modo de miel obtenida se secó hasta obtener una masa constante a vacío a 80 °C. Se obtuvieron 1,35 g de un aceite a modo de miel amarillento, que de acuerdo con RMN-¹H (en CDCl₃, señales características para acetato de butilo: δ = 4,05 ppm (t, 2H), para tetraquis(3-cloro-4-metilfenil)borato: δ = 6,85 ppm (dd, 4H), δ = 2,20 ppm (s, 12H), para bencil-dimetilhexadecil-amonio: δ = 6,95 ppm (d, 2H), δ = 3,40 ppm (s, 2H)) era al 96,4 % en peso del borato de fórmula



El rendimiento ascendía por tanto al 46,7 % de la teoría. La relación molar de tetrabutil-amonio con respecto a bencil-dimetilhexadecil-amonio ascendía por tanto a 0:100 (RMN-¹H en CDCl₃, señales véase el ejemplo 1).

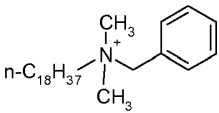
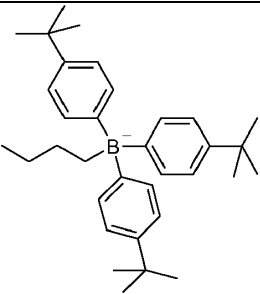
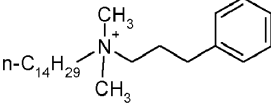
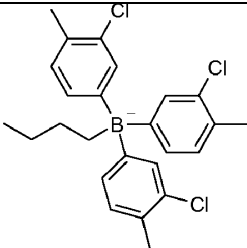
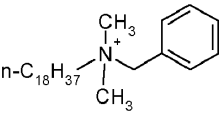
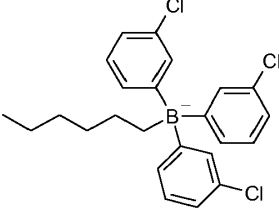
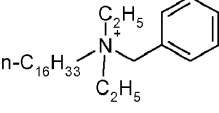
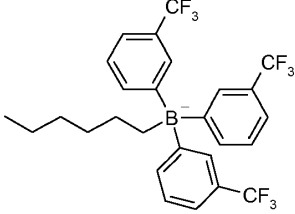
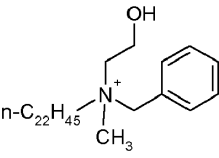
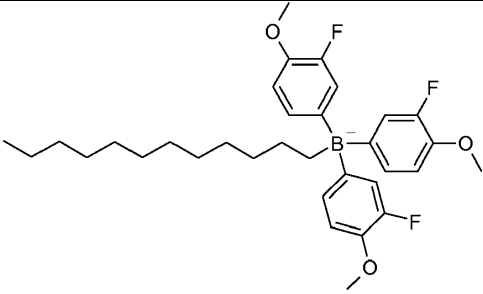
T_g: - 2,3 °C.

Lavados en total: 8

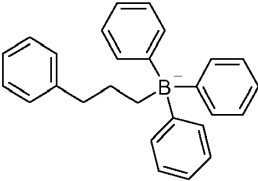
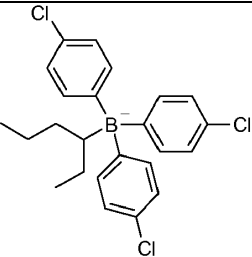
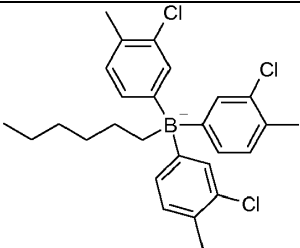
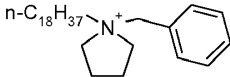
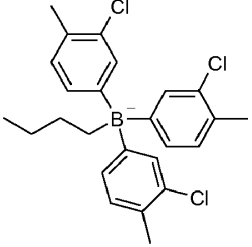
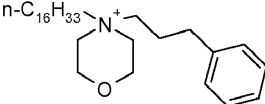
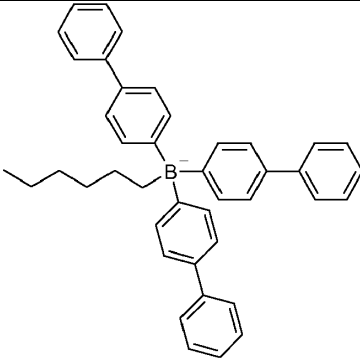
Fases intermedias: 0

5 Se muestra en este caso que incluso el tetraarilborato puro presenta como sal de un catión de acuerdo con la invención una T_g < 0 °C.

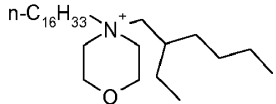
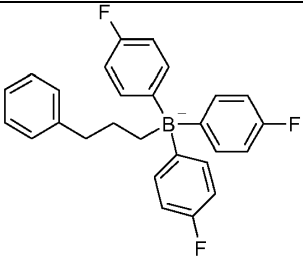
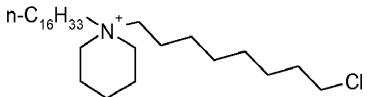
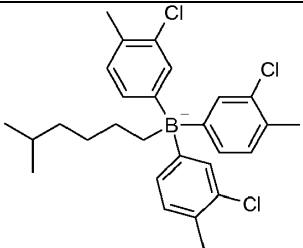
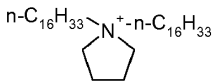
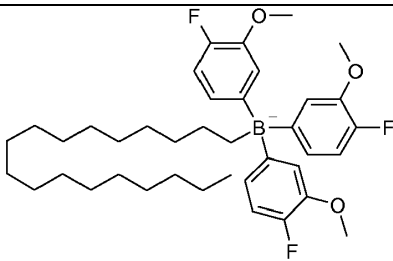
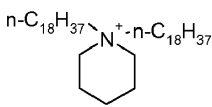
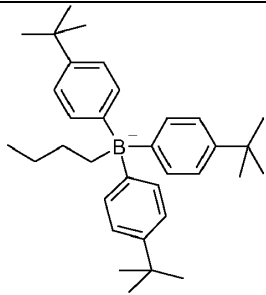
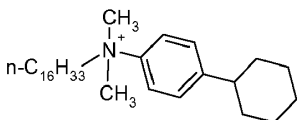
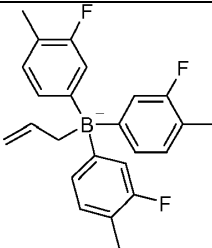
Otros boratos de fórmula (1a) están agrupados en la siguiente tabla. Pueden prepararse de manera análoga al ejemplo 1.

Ejemplo	$\begin{matrix} R^3 \\ \\ R^1-N^+-R^2 \\ \\ R^4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} R^{23} \\ \\ R^{21}-B^--R^{22} \\ \\ R^{24} \end{matrix}$
13		
14		
15		
16		
17		

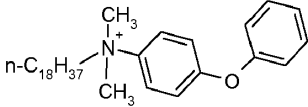
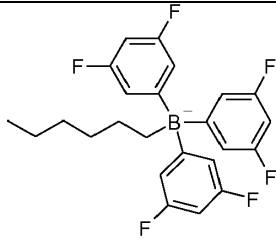
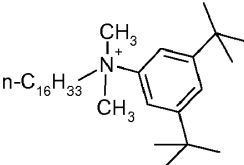
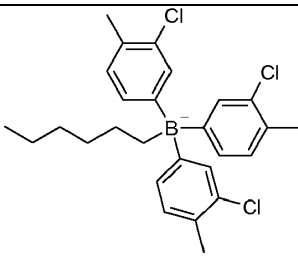
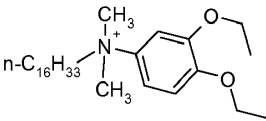
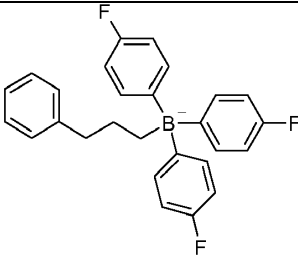
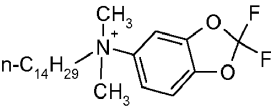
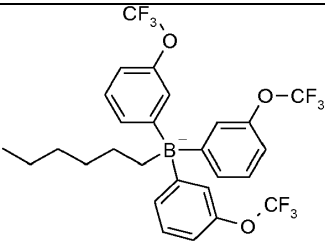
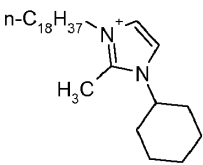
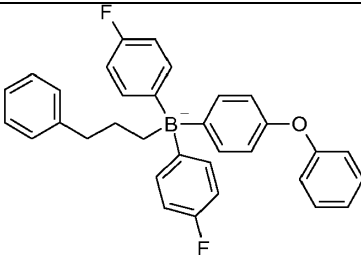
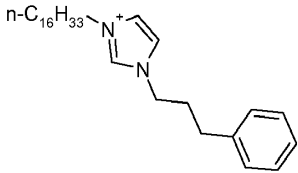
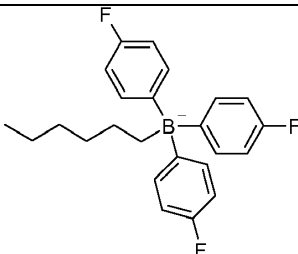
(continuación)

Ejemplo	$\begin{array}{c} R^3 \\ \\ R^1-N^+-R^2 \\ \\ R^4 \end{array}$	$\begin{array}{c} R^{23} \\ \\ R^{21}-B^--R^{22} \\ \\ R^{24} \end{array}$
18	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ n-C_{16}H_{33}-N^+-n-C_{16}H_{33} \\ \\ CH_3 \end{array}$	
19	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ n-C_{22}H_{45}-N^+-C_6H_{13} \\ \\ CH_3 \end{array}$	
20	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ n-C_{14}H_{29}-N^+-O-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	
21		
22		

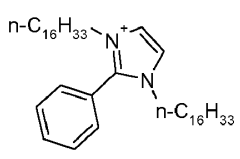
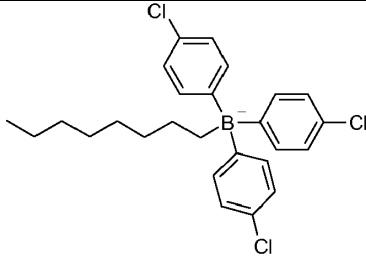
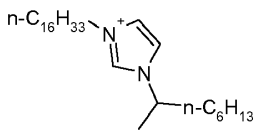
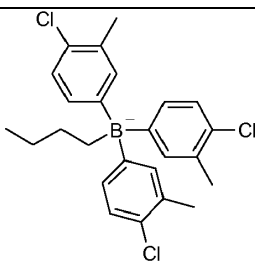
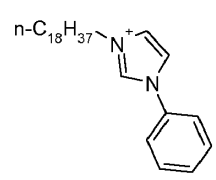
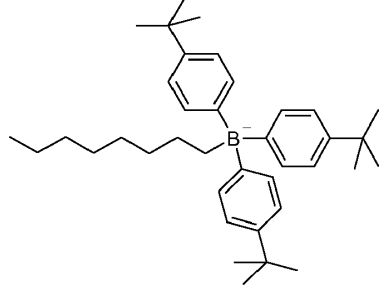
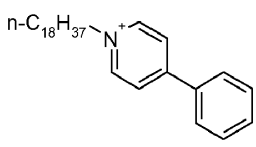
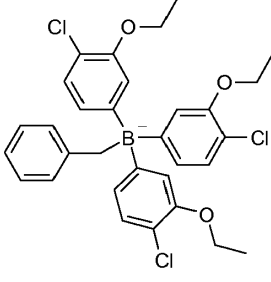
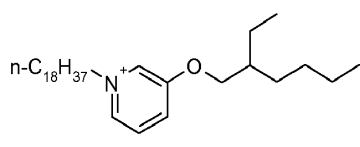
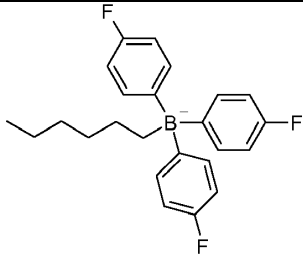
(continuación)

<u>Ejemplo</u>	$\begin{array}{c} R^3 \\ \\ R^1-N^+-R^2 \\ \\ R^4 \end{array}$	$\begin{array}{c} R^{23} \\ \\ R^{21}-B^--R^{22} \\ \\ R^{24} \end{array}$
23		
24		
<u>25</u>		
<u>26</u>		
<u>27</u>		

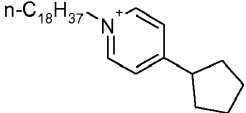
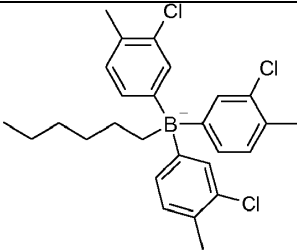
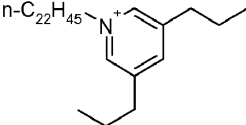
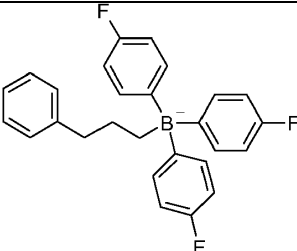
(continuación)

Ejemplo	$\begin{array}{c} R^3 \\ \\ R^1-N^+-R^2 \\ \\ R^4 \end{array}$	$\begin{array}{c} R^{23} \\ \\ R^{21}-B^--R^{22} \\ \\ R^{24} \end{array}$
<u>28</u>		
<u>29</u>		
<u>30</u>		
<u>31</u>		
<u>32</u>		
<u>33</u>		

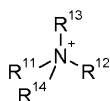
(continuación)

Ejemplo	$\begin{array}{c} R^3 \\ \\ R^1-N^+-R^2 \\ \\ R^4 \end{array}$	$\begin{array}{c} R^{23} \\ \\ R^{21}-B^--R^{22} \\ \\ R^{24} \end{array}$
<u>34</u>		
<u>35</u>		
<u>36</u>		
<u>37</u>		
<u>38</u>		

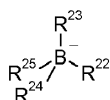
(continuación)

Ejemplo	$\begin{matrix} R^3 \\ \\ R^1-N^+-R^2 \\ \\ R^4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} R^{23} \\ \\ R^{21}-B^--R^{22} \\ \\ R^{24} \end{matrix}$
39		
40		

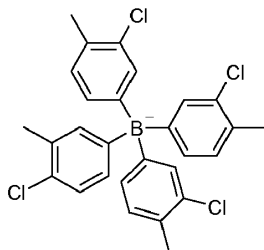
Los iones amonio contenidos eventualmente de fórmula



- 5 que corresponde a una parte de fórmula (IIIa) o (IIIb) representan tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrapropilamonio o tetrabutilamonio; los boratos contenidos eventualmente de fórmula



- 10 que corresponde a una parte de fórmula (Ib) representan los boratos expuestos en la tabla con la condición de que también el cuarto resto es un resto alquilo. Por ejemplo para el ejemplo 14 significa esto entonces un borato de fórmula



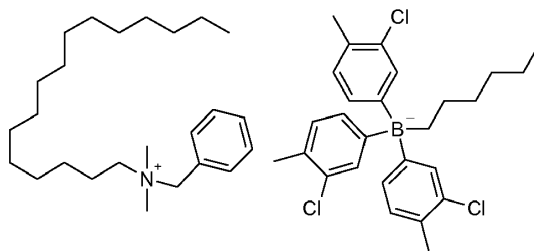
los aniones contenidos eventualmente An^- que corresponden a una parte de fórmula (II) representan preferentemente bis(2-etilhexil)sulfosuccinato y sec-dodecilbencenosulfonato.

Ejemplos de comparación 1 a 5: Procedimientos de preparación

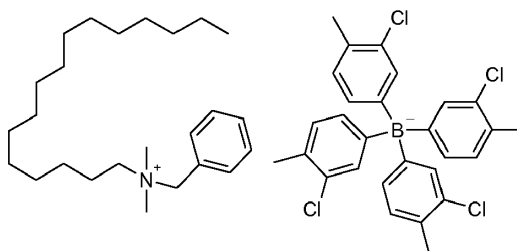
15 **Ejemplo de comparación 1**

Se agitaron 50,0 g de hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio y 30,4 g de cloruro de bencil-dimetil-hexadecil-amonio hidratado (1,05 equivalentes en mol) en una mezcla de 150 ml de acetato de butilo y 175 ml de agua durante 3 h a temperatura ambiente. El producto de partida contenía también en este caso de manera análoga

al ejemplo 1 una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste y también los productos que se producen a partir de éste no se indican de manera exacta por motivos de claridad. La mezcla se transfirió a un embudo separador y la fase acuosa inferior se purgó tras 30 min. La fase orgánica se mezcló con agitación durante 30 min con 80 ml de agua y de nuevo se separó en el embudo separador tras 30 min de la fase acuosa. Este modo de procedimiento se repitió tres veces. En la última fase acuosa pudieron detectarse iones cloruro aún de manera intensa. (3 ml-muestra + 0,5 ml de HNO₃ al 10 porc. + 0,5 ml de solución de AgNO₃ al 5 porc.). Por tanto se mezcló con agitación la fase orgánica de nuevo durante 30 min con 80 ml de agua y se transfirió al embudo separador. La separación de fases transcurría ahora sin embargo solo muy lentamente y de manera incompleta. Entre las fases se había formado una tercera fase a modo de gel. Este proceso se repitió cinco veces, aumentando aún el volumen de la fase a modo de gel durante los primeros lavados, finalmente sin embargo disminuyendo de nuevo, de modo que en el último lavado pudo separarse la fase acuosa de nuevo completamente. Esta última fase acuosa era también la primera, en la que ya no podían detectarse iones cloruro. La fase orgánica se liberó en un rotavapor a 60 °C de temperatura de baño y un vacío final de 6 kPa de manera azeotrópica del agua disuelta y arrastrada. Se obtuvieron 109,8 g de una solución transparente, que de acuerdo con HPLC era al 47,5 % en peso del borato de fórmula



y al 0,1 % en peso del borato de fórmula



El rendimiento ascendía por tanto al 96,2 % de la teoría. A través de RMN-¹H (en CDCl₃, señales véase el ejemplo 1) no pudo detectarse ion tetrabutilamonio.

Lavados en total: 10

Fases intermedias: 5

En comparación con el ejemplo 1 se muestra en este caso la mala conducción de reacción con separaciones de fases insuficientes (fases intermedias), cuando se prescinde de la adición de una sal de acuerdo con la invención de fórmula (II).

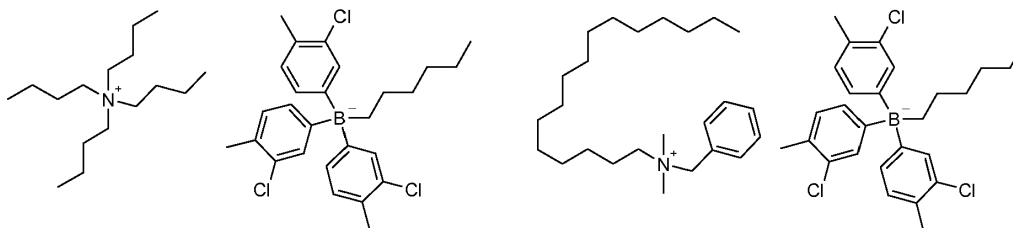
También en todos los ejemplos siguientes contenía el producto de partida hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste ya no se indica sin embargo por motivos de claridad a continuación.

Ejemplo de comparación 2

Se agitaron 100 g de hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio y 57,9 g de cloruro de bencil-dimetil-hexadecil-amonio hidratado (1,00 equivalente en mol) en una mezcla de 450 ml de acetato de butilo y 300 ml de agua durante 3 h a temperatura ambiente. El producto de partida contenía también en este caso de manera análoga al ejemplo 1 una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste y también los productos que se producen a partir de éste no se indican de manera exacta por motivos de claridad.

Se añadieron 2 g de sulfato de sodio y se agitó durante otra hora. La mezcla se transfirió a un embudo separador y la fase acuosa inferior se purgó tras 30 min. La fase orgánica se mezcló con agitación durante 30 min con una solución de 2 g de sulfato de sodio en 250 ml de agua y de nuevo se separó en el embudo separador tras 30 min de la fase acuosa. Este modo de procedimiento se repitió, produciéndose ahora una tercera fase entre la fase orgánica y la fase acuosa, que sin embargo no se purgó junto con la fase acuosa. Dos veces se mezcló con agitación la fase orgánica con 250 ml de agua 30 min y finalmente se purgó la fase acuosa. En la última fase acuosa pudieron detectarse aún claramente iones cloruro y sulfato. (3 ml-muestra + 0,5 ml de HNO₃ al 10 porc. + 0,5 ml de solución

de AgNO_3 al 5 porc. o bien 3 ml-muestra + 0,5 ml de solución de BaCl_2 al 10 porc.). Otras cuatro veces se mezcló con agitación la fase orgánica con 250 ml de agua 30 min y finalmente se purgó la fase acuosa. En la última fase acuosa ya no pudieron detectarse iones cloruro y sulfato. La fase orgánica se liberó en un rotavapor a 60 °C de temperatura de baño y un vacío final de 6 kPa de manera azeotrópica del agua disuelta y arrastrada. Se obtuvieron 412,6 g de una solución transparente, que de acuerdo con HPLC era al 26,8 % en peso de la mezcla de los boratos de fórmulas



El rendimiento ascendía por tanto al 99,4 % de la teoría. A través de RMN- ^1H (en CDCl_3 , señales véase el ejemplo 1) se determinó la relación molar de los cationes tetrabutil-amonio con respecto a bencil-dimetil-hexadecil-amonio en 6 : 94.

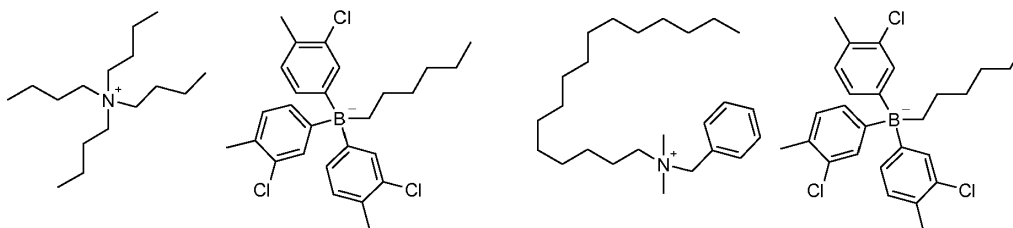
Lavados en total: 8

Fases intermedias: 1

En comparación con el ejemplo 1 se muestran en este caso la mala conducción de reacción con separaciones de fases insuficientes (fase intermedia) así como la proporción indeseablemente alta del ion tetrabutilamonio en el producto final, cuando se usa en lugar de la sal de acuerdo con la invención de fórmula (II) una sal inorgánica.

Ejemplo de comparación 3

Se agitaron 100 g de hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio y 60,8 g de cloruro de bencil-dimetil-hexadecil-amonio hidratado (1,05 equivalentes en mol) en una mezcla de 300 ml de acetato de butilo y 350 ml de agua durante 2 h a temperatura ambiente. Se añadieron 55 ml de una solución acuosa al 10 % en peso de cloruro de sodio y se agitó durante otra hora. El producto de partida contenía también en este caso de manera análoga al ejemplo 1 una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste y también los productos que se producen a partir de éste no se indican de manera exacta por motivos de claridad. La mezcla se transfirió a un embudo separador y la fase acuosa inferior se purgó tras 30 min. La fase orgánica se mezcló con agitación durante 30 min con una mezcla de 170 ml de agua y 25 ml de una solución acuosa al 10 % en peso de cloruro de sodio y de nuevo se separó en el embudo separador tras 30 min de la fase acuosa. Este modo de procedimiento se repitió, no produciéndose a diferencia del ejemplo de comparación 2 ninguna tercera fase entre la fase orgánica y la fase acuosa. Dos veces se mezcló con agitación la fase orgánica con 170 ml de agua durante 30 min y finalmente se purgó la fase acuosa. En la última fase acuosa pudieron detectarse iones cloruro aún claramente. (3 ml-muestra + 0,5 ml de HNO_3 al 10 porc. + 0,5 ml de solución de AgNO_3 al 5 porc.). Otras cuatro veces se mezcló con agitación la fase orgánica con 170 ml de agua 30 min y finalmente se purgó la fase acuosa. En la última fase acuosa ya no pudieron detectarse iones cloruro. La fase orgánica se liberó en un rotavapor a 60 °C de temperatura de baño y un vacío final de 6 kPa de manera azeotrópica del agua disuelta y arrastrada. Se obtuvieron 207,0 g de una solución transparente, que de acuerdo con HPLC era al 45,8 % en peso de la mezcla de los boratos de fórmulas



El rendimiento ascendía por tanto al 87,4 % de la teoría. A través de RMN- ^1H (en CDCl_3 , señales véase el ejemplo 1) se determinó la relación molar de los cationes tetrabutil-amonio con respecto a bencil-dimetil-hexadecil-amonio en 4 : 96.

Lavados en total: 8

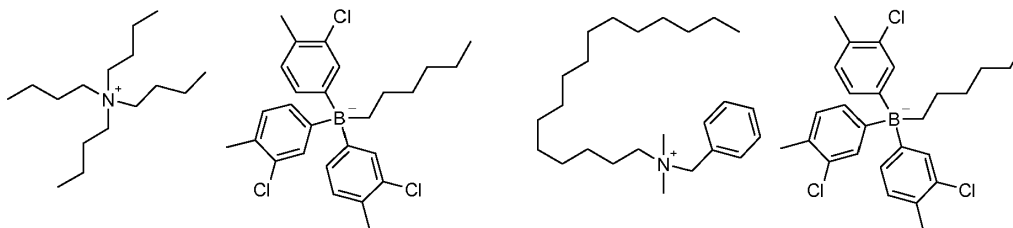
Fases intermedias: 0

En comparación con el ejemplo 1 se muestran en este caso la proporción indeseablemente alta del ion

tetrabutilamonio en el producto final así como el rendimiento relativamente bajo, cuando se usa en lugar de la sal de acuerdo con la invención de fórmula (II) una sal inorgánica.

Ejemplo de comparación 4

5 Se agitaron 750 g de hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio y 455 g de cloruro de bencil-dimetil-hexadecil-amonio hidratado (1,05 equivalentes en mol) en una mezcla de 2300 ml de acetato de butilo y 2500 ml de agua en un dispositivo de rectificación plana de 6 l. El producto de partida contenía también en este caso de manera análoga al ejemplo 1 una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste y también los productos que se producen a partir de éste no se indican de manera exacta por motivos de claridad. Durante 45 min se calentó hasta 45-50 °C y se agitó durante 2 h a esta temperatura. La temperatura de 45-50 °C se mantuvo en todas las etapas siguientes. Se añadieron 400 ml de solución acuosa al 10 % en peso de sulfato de sodio. Tras agitación durante 30 min se apagó el agitador. Tras 30 min se purgó la fase acuosa inferior a través de la válvula de base. La fase orgánica se mezcló con agitación durante 30 min con una mezcla de 1000 ml de agua y 150 ml de solución acuosa al 10 % en peso de sulfato de sodio. El agitador se apagó y tras 30 min se purgó la fase acuosa inferior. El proceso se repitió dos veces, sin embargo se usó en este caso una mezcla de 1000 ml de agua y 75 ml de solución acuosa al 10 % en peso de sulfato de sodio. En ambos casos se produjo una tercera fase (volumen aprox. 650 ml) entre la fase orgánica y la fase acuosa, que sin embargo no se purgó junto con la fase acuosa. Dos veces se mezcló con agitación la fase orgánica con 1000 ml de agua durante 30 min y finalmente tras una pausa de 30 minutos se purgó la fase acuosa. En la última fase acuosa pudieron detectarse iones cloruro y sulfato aún claramente. (3 ml-muestra + 0,5 ml de HNO₃ al 10 porc. + 0,5 ml de solución de AgNO₃ al 5 porc. o bien 3 ml-muestra + 0,5 ml de solución de BaCl₂ al 10 porc.). Otras cuatro veces se mezcló con agitación la fase orgánica con 1000 ml de agua 30 min y finalmente tras una pausa de 30 minutos se purgó la fase acuosa. En la última fase acuosa ya no pudieron detectarse iones cloruro y sulfato. La fase orgánica se liberó en dos porciones en un rotavapor a 60 °C de temperatura de baño y un vacío final de 6 kPa de manera azeotrópica del agua disuelta y arrastrada. Se obtuvieron 1462 g de una solución transparente, que de acuerdo con HPLC era al 54,1 % en peso de la mezcla de los boratos de fórmulas



El rendimiento ascendía por tanto al 98,2 % de la teoría. A través de RMN-¹H (en CDCl₃, señales véase el ejemplo 1) se determinó la relación molar de los cationes tetrabutil-amonio con respecto a bencil-dimetil-hexadecil-amonio en 5 : 95.

30 Lavados en total: 9

Fases intermedias: 2

En comparación con el ejemplo 1 se muestran en este caso la mala conducción de reacción con separaciones de fases insuficientes (fases intermedias) así como la proporción indeseablemente alta del ion tetrabutilamonio en el producto final, cuando se usa en lugar de la sal de acuerdo con la invención de fórmula (II) una sal inorgánica y se trabaja a temperatura más alta.

35

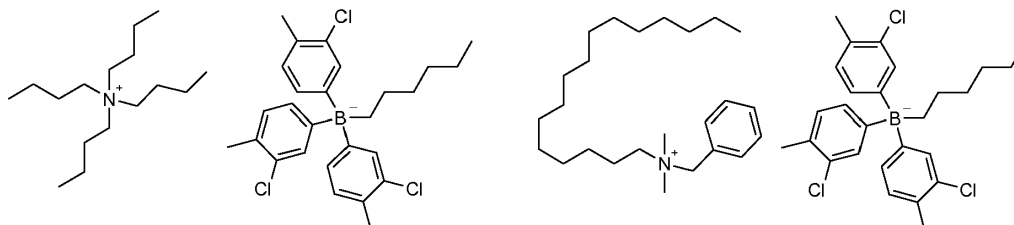
Ejemplo de comparación 5

Se agitaron 500 g de hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio y 304 g de cloruro de bencil-dimetil-hexadecil-amonio hidratado (1,05 equivalentes en mol) en una mezcla de 1170 ml de acetato de butilo y 1700 ml de agua en un dispositivo de rectificación plana de 6 l. El producto de partida contenía también en este caso de manera análoga al ejemplo 1 una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste y también los productos que se producen a partir de éste no se indican de manera exacta por motivos de claridad. Durante 45 min se calentó hasta 45-50 °C y se agitó durante 2 h a esta temperatura. La temperatura de 45-50 °C se mantuvo en todas las etapas siguientes. Se añadieron 270 ml de solución acuosa al 10 % en peso de cloruro de sodio. Tras agitación durante 30 min se apagó el agitador. Tras 30 min se purgó la fase acuosa inferior a través de la válvula de base. La fase orgánica se mezcló con agitación durante 30 min con una mezcla de 415 ml de agua y 50 ml de solución acuosa al 10 % en peso de cloruro de sodio. El agitador se apagó y tras 30 min se purgó la fase acuosa inferior. El proceso se repitió dos veces, sin embargo se usó en este caso una mezcla de 415 ml de agua y 25 ml de solución acuosa al 10 % en peso de cloruro de sodio. En los dos casos no se produjo ninguna tercera fase entre la fase orgánica y la fase acuosa. Cuatro veces se mezcló con agitación la fase orgánica con 415 ml de agua durante 30 min y finalmente tras una pausa de 30 minutos se purgó la fase acuosa. En la última fase acuosa pudieron detectarse iones cloruro aún claramente. (3 ml-muestra + 0,5 ml de HNO₃ al 10 porc. + 0,5 ml de

50

solución de AgNO_3 al 5 porc.). Otras cuatro veces se mezcló con agitación la fase orgánica con 415 ml de agua durante 30 min y finalmente tras una pausa de 30 minutos se purgó la fase acuosa. En la última fase acuosa ya no pudieron detectarse iones cloruro. La fase orgánica se liberó en un rotavapor a 60 °C de temperatura de baño y un vacío final de 6 kPa de manera azeotrópica del agua disuelta y arrastrada. Se obtuvieron 856,3 g de una solución transparente, que de acuerdo con HPLC era al 59,2 % en peso de la mezcla de los boratos de fórmulas

5



El rendimiento ascendía por tanto al 95,6 % de la teoría. A través de RMN^{-1}H (en CDCl_3 , señales véase el ejemplo 1) se determinó la relación molar de tetrabutil-amonio con respecto a bencil-dimetil-hexadecil-amonio en 10 : 90.

Lavados en total: 11

10 Fases intermedias: 0

En comparación con el ejemplo 1 se muestran en este caso la mala conducción de reacción con los claramente más lavados con agua así como la proporción indeseablemente alta del ion tetrabutilamonio en el producto final, cuando se usa en lugar de la sal de acuerdo con la invención de fórmula (II) una sal inorgánica y se trabaja a temperatura más alta.

15 **Ejemplo de comparación 6 a 7: con iones amonio y piridinio no acuerdo con la invención**

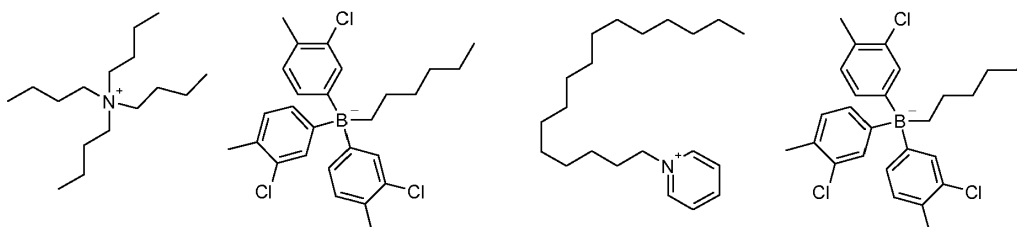
Ejemplo de comparación 6

Se agitaron 5,00 g de hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio y 2,75 g de cloruro de 1-hexadecil-piridinio (1,10 equivalentes en mol) en una mezcla de 40 ml de acetato de butilo y 25 ml de agua durante 3 h a 20 °C. El producto de partida contenía también en este caso de manera análoga al ejemplo 1 una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste y también los productos que se producen a partir de éste no se indican de manera exacta por motivos de claridad. La temperatura se mantuvo en todas las etapas siguientes. La mezcla se transfirió a un embudo separador y la fase acuosa inferior se purgó tras 10 min. La fase orgánica se agitó bien con 25 ml de agua y de nuevo tras 10 min se separó de la fase acuosa. Este modo de procedimiento se repitió seis veces. Ya tras cuatro lavados con agua no pudieron detectarse ya iones cloruro en la fase acuosa (3 ml-muestra + 0,5 ml de HNO_3 al 10 porc. + 0,5 ml de solución de AgNO_3 al 5 porc.). La fase orgánica se liberó en un rotavapor a 60 °C de temperatura de baño y un vacío final de 6 kPa de manera azeotrópica del agua disuelta y arrastrada así como del disolvente. La sustancia cerosa obtenida se secó hasta obtener una masa constante a vacío a 80 °C. Se obtuvieron 4,96 g de una cera amarillenta, que de acuerdo con RMN^{-1}H (en CDCl_3 , señales características para acetato de butilo: $\delta = 4,05$ ppm (t, 2H), para hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato: $\delta = 6,85$ ppm (dd, 3H), $\delta = 2,20$ ppm (s, 9H), para 1-hexadecil-piridinio: $\delta = 6,98$ ppm (d, 2H), $\delta = 3,50$ ppm (m, 2H)) contenía un 6,4% de acetato de butilo y por consiguiente estaba constituida en el 93,6 % en peso por una mezcla de los boratos de fórmulas

20

25

30



El rendimiento ascendía por tanto al 85,4 % de la teoría. A través de RMN^{-1}H (en CDCl_3 , señales características para tetrabutilamonio: $\delta = 2,55$ (m, 8H), para 1-hexadecil-piridinio: $\delta = 6,98$ ppm (d, 2H), $\delta = 3,50$ ppm (m, 2H)) se determinó la relación molar de tetrabutil-amonio con respecto a 1-hexadecil-piridinio en 43 : 57.

35

Lavados en total: 7

Fases intermedias: 0

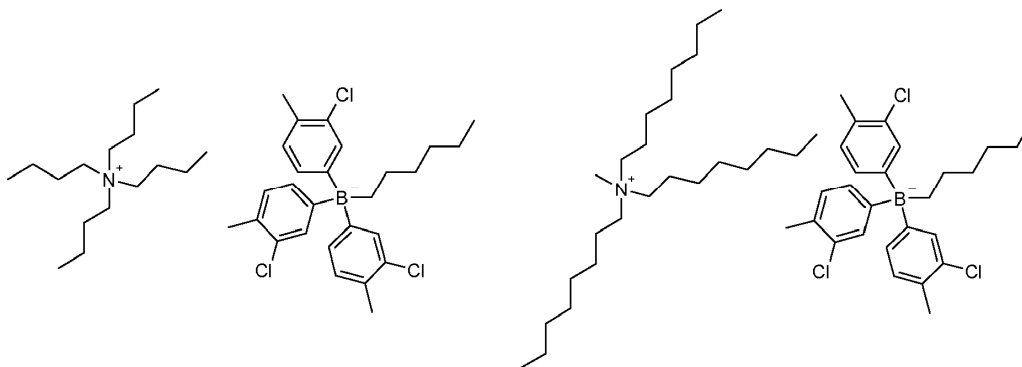
Un mal resultado comparable se consigue cuando en lugar de cloruro de 1-hexadecil-piridinio se usa bromuro de 1-docosil-piridinio.

40

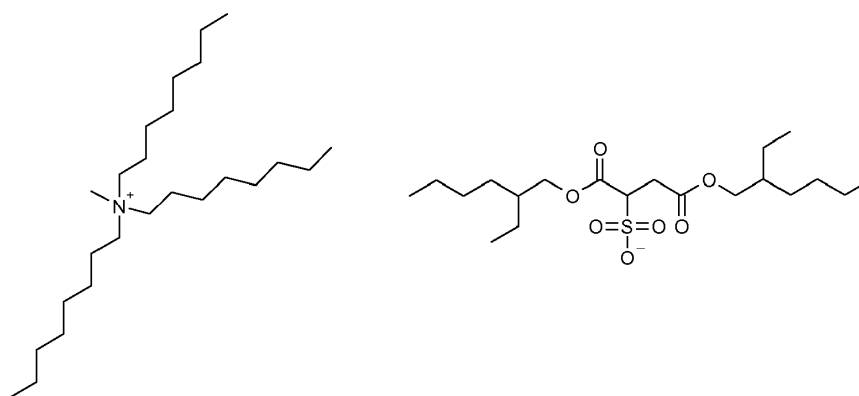
En comparación con el ejemplo 8 se muestra en este caso que el intercambio de cationes no tiene lugar de la manera requerida, cuando la sal de piridinio sustituida en la cadena larga no lleva en el anillo ningún sustituyente adicional de acuerdo con la invención. Esto es tanto más sorprendente, cuando en este caso en comparación con el ejemplo 7 se usó incluso un exceso aún más grande de la sal de piridinio sustituida en la cadena larga.

5 **Ejemplo de comparación 7**

Se agitaron 25,0 g de hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato de tetrabutilamonio, 14,8 g de cloruro de metil-trioctilamonio (1,05 equivalentes en mol) y 0,78 g de bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (0,05 equivalentes en mol) en una mezcla de 75 ml de acetato de butilo y 85 ml de agua durante 3 h a 20 °C. El producto de partida contenía también en este caso de manera análoga al ejemplo 1 una correspondiente proporción condicionada por la preparación del tetraarilborato análogo. Éste y también los productos que se producen a partir de éste no se indican de manera exacta por motivos de claridad. La temperatura se mantuvo en todas las etapas siguientes. La mezcla se transfirió a un embudo separador y la fase acuosa inferior se purgó tras 20 min. La fase orgánica se agitó bien con 40 ml de agua y se separó de nuevo tras 20 min de la fase acuosa. Este modo de procedimiento se repitió cuatro veces. En la última fase acuosa ya no pudieron detectarse iones cloruro (3 ml-muestra + 0,5 ml de HNO₃ al 10 porc. + 0,5 ml de solución de AgNO₃ al 5 porc.). La fase orgánica se liberó en un rotavapor a 60 °C de temperatura de baño y un vacío final de 6 kPa de manera azeotrópica del agua disuelta y arrastrada. Se obtuvieron 46,7 g de una solución, que de acuerdo con RMN-¹H (en CDCl₃, señales características para acetato de butilo: δ = 4,05 ppm (t, 2H), para hexil-tris(3-cloro-4-metilfenil)borato: δ = 6,85 ppm (dd, 3H), δ = 2,20 ppm (s, 9H), para metil-trioctilamonio: δ = 1,90 ppm (s, 3H)) estaba constituido en el 55,7 % en peso por una mezcla de los boratos de fórmulas



El rendimiento ascendía por tanto al 86,6 % de la teoría. A través de RMN-¹H (en CDCl₃, señales características para tetrabutilamonio: δ = 2,55 (m, 8H), para metil-trioctilamonio: δ = 1,90 ppm (s, 3H)) se determinó la relación molar de tetrabutilamonio con respecto a metil-trioctilamonio en 19 : 81. Igualmente a través de RMN-¹H (en CDCl₃, señales véase el ejemplo 1) se determinó un contenido del 2,5 % en peso del sulfosuccinato de fórmula



en la solución, es decir el 4,5 % en peso con respecto a la mezcla de los boratos.

Lavados en total: 5

Fases intermedias: 0

En comparación con el ejemplo 1 se muestra en este caso que el intercambio de cationes no tiene lugar de la manera requerida, cuando la sal de amonio no lleva, a pesar del mismo número de átomos de C (25), al menos un resto alquilo C₁₄ a C₂₂ de acuerdo con la invención.

Materias primas:

Materias primas para las capas de fotopolímero:

Componente A:

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

5 Componente B1 (triacrilato de fosforotioiltris(oxi-4,1-fenileniminocarboniloxietan-2,1-diílo)):

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

Componente B2 (prop-2-enoato de 2-({[3-(metilsulfanil)fenil]carbamoil}oxi)etilo):

10 producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, la preparación se describe a continuación.

Componente C (biscarbamato de bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptil)-(2,2,4-trimetilhexan-1,6-diílo)):

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

Componente D:

15 Fascat 4102 0,07 %, catalizador de uretanización, tris(2-etilhexanoato) de butilestaño, producto de Arkema GmbH, Düsseldorf, Alemania.

BYK® 310:

aditivo de superficie a base de silicona de la empresa BYK-Chemie GmbH, Wesel, solución al 25 % en xileno

Componente E1:

20 colorante 1 = C. I. Basic Blue 3 (como bis-(2-etilhexil)sulfosuccinato) 0,26 %, colorante 2 = Safranin O (como bis-(2-etilhexil)sulfosuccinato) 0,13 % y colorante 3 = Astrazon Orange G (como bis-(2-etilhexil)sulfosuccinato) 0,13% con uno de los boratos 1,5 %, como solución disuelto en el 5,8 % de acetato de etilo. Los contenidos en porcentaje se refieren a la formulación total del medio.

Componente E2:

25 colorante 2 = Safranin O (como bis-(2-etilhexil)sulfosuccinato) 0,2 % con uno de los boratos 1,5 %, como solución disuelto en el 5,8 % de acetato de etilo. Los contenidos en porcentaje se refieren a la formulación total del medio.

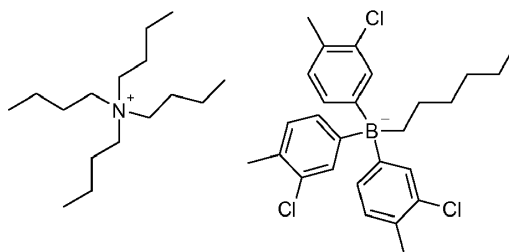
Los tres colorantes se prepararon según el procedimiento conocido por el documento WO2012062655.

Boratos:

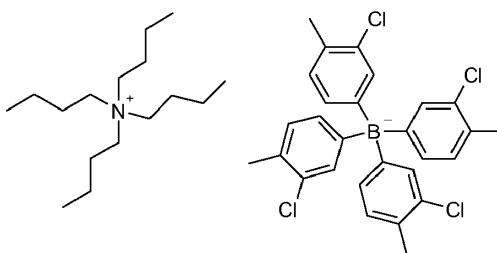
Borato 1 (de acuerdo con la invención)

30 Preparado de acuerdo con el ejemplo 1.

Borato 2 (no de acuerdo con la invención):



contiene un 0,3 % de tetraarilborato de fórmula



punto de fusión = 119-121 °C, ninguna T_g

Este compuesto se conoce por el documento US 6.919.159, ejemplo b-5, y se preparó de manera análoga al documento DE 196 48 282, ejemplo 2, procedimiento B, usando 1-bromo-3-cloro-4-metilbenceno en lugar de 1-bromo-4-clorobenceno.

Componente F:

acetato de etilo (n.º CAS 141-78-6).

Componente G:

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

Procedimientos de medición:

Medición del espesor de capa en seco de los fotopolímeros

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

La determinación del espesor de capa se basaba en principio en fenómenos de interferencia en capas delgadas. A este respecto se superpusieron ondas luminosas, que se han reflejado en dos superficies límites de distinta densidad óptica. La superposición ininterrumpida de los haces parciales reflejados conducía ahora al aclaramiento y destrucción periódicos en el espectro de un reflector continuo blanco (por ejemplo lámpara halógena). El experto denomina esta superposición interferencia. Los espectros de interferencia se midieron y se evaluaron matemáticamente.

Contenido en sólidos

Se aplicó aprox. 1 g de la muestra en una tapa de bote no lacada y se distribuyó bien por medio de un clip. La tapa de bote y el clip se pesaron previamente. La muestra con clip y tapa de bote se secaron durante una hora a 125 °C en un horno. El contenido en sólidos se obtuvo: $(\text{pesada final-tara}) \cdot 100 / (\text{pesada inicial-tara})$.

Viscosidad

Las viscosidades indicadas se determinaron según la norma DIN EN ISO 3219/A.3 a 23 °C y una velocidad de cizallamiento de 40 s^{-1} .

Contenido en isocianato (contenido en NCO)

Los valores NCO indicados (contenidos en isocianato) se determinaron de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11909.

Instrucciones de preparación de otras materias primas para los medios holográficos:

Preparación de componente polioli A:

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 politetrahidrofuranpolieterpoliol difuncional (peso equivalente 500 g/mol de OH) y se calentaron hasta 120 °C y se mantuvieron a esta temperatura hasta que el contenido en sólidos (proporción de las partes constituyentes no volátiles) se encontraba en el 99,5 % en peso o por encima de esto. A continuación se enfrió y se obtuvo el producto como sólido ceroso.

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

En un matraz redondo de 500 ml se dispusieron 0,1 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 0,05 g de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid® Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) así como 213,07 g de una solución al 27 % de tris(p-isocianatofenil)tiofosfato en acetato de etilo (Desmodur® RFE, producto de Bayer

MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) y se calentaron hasta 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota 42,37 g de acrilato de 2-hidroxietilo y se mantuvo la mezcla posteriormente hasta 60 °C, hasta que había disminuido el contenido en isocianato por debajo del 0,1 %. Después se enfrió y a vacío se separó completamente el acetato de etilo. El producto se obtuvo como sólido parcialmente cristalino.

5 Preparación de componente B2 (prop-2-enoato de 2-([3-(metilsulfanil)fenil]carbamoil)oxi)etilo):

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

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

En un matraz redondo de 25 ml se dispusieron 0,02 g de Desmorapid® Z y 3,60 g de 2,4,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato (TMDI) y se calentaron hasta 70 °C. A continuación se añadieron gota a gota 11,39 g de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptan-1-ol y se mantuvo la mezcla posteriormente hasta 70 °C, hasta que había disminuido el contenido en isocianato por debajo del 0,1 %. Después se enfrió. El producto se obtuvo como aceite incoloro.

Fabricación de medios holográficos en una instalación de revestimiento de láminas

A continuación se describe la fabricación continua de medios holográficos en forma de películas de formulaciones de fotopolímero de acuerdo con la invención y no de acuerdo con la invención.

20 A continuación se describe la fabricación continua de medios holográficos en forma de películas de formulaciones de fotopolímero de acuerdo con la invención y no de acuerdo con la invención.

Para la fabricación se usó la instalación de revestimiento de láminas representada en la figura 1, estando asignados a las piezas de construcción individuales los siguientes números de referencia. La figura 1 muestra la estructura esquemática de la instalación de revestimiento usada. En la figura tienen las piezas de construcción individuales los siguientes números de referencia:

- 1 recipiente de almacenamiento
- 2 dispositivo de dosificación
- 3 dispositivo de desgasificación a vacío
- 4 filtro
- 30 5 mezcladora estática
- 6 dispositivo de revestimiento
- 7 secadora por aire de circulación
- 8 sustrato de soporte
- 9 capa de cubierta

35 Para la preparación de la formulación de fotopolímero se combinaron y se mezclaron 304,3 g del componente poliol A gradualmente con una mezcla de 138 g del monómero de escritura B1 y 138 g del monómero de escritura B2, 191 g del aditivo C, 0,6 g del catalizador D y 2,55 g del aditivo tensioactivo BYK® 310 y 101 g del componente F. A continuación se añadieron 66,5 g de una solución del componente E1 o E2 a la mezcla en oscuridad y se mezclaron, de modo que se obtuvo una solución transparente. En caso necesario, se calentó la formulación durante breve tiempo a 60 °C, para disolver más rápidamente las materias primas. Esta mezcla se introdujo en uno de los dos recipientes de almacenamiento 1 de la instalación de revestimiento. En el segundo recipiente de almacenamiento 1' se introdujo el componente poliisocianato G. Los dos componentes se transportaron entonces en cada caso mediante los dispositivos de dosificación 2 en la relación de 942,2 (componentes A a F) con respecto a 57,8 (componente G) hacia el dispositivo de desgasificación a vacío 3 y se desgasificaron. Desde aquí se condujeron entonces en cada caso por los filtros 4 hacia la mezcladora estática 5, en la que se realizó el mezclado de los componentes para dar la formulación de fotopolímero. La masa líquida obtenida se alimentó entonces al dispositivo de revestimiento 6.

En el caso del dispositivo de revestimiento 6 se trataba en el presente caso de un sistema de racleado conocido por el experto (*doctor blade*). Como alternativa puede usarse sin embargo también una boquilla de ranura ancha. Con ayuda del dispositivo de revestimiento 6 se aplicó la formulación de fotopolímero a una temperatura de procesamiento de 20 °C sobre un sustrato de soporte 8 en la forma de una lámina de poli(tereftalato de etileno) de 36 µm de espesor y se secaron durante 5,8 minutos a una temperatura de reticulación de 80 °C en una secadora por aire de circulación 7. A este respecto se obtuvo un medio en la forma de una película, que se dotó entonces de una lámina de polietileno de 40 µm de espesor como capa de cubierta 9 y se enrolló.

55 El espesor de capa objetivo deseado de la película se encontraba preferentemente entre 10 y 60 µm.

La velocidad de preparación se encontraba preferentemente en el intervalo de 0,2 m/min a 300 m/min y de manera especialmente preferente en el intervalo de 1,0 m/min a 50 m/min.

El espesor de capa conseguido de la película se encontraba en $18 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$.

Procedimientos de medición

5 Medición de las propiedades holográficas eficiencia de difracción DE y contraste de índice de refracción Δn de los medios holográficos por medio de interferencia de dos haces en disposición de reflexión.

Con una estructura de ensayo holográfica tal como se representa en la figura 2, se midió la eficiencia de difracción (DE) de los medios. El haz de un láser DPSS (longitud de onda de emisión 532 nm) se transformó con ayuda del filtro espacial (SF) y junto con la lente de colimación (CL) en un haz homogéneo paralelo. Las secciones transversales finales del haz de señal y del haz de referencia se definen mediante los diafragmas (I). El diámetro de la abertura del diafragma asciende a 0,4 cm. Los separadores de haces dependientes de la polarización (PBS) dividen el haz de láser en dos haces igualmente polarizados coherentes. A través de las placas $\lambda/2$ se ajustaron la potencia del haz de referencia hasta 0,87 mW y la potencia del haz de señal hasta 1,13 mW. Las potencias se determinaron con los detectores semiconductores (D) con la muestra desmontada. El ángulo de incidencia (α_0) del haz de referencia asciende a $-21,8^\circ$, el ángulo de incidencia (β_0) del haz de señal asciende a $41,8^\circ$. Los ángulos se miden partiendo de la normal de la muestra hacia la dirección del haz. De acuerdo con la figura 2 tiene por tanto α_0 un signo negativo y β_0 un signo positivo. En el sitio de la muestra (medio) generó el campo de interferencia de los dos haces solapantes una retícula de líneas claras y oscuras que se encuentran de manera perpendicular a las bisectrices de los dos haces que inciden sobre la muestra (holograma de reflexión). La distancia entre líneas A, denominada también periodo de retícula, en el medio asciende a $\sim 225 \text{ nm}$ (se asume el índice de refracción del medio en $\sim 1,504$).

La figura 2 muestra la geometría de un medidor de medios holográficos (HMT) en $\lambda = 532 \text{ nm}$ (láser DPSS): M = espejo, S = cierre, SF = filtro espacial, CL = lente del colimador, $\lambda/2$ = placa $\lambda/2$, PBS = separador de haces sensible a la polarización, D = detector, I = diafragma, $\alpha_0 = -21,8^\circ$, $\beta_0 = 41,8^\circ$ son los ángulos de incidencia de los haces coherentes medidos fuera de la muestra (del medio). RD = dirección de referencia de la mesa giratoria.

Se escribieron de la siguiente manera hologramas en el medio:

- Ambos obturadores (S) están abiertos durante el tiempo de iluminación t .
- Después, con los obturadores cerrados (S) se dejó al medio durante un tiempo de 5 minutos para la difusión de los monómeros de escritura aún no polimerizados.

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

40
$$\alpha_0 = \theta_0 + \Omega_{\text{registro}}$$

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

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

En este caso se aplica por tanto $\theta_0 = -31,8^\circ$. En cada ángulo de giro Ω acarreado se midieron las potencias del haz transmitido en el orden cero por medio del correspondiente detector D y las potencias del haz refractado en el primer orden por medio del detector D. La eficiencia de difracción resultó en cada ángulo Ω acarreado como el cociente de:

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

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

Por medio del procedimiento anteriormente descrito se midió la curva de Bragg, ésta describe el grado de acción de

difracción η dependiendo 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.

5 La eficiencia de difracción ($DE = \eta_{\text{máx}}$) del holograma, o sea su valor pico, se determinó con $\Omega_{\text{reconstrucción}}$. Eventualmente debía modificarse para ello la posición del detector del haz refractado para determinar este valor máximo.

10 El contraste de índice de refracción Δn y el espesor d de la capa de fotopolímero se determinaron ahora por medio de la teoría de ondas acopladas, *coupled wave theorie* (véase; H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, volumen 48, noviembre 1969, número 9, página 2909 – página 2947) en la curva de Bragg medida y el desarrollo angular de la intensidad transmitida. A este respecto ha de prestarse atención a que, debido a la contracción de espesor que se produce mediante la fotopolimerización, la distancia entre líneas Λ' del holograma y la orientación de las líneas (*slant*) puede diferir de la distancia entre líneas Λ del patrón de interferencia y su orientación. Según esto se diferencia también el ángulo α_0' o bien el correspondiente ángulo de la mesa giratoria $\Omega_{\text{reconstrucción}}$, con el que se consigue la eficiencia de difracción máxima, de α_0 o bien del correspondiente Ω_{registro} . Debido a ello se modifica la condición de Bragg. Esta modificación se considera en el procedimiento de evaluación. El procedimiento de evaluación se describe a continuación:

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

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

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

20

con:

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

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

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

25

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

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

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

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

30 Durante la lectura del holograma ("reconstrucción") se aplica tal como se ha representado anteriormente de manera análoga:

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

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

En la condición de Bragg es el “desfase” $DP = 0$. Y sigue de manera correspondiente:

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

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

- 5 El ángulo β' aún no conocido puede determinarse a partir de la comparación de la condición de Bragg del campo de interferencia durante la escritura del holograma y de la condición de Bragg durante la lectura del holograma, con la suposición de que tiene lugar solo un estrechamiento de espesor. Entonces sigue:

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

- 10 v es la intensidad de retícula, ξ es el parámetro de desajuste y ψ' la orientación (slant) de la retícula de índice de refracción que se ha escrito. α' y β' corresponden a los ángulos α_0 y β_0 del campo de interferencia durante la escritura del holograma, sin embargo medidos en el medio y válidos para la retícula del holograma (tras la contracción del espesor). n es el índice de refracción promedio del fotopolímero y se fijó en 1,504. λ es la longitud de onda de la luz láser a vacío.

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

$$15 \quad DE = \tanh^2(v) = \tanh^2\left(\frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d'}{\lambda \cdot \sqrt{\cos(\alpha') \cdot \cos(\alpha' - 2\psi')}}\right)$$

La figura 3 muestra la potencia transmitida medida P_T (eje y derecho) como línea continua representada gráficamente frente al desajuste de ángulo $\Delta\Omega$, la eficiencia de difracción medida η (eje y izquierdo) como círculo relleno representada gráficamente frente al desajuste de ángulo $\Delta\Omega$ (en tanto que la magnitud final del detector lo permita) y la adaptación de la teoría de Kogelnik como línea discontinua (eje y izquierdo).

- 20 Los datos de medición de la eficiencia de difracción, la curva de Bragg teórica y la intensidad transmitida se representan gráficamente tal como se muestra en la figura 3 frente al ángulo de giro centrado $\Delta\Omega \equiv \Omega_{\text{reconstrucción}} - \Omega = \alpha'_0 - \vartheta'_0$, también denominado desajuste de ángulo.

- 25 Dado que se conoce DE , se determina la forma de la curva de Bragg teórica según Kogelnik tan solo mediante el espesor d' de la capa de fotopolímero. Δn se corrige posteriormente a través de DE para espesor dado d' , de modo que la medición y la teoría de DE coincidan siempre. 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 total en caso de altura media (FWHM) para la curva de Bragg teórica y para la intensidad transmitida.

- 30 Dado que la dirección en la que rota conjuntamente un holograma de reflexión durante la reconstrucción por medio de un escaneo de Ω , el detector para la luz flexionada puede registrar sin embargo solo un intervalo de ángulo final, no se registra completamente la curva de Bragg de hologramas anchos (d' pequeño) con un escaneo de Ω , sino solo el intervalo central, con posicionamiento adecuado del detector. Por tanto se consulta adicionalmente la forma complementaria a la curva de Bragg de la intensidad transmitida para la adaptación del espesor de capa d' .

- 35 La figura 3 muestra la representación de la curva de Bragg η según la teoría de ondas acopladas *coupled wave theorie* (línea discontinua), del grado de acción de difracción medido (círculo relleno) y de la potencia transmitida (línea continua negra) frente al desajuste de ángulo $\Delta\Omega$.

- 40 Para una formulación se repitió este procedimiento eventualmente varias veces para distintos tiempos de iluminación t en distintos medios para definir a qué dosis de energía promedio del haz de láser incidente durante la escritura del holograma DE se transforma en el valor de saturación. La dosis de energía promedio E resulta tal como sigue de las potencias de los dos haces parciales asignados a los ángulos α_0 y β_0 (haz de referencia con $P_r = 0,87$ mW y haz de señal con $P_s = 1,13$ mW), del tiempo de iluminación t y del diámetro del diafragma (0,4 cm):

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

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

Resultados de medición

5 Se fabricaron cuatro películas holográficas:

de acuerdo con la invención:

película 1, que contiene colorante 1, 2 y 3 así como borato 1

película 2, que contiene colorante 2, borato 1

no de acuerdo con la invención:

10 película A, que contiene colorante 1, 2 y 3 así como borato 2

película B, que contiene colorante 2, borato 2

Para someter a prueba su estabilidad a largo plazo, se almacenaron las películas con exclusión de luz durante 12 meses a temperatura ambiente y a continuación se introdujo mediante iluminación un holograma.

Los resultados de la iluminación holográfica con láser verde (532 nm) están agrupados en la siguiente tabla 1:

15

Tabla 1:

Película	Δn con 1,99 mJ/cm ²	Δn con 3,02 mJ/cm ²	Δn con 5,97 mJ/cm ²	Δn con 7,96 mJ/cm ²	Δn con 15,92 mJ/cm ²	Δn con 31,83 mJ/cm ²
1	0,0053	0,0191		0,0311	0,0339	0,0344
A	0,0000	0,0152		0,0286	0,0327	0,0338
2			0,0284	0,0325	0,0312	0,0306
B			0,0268	0,0284	0,0278	0,0278

Se observa que las películas de acuerdo con la invención 1 y 2 proporcionan contrastes de índice de refracción Δn más altos que las películas A y B no de acuerdo con la invención. Esto se manifiesta especialmente cuando, tal como se muestra en la siguiente tabla 2, se consideran los cocientes Q de los valores Δn de los correspondientes pares, en los que $Q = \Delta n(1) / \Delta n(A)$ o bien $Q = \Delta n(2) / \Delta n(B)$.

20

Tabla 2:

Comparación de película	Q con 1,99 mJ/cm ²	Q con 3,02 mJ/cm ²	Q con 5,97 mJ/cm ²	Q con 7,96 mJ/cm ²	Q con 15,92 mJ/cm ²	Q con 31,83 mJ/cm ²
1 sobre A	∞	1,26		1,09	1,04	1,02
2 sobre B			1,06	1,14	1,12	1,10

Se observa que la película de acuerdo con la invención 1 es superior en particular con dosis de luz baja a la película no de acuerdo con la invención A. Ésta muestra por tanto una sensibilidad más alta. Por el contrario, la película 2 de acuerdo con la invención igualmente es claramente superior, a través de un intervalo grande de las dosis de luz, a la película B no de acuerdo con la invención.

25

Las cuatro películas, tras la introducción por iluminación de un holograma, se sometieron a un proceso de blanqueo. Se aplicó un proceso de blanqueo de dos etapas. En primer lugar se expusieron las películas durante 45 segundos a la radiación de una lámpara de vapor de mercurio a alta presión del tipo Dynax 2000-EC, con una densidad de potencia en la superficie de la lámina de 75 mW/cm² y una dosis de 7 J/cm². Directamente a continuación se realizó la iluminación plana a través de un sistema CF2000 UV-LED de la empresa Clearstone Technologies con una

30

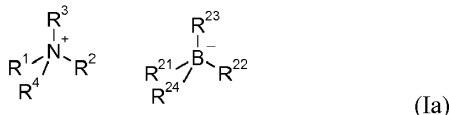
longitud de onda de 365 nm, con una densidad de potencia en la superficie de la lámina de 40 mW/cm^2 durante 300 segundos y una dosis acumulada de 12 J/cm^2 .

Los resultados pueden deducirse de la figura 4. Ésta muestra los espectros de transmisión de las películas 1, 2, A y B tras el blanqueo. La figura 5 contiene los espectros de transmisión de las películas 1, 2, A y B antes del blanqueo.

- 5 Se observa que las películas 1 y 2 de acuerdo con la invención tras el blanqueo proporcionan una transmisión más alta que las películas A y B no de acuerdo con la invención. Esta diferencia es destacada en particular en el intervalo de longitudes de onda más cortas y conduce así en las películas de acuerdo con la invención a un “amarillo residual” más bajo. En consecuencia presentan las películas 1 y 2 una capacidad de blanqueo claramente mejorada.

REIVINDICACIONES

1. Formulación de fotopolímero que comprende un componente reactivo frente a isocianatos, un componente poliisocianato, un monómero de escritura y un fotoiniciador, que contiene al menos un colorante y un coiniador, **caracterizada porque** el coiniador contiene al menos una sustancia de fórmula (Ia),



5

en la que

- R¹ representa un resto alquilo C₁₄ a C₂₂ eventualmente ramificado,
 R² representa un resto alquilo C₈ a C₂₂ eventualmente ramificado y/o eventualmente sustituido, un resto ciclohexilo o cicloheptilo, un resto aralquilo C₇ a C₁₀ o un resto fenilo sustituido con restos no iónicos y
 R³ y R⁴ independientemente entre sí representan un resto alquilo C₁ a C₅ eventualmente ramificado y/o eventualmente sustituido o
 R¹ representa un resto alquilo C₁₄ a C₂₂ eventualmente ramificado,
 R² representa un resto alquilo C₈ a C₂₂ eventualmente ramificado y/o eventualmente sustituido o un resto aralquilo C₇ a C₁₀ y
 R³ y R⁴ juntos forman un puente -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅- o -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂- o
 R¹ representa un resto alquilo C₁₄ a C₂₂ eventualmente ramificado,
 R², R³ y R⁴ junto con el N⁺ forman un anillo de imidazol o de piridina, que está sustituido al menos con un resto de la selección de alquilo C₁ a C₈, alcoxi C₁ a C₈, cicloalquilo C₅ a C₇, bencilo o fenilo

10

15

y en la que

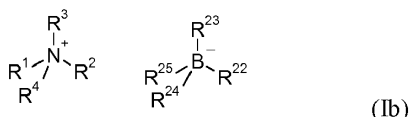
- R²¹ representa un resto alquilo C₁ a C₂₂, alqueno C₃ a C₂₂, cicloalquilo C₅ a C₇ o aralquilo C₇ a C₁₃ eventualmente sustituidos y
 R²² a R²⁴ independientemente entre sí representan un resto arilo C₆ a C₁₀ sustituido eventualmente con al menos un resto de la selección de halógeno, alquilo C₁ a C₄, trifluorometilo, alcoxi C₁ a C₄, trifluorometoxi, fenilo o fenoxi.

20

25

2. Formulación de fotopolímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el coiniador presenta una temperatura de transición vítrea T_g de ≤ 0 °C.

3. Formulación de fotopolímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** el coiniador contiene además al menos una sustancia de fórmula (Ib),



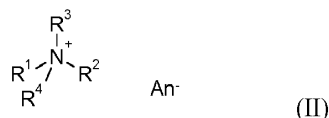
30

en la que R¹ a R⁴ se definen tal como en la reivindicación 1 y
 R²² a R²⁵ independientemente entre sí representan un resto arilo C₆ a C₁₀ sustituido eventualmente con al menos un resto de la selección de halógeno, alquilo C₁ a C₄, trifluorometilo, alcoxi C₁ a C₄, trifluorometoxi, fenilo o fenoxi.

4. Formulación de fotopolímero de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada porque** el coiniador contiene las sustancias de fórmulas (Ia) y (Ib) en la relación molar de 80:20 a 99,99:0,01.

35

5. Formulación de fotopolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el coiniador contiene además también al menos una sal de fórmula (II),



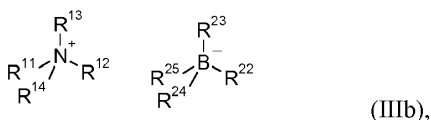
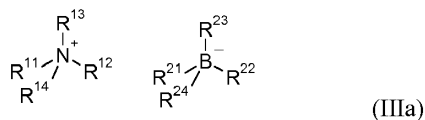
en la que

An⁻ representa un anión con un AClogP en el intervalo de 3-6 y
 R¹ a R⁴ tienen el significado indicado en la reivindicación 1.

40

6. Formulación de fotopolímero de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada porque** el coiniador contiene del 0,01 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,05 % al 7 % en peso y de manera especialmente preferente del 1 % al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de coiniador, de sales de fórmula (II).

7. Formulación de fotopolímero según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el coiniador contiene además sustancias de fórmulas (IIIa) y eventualmente (IIIb),



5 en las que

R¹¹ a R¹⁴ independientemente entre sí representan alquilo C₁ a C₄ y R²¹ a R²⁴ tienen el significado mencionado en la reivindicación 1 y R²⁵ tiene el significado mencionado en la reivindicación 3.

10 8. Formulación de fotopolímero según la reivindicación 7, **caracterizada porque** el coiniador contiene las sustancias (IIIa) y (IIIb) en la misma relación una con respecto a otra que las sustancias (Ia) y (Ib).

9. Formulación de fotopolímero según las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizada porque** la relación molar de las sustancias (IIIa) y eventualmente (IIIb) con respecto a la suma de las sustancias (Ia) y eventualmente (Ib) es ≤ 15:85.

10. Medio holográfico fabricado usando una formulación de fotopolímero según una de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Procedimiento para la fabricación de un medio holográfico, en el que

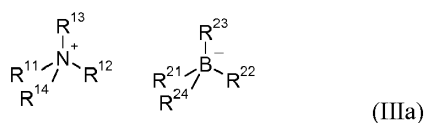
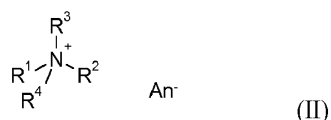
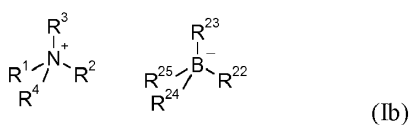
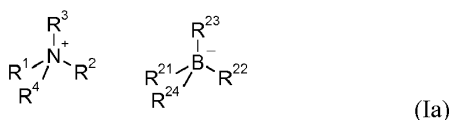
15 (I) se prepara una formulación de fotopolímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 mediante mezclado de todas las partes constituyentes,

(II) se lleva la formulación de fotopolímero a una temperatura de procesamiento a la forma deseada para el medio holográfico y

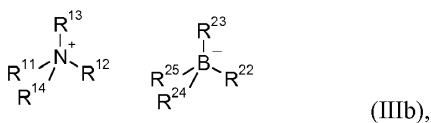
20 (III) se cura en la forma deseada con formación de uretano a una temperatura de reticulación por encima de la temperatura de procesamiento.

12. Estructura de capas, que comprende un sustrato de soporte, aplicado sobre éste un medio holográfico según la reivindicación 10 y eventualmente una capa de cubierta aplicada sobre el lado del medio holográfico opuesto al sustrato de soporte.

25 13. Procedimiento para la preparación de coiniadores que comprende una mezcla de sustancias de fórmula (Ia) y sales de fórmula (II), que puede contener eventualmente también sustancias de fórmula (Ib) y/o de fórmula (IIIa) y eventualmente de fórmula (IIIb),



30



en la que

- 5 R^1 a R^4 tienen el significado mencionado en la reivindicación 1,
 R^{11} a R^{14} tienen el significado mencionado en la reivindicación 7,
 R^{21} a R^{24} tienen el significado mencionado en la reivindicación 1,
 R^{25} tiene el significado mencionado en la reivindicación 3 y
 An^- tiene el significado mencionado en la reivindicación 5,

caracterizado porque se hacen reaccionar boratos de fórmula (IIIa) o una mezcla de boratos de fórmulas (IIIa) y (IIIb) con una sal de amonio de fórmula (VI)



en la que

R^1 a R^4 tienen el significado mencionado en la reivindicación 1 y
 X^- representa un anión, preferentemente representa un ion haluro,

en presencia de una sal de fórmula (VII)



en la que

M^+ representa un catión, preferentemente representa un ion alcalino o un ion amonio y
 An^- tiene el significado mencionado en la reivindicación 5,

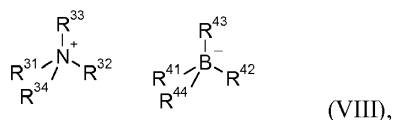
en una mezcla de dos fases de agua y un éster.

- 20 14. Procedimiento para la preparación de iniciadores de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** se usan las sales de fórmula (VII) con respecto a las sustancias de fórmula (Ia) o a la suma de las sustancias de fórmulas (Ia) y (Ib) en la relación molar de 0,5 a 10 con respecto a 100, preferentemente de 1 a 5 con respecto a 100.

- 25 15. Procedimiento para la preparación de iniciadores de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 o 14, **caracterizado porque** se usan las sales de fórmula (II) con respecto a la suma de las sustancias de fórmulas (Ia), (Ib) y la sal de fórmula (VII) en la relación molar de 100 a 110 con respecto a 100, preferentemente de 100 a 105 con respecto a 100, de manera especialmente preferente de 100 a 102 con respecto a 100.

16. Iniciadores que pueden prepararse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 15.

- 30 17. Boratos de fórmula (VIII)



en la que

- 35 R^{31} representa un resto alquilo C_{14} a C_{22} eventualmente ramificado,
 R^{32} representa un resto aralquilo C_7 a C_{10} ,
 R^{33} y R^{34} independientemente entre sí representan un resto alquilo C_1 a C_5 eventualmente ramificado y/o eventualmente sustituido,
 R^{41} representa un resto alquilo C_2 a C_{22} , alqueno C_3 a C_{22} , cicloalquilo C_5 a C_7 o aralquilo C_7 a C_{13} y
 R^{42} a R^{44} independientemente entre sí representan un resto arilo C_6 a C_{10} sustituido con al menos un resto de la selección de halógeno, alquilo C_1 a C_4 , trifluorometilo, alcoxi C_1 a C_4 , trifluorometoxi, fenilo o fenoxi

- 40 o en la que

5 R^{31} representa un resto alquilo C_{14} a C_{22} eventualmente ramificado,
 R^{32} representa un resto alquilo C_8 a C_{22} eventualmente ramificado o un resto aralquilo C_7 a C_{10} ,
 R^{33} y R^{34} juntos forman un puente $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$ o $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$,
 R^{41} representa un resto alquilo C_2 a C_{22} , alquenilo C_3 a C_{22} , cicloalquilo C_5 a C_7 o aralquilo C_7 a C_{13} y
 R^{42} a R^{44} independientemente entre sí representan un resto arilo C_6 a C_{10} sustituido con al menos un resto de la
selección de halógeno, alquilo C_1 a C_4 , trifluorometilo, alcoxi C_1 a C_4 , trifluorometoxi, fenilo o fenoxi

o en la que

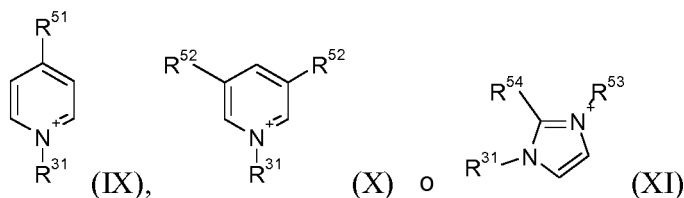
10 R^{31} representa un resto alquilo C_{14} a C_{22} eventualmente ramificado,
 R^{32} representa un resto fenilo sustituido con uno a tres restos del grupo de resto alquilo C_3 a C_8 eventualmente
ramificado, resto alcoxi C_3 a C_5 eventualmente ramificado, trifluorometilo, trifluorometoxi, ciclopentilo, ciclohexilo,
cicloheptilo, fenilo o fenoxi,
 R^{33} y R^{34} independientemente entre sí representan un resto alquilo C_1 a C_5 eventualmente ramificado y/o
eventualmente sustituido,
15 R^{41} representa un resto alquilo C_2 a C_{22} , alquenilo C_3 a C_{22} , cicloalquilo C_5 a C_7 o aralquilo C_7 a C_{13} y
 R^{42} a R^{44} independientemente entre sí representan un resto arilo C_6 a C_{10} sustituido con al menos un resto de la
selección de halógeno, alquilo C_1 a C_4 , trifluorometilo, alcoxi C_1 a C_4 , trifluorometoxi, fenilo o fenoxi

o en la que

20 R^{31} representa un resto alquilo C_{14} a C_{22} eventualmente ramificado y
 R^{32} , R^{33} y R^{34} junto con el átomo de N^+ forman un anillo de imidazol o de piridina, que está sustituido al menos
con un resto de la selección de alquilo C_1 a C_8 , alcoxi C_1 a C_8 , cicloalquilo C_5 a C_7 , bencilo o fenilo,
 R^{41} representa un resto alquilo C_2 a C_{22} , alquenilo C_3 a C_{22} , cicloalquilo C_5 a C_7 o aralquilo C_7 a C_{13} y
 R^{42} a R^{44} independientemente entre sí representan un resto arilo C_6 a C_{10} sustituido con al menos un resto de la
selección de halógeno, alquilo C_1 a C_4 , trifluorometilo, alcoxi C_1 a C_4 , trifluorometoxi, fenilo o fenoxi.

25 18. Boratos de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizados porque** R^{42} a R^{44} representan un resto 4-halofenilo
o un resto 4-alquil-3-haloarilo.

19. Boratos de acuerdo con las reivindicaciones 17 o 18, **caracterizados porque** R^{32} , R^{33} y R^{34} junto con el átomo
de N^+ forman un anillo de imidazol o de piridina, que corresponde a una de las fórmulas



en la que

30 R^{31} representa un resto alquilo C_{14} a C_{22} eventualmente ramificado y
 R^{51} y R^{53} independientemente entre sí representan un resto alquilo C_3 a C_8 eventualmente ramificado,
ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o fenilo y R^{51} adicionalmente representa un resto alcoxi C_3 a C_8
eventualmente ramificado o fenoxi y R^{53} adicionalmente representa fenilo o bencilo,
35 R^{52} representa un resto alquilo C_1 a C_4 ,
 R^{54} representa hidrógeno, un resto alquilo C_1 a C_4 o fenilo.

Fig. 1

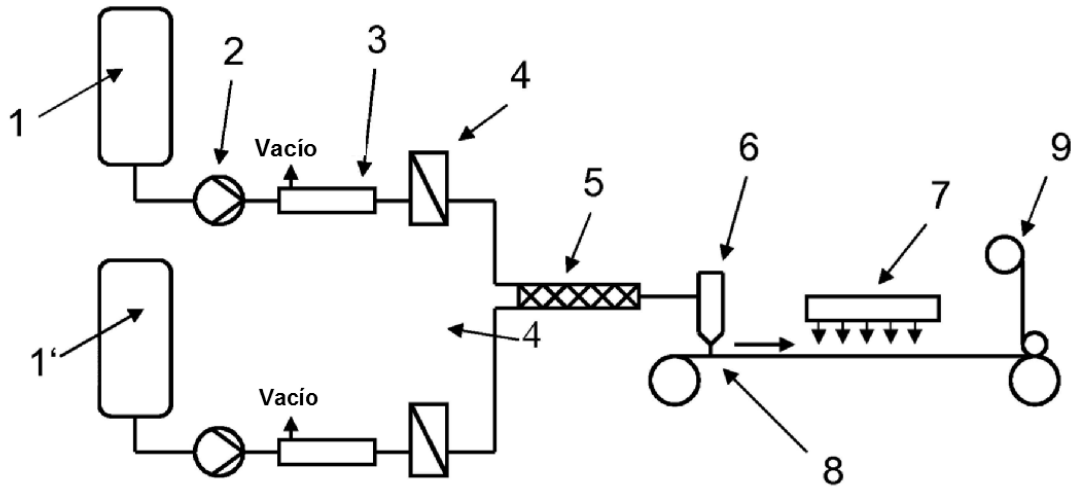


Fig. 2

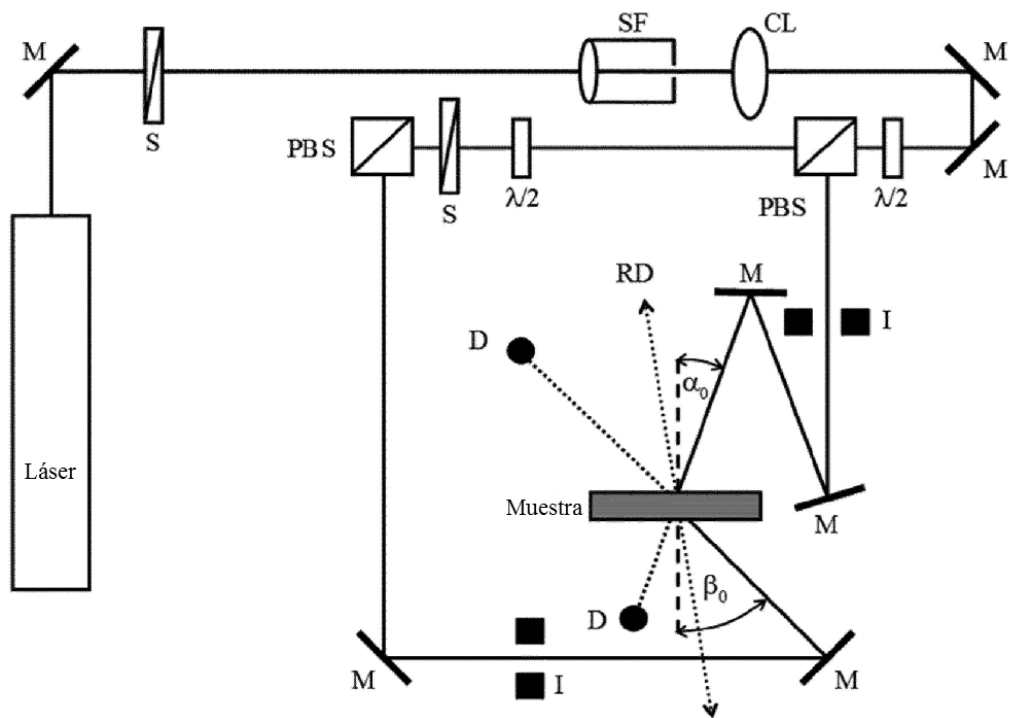


Fig. 3:

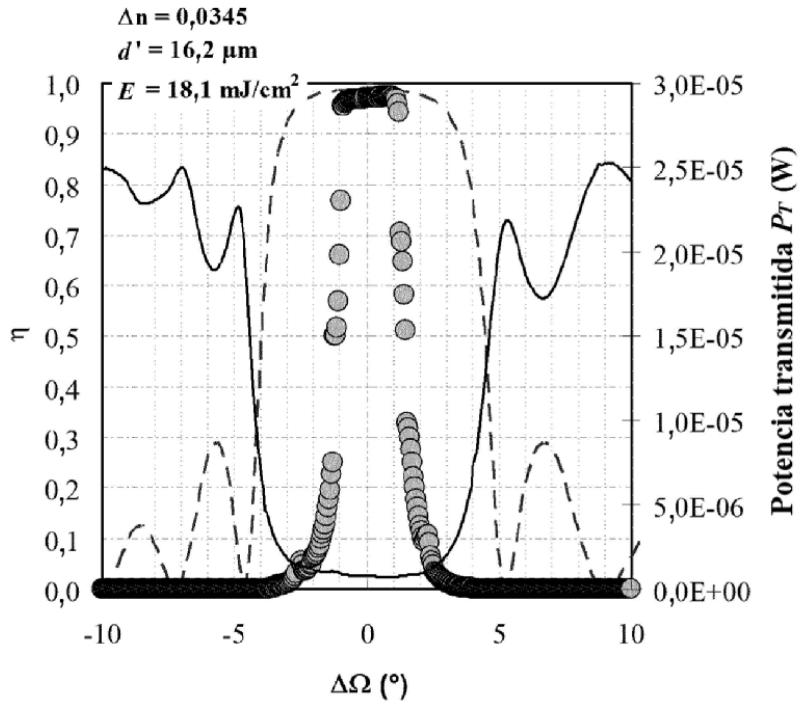


Fig. 4:

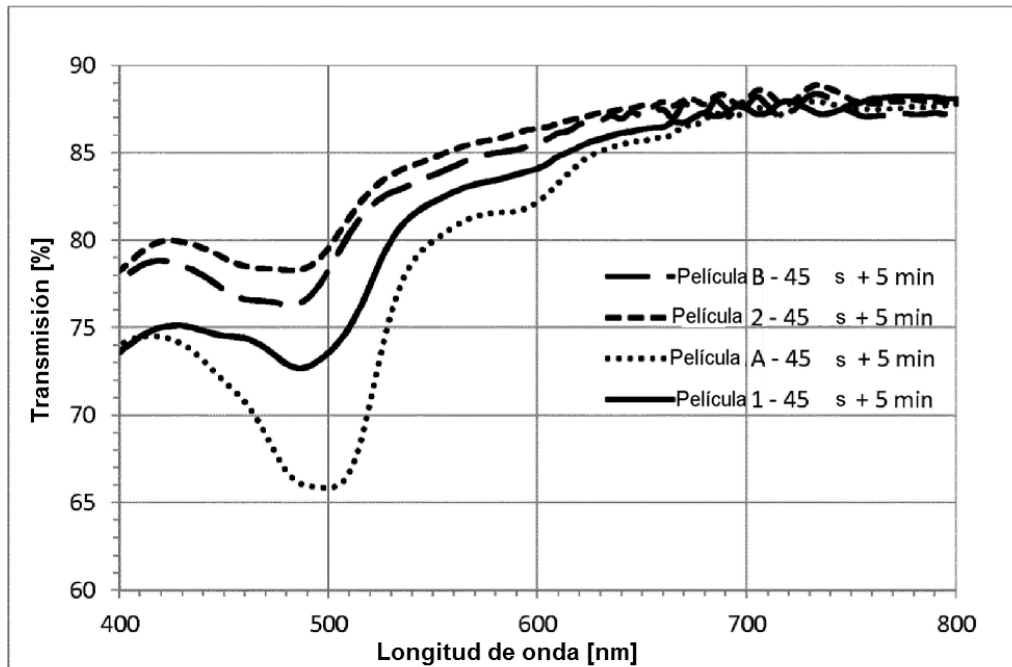


Fig. 5

