

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0902816-1 A2**

(22) Data de Depósito: 05/08/2009

(43) Data da Publicação: 25/05/2010
(RPI 2055)



(51) *Int.Cl.:*

C07C 271/00

C08G 18/67

C09D 133/00

(54) Título: **ACRILATOS DE URETANO À BASE DE ISOCIANATO DE FENILA, PROCESSOS PARA PRODUÇÃO E MÉTODOS DE UTILIZAÇÃO DOS MESMOS**

(30) Prioridade Unionista: 08/08/2008 EP 08 014170.8

(73) Titular(es): Bayer Materialscience AG

(72) Inventor(es): Dennis Hönel, Friedrich-Karl Bruder, Marc-Stephan Weiser, Thomas Fäcke, Thomas Roelle

(57) Resumo: ACRILATOS DE URETANO À BASE DE ISOCIANATO DE FENILA, PROCESSOS PARA PRODUÇÃO E MÉTODOS DE UTILIZAÇÃO DOS MESMOS. A presente invenção refere-se a acrilatos de uretano de Fórmula geral (1), saís correspondentes, solvatos ou solvatos de um sal dos mesmos: em que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 e R^5 cada um, independentemente representa um substituinte selecionado do grupo que consiste em grupos hidrogênio, halogênios, C_{1-6} -alquilas, trifluormetila, C_{1-6} -alquiltios, C_{1-6} -alquilselenos, C_{1-6} -alquilteluros, e nitro, com a condição de que pelo menos um de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 e R^5 não é hidrogênio; R^6 e R^7 cada um, independentemente representa um substituinte selecionado do grupo que consiste em hidrogênio e C_{1-6} -alquilas; e A representa um radical C_{1-6} -alquila saturado ou insaturado ou linear ou ramificado ou um radical óxido de polialquileno apresentando 2-6 unidades óxido de etileno ou óxido de propileno; a processos para produção e métodos de utilização dos mesmos.



PI0902816-1

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "ACRILATOS DE URETANO À BASE DE ISOCIANATO DE FENILA, PROCESSOS PARA PRODUÇÃO E MÉTODOS DE UTILIZAÇÃO DOS MESMOS".

Antecedentes da Invenção

5 A presente invenção refere-se a revestimentos que apresentam um alto índice refrativo (n) são conhecidos de várias aplicações, por exemplo, lentes ópticas, revestimentos antirreflexão, guias de

ondas planares ou filmes holograficamente graváveis. Revestimentos que apresentam altos índices refrativos podem, em princípio, ser produzidos por meio de vários métodos. Por uma via puramente física, óxidos de metais apresentando um alto índice refrativo, tais como, por exemplo, TiO_2 , Ta_2O_5 , CeO_2 , Y_2O_3 , são depositados em um alto vácuo, através de métodos de plasma no chamado "processo de deposição por pulverização catódica" ("*sputter*"). Embora índices refrativos maiores que 2,0 na faixa de comprimento de ondas visível possam ser obtidos desse modo sem problemas, o processo é relativamente complicado e dispendioso.

EP 0964019 A1 e WO 2004/009659 A1, por exemplo, descrevem polímeros orgânicos, por exemplo, polímeros contendo enxofre ou acrilatos halogenados (acrilato de tetrabromofenila, *Polyscience Inc.*), os quais inerentemente apresentam um índice refrativo maior que polímeros convencionais e que podem ser aplicados a superfícies por meio de métodos simples a partir de soluções orgânicas de acordo com processos de revestimento convencionais. Contudo, os índices refrativos são geralmente limitados aqui, para valores até aproximadamente 1,7, medidos na faixa de comprimento de ondas visível.

Uma variante de processo adicional que está se tornando crescentemente importante baseia-se em nanopartículas de óxido de metal, as quais são incorporadas em sistemas de aglutinante orgânico ou polimérico. As formulações híbridas nanopartícula-polímero correspondentes podem ser aplicadas a vários substratos de uma maneira simples e econômica, por exemplo, por meio de revestimento por movimento rotativo "*spin coating*". Os índices refrativos alcançáveis são usualmente entre as primeiras superfícies

de deposição por pulverização mencionada e as camadas de polímeros apresentando um alto índice refrativo. Com teores crescentes de nanopartículas, é possível obter aumento de índices refrativos. Por exemplo, Publicação do Pedido de Patente dos Estados Unidos Nº 2002/0176169 A1 descreve a

5 preparação de sistemas híbridos de acrilato-nanopartícula, as camadas que apresentam um alto índice refrativo contendo um óxido de metal, tais como, por exemplo, óxido de titânio, óxido de índio ou óxido de estanho, e um aglutinante reticulável UV, por exemplo, baseado em acrilato, em um solvente orgânico. Após revestimento por movimento rotativo "*spin coating*", evaporação do solvente e irradiação UV, correspondentes a revestimentos que

10 apresentam uma parte real n do índice refrativo de 1,60 a 1,95, medido na faixa visível de comprimento de ondas, podem ser obtidas.

Além das propriedades físicas, contudo, a processabilidade e compatibilidade com outros componentes são também importantes. Desse

15 modo, materiais orgânicos que são obtidos por meio de fotopolimerização, geralmente como homo ou copolímeros de monômeros apresentando um alto índice refrativo, desempenham um papel importante, por exemplo, para a produção de componentes ópticos, tais como revestimentos de lentes, prismas e ópticos (*ver*, por exemplo, Patente dos Estados Unidos Nº

20 5.916.987), ou para a produção de um contraste em materiais holográficos (*ver*, por exemplo, Patente dos Estados Unidos Nº 6.780.546). Para tal e aplicações similares, há uma necessidade de ser capaz de ajustar o índice refrativo de uma maneira direcionada e de variá-lo sobre faixas, por exemplo, misturando componentes que apresentam um alto índice refrativo.

25 Em relação a campos de uso acima mencionados, polímeros de compostos olefinicamente insaturados, tais como, preferencialmente, (met)acrilatos, são tipicamente usados. A fim de obter um índice refrativo de 1,5 ou maior, (met)acrilatos aromáticos substituídos por halogênio ou metacrilatos de alquila especiais descritos *in* Patente dos Estados Unidos Nº

30 6.794.471 podem ser usados. Devido a sua preparação complicada, estes, em particular, são desvantajosos.

A adequabilidade de acrilatos de uretano à base de isocianato

de fenila substituído para a preparação de polímeros correspondentes é descrita por Bowman (Polímero 2005, 46, 4735-4742).

O Pedido Internacional não-publicado PCT/EP2008/002464 descreve (met)acrilatos apresentando um índice refrativo a $\lambda = 532$ nm de pelo menos 1,5, os quais são adequados para a produção de meios de dados ópticos, em particular, aquelas de métodos de armazenagem holográfica, e são baseadas em matérias-primas industrialmente disponíveis. Nesse contexto, compostos à base de isocianato de fenila são também conhecidos, esses sempre sendo baseados em anéis fenila não-substituídos no lado isocianato.

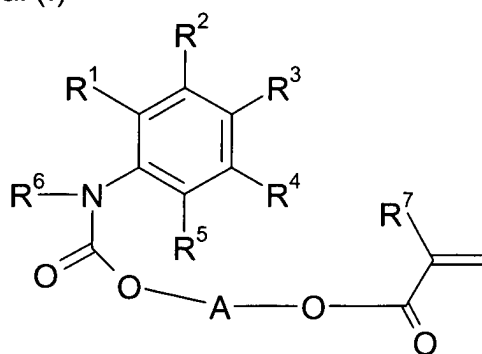
Em formulações fotopoliméricas, acrilatos apresentando um alto índice refrativo desempenham um papel decisivo como um componente que confere contraste (Patente dos Estados Unidos Nº 6.780.546). O campo de interferência de sinal e feixe de luz de referência (duas ondas planares no caso mais simples) é mapeado para uma rede de índice refrativo, a qual contém toda a informação do sinal (o holograma), por meio da fotopolimerização local em localizações de alta intensidade no campo de interferência pelos acrilatos que apresentam um alto índice refrativo. Ao iluminar o holograma apenas com o feixe de luz de referência, o sinal pode em seguida ser reconstruído. A intensidade do sinal desse modo reconstruída em relação à intensidade da luz de referência incidente é referida como eficiência de difração, ou DE abaixo. No caso mais simples de um holograma que se forma por meio da superposição de duas ondas planares, o DE é obtido a partir do quociente da intensidade da luz difratada sobre reconstrução e a soma das intensidades de luz de referência incidente e luz difratada. Quanto maior o DE, mais eficiente é um holograma com relação à quantidade necessária de luz de referência que é necessária a fim de visualizar o sinal com um brilho fixo. Acrilatos apresentando um alto índice refrativo são capazes de produzir redes de índice refrativo apresentando uma alta amplitude entre regiões com o índice refrativo mais baixo e regiões com o índice refrativo mais alto e desse modo de permitir hologramas apresentando um alto DE em formulações fotopoliméricas.

Breve Sumário da Invenção

A presente invenção refere-se, em geral, a novos acrilatos de uretano à base de isocianato de fenila especialmente substituído apresentando um alto índice refrativo e a um processo para a preparação destes, e a
5 uso dos mesmos.

Verificou-se, surpreendentemente, que acrilatos de uretano à base de isocianato de fenila especialmente substituído podem ser curados para fornecer revestimentos e moldagens que apresentam índices refrativos particularmente altos em combinação com valores de DE aperfeiçoados e
10 são, portanto, particularmente adequados como material de partida para a produção de materiais que apresentam um alto índice refrativo, em particular, lentes ópticas, revestimentos antirreflexão, guias de ondas planares ou materiais holograficamente graváveis.

A presente invenção, portanto, refere-se a acrilatos de uretano
15 de Fórmula geral (I)

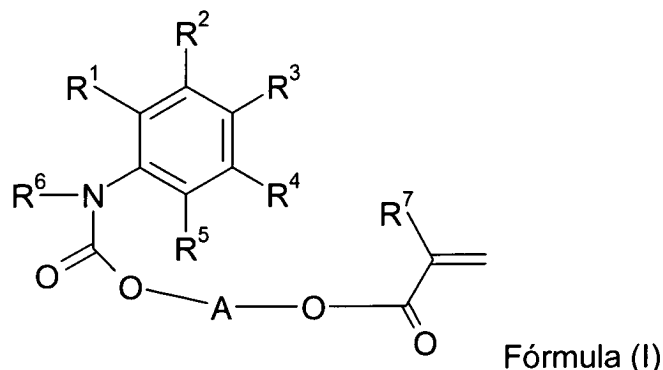


Fórmula (I)

em que R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 , em cada caso, por si próprios, poderão ser um átomo de hidrogênio ou halogênio ou um grupo (C_1-C_6)-alquila, trifluormetila, (C_1-C_6)-alquiltio, (C_1-C_6)-alquilselênio, (C_1-C_6)-alquilteluro ou nitro, com a condição de que pelo menos um substituinte do grupo R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 não é hidrogênio, R^6, R^7 , em cada caso, por si próprios, poderão ser hidrogênio ou um grupo (C_1-C_6)-alquila e A é um radical (C_1-C_6)-alquila saturado ou insaturado ou linear ou ramificado ou um radical óxido de polietileno ($m = 2-6$) ou óxido de polipropileno ($m = 2-6$), os sais correspondentes, solvatos ou solvatos dos sais dos compostos de acordo com Fórmula (I)
20 também sendo incluídos.

Uma modalidade da presente invenção inclui um acrilato de ure-

tano de Fórmula geral (I), um sal correspondente, um solvato ou um solvato de um sal deste:



em que R¹, R², R³, R⁴ e R⁵ são, cada um independentemente, representam um substituinte selecionado do grupo consistindo em: grupos
5 hidrogênio, halogênios, C₁₋₆-alquilas, trifluormetila, C₁₋₆-alquiltios, C₁₋₆-alquilselenos, C₁₋₆-alquilteluros, e nitro, com a condição de que pelo menos um de R¹, R², R³, R⁴ e R⁵ não é hidrogênio; R⁶ e R⁷ cada um, independentemente representam um substituinte selecionado do grupo que consiste em hidrogênio e C₁₋₆-alquilas; e A representa um radical C₁₋₆-alquila saturado
10 ou insaturado ou linear ou ramificado ou um radical óxido de polialquilenos apresentando 2-6 unidades de óxido de etileno ou óxido de propileno.

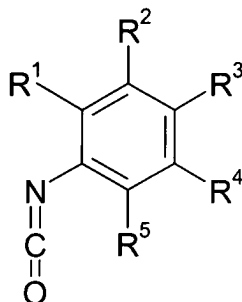
Uma outra modalidade da presente invenção inclui camadas, estruturas em camadas e/ou moldagens que compreendem um acrilato de uretano de acordo com as várias modalidades da invenção.

15 Ainda uma outra modalidade da invenção inclui artigos tais como, por exemplo, lentes ópticas, espelhos, espelhos de deflexão, filtros, telas de difusão, elementos de difração, guias de onda, guias de luz, telas de projeção, máscaras, retratos pessoais, apresentações biométricas em documentos de segurança, imagens, estruturas de imagens e combinações
20 destes, os quais compreendem uma camada ou moldagem de acordo com a presente invenção.

Radicais preferidos R¹ a R⁵ são substituintes (C₁-C₆)-alquiltio ou cloro ou bromo, e substituintes metiltio, ou cloro ou bromo são particularmente preferidos. Em uma modalidade particularmente preferida, pelo menos um
25 substituinte do grupo R¹, R², R³, R⁴ e R⁵ é um substituinte (C₁-C₆)-alquiltio ou cloro ou bromo e os outros substituintes do grupo R¹, R², R³, R⁴ e R⁵ são

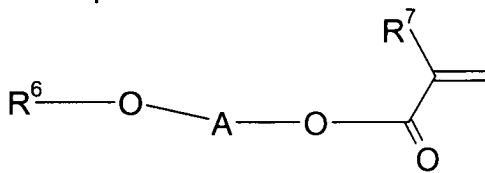
átomos de hidrogênio. Radicais preferidos R^6 e R^7 são átomos de hidrogênio. O radical A é preferencialmente um radical C_2 - C_4 linear ou C_3 -alquila ramificado, particularmente e preferencialmente um radical C_2 - ou C_4 -alquila linear.

- 5 Os acrilatos de uretano da presente invenção são obteníveis por meio de reação de isocianatos de Fórmula (II)



Fórmula (II)

com compostos de isocianato reativos de Fórmula (III)



Fórmula (III)

os radicais apresentando o significado acima mencionado.

Breve Descrição das Diversas Visões da Figura

- 10 O sumário precedente, bem como a seguinte descrição detalhada da invenção, poderão ser melhores entendidos quando lidos em conjunto com as figuras anexas. Para o propósito de auxiliar na explicação da invenção, são mostradas nas figuras modalidades representativas que são consideradas ilustrativas. Deve-se entender, contudo, que a invenção não se limita em qualquer maneira a arranjos precisos e instrumentalidades mostradas.
- 15

Nas figuras:

figura 1 é a representação esquemática de um arranjo de medição holográfica usado nos Exemplos descritos aqui.

Descrição Detalhada da Invenção

- 20 Conforme usados aqui, os termos singulares "um" ou "uma" e "o" ou "a" são sinônimos e usados intercambiavelmente com "um ou mais" e "pelo menos um", a não ser que a linguagem e/ou contexto claramente indiquem de outra maneira. Consequentemente, por exemplo, referência a "um

acrilato de uretano" neste relatório ou nas reivindicações anexas pode referir-se a um único acrilato de uretano ou mais de um acrilato de uretano. Adicionalmente, todos os valores numéricos, a não ser que de outra maneira especificamente observados, devem ser entendidos modificados pela palavra "aproximadamente".

Exemplos de compostos de Fórmula (II) são isocianato de 2-tiometilfenila, isocianato de 3-tiometilfenila, isocianato de 4-tiometilfenila, isocianato de 2-clorofenila, isocianato de 3-clorofenila, isocianato de 4-clorofenila, isocianato de 2-bromofenila, isocianato de 3-bromofenila, isocianato de 4-bromofenila, isocianato de 2-iodofenila, isocianato de 3-iodofenila, isocianato de 4-iodofenila ou misturas destes.

Isocianato de 2-tiometilfenila, isocianato de 3-tiometilfenila, isocianato de 4-tiometilfenila, isocianato de 2-clorofenila, isocianato de 3-clorofenila, isocianato de 4-clorofenila, isocianato de 2-bromofenila, isocianato de 3-bromofenila, isocianato de 4-bromofenila ou misturas destes, são preferidos.

Isocianato de 2-tiometilfenila, isocianato de 3-tiometilfenila e isocianato de 4-tiometilfenila, isocianato de 3-clorofenila, isocianato de 3-bromofenila ou misturas destes, são particularmente preferidos.

Compostos de Fórmula (III) que poderão ser usados são, por exemplo, (met)acrilato de 2-hidróxietila, mono(met)acrilato de óxido de polietileno, mono(met)acrilatos de óxido de polipropileno, mono(met)acrilatos de óxido de polialquileno, (met)acrilato de 2-hidróxipropila, acrilato de 3-hidróxipropila, (met)acrilato de 4-hidróxibutila, (met)acrilato de 3-hidróxi-2,2-dimetilpropila, (met)acrilato de hidróxipropila ou misturas destes.

Acrilato de 2-hidróxietila, acrilato de 2-hidróxipropila, acrilato de 3-hidróxipropila, acrilato de 4-hidróxibutila, mono(met)acrilatos de óxido de polipropileno, mono(met)acrilatos de óxido de polietileno ou misturas destes, são preferidos.

Acrilato de 2-hidróxietila, acrilato de 2-hidróxipropila, acrilato de 3-hidróxipropila e acrilato de 4-hidróxibutila ou misturas destas, são particularmente preferidos.

A reação de compostos de Fórmula (II) com compostos de Fórmula (III) é uma uretanização. A reação de compostos de Fórmula (II) com compostos de Fórmula (III) pode ser efetuada com o auxílio dos catalisadores conhecidos de reações de adição de isocianato aceleradoras, tais como, por exemplo, compostos aminas terciárias, estanho, zinco, ferro ou bismuto, em particular trietilamina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, octanoato de bismuto ou dilaurato dibutilestanho, os quais podem ser inicialmente introduzidos concomitantemente ou dosados posteriormente. Os acrilatos de uretano de acordo com a invenção apresentam um teor de menos 0,5% em peso, preferencialmente, de menos 0,2% em peso, particular e preferencialmente, de menos 0,1% em peso, baseado no acrilato de uretano, de grupos isocianato ($M = 42$) ou monômeros residuais livres. Além disso, os acrilatos de uretano de acordo com a invenção contêm teores de menos 1% em peso, preferencialmente, de menos 0,5% em peso e, particular e preferencialmente de menos 0,2% em peso, baseados no acrilato de uretano, de compostos de Fórmula (III) de componente não-reagido. Na preparação dos acrilatos de uretano de acordo com a invenção, os compostos de Fórmula (II) e os compostos de Fórmula (III) podem ser dissolvidos em um solvente não-reativo, por exemplo, um hidrocarboneto aromático ou alifático ou um hidrocarbonato aromático ou alifático halogenado, ou um solvente de revestimento, tais como, por exemplo, acetato de etila ou acetato de butila, ou acetona ou butanona ou um éter, tais como éter tetra-hidrofurano ou éter terc-butilmetílico, ou um solvente aprótico dipolar, tal como sulfóxido de dimetila ou N-metilpirrolidona ou N-etilpirrolidona, e inicialmente introduzidos ou dosados de uma maneira familiar para aquele versado no estado da técnica. Após o fim da reação, o solvente não-reativo é removido da mistura sob pressão atmosférica ou sob pressão reduzida e o ponto final é determinado por meio de determinação do teor de sólidos. Os teores sólidos são tipicamente em uma faixa de 99,999 a 95,0% em peso, preferencialmente, de 99,998 a 98,0% em peso, baseados no acrilato de uretano.

Os acrilatos de uretano de acordo com a invenção podem além disso ser protegidos de polimerização indesejada pela adição de estabiliza-

dores. Tais estabilizadores poderão ser gás contendo oxigênio, bem como estabilizadores químicos conforme descritos, por exemplo, em Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]*, 4ª. edição, volume XIV/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, página 433

5 et seq. Os seguintes poderão ser mencionados como exemplos: ditionito de sódio, hidrogenossulfeto de sódio, enxofre, hidrazina, fenilhidrazina, hidrazobenzeno, N-fenil- β -naftilamina, N-feniletanoldiamina, dinitrobenzeno, ácido pícrico, p-nitrosodimetolanilina, difenilnitrosamina, fenóis, tais como, para-

10 metóxifenol, 2,5-diterc-butil-hidroquinona, 2,6-diterc-butil-4-metilfenol, p-terc-butilpirocatecol ou 2,5-diterc-amil-hidroquinona, dissulfeto tetrametiluramo, 2-mercaptobenzotiazol, ácido dimetilditiocarbâmico sal de sódio, fenotiazina, compostos N-óxila, tais como, por exemplo, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina N-óxido (TEMPO) ou um de seus derivados. 2,6-diterc-butil-4-metilfenol e para-

15 metóxifenol e misturas destes, são preferidos. Tais estabilizadores são tipicamente usados em uma quantidade de 0,001 a 1% em peso, preferencialmente, de 0,01 a 0,5% em peso, baseado no acrilato de uretano são estabilizados.

Camadas, estruturas de camadas e moldagens obteníveis a partir dos acrilatos de uretano de Fórmula (I), de acordo com a invenção, tipicamente apresentam um índice refrativo de $>1,50$, preferencialmente $>1,55$, particularmente e preferencialmente $>1,58$, a 405 nm e, portanto, também

20 forma um objetivo da invenção.

Camadas, estruturas de camadas e moldagens obteníveis a partir de formulações que contêm os acrilatos de uretano de Fórmula (I), de acordo com a invenção, além disso, tipicamente apresentam valores DE, medidos por meio de interferência de dois feixes em arranjo de reflexão, de $>25\%$, preferencialmente $>30\%$, particularmente e preferencialmente $>40\%$, muito particular e preferencialmente $>50\%$. A descrição exata do método está contida na seção de exemplo do pedido.

25

30 Os acrilatos de uretano de Fórmula (I), de acordo com a invenção, são, portanto, destacadamente adequados para a produção de meios holográficos e filmes fotopoliméricos holográficos.

A invenção, portanto, também se refere a um processo de exposição de meios holográficos e filmes fotopoliméricos holográficos para luz, em que os acrilatos de uretano de acordo com a invenção, os quais estão presentes em uma matriz polimérica, são seletivamente polimerizados por meio de radiação eletromagnética.

Após exposição holográfica apropriada para luz, tais meios holográficos são adequados para a produção de elementos ópticos holográficos que apresentam, por exemplo, a função de uma lente óptica, um espelho, um espelho de deflexão, um filtro, uma tela de difusão, um elemento de difração, uma guia de ondas, uma guia de luz, uma tela de projeção e/ou uma máscara.

Além disso, imagens ou apresentações holográficas podem também ser produzidas a partir disso, tais como, por exemplo, para retratos pessoais, apresentações biométricas em documentos de segurança, ou geralmente de imagens ou estruturas de imagens para publicidade, rótulos de segurança, proteção de marca comercial, administração de marcas registradas, rótulos, elementos de projeto, decorações, ilustrações, cromos, imagens e similares, e imagens que podem representar dados digitais, entre outros, também em combinação com os produtos descritos acima.

A invenção agora será descrita em detalhes adicionais com referência aos seguintes exemplos não-limitativos.

Exemplos

A não ser que observados de outra maneira, todos os dados percentuais são baseados em porcentagem em peso.

A medição do índice refrativo foi efetuada sob um comprimento de ondas de 405 nm. O índice refrativo n como uma função do comprimento de ondas das amostras foi

obtido a partir dos espectros de transmissão e reflexão. Para essa finalidade, filmes de espessura de aproximadamente 100 a 300 nm das amostras foram aplicados por meio de revestimento por movimento rotativo a substratos de vidro de quartzo de solução diluída em acetato de butila. O espectro de transmissão e reflexão desse pacote de camada foi medido com

um espectrômetro de *STEAG ETA Optik*, Sistema de Medição de CD *ETA-RT*, e a espessura de camada e a curva espectral de n foram então adaptadas aos espectros de transmissão e reflexão medidos. Esse é efetuado usando o software interno do espectrômetro e adicionalmente exige os dados n do substrato de vidro de quartzo que foram determinados antecipadamente em uma medição em branco.

Exemplo 1: Prop-2-enoato de 2-([3-(metilsulfanil)fenil]carbamoil)óxi)etila

0,02 g de 2,6-diterc-butil-4-metilfenol, 0,01 g de Desmorapid Z, 11,7 g de isocianato de 3-(metiltio)fenila foram inicialmente introduzidos em um balão de fundo redondo de 100 ml e aquecidos a 60°C. Por conseguinte, 8,2 g de acrilato de 2-hidróxietila foram adicionados gota a gota e a mistura foi mantida adicionalmente a 60°C até que o teor de isocianato caísse abaixo de 0,1%. Resfriamento foi em seguida efetuado. O produto foi obtido como um líquido amarelo-claro.

Exemplo 2: Prop-2-enoato de 2-([3-(metilsulfanil)fenil]carbamoil)óxi)propila

0,05 g de 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol, 0,02 g de Desmorapid Z, 26,8 g de isocianato de 3-(metiltio)fenila em 50 g de acetato de etila foram inicialmente introduzidos em um balão de fundo redondo de 250 ml e aquecidos a 60°C. Por conseguinte, 21,1 g de acrilato de 2-hidróxipropila foram adicionados gota a gota e a mistura foi mantida adicionalmente a 60°C até que o teor de isocianato caísse abaixo de 0,1%. Depois disso, o acetato de etila foi destilado completamente sob 0,5 kPa (5 *mbar*) e resfriamento foi efetuado. Obteve-se o produto como um líquido amarelo-claro.

Exemplo 3: Prop-2-enoato de 2-([3-(metilsulfanil)fenil]carbamoil)óxi)butila

0,05 g de 2,6-Diterc-butil-4-metilfenol, 0,02 g de Desmorapid Z, 26,7 g de isocianato de 3-(metiltio)fenila foram inicialmente introduzidos em um balão de fundo redondo de 250 ml e aquecidos a 60°C. Por conseguinte, 23,3 g de acrilato de 2-hidróxibutila foram adicionados gota a gota e a mistura foi mantida adicionalmente a 60°C até que o teor de isocianato caísse abaixo de 0,1%. Depois disso, o acetato de etila foi destilado completamente sob 0,5 kPa (5 *mbar*) e resfriamento foi efetuado. O produto foi obtido como um sólido cristalino.

Exemplo 4: 2-Metilprop-2-enoato de 2-{2-[2-({[3-(metilsulfanil)fenil]carbamoil}óxi)etóxi]etóxi}etila

0,02 g de 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol, 0,01 g de Desmorapid Z, 8,6 g de isocianato de 3-(metiltio)fenila foram inicialmente introduzidos em um balão de fundo redondo de 100 ml e aquecidos a 60°C. Por conseguinte, 11,7 g de monometacrilato de polietileno glicol (PEM3, de *LAPORTE Performance Chemicals UK LTD*) foram adicionados gota a gota e a mistura foi mantida adicionalmente a 60°C até que o teor de isocianato caísse abaixo de 0,1%. Resfriamento foi então efetuado. O produto foi obtido como um líquido amarelo-claro.

Exemplo 5: Prop-2-enoato de 19-([3-(metilsulfanil)fenil]amino)-19-oxo-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadec-1-ila

0,02 g de 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol, 0,01 g de Desmorapid Z, 6,4 g de isocianato de 3-(metiltio)fenila foram inicialmente introduzidos em um balão de fundo redondo de 100 ml e aquecidos a 60°C. Por conseguinte, 13,6 g de *Bisomer(TM) PEA 6* (de *Cognis Deutschland GmbH & Co KG*) foram adicionados gota a gota e a mistura foi mantida adicionalmente a 60°C até que o teor de isocianato caísse abaixo de 0,1%. Resfriamento foi em seguida efetuado. O produto foi obtido como um líquido amarelo-claro.

Exemplo 6: Prop-2-enoato de 2,5,8,11,14,17-hexametil-19-([3-(metilsulfanil)fenil]amino)-19-oxo-3,6,9,12,15,18-hexaoxonadec-1-ila

0,02 g de 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol, 0,01 g de Desmorapid Z, 5,6 g de isocianato de 3-(metiltio)fenila foram inicialmente introduzidos em um balão de fundo redondo de 100 ml e aquecidos a 60°C. Por conseguinte, 14,3 g de *Bisomer(TM) PPA 6* (de *Cognis Deutschland GmbH & Co KG*) foram adicionados gota a gota e a mistura foi mantida adicionalmente a 60°C até que o teor isocianato caísse abaixo de 0,1%. Resfriamento foi em seguida efetuado. O produto foi obtido como um sólido cristalino.

Exemplo 7: Prop-2-enoato de 2-([2(metilsulfanil)fenil]carbamoil}óxi)propila

0,008 g de 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol, 0,004 g de Desmorapid Z, 4,8 g de isocianato de 2-(metiltio)fenila em 8,5 g de acetato de etila foram inicialmente introduzidos em um balão de fundo redondo de 50 ml e aqueci-

dos a 60°C. Por conseguinte, 3,7 g de acrilato de 3-hidróxi-propila foram adicionados gota a gota e a mistura foi mantida adicionalmente a 60°C até que o teor de isocianato caísse abaixo de 0,1%. Por conseguinte, o acetato de etila foi destilado completamente a 0,5 kPa (5 *mbar*) e resfriamento foi efetuado. Obteve-se o produto como um líquido amarelo-claro.

Exemplo 8: Prop-2-enoato de 2-([2 (metilsulfanil)fenil]carbamoil)óxi)butila

0,008 g de 2,6-Diterc-butil-4-metilfenol, 0,004 g de Desmorapid Z, 4,3 g de isocianato de 2-(metiltio)fenila em 8,5 g de acetato de etila foram inicialmente introduzidos em um balão de fundo redondo de 50 ml e aquecidos a 60°C. Por conseguinte, 4 g de acrilato de 3-hidróxi-butila foram adicionados gota a gota e a mistura foi mantida adicionalmente a 60°C até que o teor de isocianato caísse abaixo de 0,1%. Depois disso, o acetato de etila foi destilado completamente a 0,5 kPa (5 *mbar*) e resfriamento foi efetuado. Obteve-se o produto como um líquido amarelo-claro.

Exemplo 9: Prop-2-enoato de 2-([4-(metilsulfanil)fenil]carbamoil)óxi)etila

0,02 g de 2,6-Diterc-butil-4-metilfenol, 0,01 g de Desmorapid Z, 4,7 g de isocianato de 4-(metiltio)fenila em 25 g de acetato de etila foram inicialmente introduzidos em um balão de fundo redondo de 100 ml e aquecidos a 60°C. Por conseguinte, 4,1 g de acrilato de 2-hidróxi-etila foram adicionados gota a gota e a mistura foi mantida adicionalmente a 60°C até que o teor de isocianato caísse abaixo de 0,1%. Por conseguinte, o acetato de etila foi destilado completamente a 0,5 kPa (5 *mbar*) e resfriamento foi efetuado. Obteve-se o produto como um sólido cristalino.

Exemplo 10: Prop-2-enoato de 2-([4-(metilsulfanil)fenil]carbamoil)óxi)propila

0,02 g de 2,6-Diterc-butil-4-metilfenol, 0,01 g de Desmorapid Z, 14,0 g de isocianato de 4-(metiltio)fenila em 25 g de acetato de etila foram inicialmente introduzidos em um balão de fundo redondo de 100 ml e aquecidos a 60°C. Por conseguinte, 11,0 g de acrilato de 3-hidróxi-propila foram adicionados gota a gota e a mistura foi mantida adicionalmente a 60°C até que o teor de isocianato caísse abaixo de 0,1%. Por conseguinte, o acetato de etila foi destilado completamente a 0,5 kPa (5 *mbar*) e resfriamento foi efetuado. Obteve-se o produto como um líquido amarelo-claro.

Exemplo 11: Prop-2-enoato de 2-([4-(metilsulfanil)fenil]carbamoil)óxi)butila

0,02 g de 2,6-Diterc-butil-4-metilfenol, 0,01 g de Desmorapid Z, 13,3 g de isocianato de 4-(metiltio)fenila em 25 g de acetato de etila foram inicialmente introduzidos em um balão de fundo redondo de 100 ml e aquecidos a 60°C. Por conseguinte, 11,6 g de acrilato de 3-hidróxibutila foram adicionados gota a gota e a mistura foi mantida adicionalmente a 60°C até que o teor de isocianato caísse abaixo de 0,1%. Por conseguinte, o acetato de etila foi destilado completamente a 0,5 kPa (5 *mbar*) e resfriamento foi efetuado. Obteve-se o produto como um sólido cristalino.

10 Exemplo 12: Prop-2-enoato de 2-([(3-clorofenil)carbamoil]óxi)etila

0,15 g de 2,6-Diterc-butil-4-metilfenol, 0,075 g de Desmorapid Z, 85,3 g de isocianato de 3-clorofenila foram inicialmente introduzidos em um balão de fundo redondo de 500 ml e aquecidos a 60°C. Por conseguinte, 65,5 g de acrilato de 3-hidróxibutila foram adicionados gota a gota e a mistura foi mantida adicionalmente a 60°C até que o teor de isocianato caísse abaixo de 0,1%. Resfriamento foi em seguida efetuado. O produto foi obtido como um sólido cristalino.

Exemplo 13: Prop-2-enoato de 2-([(3-bromofenil)carbamoil]óxi)etila

0,015 g de 2,6-Diterc-butil-4-metilfenol, 0,007 g de Desmorapid Z, 9,4 g de isocianato de 3-bromofenila foram inicialmente introduzidos em um frasco de amostra de 20 ml e aquecidos a 60°C. Por conseguinte, 5,5 g de acrilato de 3-hidróxibutila foram adicionados gota a gota e a mistura foi mantida adicionalmente a 60°C até que o teor de isocianato caísse abaixo de 0,1%. Resfriamento foi em seguida efetuado. O produto foi obtido como um sólido cristalino.

Exemplo comparativo 1: Prop-2-enoato de 2-[(fenilcarbamoil)óxi]etila

0,25 g de 2,6-Diterc-butil-4-metilfenol, 0,12 g de Desmorapid Z, 126,4 g de isocianato de fenila foram inicialmente introduzidos em um balão de fundo redondo de 500 ml e aquecidos a 60°C. Por conseguinte, 123,3 g de acrilato de 2-hidróxietila foram adicionados gota a gota e a mistura foi mantida adicionalmente a 60°C até que o teor de isocianato caísse abaixo de 0,1%. Resfriamento foi em seguida efetuado. O produto foi obtido como

um sólido cristalino (preparação descrita em DE 2329142).

Tabela 1: Caracterização de exemplos 1-13 e de exemplo comparativo 1

Exemplo	Índice refrativo sob λ = 405 nm	Densidade de ligação dupla eq/kg (SC)
1	1,626	3,55
2	1,614	3,23
3	1,609	3,23
4	1,600	2,61
5	1,536	1,93
6	1,532	1,71
7	1,588	3,38
8	1,591	3,23
9	1,620	3,55
10	1,614	3,38
11	n.b.	3,23
12	1,589	3,72
13	1,602	3,19
Exemplo com- parativo 1	1,591	4,26

Para teste das propriedades ópticas meios foram produzidos e submetidos a medições ópticas conforme descritos abaixo:

5

Preparação do componente poliol:

0,18 g de octanoato de estanho, 374,8 g de ϵ -caprolactona e 374,8 g de um poliol poliéter politetra-hidrofurano difuncional (peso equivalente 500 g/mol de OH) foram inicialmente introduzidos em um frasco de 1 l e aquecidos a 120°C e mantidos nessa temperatura até que o teor de sólidos (proporção de constituintes não-voláteis) fosse 99,5% em peso ou mais. Por conseguinte, resfriamento foi efetuado e o produto foi obtido como um sólido ceroso.

10

Meio 1:

15

5,927 g do componente poliol preparado conforme descrito acima foram misturados com 2,50 g de acrilato de uretano de Exemplo 1, 0,10g de CGI 909 (produto experimental de *Ciba Inc*, Basle, Suíça) e 0,010 g de azul de metileno novo a 60°C e 3,50 g de N-etilpirilidona de tal modo que

uma solução clara fosse obtida. Por conseguinte, resfriamento a 30°C foi efetuado, 1,098 g de *Desmodur*[®] XP 2410 (produto experimental de *Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemanha*, poli-isocianato à base de di-isocianato de hexano, proporção de iminooxadiazinodiona pelo menos 30%,
5 teor de NCO: 23,5%) foram adicionados e mistura foi efetuada novamente. Finalmente, 0,006 g de *Fomrez UL 28* (catalisador de uretanização, produto comercial de *Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA*) foi adicionado e a mistura foi efetuada mais uma vez brevemente. O material líquido obtido foi em seguida derramado em uma placa de vidro e coberto com
10 uma segunda placa de vidro que foi mantida sob uma distância de 20 µm por espaçadores. Esse espécime de teste foi primeiro deixado por 30 minutos sob temperatura ambiente e em seguida curada por duas horas a 50°C.

Os meios 2-5 foram produzidos de uma maneira análoga a partir dos exemplos mencionados na Tabela 1.

15 Meio Comparativo:

5,927 g do componente poliol preparado conforme descrito acima foram misturados com 2,50 g de prop-2-enoato de 2-
[(fenilcarbamoil)óxi]etila (Exemplo comparativo 1), 0,10 g de CGI 909 (produto experimental de *Ciba Inc., Basle, Suíça*) e 0,010 g de azul de metileno
20 novo a 60°C e 3,50 g de N-etilpirilidona de tal modo que uma solução clara fosse obtida. Por conseguinte, resfriamento a 30°C foi efetuado, 1,098 g de *Desmodur*[®] XP 2410 (produto experimental de *Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemanha*, poli-isocianato à base de di-isocianato de hexano, proporção de iminooxadiazinodiona pelo menos 30%, teor de NCO: 23,5 %) foram adicionados e mistura foi efetuada novamente. Finalmente, 0,006 g de
25 *Fomrez UL 28* (catalisador de uretanização, produto comercial de *Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, USA*) foi adicionado e mistura foi efetuada mais uma vez brevemente. O material líquido obtido foi em seguida derramado em uma placa de vidro e coberto com uma segunda placa de vidro
30 que foi mantida sob uma distância de 20 µm por meio de espaçadores. Esse espécime de teste foi primeiro deixado por 30 minutos sob temperatura ambiente e em seguida curado por duas horas a 50°C.

Medição das propriedades holográficas dos meios através de interferência de dois feixes no arranjo de reflexão:

Os meios produzidos conforme descritos foram em seguida testados em relação a suas propriedades holográficas por meio de um arranjo de medição de acordo com figura 1, como segue:

O feixe de um laser He-Ne (comprimento de ondas de emissão 633 nm) foi convertido com o auxílio do filtro especial (FE) e juntamente com as lentes de colimação (LC) em um feixe homogêneo paralelo. As seções transversais finais do feixe de sinal e de referência são determinadas pelos diafragmas da íris (I). O diâmetro da abertura do diafragma da íris é de 0,4 cm. Os divisores de feixe dependentes de polarização (PBS) dividem o feixe de laser em dois feixes coerentes identicamente polarizados. A força do feixe de referência foi ajustada em 0,5 mW e a força do feixe de sinal em 0,65 mW através das 2 placas λ . As forças foram determinadas com os detectores semicondutores (D) após remoção da amostra. O ângulo de incidência (α) do feixe de referência é de $21,8^\circ$ e o ângulo de incidência (β) do feixe de sinal é de $41,8^\circ$. No local da amostra (meio), o campo de interferência dos dois feixes de sobreposição produziu uma rede de luz e faixas escuras que são perpendiculares ao bissetor de ângulo dos dois feixes incidentes na amostra (holograma de reflexão). O espaçamento da faixa no meio é de ~ 225 nm (índice refrativo do meio suposto ser de $\sim 1,49$).

Significado dos numerais de referência na figura 1:

E = espelho, S = obturador, FS = filtro espacial, LC = lentes de colimação, $\lambda/2$ = λ /placa 2, PBS = divisor de feixe sensível à polarização, D = detector, I = diafragma da íris, $\alpha = 21,8^\circ$, $\beta = 41,8^\circ$.

Hologramas foram escritos no meio da seguinte maneira:

Ambos os obturadores (S) são abertos em relação a tempo de exposição t.

Por conseguinte, com obturadores (S) fechados, o meio foi deixado um tempo de 5 minutos para a difusão dos monômeros de escrita ainda não-polimerizados.

Os hologramas escritos foram agora lidos da seguinte maneira.

O obturador do feixe de sinal permaneceu fechado. O obturador do feixe de referência foi aberto. O diafragma da íris do feixe de referência foi fechado até um diâmetro de < 1 mm. Isso assegurou que o feixe sempre projeta completamente no holograma escrito antecipadamente por todos os ângulos (Ω) de rotação do meio. A mesa giratória agora coberta com a faixa angular de $\Omega = 0^\circ$ a $\Omega = 20^\circ$ com uma largura de etapa angular de $0,05^\circ$ sob controle de computador. Sob cada ângulo Ω alcançado, as forças do feixe transmitido na ordem zero foram medidas por meio do detector D correspondente e as forças do feixe difratado na primeira ordem foram medidas por meio do detector D. Sob cada ângulo Ω alcançado, a eficiência de difração foi obtida como o quociente de:

Força no detector do feixe difratado/(força no detector do feixe difratado + força no detector do feixe transmitido).

A eficiência máxima de difração (ED) do holograma, isto é, seu valor de pico, foi determinado. Para essa finalidade, pode ser necessário alterar a posição do detector do feixe difratado a fim de determinar esse valor máximo.

Em relação a uma formulação, esse procedimento foi, se necessário, repetido diversas vezes em relação a diferentes tempos de exposição t em diferentes meios a fim de determinar a dose média de energia do feixe de laser incidente durante escrita do holograma DE sob o qual o valor de saturação é alcançado. A dose média de energia E é obtida como segue a partir das forças dos dois feixes parciais (0,50 mW e 0,67 mW), o tempo de exposição t e o diâmetro do diafragma da íris (0,4 cm):

$$E \text{ (mJ/cm}^2\text{)} = 2 \cdot [(0,50 \text{ mW} + 0,67 \text{ mW}) \cdot t \text{ (s)}] / [\pi \cdot 0,4^2 \text{ cm}^2]$$

As forças dos feixes parciais foram adaptadas de modo que a mesma densidade de força seja obtida no meio sob os ângulos α e β usados.

Os seguintes valores medidos para ED [%] foram obtidos sob a dose E [mJ/cm²]:

Tabela 2: Avaliação holográfica de exemplos selecionados.

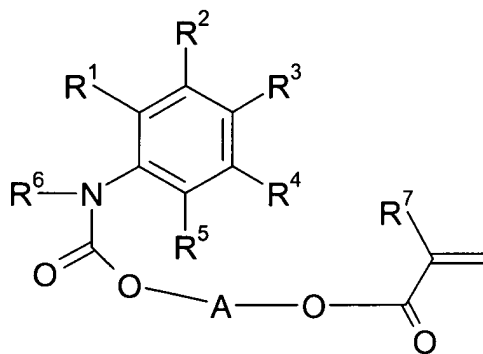
Meio	Exemplo	Dose [mJ/cm ²]	ED [%]
1	1	37	68
2	5	37	26
3	7	73	26
4	8	73	57
5	13	73	38
Meio compara- tivo	Exemplo compa- rativo 1	73	24

Os valores encontrados para a faixa dinâmica (ED) mostraram que o acrilato de uretano usado no meio comparativo é menos adequado para uso em meios holográficos, visto que os acrilatos de uretano nos meios 1 a 5 são muito adequados para a produção de meios holográficos devido a valor superior de ED.

Será avaliado por aqueles versados no estado da técnica que alterações podem ser feitas às modalidades descritas acima sem desviar-se do conceito amplo inventivo desta. Entende-se, portanto, que esta invenção não se limita às modalidades particulares descritas, mas tenciona-se cobrir modificações dentro do espírito e escopo da presente invenção conforme definidas pelas reivindicações anexas.

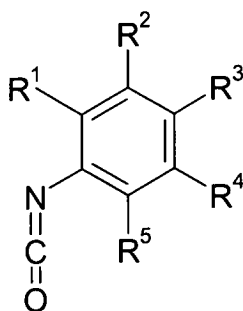
REIVINDICAÇÕES

1. Acrilato de uretano de Fórmula geral (I), um sal correspondente, um solvato ou um solvato de um sal do mesmo:



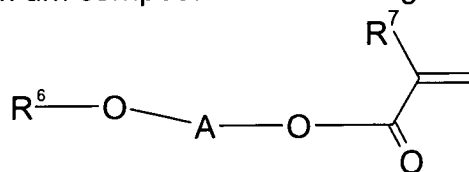
Fórmula (I)

- em que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 e R^5 , cada um, independentemente representa um substituinte selecionado do grupo que consiste em grupos hidrogênio, halogênios, C_{1-6} -alquilas, trifluormetila, C_{1-6} -alquiltios, C_{1-6} -alquilselenos, C_{1-6} -alquilteluros, e nitro, com a condição de que pelo menos um de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 e R^5 não é hidrogênio;
- R^6 e R^7 cada um, independentemente, representa um substituinte selecionado do grupo que consiste em hidrogênio e C_{1-6} -alquilas; e
- A representa um radical C_{1-6} -alquila saturado ou insaturado ou linear ou ramificado ou um radical óxido de polialquileno apresentando 2-6 unidades de óxido de etileno ou óxido de propileno.
2. Acrilato de uretano, de acordo com a reivindicação 1, em que pelo menos um de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 e R^5 representa um substituinte C_{1-6} -alquiltio ou cloro ou bromo e os outros do grupo R^1 , R^2 , R^3 , R^4 e R^5 representam átomos de hidrogênio.
3. Acrilato de uretano, de acordo com a reivindicação 1, em que R^6 e R^7 cada um representa um átomo de hidrogênio.
4. Acrilato de uretano, de acordo com a reivindicação 1, em que A é um radical C_2 - C_4 linear ou C_3 -alquila ramificado.
5. Processo para a preparação de acrilatos de uretano, como definido na reivindicação 1, processo que compreende: reagir um isocianato de Fórmula geral (II)



Fórmula (II)

com um composto de Fórmula geral (III)



Fórmula (III)

em que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 e R^5 cada um, independentemente representa um substituinte selecionado do grupo que consiste em grupos hidrogênio, halogênios, C_{1-6} -alquilas, trifluormetila, C_{1-6} -alquiltios, C_{1-6} -alquilselenos, C_{1-6} -alquilteluros, e nitro, com a condição de que pelo menos um de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 e R^5 não é hidrogênio;

R^6 e R^7 cada um, independentemente representa um substituinte selecionado do grupo que consiste em hidrogênio e C_{1-6} -alquilas; e

A representa um radical C_{1-6} -alquila saturado ou insaturado ou linear ou ramificado ou um radical óxido de polialquileno apresentando 2-6 unidades de óxido de etileno ou óxido de propileno.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, em que o isocianato de Fórmula geral (II) compreende um ou mais selecionado do grupo que consiste em isocianato de 2-tiometilfenila, isocianato de 3-tiometilfenila, isocianato de 4-tiometilfenila, isocianato de 2-clorofenila, isocianato de 3-clorofenila, isocianato de 4-clorofenila, isocianato de 2-bromofenila, isocianato de 3-bromofenila, isocianato de 4-bromofenila, e misturas destes.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 5, em que o composto de Fórmula geral (III) compreende um ou mais selecionado do grupo que consiste em acrilato de 2-hidróxietila, acrilato de 3-hidróxipropila, acrilato de 4-hidróxibutila, mono(met)acrilatos de óxido de polipropileno, mono(met)acrilatos de óxido de polietileno, e misturas destes.

8. Meio holográfico compreendendo um acrilato de uretano, co-

mo definido na reivindicação 1.

9. Processo que compreende: proporcionar uma matriz polimérica compreendendo um acrilato de uretano, como definido na reivindicação 1; submeter a matriz polimérica à radiação eletromagnética de tal modo que
5 o acrilato de uretano seja seletivamente polimerizado.

10. Camada ou moldagem que compreende um acrilato de uretano, como definido na reivindicação 1.

11. Camada ou moldagem, de acordo com a reivindicação 10, em que a camada ou moldagem apresenta um índice refrativo de $>1,50$ sob
10 405 nm.

12. Camada ou moldagem, de acordo com a reivindicação 10, em que a camada ou moldagem apresenta um valor de DE, medida por meio de interferência dos dois feixes em arranjo de reflexão, de $> 25\%$.

13. Elemento/imagem holográfica óptica preparada pelo processo, como definido na reivindicação 9.
15

14. Artigo selecionado do grupo que consiste em: lentes ópticas, espelhos, espelhos de deflexão, filtros, telas de difusão, elementos de difração, guias de ondas, guias de luz, telas de projeção, máscaras, retratos pessoais, apresentações biométricas em documentos de segurança, imagens,
20 estruturas de imagens e combinações destes, os quais compreendem uma camada ou moldagem, como definida na reivindicação 10.

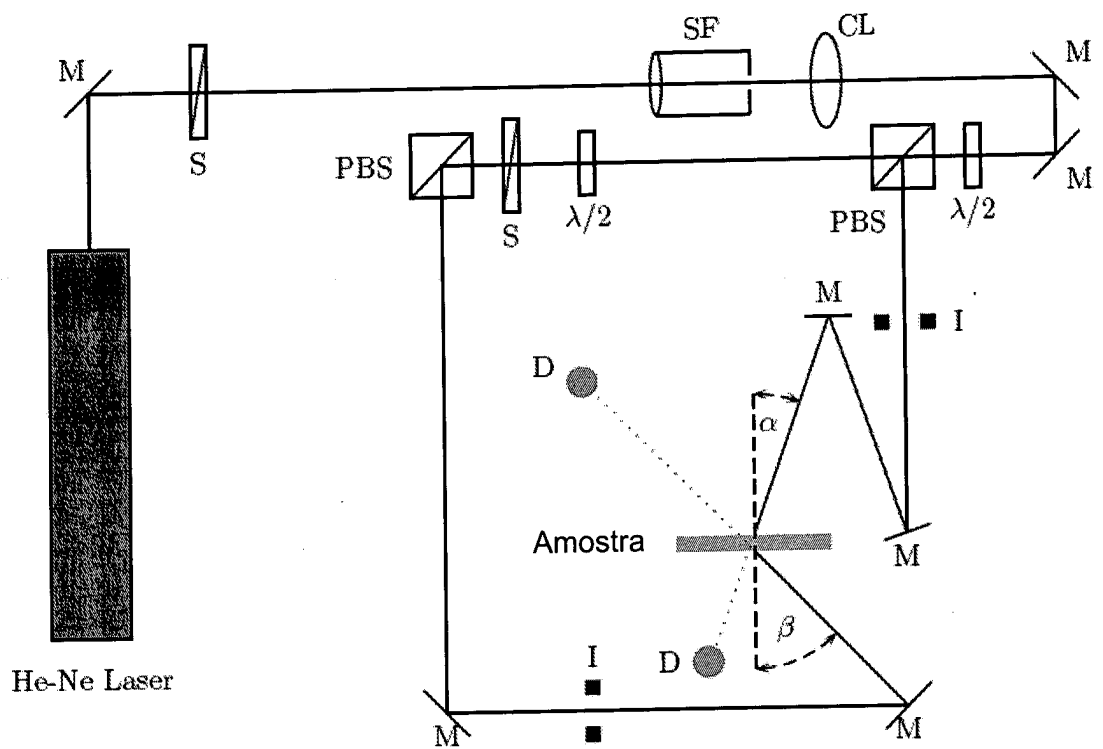
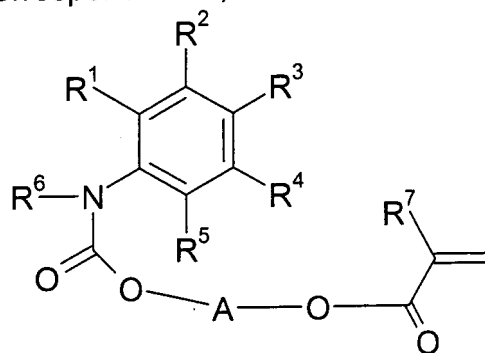


FIG. 1

RESUMO

Patente de Invenção: "ACRILATOS DE URETANO À BASE DE ISOCIANATO DE FENILA, PROCESSOS PARA PRODUÇÃO E MÉTODOS DE UTILIZAÇÃO DOS MESMOS".

5 A presente invenção refere-se a acrilatos de uretano de Fórmula geral (I), sais correspondentes, solvatos ou solvatos de um sal dos mesmos:



Fórmula (I)

em que R¹, R², R³, R⁴ e R⁵ cada um, independentemente representa um substituinte selecionado do grupo que consiste em grupos hidrogênio, halogênios, C₁₋₆-alquilas, trifluormetila, C₁₋₆-alquiltios, C₁₋₆-alquilselenos, C₁₋₆-alquilteluros, e nitro, com a condição de que pelo menos um de R¹, R², R³, R⁴ e R⁵ não é hidrogênio; R⁶ e R⁷ cada um,

independentemente representa um substituinte selecionado do grupo que consiste em hidrogênio e C₁₋₆-alquilas; e A representa um radical C₁₋₆-alquila saturado ou insaturado ou linear ou ramificado ou um radical óxido de polialquilenos apresentando 2-6 unidades óxido de etileno ou óxido de propileno; a processos para produção e métodos de utilização dos mesmos.