



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

(21) **PI0903949-0 A2**



(22) Data de Depósito: 30/09/2009  
(43) Data da Publicação: 20/07/2010  
(RPI 2063)

(51) *Int.Cl.:*  
C08G 18/48  
C08G 18/67  
C08G 18/77  
G03F 7/00  
G11B 7/245

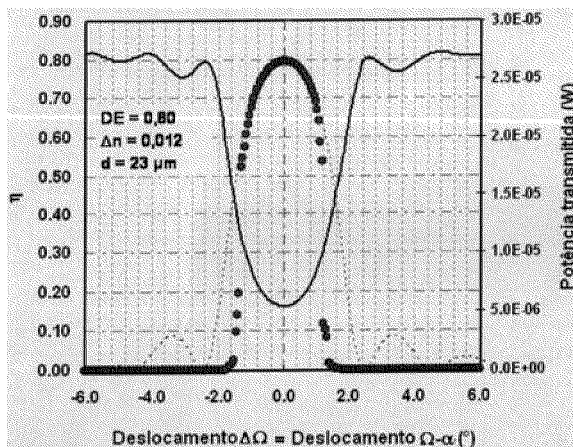
(54) Título: **FORMULAÇÕES DE POLIURETANO À BASE DE POLIÉTER PARA PREPARAÇÃO DE MEIOS HOLOGRÁFICOS**

(57) Resumo: A presente invenção refere-se a composições de poliuretano de novo tipo, as quais são adequadas, de maneira vantajosa, para a preparação de meios holográficos, entre outros, para o armazenamento de dados, contudo, também, para aplicações ópticas dos mais diferentes tipos.

(30) Prioridade Unionista: 01/10/2008 EP 08 017277.8

(73) Titular(es): Bayer Materialsce AG

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





PI0903949-0

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "FORMULAÇÕES DE POLIURETANO À BASE DE POLIÉTER PARA PREPARAÇÃO DE MEIOS HOLOGRÁFICOS".**

5 A presente invenção refere-se a composições de poliuretano de novo tipo, as quais são adequadas, de maneira vantajosa, para a preparação de meios holográficos, entre outros, para o armazenamento de dados, contudo, também, para aplicações ópticas dos mais diferentes tipos.

10 Quando da construção de meios holográficos, tais como eles são descritos na patente norte-americana número 6.743.552, ocorre o armazenamento de informações em uma camada de polímero, a qual consiste essencialmente em um polímero de matriz e monômeros polimerizáveis ali presentes uniformemente distribuídos muito especiais. Essa matriz de polímeros pode ser à base de poliuretano. Para essa preparação, parte-se de materiais com funcionalidade de isocianato, que são reticulados com polióis, 15 tais como poliéteres ou poliésteres sob formação de uretano.

A partir das patentes norte-americanas números 6.743.552, 6.765.061 e 6.780.546 são conhecidas matrizes de PU baseadas em poliéter para a aplicação em meios holográficos, que se baseiam essencialmente em poli(óxido de propileno) trifuncionais (PPO) ou misturas de poli(THF) com 20 PPO trifuncionais. As formulações ali descritas contêm, em parte, PPO com massa molecular pequena ( $M_n \leq 1.000$  g/mol) ou em mistura com poli(THF) também com massas moleculares de até  $M_n \leq 1.500$  g/mol. Uma formulação muito semelhante é descrita no documento japonês número 2008015154 A 20080124. Aqui foi formada a matriz a partir de isocianatos difuncionais e 25 misturas de poli(THF) e de PPO trifuncionais. Igualmente, é descrita, no documento norte-americano número 2003044690 A1 20030306, a síntese de uma matriz de PU a partir de Desmodur<sup>®</sup> N 3400, Desmodur<sup>®</sup> N 3600 ou Baytec WE-180, assim como de um PPO trifuncional à base de glicerina com  $M_n$  de 1.000. Além disso, no documento japonês número 2008070464 A 30 20080327, são empregadas matrizes de PU baseadas em poliéter com valores de  $T_g$  mais elevados ( $> 30^\circ\text{C}$ ) para meios holográficos. No documento número WO 2008029765 A1 20080313, são utilizados polióis baseados em

poliéster e policarbonato, como componentes para matrizes de poliuretano para hologramas volumétricos e meios holográficos. No documento WO número 2005116756 A2 20051208, são descritas matrizes de poliuretano de baixo Tg à base de uma mistura a partir de poliésteres e Surfynol 440 (Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, EUA), um poliéter com iniciador de alquino-diol para hologramas de incrustação.

Além disso, descreve-se, nos documentos números JP 2007101743, JP 2007086234, JP 2007101881, US 20070077498 e US 20070072124, a aplicação de poli(óxido de propileno) di- e trifuncionais, no âmbito de matrizes de PU no setor dos armazenadores de dados holográficos ou como "meios de registro óptico holográfico de tipo volume". Como componente de isocianato, foi empregado, nesse caso, dicitlo-hexil-metano-4,4'-di-isocianato ("H12-MDI") ou um pré-polímero dos componentes acima mencionados, parcialmente em presença de 1,4-butanodiol, como prolongadores de cadeia. Formulações análogas são conhecidas a partir das patentes japonesas números 2007187968 e 2007272044, para o setor de "registro e fixação de informações" e "material de registro holográfico em volume de alta densidade". Na patente japonesa de número 2008070464, é descrita uma formulação análoga como material de matriz para armazenador de dados holográficos, assim como "materiais de registro holográfico e meios de registro". Nesse caso, foi empregado polietilenoglicol da massa molecular numérica média (Mn) de 600 g/mol, como prolongador de cadeia e, ao lado de "H12-MDI", também di-isocianato de hexametileno. Na patente japonesa de número 2007279585 foi descrito um poli(óxido de propileno) trifuncional em conexão com di-isocianato de hexametileno e/ou Desmodur<sup>®</sup> N3300, como material de matriz para a preparação de "camadas de registro holográfico" e de um "meio de registro óptico".

De maneira desvantajosa, nos sistemas conhecidos à base de poliuretano, é, contudo, especialmente para aplicações ópticas fora do armazenamento de dados digitais, que a clareza alcançável dos hologramas armazenados em tais meios é muito baixa. Razão para isto é que, na maioria das vezes, a diferença relativa do índice de refração de matriz de poliure-

tano e do monômero de escrita é muito pequena. Uma variação qualquer da matriz de polímero, ao contrário, não é possível, uma vez que sempre tem que ser garantida uma boa compatibilidade de matriz de polímero com o monômero de escrita e os outros componentes contidos na formulação. Além disso, por razões técnicas de processamento, é de interesse uma mistura e uma colocação à disposição da formulação, a serem realizadas de maneira a mais simples possível.

Tarefa da presente invenção, portanto, era agora preparar novas composições de poliuretano, as quais possibilitam uma melhor proporção de contraste e uma clareza aperfeiçoada dos hologramas, sem prejuízo de parte das compatibilidades de matriz de polímero e monômero de escrita.

Foi agora constatado, de maneira surpreendente, que as exigências acima mencionadas podem ser satisfeitas, se, para a construção do polímero de matriz, forem utilizados polieterpolióis especiais.

Objeto da invenção são, portanto, composições de poliuretano compreendendo:

A) um componente de poli-isocianato,

B) um componente reativo com isocianato compreendendo até pelo menos 50% em peso, em relação à quantidade total de B), de polieterpolióis B1) com pesos moleculares numéricos médios de mais do que 1.000 g/mol, que apresentam uma ou mais unidades de oxialquileno das fórmulas (I) até (III):

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- fórmula (I)

-CH<sub>2</sub>-CH(R)-O- fórmula (II)

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- fórmula (III)

em que

R é um radical alquila ou arila, que também pode estar substituído ou interrompido por heteroátomos (tais como oxigênio de éter),

C) compostos que apresentam grupos que reagem, sob ação de radiação actínica, com compostos etilicamente insaturados, sob polimerização (grupos que se endurecem por radiação) e que são, eles mesmos, livres de grupos NCO,

- D) estabilizadores de radicais livres,
- E) fotoiniciadores,
- F) eventualmente catalisadores,
- G) eventualmente substâncias auxiliares e aditivas.

5 Sob radiação actínica, entende-se radiação eletromagnética ionizante, especialmente radiações eletrônicas, radiações UV, assim como luz visível (Roche Lexikon Medizin, 4. edição; Urban & Fischer Verlag, Munique 1999).

Composições de poliuretano típicas compreendem:

10 5 até 93,999% em peso dos componentes B) essenciais à invenção,

1 até 60% em peso do componente A),

5 até 70% em peso do componente C),

0,001 até 10% em peso de fotoiniciadores E),

15 0 até 10% em peso de estabilizadores de radicais livres D),

0 até 4% em peso de catalisadores F),

0 até 70% em peso de substâncias auxiliares e aditivas G).

De preferência, as composições de poliuretano de acordo com a invenção compreendem:

20 15 até 82,989% em peso dos componentes B) essenciais à invenção,

2 até 40% em peso do componente A),

15 até 70% em peso do componente C),

0,01 até 7,5% em peso de fotoiniciadores E),

25 0,001 até 2% em peso de estabilizadores de radicais livres D),

0 até 3% em peso de catalisadores F),

0 até 50% em peso de substâncias auxiliares e aditivas G).

Especialmente de preferência, as composições de poliuretano de acordo com a invenção compreendem:

30 15 até 82,489% em peso dos componentes B) essenciais à invenção,

2 até 40% em peso do componente A),

- 15 até 50% em peso do componente C),
- 0,5 até 5% em peso de fotoiniciadores E),
- 0,01 até 0,5% em peso de estabilizadores de radicais livres D),
- 0,001 até 2% em peso de catalisadores F),
- 5 0 até 35% em peso de substâncias auxiliares e aditivas G).

Como compostos do componente de poli-isocianato A), são adequados todos os di- e tri-isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos ou aralifáticos, em si conhecidos pelo versado na técnica sendo que é irrelevante se estes foram obtidos por meio de fosgenação ou de acordo com processos livres de fosgênio. Além disso, podem ser empregados também os produtos derivados (oligo- e poli-isocianatos), em si bem conhecidos pelo técnico especializado no assunto, de di- e/ou tri-isocianatos monoméricos com estrutura de uretano, de ureia, de carbodi-imida, de acil-ureia, de isocianurato, de alofanato, de biuret, de oxadiazina-triona, de uretdiona, de imino-oxa-diazina-diona, em cada caso, isoladamente ou em quaisquer misturas de uns com os outros.

Exemplos de di- ou tri-isocianatos monoméricos adequados são butileno-di-isocianato, di-isocianato de hexametileno-di (HDI), di-isocianato de isoforona (IPDI), di-isocianato de trimetil-hexametileno (TMDI), 1,8-di-isocianato-4-(isocianato-metil) octano, isocianato-metil-1,8-octanodi-isocianato (TIN), di-isocianato de 2,4- e/ou 2,6-toluileno.

É igualmente possível a aplicação de pré-polímeros com funcionalidade de isocianato com estruturas de uretano, de alofanato ou de biuret, como compostos do componente A), tais como ele possam ser obtidos, de modos e maneiras em si bem conhecidos, por reação dos di-, tri- ou poli-isocianatos previamente mencionados, em excesso, com compostos com funcionalidade de hidróxi ou de amino. Isocianato de partida eventualmente não reagido pode ser ainda removido adicionalmente, a fim de se obter produtos pobres em monômeros. Para a aceleração da formação de pré-polímero, pode ser valioso o emprego de catalisadores em si bem conhecidos pelo versado na técnica, a partir da química de poliuretanos.

Como compostos com funcionalidade hidróxi ou amino, para a

construção de pré-polímeros, são adequados, tipicamente, dióis, trióis e/ou polióis superiores, alifáticos, aralifáticos ou cicloalifáticos, de baixos pesos moleculares, de cadeias curtas, isto é, contendo 2 até 20 átomos de carbono.

Exemplos para dióis são etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol, dipropilenoglicol, tripropilenoglicol, 1,2-propano-diol, 1,3-propano-diol, 1,4-butano-diol, neopentilglicol, 2-etil-2-butil-propano-diol, trimetil-pentano-diol, dietil-octano-dióis isoméricos de posição, 1,3-butilenoglicol, ciclo-hexano-diol, 1,4-ciclo-hexano-dimetanol, 1,6-hexano-diol, 1,2- e 1,4-ciclo-hexano-diol, Bisfenol A hidrogenado (2,2-bis (4-hidróxi-ciclo-hexil) propano), (2,2-dimetil-3-hidróxi-propil-éster) de ácido 2,2-dimetil-3-hidróxi-propiônico.

Exemplos de trióis adequados são trimetilol-etano, trimetilol-propano ou glicerina. Álcoois de maior funcionalidade adequados são ditrimetilol-propano, pentaeritritol, dipentaeritritol ou sorbitol.

São também adequados polióis alifáticos e cicloalifáticos de elevados pesos moleculares, tais como poliéster-polióis, poliéter-polióis, policarbonato-polióis, resinas acrílicas hidróxi-funcionais, poliuretanos hidróxi-funcionais, resinas de epóxi hidróxi-funcionais ou híbridos correspondentes (comparar com Römpp Lexikon Chemie, páginas 465-466, 10. edição 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart).

Poliéster-polióis adequados para a construção de pré-polímeros são poliéster-dióis lineares, tal como eles podem ser preparados, de maneira conhecida, a partir de ácidos di- ou policarboxílicos ou anidridos alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos, tais como, por exemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido nonanodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, ácido tetra-hidroftálico, ácido hexa-hidroftálico ou ácido trimelítico, assim como anidridos de ácido, tais como anidrido o-ftálico, anidrido trimelítico ou anidrido succínico ou suas misturas com ácidos poli-hídricos, tais como, por exemplo, etano-diol, di-, tri-, tetraetilenoglicol, 1,2-propano-diol, di-, tri-, tetrapropilenoglicol, 1,3-propano-diol, butano-diol-1,4, butano-diol-1,3, butano-diol-2,3, pentano-diol-1,5, hexano-diol-1,6, 2,2-

dimetil-1,3-propano-diol, 1,4-di-hidróxi-ciclo-hexano, 1,4-dimetilolciclo-hexano, octano-diol-1,8, decano-diol-1,10, dodecano-diol-1,12 ou suas misturas, eventualmente, sob utilização conjunta de polióis com funcionalidade mais elevada, tais como trimetilolpropano ou glicerina. Como álcoois poli-hídricos para a preparação dos poliéster-polióis, interessam naturalmente também compostos di- e poli-hidroxilados cicloalifáticos e/ou aromáticos. No lugar dos ácidos policarboxílicos livres, podem ser utilizados também os anidridos de ácidos policarboxílicos correspondentes ou ésteres de ácidos policarboxílicos correspondentes de álcoois inferiores ou suas misturas, para a preparação de poliésteres.

Poliéster-polióis igualmente adequados para a construção de pré-polímeros são homopolímeros ou polímeros mistos de lactonas, que podem ser obtidos, de preferência, por adição de lactonas ou misturas de lactonas, tais como butirolactona,  $\epsilon$ -caprolactona e/ou metil- $\epsilon$ -caprolactona em moléculas de partida difuncionais e/ou de funcionalidade mais elevada, tais como, por exemplo, os álcoois poli-hídricos, de baixos pesos moleculares, anteriormente mencionados como componentes de construção para poliéster-polióis.

Também policarbonatos que apresentem grupos hidroxila interessam como componente poli-hidroxilado para a construção de pré-polímeros, por exemplo, aqueles que podem ser preparados por reação de dióis, tais como 1,4-butano-diol e/ou 1,6-hexano-diol, e/ou 3-metil-pentano-diol com carbonatos de diarila, por exemplo, carbonato de difenila, carbonato de dimetila ou fosgênio.

Poliéter-polióis adequados para a construção de pré-polímeros são, por exemplo, os produtos de poliadição dos óxidos de estireno, do óxido de etileno, do óxido de propileno, do tetraidrofurano, do óxido de butileno, da epiclorigrina, assim como seus produtos de adição mista e produtos de enxerto, assim como os poliéter-polióis obtidos por condensação de álcoois poli-hídricos ou misturas dos mesmos e os poliéter-polióis obtidos por alcoilação de álcoois poli-hídricos, aminas e amino-álcoois. Poliéter-polióis preferidos são poli(óxidos de propileno), poli(óxidos de etileno) e suas combinações em forma de copolímeros estatísticos ou copolímeros em bloco ou po-

li(tetraidrofuranos), assim como misturas dos mesmos com uma funcionalidade de OH de 1,5 até 6 e um peso molecular numérico médio de entre 200 até 18.000 g/mol, de preferência, com uma funcionalidade de OH de 1,8 até 4,0 e um peso molecular numérico médio de 600 até 8.000 g/mol, e, especialmente de preferência, com uma funcionalidade de OH de 1,9 até 3,1 e um peso molecular numérico médio de 650 até 4.500 g/mol.

Como aminas, são adequadas, para a construção de pré-polímeros, todas as aminas oligoméricas ou poliméricas, primárias ou secundárias, di-, tri- ou polifuncionais. Essas podem ser, por exemplo: etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, propilenodiamina, diamino-ciclo-hexano, diamino-benzeno, diamino-bisfenila, triamino-benzeno, poliaminas di-, tri- e polifuncionais, tais como, por exemplo, as Jeffamine<sup>®</sup>, polímeros terminados em amino com massas moleculares numéricas médias de até 10.000 g/mol ou quaisquer de suas misturas umas com as outras.

Pré-polímeros adequados são aqueles que se baseiam nos componentes de construção previamente mencionados com grupos uretano e/ou alofanato com pesos moleculares numéricos médios de 200 até 10.000 g/mol, de preferência, com pesos moleculares numéricos médios de 500 até 8.000 g/mol. Pré-polímeros especialmente preferidos são alofanatos que se baseiam em HDI ou TMDI e poliéter-polióis di- ou trifuncionais com massas moleculares numéricas médias de 1.000 até 8.000 g/mol.

Eventualmente, é igualmente também possível que o componente de isocianato A contenha proporcionalmente isocianatos, que sejam reagidos parcialmente com compostos etilenicamente insaturados reativos com isocianato. De preferência, são empregados, nesse caso, como compostos etilenicamente insaturados reativos com isocianato, derivados de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, tais como acrilatos, metacrilatos, maleinatos, fumaratos, maleimidias, acrilamidias, assim como éteres de vinila, éteres de propenila, éteres de alila e compostos contendo unidades de dicitlopentadienila, que apresentem pelo menos um grupo reativo em face de isocianatos. São especialmente preferidos acrilatos e metacrilatos com pelo menos um grupo reativo com isocianato. Como acrilatos ou metacrilatos hidróxi-funci-

onais, interessam, por exemplo, compostos tais como (met)acrilato de 2-hidróxi-etila, 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( $\epsilon$ -caprolactona), tais como, por exemplo, Tonne<sup>®</sup> M100 (Dow, EUA), (met)acrilato de 2-hidróxi-propila, (met)acrilato de 4-hidróxi-butila, (met)acrilato de 3-hidróxi-2,2-dimetil-propila, os mono-, di- ou tetra(met)acrilatos hidróxi-funcionais de álcoois poli-hídricos, tais como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol etoxilados, propoxilados ou alcoxilados, ou suas misturas técnicas. Além disso, são adequados compostos reativos com isocianato, oligoméricos ou poliméricos, insaturados, contendo grupos acrilato e/ou metacrilato, isoladamente ou em combinação com os compostos monoméricos previamente mencionados. A fração em isocianatos, que são parcialmente reagidos com compostos etilenicamente insaturados reativos com isocianato, no componente de isocianato A, importa em 0 até 99%, de preferência, em 0 até 50%, especialmente de preferência, em 0 até 25%, e, muitíssimo especialmente de preferência, em 0 até 15%.

Os grupos NCO dos poli-isocianatos do componente A) podem também estar completamente ou parcialmente bloqueados com os agentes de bloqueio em si usuais na técnica. Esses são, por exemplo, álcoois, lactamas, oximas, malonatos, acetoacetatos de alquila, triazóis, fenóis, imidazóis, pirazóis, assim como aminas, tais como, por exemplo, butanona-oxima, diisopropilamina, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, éster dietílico de ácido malônico, éster aceto-acético de etila, acetona-oxima, 3,5-dimetilpirazol,  $\epsilon$ -caprolactama, n-t-butil-benzilamina, éster de carbóxi-etila de ciclo-pentanona ou quaisquer misturas destes agentes de bloqueio.

De preferência, são empregados em A) poli-isocianatos e/ou pré-polímeros do tipo anteriormente mencionado à base de HDI, TMDI e/ou TIN.

Especialmente de preferência, são empregados poli-isocianatos à base de HDI com estruturas de isocianurato e/ou de imino-oxadiazinadiona.

Igualmente especialmente preferido é o emprego de pré-polímeros, de preferência, com funcionalidades de NCO de 2 até 5, especialmente de preferência, aqueles com grupos NCO primários. Exemplos de tais pré-polímeros são alofanatos ou uretanos ou suas misturas, de preferência, à base de HDI e/ou TMDI e poliéter- e/ou poliéster- ou policarbonato-polióis.

De preferência, os poli-isocianatos ou pré-polímeros anteriormente mencionados apresentam teores residuais em isocianato monomérico livre de menos do que 1% em peso, especialmente de preferência, de menos do que 0,5% em peso, muitíssimo especialmente de preferência, de menos do que 0,2% em peso.

Na fórmula (II), R é um radical alquila ou arila, que também pode estar substituído ou interrompido por outros átomos (tais como oxigênios de éter). São preferidos radicais metila, butila, hexila e octila, assim como alquila, cujas cadeias de C estão interrompidas por átomos de oxigênio de éter. Por último, são especialmente preferidos aqueles com uma até 50 unidades de óxido de 1-alkileno.

Os poliéter-polióis essenciais à invenção B1) podem ser homopolímeros à base de uma molécula de partida e unidades repetitivas de oxialquileno exclusivamente iguais. São igualmente possíveis copolímeros estatísticos ou copolímeros em bloco com diferentes unidades de oxialquileno.

Tais poliéter-polióis são, por exemplo, os produtos de poliadição de óxidos de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, da epícloridrina, de óxidos de 1-alkeno superiores, assim como seus produtos de adição mista e produtos de enxerto, assim como os poliéter-polióis obtidos por condensação de álcoois poli-hídricos ou suas misturas e os poliéter-polióis obtidos por alcoxilação de álcoois poli-hídricos, aminas e amino-álcoois.

Esses são obteníveis, por exemplo, por adição dos éteres cíclicos previamente mencionados a moléculas de partida NH- ou OH-funcionais.

Compostos de partida adequados com átomo de hidrogênio ativos para Reação de Zerewitinoff apresentam, na maioria das vezes, funcionalidades de 1 até 8. Um hidrogênio ligado a N, O ou S é designado como

hidrogênio ativo para Reação de Zerewitinoff (às vezes, também, somente como "hidrogênio ativo"), quando ele, de acordo com um processo descoberto por Zerewitinoff, libera metano por reação com iodeto de metil-magnésio. Suas massas moleculares importam de 60 g/mol até 1.200 g/mol. Além de

5 compostos de partida hidróxi-funcionais, também podem ser empregados compostos de partida amino-funcionais. Exemplos para compostos de partida hidróxi-funcionais são metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol e monóis alifáticos superiores, especialmente álcoois graxos, fenol, fenóis substituídos com alquila, propilenoglicol, etilenoglicol, dietilenoglicol, dipropilenoglicol,

10 1,2-butano-diol, 1,3-butano-diol, 1,4-butano-diol, hexano-diol, pentano-diol, 3-metil-1,5-pentano-diol, 1,12-dodecano-diol, glicerina, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, sacarose, hidroquinona, catecol, resorcinol, Bisfenol F, Bisfenol A, 1,3,5-tri-hidróxi-benzeno, condensados contendo grupos metilol a partir de formaldeído e fenol ou melamina ou ureia, assim

15 como Bases de Mannich. Exemplos para compostos de partida contendo grupos amino são amoníaco, etanolamina, dietanolamina, isopropanolamina, di-isopropanolamina, etilenodiamina, hexametilenodiamina, anilina, os isômeros da toluidina, os isômeros do diamino-tolueno, os isômeros do diamino-difenil-metano, assim como os produtos com mais de um núcleo, resultantes no caso da condensação de anilina com formaldeído para formar di-

20 amino-difenil-metano. Além disso, também podem ser empregados, como compostos de partida, produtos da abertura de anel a partir de anidridos de ácidos carboxílicos cíclicos e polióis. Exemplos são produtos da abertura de anel a partir de anidrido de ácido ftálico, anidrido de ácido succínico, anidrido

25 de ácido maleico, de um lado, e etilenoglicol, dietilenoglicol, 1,2-butano-diol, 1,3-butano-diol, 1,4-butano-diol, hexano-diol, pentano-diol, 3-metil-1,5-pentano-diol, 1,12-dodecano-diol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol ou sorbitol, de outro lado. Além disso, é também possível empregar ácidos carboxílicos mono- ou polifuncionais diretamente como compostos de partida. Natu-

30 ralmente, podem ser empregadas também misturas de diferentes compostos de partida.

Os mencionados alcoxilatos poliméricos, utilizáveis como catali-

sador, são preparados em uma etapa de reação separada por adição de óxido de alquilenos aos compostos de partida contendo átomos de hidrogênio ativos para reação de Zerewitinoff, mencionados acima. Usualmente, na preparação do alcoxilato polimérico, é empregado um hidróxido de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso, por exemplo, KOH, em quantidades de 0,1 até 1% em peso, em relação à quantidade a ser preparada, como catalisador, a mistura de reação, caso necessário, é desidratada em vácuo, a reação de adição de óxido de alquilenos é realizada sob atmosfera de gás inerte à 100 até 170°C até se alcançar um índice de OH de 150 até 1.200 mg de KOH/g, e, depois disso, eventualmente, ajusta-se por adição de outro hidróxido de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso e subsequente desidratação para o teor de alcoxilato mencionado acima de 0,05 até 50% em equivalente. Alcoxilatos poliméricos preparados de tal maneira podem ser armazenados sob atmosfera de gás inerte. Então, eles são utilizados especialmente de preferência, quando a quantidade de composto de partida de baixo peso molecular não for suficiente quando da preparação de polióis de cadeias longas, a fim de se garantir, no início da reação, uma intermistura suficiente da mistura de reação. Além disso, determinados compostos de partida de baixos pesos moleculares tendem à formação de sais de metais alcalinos ou de metais alcalino-terrosos pouco solúveis; em tais casos, aconselha-se a conversão ligada à quantidade do composto de partida, depois do processo narrado acima, em um alcoxilato polimérico igualmente. A quantidade do alcoxilato polimérico empregado no processo de acordo com a invenção é, usualmente, medida de maneira tal que ela corresponda a uma concentração de hidróxido de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso que se refere à quantidade do produto final de acordo com a invenção, a ser preparado, de 0,004 até 0,8% em peso, de preferência, de 0,004 até 0,6% em peso. Naturalmente, os alcoxilatos poliméricos também podem ser empregados como misturas.

Óxidos de alquilenos adequados são, por exemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno ou óxido de 2,3-butileno e óxido de estireno. De preferência, são empregados óxido de propileno, óxido

de etileno e óxido de 1,2-butileno. Os óxidos de alquileno podem ser dosados isoladamente, em mistura ou em blocos. Produtos com blocos de óxidos de etileno são caracterizados, por exemplo, por concentrações elevadas em grupos terminais primários, os quais emprestam ao sistema uma reatividade de isocianato mais elevada.

Um outro processo para a preparação dos polióis, empregados como componente B1), ocorre por meio do emprego de catalisadores de DMC. De preferência, são empregados catalisadores de DMC altamente ativos, aperfeiçoados, que, por exemplo, são descritos nos documentos números US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 e WO 00/47649. Exemplos típicos são os catalisadores de DMC altamente ativos, descritos no documento número EP-A 700 949, que, além de um composto de cianeto de metal duplo (por exemplo, hexacianocobaltato de zinco (III)) e um ligante complexo orgânico (por exemplo, t-butanol), contém ainda um poliéter com peso molecular numérico médio maior do que 500 g/mol.

Como óxidos de alquileno, são empregados, de preferência, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, assim como, suas misturas. A construção das cadeias de poliéter por alcoxilação pode ser realizada, por exemplo, somente com um epóxido monomérico ou ocorrer também de maneira estatística ou em blocos com 2 ou 3 epóxidos monoméricos diferentes. Pormenores podem ser depreendidos a partir de "Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie", edição em língua inglesa, 1992, Volume A21, páginas 670 - 671.

Como compostos de partida que apresentam átomos de hidrogênio ativos, são empregados, de preferência, compostos com pesos moleculares de 18 até 2.000 g/mol e 1 até 8 grupos hidroxila. Por exemplo, sejam mencionados: etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, 1,2-propilenoglicol, 1,4-butano-diol, hexametilenoglicol, Bisfenol A, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, sorbitol, açúcar bruto, amido constituído ou água.

De maneira vantajosa, são empregados tais compostos de partida apresentando átomos de hidrogênio ativos, que foram preparados, por

exemplo, por catálise alcalina convencional a partir dos compostos de partida de baixos pesos moleculares, previamente mencionados, e que preparam produtos de alcoxilação oligoméricos com pesos moleculares de 200 até 2.000 g/mol.

5 A poliadição de óxidos de alquileno, catalisada pelos catalisadores de DMC preparados de acordo com o processo de acordo com a invenção, a compostos de partida que apresentam átomos de hidrogênio ativos, ocorre, em geral, em temperaturas de 20 até 200°C, de preferência, na faixa de 40 até 180°C, especialmente de preferência, em temperaturas de 50 até  
10 150°C. A reação pode ser realizada em pressões totais de 0 até 2 MPa (0 até 20 bar).

A poliadição pode ser realizada em substância ou em solventes orgânicos inertes, tais como tolueno e/ou THF. A quantidade de solvente importa, usualmente, em 10 até 30% em peso, em relação à quantidade do  
15 poliéter-poliol a ser preparado.

Igualmente adequados como poliéter-polióis B1) são óxidos de trimetileno de acordo com a fórmula (III), que são acessíveis tal como descrito nos documentos números US 2002/07043 A1 e 2002/10374 A1 por poli-condensação catalisada por ácido de 1,3-propano-diol ou, contudo, tal como  
20 em J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed. 28 (1985), p. 444-449, por polimerização com abertura de anel de éteres cíclicos.

Em B1), podem ser empregados compostos do mesmo tipo ou também misturas de vários compostos diferentes, que apresentem, em cada caso, a necessária característica estrutural.

25 Poliéter-polióis B1) essenciais à invenção preferidos são aqueles do tipo anteriormente mencionado exclusivamente à base de óxido de propileno ou copolímeros estatísticos ou em bloco à base de óxido de propileno com outros óxidos de 1-alquileno, sendo que a fração de óxido de 1-alquileno não é mais elevada do que 80% em peso. Além disso, são preferidos  
30 dos poli(óxidos de trimetileno) de acordo com a fórmula (III), assim como misturas dos polióis mencionados de preferência. São especialmente preferidos homopolímeros de óxido de propileno, assim como copolímeros esta-

tísticos ou em bloco, que apresentam unidades de oxietileno, oxipropileno e/ou oxibutileno, sendo que a fração das unidades de oxipropileno, em relação à quantidade total de todas as unidades de oxietileno, de oxipropileno e de oxibutileno, perfaz pelo menos 20% em peso, de preferência, pelo menos 5 45% em peso. Nesse caso, oxipropileno e oxibutileno englobam, aqui, todos os respectivos isômeros de C3 e de C4, lineares e ramificados.

Tais poliéter-polióis B1) do tipo previamente mencionado, de preferência, têm funcionalidades de OH médias de 1,5 até 6 e pesos moleculares numéricos médios de 1.000 até 18.500 g/mol, especialmente de preferência, funcionalidades de OH de 1,8 até 4,0 e pesos moleculares numéricos médios de 1.000 até 8.500 g/mol, e, muitíssimo especialmente de preferência, funcionalidades de OH de 1,9 até 3,1 e pesos moleculares numéricos médios de 1.000 até 6.500 g/mol. 10

Tais poliéter-polióis B1) do tipo previamente mencionado, de preferência, têm um índice de refração  $n_D^{20} < 1,55$ , especialmente de preferência,  $< 1,50$ , e, muitíssimo especialmente de preferência,  $< 1,47$ . 15

Como outros componentes do componente reativo com isocianato B), podem ser empregados todos os compostos OH-funcionais e/ou NH-funcionais conhecidos pelo versado na técnica como B2). Esses são, especialmente, poliéter-polióis di- e polifuncionais, que não correspondam às fórmulas (I) até (III), poliéster-polióis, policarbonato-polióis, homopolímeros ou polímeros mistos de lactonas, poliaminas e resinas poliacrílicas hidróxi- ou amino-funcionais, tais como, por exemplo, Jeffamine® ou outros polímeros terminados em amino, assim como seus copolímeros (em bloco) ou misturas. 20 25

Se, em B), forem empregadas misturas de B1) e B2), então, de preferência, são empregados pelo menos 80% em peso de B1) e, no máximo, 20% em peso de B2), especialmente de preferência, pelo menos 99% em peso de B1) e, no máximo, 1% em peso de B2) e, muitíssimo especialmente de preferência, 100% em peso de B1). 30

De preferência, em C), são empregados compostos com um índice de refração  $n_D^{20} > 1,55$ , especialmente de preferência,  $> 1,58$ .

No componente C), podem ser empregados compostos tais como derivados de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, tais como acrilatos, metacrilatos, maleinatos, fumaratos, maleimidias, acrilamidas, além disso, éteres de vinila, éteres de propenila, éteres de alila e compostos contendo 5 unidades de dicitopentadienila, assim como compostos olefinicamente insaturados, tais como, por exemplo, 1-octeno e/ou 1-deceno, ésteres de vinila, (met)acrilonitrila, (met)acrilamida, ácido metacrílico, ácido acrílico. São preferidos acrilatos e metacrilatos.

Como acrilatos ou metacrilatos, são designados, de maneira genérica, os ésteres do ácido acrílico ou do ácido metacrílico. Exemplos de 10 acrilatos e metacrilatos utilizáveis são acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de etóxi-etila, metacrilato de etóxi-etila, acrilato de n-butila, metacrilato de n-butila, acrilato de t-butila, metacrilato de t-butila, acrilato de hexila, metacrilato de hexila, acrilato de 2-etil-15 hexila, metacrilato de 2-etil-hexila, acrilato de butóxi-etila, metacrilato de butóxi-etila, acrilato de laurila, metacrilato de laurila, acrilato de isobornila, metacrilato de isobornila, acrilato de fenila, metacrilato de fenila, acrilato de p-cloro-fenila, metacrilato de p-cloro-fenila, acrilato de p-bromo-fenila, metacrilato de p-bromo-fenila, acrilato de 2,4,6-tricloro-fenila, metacrilato de 2,4,6-20 tricloro-fenila, acrilato de 2,4,6-tribromo-fenila, metacrilato de 2,4,6-tribromo-fenila, acrilato de pentacloro-fenila, metacrilato de pentacloro-fenila, acrilato de pentabromo-fenila, metacrilato de pentabromo-fenila, acrilato de pentabromo-benzila, metacrilato de pentabromo-benzila, acrilato de fenóxi-etila, metacrilato de fenóxi-etila, acrilato de fenóxi-etóxi-etila, metacrilato de fenóxi-etóxi-etila, acrilato de 2-naftila, metacrilato de 2-naftila, acrilato de 1,4-bis-(2-25 tionaftil)-2-butila, metacrilato de 1,4-bis-(2-tionaftil)-2-butila, diacrilato de propan-2,2-di-il-bis [(2,6-dibromo-4,1-fenileno) óxi (2-[[3,3,3-tris (4-cloro-fenil)-propanoil]-óxi} propan-3,1-di-il) oxietano-2,1-di-ila], diacrilato de Bisfenol A, dimetacrilato de Bisfenol A, diacrilato de tetrabromo-Bisfenol A, dimetacrilato de tetrabromo-Bisfenol A, assim como seus compostos análogos etoxilados, 30 acrilatos de N-carbazolila, para mencionar somente uma seleção de acrilatos e metacrilatos utilizáveis.

Obviamente, também podem ser utilizados acrilatos de uretano como componente C). Sob acrilatos de uretano, entende-se compostos com pelo menos um grupo de éster de ácido acrílico que disponham adicionalmente de pelo menos uma ligação uretano. Sabe-se que tais compostos podem ser obtidos por reação de um éster de ácido acrílico com funcionalidade hidróxi com um composto com funcionalidade isocianato.

Exemplos para tais isocianatos utilizáveis são di-, tri- ou poli-isocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos e cicloalifáticos. Também podem ser empregadas misturas de tais di-, tri- ou poli-isocianatos. Exemplos de di-, tri- ou poli-isocianatos adequados são di-isocianato de butileno, di-isocianato de hexametileno (HDI), di-isocianato de isoforona (IPDI), 1,8-di-isocianato-4-(isocianato-metil) octano, di-isocianato de 2,2,4- e/ou 2,4,4-trimetil-hexametileno, os bis (4,4'-isocianato-ciclo-hexil) metanos isoméricos e suas misturas de quaisquer teores de isômeros, isocianato-metil-1,8-octano-di-isocianato, 1,4-ciclo-hexileno-di-isocianato, os di-isocianatos de ciclohexano-dimetileno isoméricos, di-isocianato de 1,4-fenileno, 2,4- e/ou di-isocianato de 2,6-toluileno, di-isocianato de 1,5-naftileno, 2,4'- ou di-isocianato de 4,4'-difetil-metano, di-isocianato de 1,5-naftileno, tri-isocianato de trifetil-metano-4,4',4" e tris (p-isocianato-fenil) tiofosfato ou seus derivados com estrutura de uretano, de ureia, de carbodi-imida, de acil-ureia, de isocianurato, de alofanato, de biuret, de oxadiazino-triona, de uretdiona, de imino-oxa-diazino-diona e misturas dos mesmos. Nesse caso, são preferidos di-, tri- ou poli-isocianatos aromáticos ou aralifáticos.

Como acrilatos ou metacrilatos com funcionalidade de hidróxi para a preparação de acrilatos de uretano, interessam, por exemplo, compostos tais como (met)acrilato de 2-hidróxi-etila, mono (met)acrilatos de poli(óxido de etileno), mono (met)acrilatos de poli(óxido de propileno), mono (met)acrilatos de poli(óxido de alquilenos), mono (met)acrilatos de poli( $\epsilon$ -caprolactona), tais como, por exemplo, Tone<sup>®</sup> M100 (Dow, Schwalbach, DE), (met)acrilato de 2-hidróxi-propila, (met)acrilato de 4-hidróxi-butila, (met)acrilato de 3-hidróxi-2,2-dimetil-propila, (met)acrilato de hidróxi-propila, (2-hidróxi-3-fenóxi-propil-éster) de ácido acrílico, os mono-, di- ou tetra-acrilatos

com funcionalidade de hidróxi de álcoois poli-hídricos, tais como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol etoxilados, propoxilados ou alcoxilados, ou suas misturas técnicas. São preferidos acrilato de 2-hidróxi-etila, acrilato de hidróxi-propila, acrilato de 4-hidróxi-butila e mono(met)acrilatos de poli( $\epsilon$ -caprolactona). Além disso, são adequados, como compostos contendo grupos acrilato e/ou metacrilato insaturados, oligoméricos ou poliméricos, reativos com isocianato, isoladamente ou em combinação com os compostos monoméricos previamente mencionados. Igualmente, podem ser utilizados os epóxi-(met)acrilatos contendo grupos hidroxila em si conhecidos com teores de OH de 20 até 300 mg de KOH/g ou (met)acrilatos de poliuretano contendo grupos hidroxila com teores de OH de 20 até 300 mg de KOH/g ou poliacrilatos acrilados com teores de OH de 20 até 300 mg de KOH/g, assim como suas misturas de um com os outros e misturas com poliésteres insaturados contendo grupos hidroxila, assim como misturas com (met)acrilatos de poliésteres ou misturas de poliésteres insaturados contendo grupos hidroxila com (met)acrilatos de poliésteres. São preferidos epóxi-acrilatos contendo grupos hidroxila com funcionalidade de hidróxi definida. Epóxi-(met)acrilatos contendo grupos hidroxila se baseiam especialmente em produtos de reação de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico com epóxidos (compostos de glicidila) de Bisfenol A, Bisfenol F, hexanodiol e/ou butanodiol monoméricos, oligoméricos ou poliméricos, ou seus derivados etoxilados e/ou propoxilados. São preferidos, além disso, epóxi-acrilatos com funcionalidade definida, tal como eles podem ser obtidos a partir da reação conhecida de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico e (met)acrilato de glicidila.

De preferência, são utilizados (met)acrilatos e/ou (met)acrilatos de uretano, especialmente de preferência, (met)acrilatos e/ou (met)acrilatos de uretano, que apresentem pelo menos uma unidade estrutural aromática.

Compostos especialmente preferidos a serem utilizados como componente C são acrilatos de uretano e metacrilatos de uretano à base de isocianatos aromáticos e acrilato de 2-hidróxi-etila, acrilato de hidróxi-propila, acrilato de 4-hidróxi-butila, mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno), mo-

no(met)acrilato de poli(óxido de propileno), mono(met)acrilato de poli(óxido de alquileno) e mono(met)acrilatos de poli( $\epsilon$ -caprolactona).

Em uma forma de concretização muitíssimo especialmente preferida, são empregados, como componente C, os produtos de adição de triisocianatos aromáticos (muitíssimo especialmente de preferência, tris-(4-fenil-isocianato)-tiofosfato ou trimeros de di-isocianatos aromáticos, tais como diisocianato de toluileno) com acrilato de hidróxi-etila, acrilato de hidróxi-propila, acrilato de 4-hidróxi-butila. Em uma outra forma de concretização muitíssimo especialmente preferida, são empregados, como componente C, produtos de adição de isocianato de 3-tiometil-fenila com acrilato de hidróxi-etila, acrilato de hidróxi-propila, acrilato de 4-hidróxi-butila.

Exemplos para vinil-aromáticos são estireno, derivados halogenados de estireno, tais como, por exemplo, 2-cloro-estireno, 3-cloro-estireno, 4-cloro-estireno, 2-bromo-estireno, 3-bromo-estireno, 4-bromo-estireno, p-(cloro-metil)estireno, p-(bromo-metil)estireno ou 1-vinil-naftaleno, 2-vinil-naftaleno, 2-vinil-antraceno, 9-vinil-antraceno, 9-vinil-carbazol ou compostos difuncionais, tal como divinil-benzeno.

Como compostos do componente D), são adequados, por exemplo, inibidores e antioxidantes, tais como estão descritos, por exemplo, em "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4. edição, Volume XIV/1, página 433 e seguintes, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961. Classes de substâncias adequadas são, por exemplo, fenóis, tais como, por exemplo, 2,6-di-*t*-butil-4-metil-fenol, cresóis, hidroquinonas, álcoois benzílicos, tais como, por exemplo, Benzhidrol, eventualmente, também, quinonas, tais como, por exemplo, 2,5-di-*t*-butil-quinona, eventualmente, também, aminas aromáticas, tais como di-isopropilamina ou fenotiazina.

São preferidos 2,6-di-*t*-butil-4-metil-fenol, fenotiazina, p-metióxifenol, 2-metóxi-p-hidroquinona e Benzhidrol.

Como componente E), são empregados um ou mais fotoiniciadores. Esses são, usualmente, iniciadores ativáveis por radiação actínica, que desencadeiam uma polimerização dos grupos polimerizáveis correspondentes. Fotoiniciadores são compostos comercialmente disponíveis, em si co-

nhecidos, sendo que se diferencia entre iniciadores unimoleculares (Tipo I) e bimoleculares (Tipo II). Além disso, esses iniciadores são empregados, de acordo com a natureza química, para as formas via radicais livres, as aniônicas (ou), as catiônicas (ou mistas) das polimerizações previamente mencionadas.

5                    Sistemas (de Tipo I) para a fotopolimerização via radicais livres são, por exemplo, compostos de cetona aromáticos, por exemplo, benzofenonas em combinação com aminas terciárias, alquil-benzofenonas, 4,4'-bis (dimetil-amino) benzofenona (Cetona de Michler), antrona e benzofenonas  
10 halogenadas ou misturas dos tipos mencionados. Outros adequados são sistemas (de Tipo II), tais como benzoína e seus derivados, benzil-cetais, óxidos de acilfosfina, por exemplo, óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina, óxido de bisacilfosfina, ésteres de ácido fenilgloxílico, canferquinona, alfa-amino-alquil-fenona, alfa,alfa-dialcóxi-acetofenona, 1-[4-(feniltio) fenil]  
15 octano-1,2-diona-2-(o-benzoiloxima) e alfa-hidróxi-alquilfenona. Também os sistemas de fotoiniciador descritos no documento número EP-A 0223587 consistindo em uma mistura de um aril-borato de amônio e um ou mais co-  
rantes podem ser empregados como fotoiniciador. Como aril-borato de amônio, são adequados, por exemplo, trifenil-hexil-borato de tetrabutí-amônio,  
20 tris-(3-fluoro-fenil)-hexil-borato de tetrabutí-amônio e tris-(3-cloro-4-metil-fenil)-hexil-borato de tetrabutí-amônio. Como corantes, são adequados, por exemplo, azul de metileno-novo, tionina, Amarelo Básico, cloreto de pinacínol, Rodamina 6G, galocianina, Violeta de Etila, Azul Vitória R, Azul Celeste, Vermelho de Quinaldina, Violeta Cristal, Verde Brilhante, Laranja de Astrazona G, Vermelho Darrow, Pironina Y, Vermelho Básico 29, Pirílio I, cianina  
25 e Azul de Metileno, Azur A (Cunningham et al., RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, Abr. 19-22, 1998).

Os fotoiniciadores utilizados para a polimerização aniônica são, via de regra, sistema (de Tipo I) e são derivados de complexos de metais de  
30 transição da primeira série. Aqui, são conhecidos sais de cromo, tais como, por exemplo,  $\text{trans-Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$  (Kutal et al, "Macromolecules 1991", 24, 6872) ou compostos de ferrocenila (Yamaguchi et al. Macromolecules 2000,

33, 1152). Uma outra possibilidade da polimerização aniônica consiste na utilização de corantes, tais como leuconitrila de Violeta Cristal ou leuconitrila de Verde de Malchit, que, por decomposição fotolítica, podem polimerizar ciano-acrilatos (Neckers et al. "Macromolecules 2000", 33, 7761). Entretanto, nesse caso, o cromóforo é incorporado ao polímero, de modo que os polímeros resultantes são penetrados.

Os fotoiniciadores utilizados para a polimerização catiônica consistem, essencialmente, em três classes: sais de aril-diazônio, sais de ônio (aqui especialmente: sais de iodônio, de sulfônio e de selenônio), assim como compostos organometálicos. Sais de fenil-diazônio podem gerar um cátion, sob irradiação tanto em presença como também em ausência de um doador de hidrogênio, o qual inicia a polimerização. A eficiência do sistema global é determinada pela natureza do contra-íon utilizado para o composto de diazônio. São preferidos aqui os  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  ou  $\text{PF}_6^-$  pouco reativos, mas bem caros. Para o emprego em revestimento de filmes mais finos, são esses compostos, via de regra, pouco adequados, uma vez que, pelo nitrogênio liberado depois da exposição, a qualidade de superfície é diminuída (furos de alfinetes) (Li et al., "Polymeric Materials Science and Engineering", 2001, 84, 139). São amplamente divulgados e também comercialmente obteníveis em toda sorte de formas os sais de ônio, especialmente, os sais de sulfônio e de iodônio. A fotoquímica desses compostos foi examinada de maneira persistente. Os sais de iodônio se decompõem depois da excitação primeiramente de maneira homolítica e originam, por conseguinte, um radical e um cátion de radical, o qual se estabiliza por abstração de H, libera um próton e, então, inicia a polimerização catiônica (Dektar et al. J. Org. Chem. 1990, 55, 639; J. Org. Chem., 1991, 56, 1838). Esse mecanismo possibilita o emprego de sais de iodônio igualmente para a foto-polimerização via radicais livres. Nesse caso, novamente a escolha do contraíon desempenha um importante papel, são igualmente preferidos os  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  ou  $\text{PF}_6^-$  muito caros. Além disso, nessa classe de estruturas, a escolha da substituição do aromático é muito livre e, essencialmente, determinada pela disponibilidade de elementos estruturais de partida adequados para a síntese. No caso de sais de sul-

fônio, trata-se de compostos, que se decompõem de acordo com Norrish(II) (Crivello et al., *Macromolecules*, 2000, 33, 825). Mesmo no caso dos sais de sulfônio, a escolha do contraíon desempenha um papel crítico, que se exterioriza, essencialmente, na velocidade de endurecimento dos polímeros. Os melhores resultados são alcançados, via de regra, com sais de  $\text{SbF}_6^-$ . Uma vez que a absorção própria de sais de iodônio e de sulfônio se situa em < 300 nm, esses compostos têm que ser sensibilizados, para a foto-poli-  
5 merização, de maneira correspondente com luz de UV próximo ou visível de ondas curtas. Isso se consegue pela utilização de aromáticos absorventes mais elevados, tais como, por exemplo, antraceno e derivados (Gu et al.,  
10 *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, 2000, 41 (2), 1266) ou fenotiazina ou seus derivados (Hua et al, *Macromolecules* 2001, 34, 2488-2494).

Pode ser vantajoso empregar também misturas desses compostos. Conforme a fonte de radiação utilizada para o endurecimento, têm que  
15 ser ajustados o tipo e a concentração de fotoiniciador de maneira conhecida pelo versado na técnica. O ajuste anteriormente mencionado, do ponto de vista da fotopolimerização, é facilmente possível para um técnico especializado no assunto em forma de testes de rotina dentro das faixas de quantidades indicadas dos componentes, assim como dos respectivos componen-  
20 tes de construção que estão à escolha, especialmente os componentes de construção preferidos.

Fotoiniciadores E) preferidos são misturas de tetra-hexil-borato de tetrabutyl-amônio, trifenil-hexil-borato de tetrabutyl-amônio, tris-(3-fluoro-  
25 fenil)-hexil-borato de tetrabutyl-amônio e tris-(3-cloro-4-metil-fenil)-hexil-borato de tetrabutyl-amônio com corantes, tais como, por exemplo, Laranja de Astrazona G, Azul de Metileno, Azul de Metileno Novo, Azur A, Pirílio I, Safranina O, cianina, galocianina, Verde Brilhante, Violeta Cristal, Violeta de Etila e tionina.

Como compostos do componente F), podem ser empregados  
30 eventualmente um ou mais catalisadores. Nesse caso, trata-se de catalisadores para a aceleração da formação de uretano. Catalisadores conhecidos para tal são, por exemplo, octoato de estanho, octoato de zinco, dilaurato de

dibutil-estanho, dimetil-bis [(1-oxono-decil) óxi] estanano, carboxilato de dimetil-estanho, bis (etil-hexanoato) de zircônio, acetil-acetonato de zircônio ou aminas terciárias, tais como, por exemplo, 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano, diazabicyclo-nonano, diazabicyclo-undecano, 1,1,3,3-tetrametil-guanidina, 5 1,3,4,6,7,8-hexa-hidro-1-metil-2H-pirimido (1,2-a) pirimidina.

São preferidos dilaurato de dibutil-estanho, dimetil-bis [(1-oxono-decil) óxi] estanano, carboxilato de dimetil-estanho, 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano, diazabicyclo-nonano, diazabicyclo-undecano, 1,1,3,3-tetrametil-guanidina, 1,3,4,6,7,8-hexa-hidro-1-metil-2H-pirimido (1,2-a) pirimidina.

10 Obviamente, podem ser empregados eventualmente outras substâncias aditivas G). Nesse caso, pode se tratar, por exemplo, de substâncias aditivas usuais no setor da tecnologia de lacas, tais como, solventes, plastificantes, agentes de nivelamento ou promotores de adesão. Como plastificantes, são empregados, nesse caso, de preferência, líquidos com 15 boas propriedades de solubilidade, baixa volatilidade e elevada temperatura de ebulição. Também pode ser vantajoso utilizar simultaneamente outras substâncias aditivas de um tipo. Obviamente, pode ser igualmente vantajoso utilizar outras substâncias aditivas de outros tipos.

Com as composições de poliuretano de acordo com a invenção, 20 podem ser preparadas, pelos processos de exposição correspondentes, hologramas para aplicações ópticas na faixa visível total, assim como na faixa do UV próximo (300 - 800 nm). Hologramas visuais englobam todos os hologramas, que podem ser registrados de acordo com processos conhecidos pelo versado na técnica, dentre os quais contam-se, entre outros, hologramas em linha (Gabor), hologramas fora de eixo, hologramas de transferência 25 de abertura total, hologramas de transmissão de luz branca ("hologramas de arco-íris"), hologramas de Denisyuk, hologramas de reflexão fora de eixo, hologramas "**edge-lit**", assim como estereogramas holográficos, são preferidos hologramas de reflexão, hologramas de Denisyuk, hologramas de 30 transmissão. São preferidos elementos ópticos, tais como lentes, espelhos, espelhos refletores, filtros, telas difusoras, elementos de difração, guias de luz, direcionadores de luz (guias de onda), discos de projeção e/ou têm

máscaras. Frequentemente, esses elementos ópticos exibem uma seletividade de frequências conforme como os hologramas foram expostos e quais dimensões o holograma têm. As composições de poliuretano descritas são, por causa disso, especialmente vantajosas, uma vez, quando de sua aplicação, pode-se alcançar um contraste de índice de refração elevado  $\Delta n \geq 0,011$ , que não é alcançado com as formulações descritas no estado da técnica.

Além disso, podem ser preparadas, por meio das composições de poliuretano de acordo com a invenção, também imagens ou representações holográficas, tais como, por exemplo, para retratos pessoais, representações biométricas em documentos de segurança, ou, em geral, de imagens ou estruturas de imagem para publicidade, etiquetas de segurança, proteção de marcas, impressão de marcas, etiquetas, elementos de *design*, decorações, ilustrações, cartões coletores, imagens e similares, assim como imagens, que possam representar dados digitais, entre outros, também em combinação com os produtos anteriormente representados. Imagens holográficas podem ter a impressão de uma imagem tridimensional, elas também podem, contudo, representar sequências de imagens, filmes curtos ou um número de diferentes objetos, conforme a partir de qual ângulo, com qual fonte de luz (mesmo em movimento) etc esta exposição for feita. Devido a estas múltiplas possibilidades de *design*, os hologramas representam, especialmente hologramas de volume, uma solução técnica atraente para a aplicação mencionada acima.

Um outro objeto da presente invenção é, portanto, a utilização dos meios de acordo com a invenção para o registro de hologramas visuais, para a preparação de elementos ópticos, imagens, representações, assim como um processo para o registro de hologramas sob utilização das composições de poliuretano de acordo com a invenção e dos meios ou filmes holográficos a partir delas acessíveis.

O processo de acordo com a invenção para a preparação de meios holográficos para o registro de hologramas visuais é realizado, de preferência, de maneira tal que os componentes de construção das composições de

acordo com a invenção, com exceção do componente A), sejam misturados de maneira homogênea uns com os outros e que se misture, imediatamente antes da aplicação sobre o substrato ou na forma, apenas o componente A).

5 Para a mistura, podem ser utilizados todos os processos e aparelhos em si conhecidos pelo técnico especializado no assunto, a partir da técnica de mistura, tais como, por exemplo, vasos de agitação ou misturadores tanto dinâmicos, como também estáticos. Contudo, são preferidos aparelhos sem ou com somente espaços mortos. Além disso, são preferidos processos, nos quais a mistura ocorra dentro de um tempo muito curto e com  
10 intermistura muito forte de ambos os componentes a serem misturados. Para tal, são adequados especialmente misturadores dinâmicos, nos quais os componentes entram em contato uns com os outros apenas no misturador.

As temperaturas importam, nesse caso, em 0 até 100°C, de preferência, em 10 até 80°C, especialmente de preferência, em 20 até 60°C.

15 Caso necessário, pode ser realizada também uma remoção de gases dos componentes individuais ou da mistura completa sob uma pressão reduzida de, por exemplo, 1 mbar. Uma remoção de gases, especialmente depois da adição do componente A), é preferida, a fim de se impedir a formação de bolhas por gases residuais nos meios obteníveis.

20 Para a adição sob mistura do componente A), podem ser armazenadas as misturas como produto intermediário estável ao armazenamento, eventualmente durante vários meses.

Depois da adição sob mistura do componente A), das composições de poliuretano de acordo com a invenção, é obtida uma formulação  
25 clara, líquida, que, de acordo com a composição, se endurecem em temperatura ambiente dentro de poucos segundos até algumas horas.

A razão, assim como o tipo e a reatividade dos componentes de construção das composições de poliuretano, é ajustada, de preferência, de maneira tal que o endurecimento depois da adição sob mistura do componente A), ocorra em temperatura ambiente, dentro de minutos até uma hora.  
30 Em uma forma de concretização preferida, o endurecimento é acelerado aquecendo-se a formulação depois da adição sob mistura para temperaturas

entre 30 e 180°C, de preferência, 40 até 120°C, especialmente de preferência, 50 até 100°C.

O ajuste previamente mencionado, do ponto de vista do comportamento de endurecimento, é facilmente possível para um versado na técnica, em forma de testes de rotina, dentro da faixa de quantidades, indicadas  
5 acima, dos componentes, assim como dos respectivos componentes de construção preferidos, que estão à escolha, especialmente os componentes de construção preferidos.

As composições de poliuretano de acordo com a invenção possuem, imediatamente depois da mistura completa de todos os componentes, viscosidades a 25°C, de, tipicamente, 10 até 100.000 mPas, de preferência, de 10 até 20.000 mPas, especialmente de preferência, de 200 até 10.000 mPas, particularmente de preferência, de 500 até 5.000 mPas, de modo que elas possuam, já em forma livre de solvente, propriedades técnicas de processamento muito boas. Em solução com solventes adequados, podem ser  
10 ajustadas viscosidades a 25°C, abaixo de 10.000 mPas, de preferência, abaixo de 2.000 mPas, especialmente de preferência, abaixo de 500 mPas.

Mostraram-se como vantajosas as composições de poliuretano do tipo previamente mencionado, que se endurecem em uma quantidade de  
20 15 g e com um teor de catalisador de 0,004% em peso, a 25°C, dentro de 4 horas, ou que se endurecem em um teor de catalisador de 0,02% em menos do que 10 minutos, a 25°C.

Para a aplicação sobre um substrato ou em uma forma, são adequados todos os processos em cada caso usuais, conhecidos pelo versado na técnica, tais como, especialmente, com espátulas, vazamento, impressões, serigrafia, injeção ou impressão por injeção.  
25

#### Exemplos:

Os seguintes exemplos são mencionados para o esclarecimento dos fotopolímeros de acordo com a invenção, entretanto, não devem ser entendidos como limitantes. Tanto quanto não observado de maneira divergente,  
30 todas as indicações de percentagem se referem à percentagens em peso.

Desmodur® XP 2410 é um produto de teste da Bayer MaterialS-

ciencia AG, Leverkusen, Alemanha, poli-isocianato à base de hexano-di-isocianato, fração em imino-oxadiazino-diona de pelo menos 30%, teor de NCO: 23,5%

5 Desmodur<sup>®</sup> XP 2599 é um produto de teste da Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemanha, alofanato total de hexanodi-isocianato em Acclaim 4200, teor de NCO: 5,6 – 6,4%

Desmodur<sup>®</sup> XP 2580 é um produto de teste da Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemanha, poli-isocianato alifático à base de hexano-di-isocianato, teor de NCO de cerca de 20%

10 Terathane<sup>®</sup> 1000 é um produto comercial da firma BASF SE, Ludwigshafen, Alemanha (Poli-THF da massa molecular numérica média de 1000 g/mol).

Poliol 2 é um poli( $\epsilon$ -caprolactona)-poliol difuncional (massa molecular numérica média de cerca de 650 g/mol).

15 Todos os outros polióis são produtos comerciais da firma Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemanha, e sua composição é descrita, quando da menção, nos Exemplos.

20 Fomrez<sup>®</sup> UL28: catalisador de uretanização, dimetil-bis[(1-oxona-decil)óxi] estanano, produto comercial da firma Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, EUA (empregado como solução a 10% em N-etil-pirrolidona).

CGI 909 é um produto de teste comercializado no ano de 2008 pela firma Ciba Inc., Basileia, Suíça.

25 A medição de grau de ação de difração DE e contraste de índice de refração  $\Delta n$ :

Os meios de comparação e de acordo com a invenção, preparados no contexto da parte experimental, foram testados por meio de uma disposição de medição de acordo com a figura 1, em relação às suas propriedades holográficas:

30 Figura 1: Geometria de um Testador de Meios Holográficos em  $\lambda = 633$  nm (Laser de He-Ne) para escrever um holograma de reflexão: M = espelho, S = fecho, SF = filtro espacial, CL = lente de colimador,  $\lambda/2$  = placa

de  $\lambda/2$ , PBS = divisor de raio sensível à polimerização, D = detector, I = diafragmas de íris,  $\alpha = 21,8^\circ$  e  $\beta = 41,8^\circ$  são o ângulo de incidência das radiações coerentes medido do lado de fora da amostra (do meio).

O raio de um Laser He-Ne (comprimento de onda de emissão  
5 633 nm) é convertido, com auxílio do filtro espacial (SF) e juntamente com a lente de colimador (CL), em um feixe homogêneo paralelo. A seção transversal final do sinal e o raio de referência são definidos pelos diafragmas de íris (I). O diâmetro da abertura dos diafragmas de íris importa em 4 mm. O divisor de raio dependente de polarização (PBS) dividem o raio laser em dois  
10 raios igualmente polarizados coerentes. Por meio das plaquetas de  $\lambda/2$ , foram ajustadas a potência do feixe de referência de 0,5 mW e a potência do feixe do sinal para 0,65 mW. As potências foram determinadas com os detectores de semicondutores (D) em amostra construída. O ângulo de incidência ( $\alpha$ ) do feixe de referência importa em  $21,8^\circ$ , o ângulo de incidência  
15 ( $\beta$ ) do feixe de sinal importa em  $41,8^\circ$ . No local da amostra (meio), o campo de interferência dos dois raios sobrepostos originou uma grade de faixas claras e escuras que se situam perpendicularmente ao ângulo bissetor dos dois raios incidentes sobre a amostra (holograma de reflexão). A distância de faixas no meio importa em  $\sim 225$  nm (índice de refração do meio assumido em  $\sim 1,49$ ).  
20

Foram escritos no meio hologramas da seguinte maneira:

Ambos os obturadores (S) são abertos durante o tempo de exposição t. Depois disso, com os obturadores (S) fechados, deixou-se o meio durante o tempo de 5 minutos para a difusão dos monômeros de escrita ainda não polimerizados. Os hologramas escritos foram lidos, agora, da seguinte  
25 maneira. O obturador do feixe de sinal permaneceu fechado. O obturador do feixe de referência estava fechado. O diafragma de íris do feixe de referência foi fechado para um diâmetro  $< 1$  mm. Com isso, conseguiu-se que para todos os ângulos de rotação ( $\Omega$ ) do meio, o raio se situou sempre completamente no holograma previamente escrito. A mesa rotativa cobre, agora,  
30 de maneira controlada por computador, a faixa de ângulos de  $\Omega = 0^\circ$  até  $\Omega = 20^\circ$  com uma largura de passo de ângulo de  $0,05^\circ$ . Em cada ângulo encon-

trado, foram medidas as potências do raio transmitido na ordem zero por meio do detector D correspondente e as potências do raio defletido na ordem primeira por meio do detector D. A eficiência de deflexão  $\eta$  originou-se, no caso de cada ângulo encontrado  $\Omega$ , como o quociente a partir de:

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

- 5  $P_D$  é a potência no detector do raio defletido e  $P_T$  é a potência no detector do raio transmitido.

Por meio do processo acima descrito, foi medida a curva de Bragg, ela descreve o grau de ação de difração  $\eta$  em função do ângulo de rotação  $\Omega$  do holograma escrito, e armazenada em um computador. Adicionalmente, foi registrada também a intensidade transmitida na ordem zero  
10 contra o ângulo de rotação  $\Omega$  e armazenada em um computador.

A eficiência de difração máxima ( $DE = \eta_{\text{máx}}$ ) do holograma, portanto, seu valor de pico, foi determinada. Eventualmente, para tal, a posição do detector do raio defletido teve que ser modificada, a fim de se determinar  
15 esses valores máximos.

O contraste de índice de refração  $\Delta n$  e a espessura  $d$  da camada de fotopolímero foram, agora, determinados por meio da Teoria de Onda Acoplada (ver; H. Kogelnik, "The Bell System Technical Journal", Volume 48, Novembro 1969, Número 9 página 2909 – página 2947) na curva de Bragg  
20 medida e no decurso de ângulos da intensidade transmitida. O processo é descrito da seguinte maneira:

Para a curva de Bragg  $\eta/(\Omega)$  de um holograma de reflexão vale, de acordo com Kogelnik:

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

com:

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

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

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

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

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

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

$\Phi$  é a espessura de grade,  $\chi$  é o parâmetro de dessintonização e  $\Psi$  é o ângulo de desequilíbrio da grade de índice de refração, a qual foi escrita.  $\alpha'$  e  $\beta'$  correspondem aos ângulos  $\alpha$  e  $\beta$  quando da escrita do holograma, mas, no meio.  $\Delta\theta$  é o ângulo de dessintonização medido no meio, portanto, o desvio do ângulo  $\alpha'$ .  $\Delta\Omega$  é o ângulo de dessintonização medido do lado de fora do meio, portanto, o desvio do ângulo  $\alpha$ .  $n$  é o índice de refração médio do fotopolímero e fixado em 1,504.

A eficiência de difração máxima ( $DE = \eta_{\text{máx}}$ ) se origina, então, para  $\chi = 0$ , portanto  $\Delta\Omega = 0$  de:

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

Os dados medidos da eficiência de difração, a curva de Bragg teórica e a intensidade transmitida foram aplicados, tal como mostrado na figura 2, contra o deslocamento  $\alpha$  do ângulo de rotação centralizado  $\Omega$ . Uma vez que, devido ao encolhimento geométrico e à modificação do índices de refração médio, quando da fotopolimerização, o ângulo no qual DE é medido desvia-se de  $\alpha$ , o eixo x é centrado em torno deste deslocamento. O deslocamento importa, tipicamente, em  $0^\circ$  até  $2^\circ$ .

Uma vez que DE seja conhecido, a forma da curva de Bragg teórica de acordo com Kogelnik é determinada somente ainda pela espessura da camada de fotopolímero.  $\Delta n$  é posteriormente corrigido por meio de DE para a espessura  $d$  dada de maneira tal que a medição e a teoria DE este-

jam sempre em conformidade.  $d$  é agora tanto quanto ajustado até que as posições angulares dos primeiros submínimos da curva de Bragg teórica estejam de acordo com as posições angulares dos primeiros submáximos da intensidade transmitida e, além disso, a largura total na semialtura (FWHM) para a curva de Bragg teórica e a intensidade transmitida estejam de acordo.

Uma vez que a direção na qual um holograma de reflexão quando da reconstrução por meio de uma varredura de  $\Omega$  gira em conjunto, o detector para a luz defletida, contudo, somente pode abranger uma faixa de ângulos final, a curva de Bragg de hologramas largos (pequena  $d$ ), em uma varredura de  $\Omega$ , não é completamente abrangida, mas, somente a faixa central, no caso de posicionamento de detector adequado. Portanto, a forma complementar, em relação à curva de Bragg, da intensidade transmitida é adicionalmente depreendida para o ajuste da espessura de camada  $d$ .

Figura 2: Representação da curva de Bragg  $\eta$  de acordo com Kogelnik (linha tracejada), do grau de ação de difração medido (círculos cheios) e da potência transmitida (linha contínua preta) contra o *detuning* angular  $\Delta\Omega$ . Uma vez que, devido ao encolhimento geométrico e à modificação do índice de refração médio, quando da fotopolimerização, quando da fotopolimerização, o ângulo no qual DE é medido desvia-se de  $\alpha$ , o eixo  $x$  é centrado em torno deste deslocamento. O deslocamento importa, tipicamente, em  $0^\circ$  até  $2^\circ$ .

Para uma formulação, esse procedimento é eventualmente repetido mais de uma vez para diferentes tempos de exposição  $t$  em meios diferentes, a fim de constatar em qual dose de energia média do raio laser incidente, quando da escrita do holograma, DE torna-se o valor de saturação. A dose de energia média  $E$  origina-se como se segue:

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

As potências dos feixes parciais foram ajustadas de maneira tal que, no meio, com os ângulos  $\alpha$  e  $\beta$  utilizados, é alcançada a mesma densidade de potência.

### Preparação de Polioli 1

Em um frasco de 1 L foram previamente colocados 0,16 g de octoato de estanho, 374,8 g de  $\epsilon$ -caprolactona e 374,8 g de um poliéter-poliol de politetra-hidrofurano difuncional (Terathane<sup>®</sup> 1000, peso equivalente 500 g/mol de OH) e foram aquecidos para 120°C e mantidos nesta temperatura durante tanto tempo até que o teor de sólidos (fração dos constituintes não-voláteis) se situasse em 99,5% em peso ou acima disso. A seguir, resfriou-se e o produto foi obtido como sólido ceroso.

### Preparação do Acrilato de Uretano 1

Em um frasco de fundo redondo de 500 mL, foram previamente colocados 0,1 g de 2,6-di-t-butil-4-metil-fenol, 0,05 g de dilaurato de dibutil-estanho (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemanha), assim como 213,07 g de uma solução a 27% de tiosfato de tris (p-isocianato-fenila) em acetato de etila (Desmodur<sup>®</sup> RFE, produto da Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemanha) e aquecidos para 60°C. A seguir, foram adicionados sob gotejamento 42,37 g de acrilato de 2-hidróxi-etila e a mistura foi mantida adicionalmente em 60°C, até que o teor em isocianato tivesse baixado para 0,1%. Depois disso, resfriou-se e removeu-se completamente o acetato de etila no vácuo. O produto foi obtido como sólido parcialmente cristalino.

Para a preparação dos meios holográficos, são dissolvidos o componente C, o componente D (que já pode estar previamente dissolvido no componente C), assim como, eventualmente, o componente G no componente B, eventualmente, a 60°C, então, são adicionadas e intimamente misturadas pérolas de vidro de 20  $\mu$ m de tamanho (por exemplo, da firma Whitehouse Scientific Ltd, Waverton, Chester, CH3 7PB, Reino Unido). Depois disso, no escuro ou sob exposição adequada, o componente E é adicionado sob pesagem em forma pura ou em solução diluída em NEP e misturados novamente durante 1 minuto. Eventualmente, aquece-se para 60°C, no máximo, durante 10 minutos na câmara de secagem. A seguir, adiciona-se o componente A e mistura-se novamente durante 1 minuto. A seguir, é adicionada uma solução do componente F e mistura-se novamente durante

1 minuto. A mistura obtida é desgaseificada sob agitação a  $< 100$  Pa (1 mbar), no máximo, durante 30 segundos, então, ela é distribuída sobre placas de vidro de 50 x 75 mm e cada uma dessas é recoberta com uma outra placa de vidro. A cura da formulação de PU ocorre sobre pesos de 15 Kg durante várias horas (habitualmente, durante uma noite). Parcialmente, os meios em embalagem estanque à luz são posteriormente curados 2 horas a  $60^{\circ}\text{C}$ . A espessura  $d$  da camada de fotopolímero origina-se a partir do diâmetro das esferas de vidro utilizadas de  $20\ \mu\text{m}$ . Uma vez que diferentes formulações com diferentes viscosidades de partida e diferentes velocidades de endurecimento da matriz nem sempre conduzem às mesmas espessuras de camadas  $d$  da camada de fotopolímero,  $d$  é determinado separadamente com base nas características dos hologramas escritos para cada amostra.

#### Exemplo de Comparação 1 (Meio):

8,89 g do polioliol 1 (comparação para componente B), preparado tal como descrito acima, foram misturados com 3,75 g de acrilato de uretano 1 (componente C), 0,15 g de CGI 909 e 0,015 g de Azul de Metileno Novo (em conjunto com o componente E) a  $60^{\circ}\text{C}$  e 0,525 g de N-etil-pirilidona (componente G), de modo que foi obtida uma solução clara. A seguir, resfriou-se para  $30^{\circ}\text{C}$ , foi adicionado 1,647 g de Desmodur<sup>®</sup> XP 2410 (componente A) e misturou-se novamente. Finalmente, foi adicionado 0,009 g de Fomrez<sup>®</sup> UL 28 (componente F) e misturou-se novamente de maneira breve. A massa líquida obtida foi, então, colocada sobre uma placa de vidro e ali recoberta com uma segunda placa de vidro, que foi mantida por espaçador em uma distância de  $20\ \mu\text{m}$ . Esse corpo de prova foi deixado repousar à temperatura ambiente e curado durante 16 horas.  $\Delta n$  máximo: 0,0101.

#### Exemplo de Comparação 2 (Meio):

6,117 g do polioliol 2 (comparação para o componente B) foram misturados com 3,75 g de acrilato de uretano 1 (componente C), 0,15 g de CGI 909 e 0,015 g de Azul de Metileno Novo (em conjunto com o componente E) a  $60^{\circ}\text{C}$  e 0,525 g de N-etil-pirilidona (componente G), de modo que foi obtida uma solução clara. A seguir, resfriou-se para  $30^{\circ}\text{C}$ , foram adicionados 4,418 g de Baytec<sup>®</sup> WE 180 (componente A) e misturou-se novamente. Fi-

nalmente, foi adicionado 0,030 g de Fomrez<sup>®</sup> UL 28 (componente F) e misturou-se novamente de maneira breve. A massa líquida obtida foi, então, colocada sobre uma placa de vidro e ali recoberta com uma segunda placa de vidro, que foi mantida por espaçador em uma distância de 20 µm. Esse corpo de prova foi deixado repousar à temperatura ambiente e curado durante 16 horas.  $\Delta n$  máximo: 0,0063.

Exemplo de Comparação 3 (Meio):

7,342 g de Terathane 1000 (comparação para o componente B) foram misturados com 3,75 g de acrilato de uretano 1 (componente C), 0,15 g de CGI 909 e 0,015 g de Azul de Metileno Novo (em conjunto com o componente E) a 60°C e 0,525 g de N-etil-pirilidona (componente G), de modo que foi obtida uma solução clara. A seguir, resfriou-se para 30°C, foram adicionados 3,193 g de Desmodur<sup>®</sup> XP 2580 (componente A) e misturou-se novamente. Finalmente, foi adicionado 0,030 g de Fomrez<sup>®</sup> UL 28 (componente F) e misturou-se novamente de maneira breve. A massa líquida obtida foi, então, colocada sobre uma placa de vidro e ali recoberta com uma segunda placa de vidro, que foi mantida por espaçador em uma distância de 20 µm. Esse corpo de prova foi deixado repousar à temperatura ambiente e curado durante 16 horas.  $\Delta n$  máximo: 0,0106.

Exemplo de Comparação 4 (Meio):

7,726 g de Acclaim<sup>®</sup> 1000 (poli(óxido de propileno) da massa molecular numérica média de 1.000 g/mol) (comparação para o componente B) foram misturados com 3,75 g de acrilato de uretano 1 (componente C), 0,15 g de CGI 909 e 0,015 g de Azul de Metileno Novo (em conjunto com o componente E) a 60°C e 0,525 g de N-etil-pirilidona (componente G), de modo que foi obtida uma solução clara. A seguir, resfriou-se para 30°C, foram adicionados 2,809 g de Desmodur<sup>®</sup> XP 2410 (componente A) e misturou-se novamente. Finalmente, foi adicionado 0,0309 g de Fomrez<sup>®</sup> UL 28 (componente F) e misturou-se novamente de maneira breve. A massa líquida obtida foi, então, colocada sobre uma placa de vidro e ali recoberta com uma segunda placa de vidro, que foi mantida por espaçador em uma distância de 20 µm. Esse corpo de prova foi deixado repousar à temperatura am-

biente e curado durante 16 horas.  $\Delta n$  máximo: 0,0065.

Exemplo de Comparação 5 (Meio):

1,129 g de Poliéter L800 (poli(óxido de propileno) da massa molecular numérica média de 200 g/mol) (comparação para o componente B) foi misturado com 3,081 g de acrilato de uretano 1 (componente C), 0,12 g de CGI 909 e 0,012 g de Azul de Metileno Novo (em conjunto com o componente E) a 60°C e 0,431 g de N-etil-pirilidona (componente G), de modo que foi obtida uma solução clara. A seguir, resfriou-se para 30°C, foram adicionados 7,525 g de Desmodur<sup>®</sup> XP 2599 (componente A) e misturou-se novamente. Finalmente, foi adicionado 0,0259 g de Fomrez<sup>®</sup> UL 28 (componente F) e misturou-se novamente de maneira breve. A massa líquida obtida foi, então, colocada sobre uma placa de vidro e ali recoberta com uma segunda placa de vidro, que foi mantida por espaçador em uma distância de 20  $\mu\text{m}$ . Esse corpo de prova foi deixado repousar à temperatura ambiente e curado durante 16 horas.  $\Delta n$  máximo: 0,0096.

Exemplo 1 (Meio):

7,743 g de Acclaim<sup>®</sup> 4200 (poli(óxido de propileno) da massa molecular numérica média de 4.000 g/mol) (componente B) foram misturados com 3,75 g de acrilato de uretano 1 (componente C), 0,15 g de CGI 909 e 0,015 g de Azul de Metileno Novo (em conjunto com o componente E) a 60°C e 0,525 g de N-etil-pirilidona (componente G), de modo que foi obtida uma solução clara. A seguir, resfriou-se para 30°C, foram adicionados 2,792 g de Desmodur<sup>®</sup> XP 2599 (componente A) e misturou-se novamente. Finalmente, foi adicionado 0,0245 g de Fomrez<sup>®</sup> UL 28 (componente F) e misturou-se novamente de maneira breve. A massa líquida obtida foi, então, colocada sobre uma placa de vidro e ali recoberta com uma segunda placa de vidro, que foi mantida por espaçador em uma distância de 20  $\mu\text{m}$ . Esse corpo de prova foi deixado repousar à temperatura ambiente e curado durante 16 horas.  $\Delta n$  máximo: 0,0158.

Exemplo 2 (Meio):

7,264 g de Poliéter V 3970 (poliéter misto iniciado sob glicerina, trifuncional, a partir de óxido de etileno e de propileno, com, no total, 17,2%

de fração em óxido de etileno, da massa molecular numérica média de 4.800 g/mol) (componente B) foram misturados com 3,75 g de acrilato de uretano 1 (componente C), 0,15 g de CGI 909 e 0,015 g de Azul de Metileno Novo (em conjunto com o componente E) a 60°C e 0,525 g de N-etil-pirilidona (componente G), de modo que foi obtida uma solução clara. A seguir, resfriou-se para 30°C, foram adicionados 3,269 g de Desmodur<sup>®</sup> XP 2599 (componente A) e misturou-se novamente. Finalmente, foram adicionados 0,0480 g de Fomrez<sup>®</sup> UL 28 (componente F) e misturou-se novamente de maneira breve. A massa líquida obtida foi, então, colocada sobre uma placa de vidro e ali recoberta com uma segunda placa de vidro, que foi mantida por espaçador em uma distância de 20 µm. Esse corpo de prova foi deixado repousar à temperatura ambiente e curado durante 16 horas.  $\Delta n$  máximo: 0,0120.

#### Exemplo 3 (Meio):

7,554 g de Acclaim<sup>®</sup> 4220 N (poli(óxido de propileno) capeado com óxido de etileno da massa molecular numérica média de 4.000 g/mol) (componente B) foram misturados com 3,75 g de acrilato de uretano 1 (componente C), 0,15 g de CGI 909 e 0,015 g de Azul de Metileno Novo (em conjunto com o componente E) a 60°C e 0,525 g de N-etil-pirilidona (componente G), de modo que foi obtida uma solução clara. A seguir, resfriou-se para 30°C, foram adicionados 2,983 g de Desmodur<sup>®</sup> XP 2599 (componente A) e misturou-se novamente. Finalmente, foi adicionado 0,0071 g de Fomrez<sup>®</sup> UL 28 (componente F) e misturou-se novamente de maneira breve. A massa líquida obtida foi, então, colocada sobre uma placa de vidro e ali recoberta com uma segunda placa de vidro, que foi mantida por espaçador em uma distância de 20 µm. Esse corpo de prova foi deixado repousar à temperatura ambiente e curado durante 16 horas.  $\Delta n$  máximo: 0,0141.

#### Exemplo 4 (Meio):

6,081 g de Desmophen<sup>®</sup> 2060 BD (poli(óxido de propileno) da massa molecular numérica média de 2.000 g/mol, preparado por meio do processo de KOH) (componente B) foram misturados com 3,75 g de acrilato de uretano 1 (componente C), 0,15 g de CGI 909 e 0,015 g de Azul de Metileno Novo (em conjunto com o componente E) a 60°C e 0,525 g de N-etil-

pirilidona (componente G), de modo que foi obtida uma solução clara. A seguir, resfriou-se para 30°C, foi adicionado 4,453 g de Desmodur® XP 2599 (componente A) e misturou-se novamente. Finalmente, foram adicionados 0,0338 g de Fomrez® UL 28 (componente F) e misturou-se novamente de maneira breve. A massa líquida obtida foi, então, colocada sobre uma placa de vidro e ali recoberta com uma segunda placa de vidro, que foi mantida por espaçador em uma distância de 20 µm. Esse corpo de prova foi deixado repousar à temperatura ambiente e curado durante 16 horas.  $\Delta n$  máximo: 0,0137.

10 Exemplo 5 (Meio):

8,628 g de Poliéter L 5050 (poliéter misto difuncional a partir de óxido de etileno e de propileno com, no total, 50% de fração em óxido de etileno do peso equivalente de 984,2 g/mol) (componente B) foram misturados com 3,75 g de acrilato de uretano 1 (componente C), 0,15 g de CGI 909 e 0,015 g de Azul de Metileno Novo (em conjunto com o componente E) a 60°C e 0,525 g de N-etil-pirilidona (componente G), de modo que foi obtida uma solução clara. A seguir, resfriou-se para 30°C, foi adicionado 1,906 g de Desmodur® XP 2580 (componente A) e misturou-se novamente. Finalmente, foi adicionado 0,0255 g de Fomrez® UL 28 (componente F) e misturou-se novamente de maneira breve. A massa líquida obtida foi, então, colocada sobre uma placa de vidro e ali recoberta com uma segunda placa de vidro, que foi mantida por espaçador em uma distância de 20 µm. Esse corpo de prova foi deixado repousar à temperatura ambiente e curado durante 16 horas.  $\Delta n$  máximo: 0,0150.

25 Exemplo 6 (Meio):

6,640 g de Acclaim® 4200 (poli(óxido de propileno) da massa molecular numérica média de 4.000 g/mol) (componente B) foram misturados com 5,25 g de acrilato de uretano 1 (componente C), 0,15 g de CGI 909 e 0,015 g de Azul de Metileno Novo (em conjunto com o componente E) a 60°C e 0,525 g de N-etil-pirilidona (componente G), de modo que foi obtida uma solução clara. A seguir, resfriou-se para 30°C, foram adicionados 2,394 g de Desmodur® XP 2599 (componente A) e misturou-se novamente. Final-

mente, foi adicionado 0,0360 g de Fomrez<sup>®</sup> UL 28 (componente F) e misturou-se novamente de maneira breve. A massa líquida obtida foi, então, colocada sobre uma placa de vidro e ali recoberta com uma segunda placa de vidro, que foi mantida por espaçador em uma distância de 20  $\mu\text{m}$ . Esse corpo de prova foi deixado repousar à temperatura ambiente e curado durante 16 horas.  $\Delta n$  máximo: 0,0205.

Exemplo 7 (Meio):

6,563 g de Acclaim<sup>®</sup> 4200 (poli(óxido de propileno) da massa molecular numérica média de 4.000 g/mol) (componente B) foram misturados com 3,75 g de acrilato de uretano 1 (componente C), 1,50 g de monometil-éter de polietilenoglicol 250 (Firma Sigma-Aldrich, Alemanha), 0,15 g de CGI 909 e 0,015 g de Azul de Metileno Novo (em conjunto com o componente E) a 60°C e 0,525 g de N-etil-pirilidona (componente G), de modo que foi obtida uma solução clara. A seguir, resfriou-se para 30°C, foram adicionados 2,472 g de Desmodur<sup>®</sup> XP 2599 (componente A) e misturou-se novamente. Finalmente, foi adicionado 0,0302 g de Fomrez<sup>®</sup> UL 28 (componente F) e misturou-se novamente de maneira breve. A massa líquida obtida foi, então, colocada sobre uma placa de vidro e ali recoberta com uma segunda placa de vidro, que foi mantida por espaçador em uma distância de 20  $\mu\text{m}$ . Esse corpo de prova foi deixado repousar à temperatura ambiente e curado durante 16 horas.  $\Delta n$  máximo: 0,0200.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composições de poliuretano compreendendo:

A) um componente de poli-isocianato,

5 B) um componente reativo com isocianato compreendendo até pelo menos 50% em peso, em relação à quantidade total de B), de polieter-polióis B1) com pesos moleculares numéricos médios de mais do que 1.000 g/mol, que apresentam uma ou mais unidades de oxialquileno das fórmulas (I) até (III):

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- fórmula (I)

10 -CH<sub>2</sub>-CH(R)-O- fórmula (II)

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- fórmula (III)

em que

R é um radical alquila ou arila, que também pode estar substituído ou interrompido por heteroátomos,

15 C) compostos que apresentam grupos que reagem, sob ação de radiação actínica, com compostos etilenicamente insaturados, sob polimerização (grupos que se endurecem por radiação) e que são, eles mesmos, livres de grupos NCO,

D) estabilizadores de radicais livres,

20 E) fotoiniciadores,

F) eventualmente, catalisadores,

G) eventualmente, substâncias auxiliares e aditivas.

2. Composições de poliuretano, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que, em A), são empregados poli-isocianatos e/ou pré-polímeros à base de HDI, TMDI e/ou TIN.

3. Composições de poliuretano, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizadas pelo fato de que, em A), são empregados poli-isocianatos à base de HDI com estruturas de isocianurato e/ou de imino-oxadiazina-diona ou pré-polímeros com funcionalidades de NCO de 2 até 5, e 30 grupos NCO exclusivamente primários.

4. Composições de poliuretano, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizadas pelo fato de que os compostos em-

pregados em A) como poli-isocianatos apresentam teores residuais em isocianato monomérico livre de menos do que 0,5% em peso.

5 5. Composições de poliuretano, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizadas pelo fato de que os poliéter-polióis empregados em B1) apresentam funcionalidades de OH médias de 1,8 até 4,0 e pesos moleculares numéricos médios de 1.000 até 8.500 g/mol.

10 6. Composições de poliuretano, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizadas pelo fato de que, em B1), são empregados poliéter-polióis à base de óxido de propileno ou copolímeros estatísticos ou copolímeros em bloco à base de óxido de propileno com outros óxidos de 1-alquilenos com uma fração em óxido de 1-alquilenos de não mais do que 80% em peso e/ou poli(óxidos de trimetileno).

15 7. Composições de poliuretano, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizadas pelo fato de que os poliéter-polióis empregados no componente B1) apresentam um índice de refração  $n_D^{20} < 1,55$ .

8. Composições de poliuretano, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizadas pelo fato de que os compostos empregados no componente C) apresentam um índice de refração  $n_D^{20} > 1,55$ .

20 9. Composições de poliuretano, de acordo com uma das reivindicações 1 até 8, caracterizadas pelo fato de que, no componente C), são empregados acrilatos de uretano e metacrilatos de uretano à base de isocianatos aromáticos e acrilato de 2-hidróxi-etila, acrilato de hidróxi-propila, acrilato de 4-hidróxi-butila, mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno), mono(met)acrilato de poli(óxido de propileno), mono(met)acrilato de poli(óxido de alquilenos) e mono(met)acrilatos de poli( $\epsilon$ -caprolactona).

30 10. Processo para a preparação de meios para o registro de hologramas visuais, no qual composições de poliuretano, como definidas em uma das reivindicações 1 a 9, são aplicadas e curadas sobre um substrato ou em uma forma.

11. Meios para o registro de hologramas visuais obteníveis de acordo com um processo como definido na reivindicação 10.

12. Aplicação de meios como definidos na reivindicação 11, como elementos ópticos, imagens ou para a representação de imagens ou projeção de imagens.

5 13. Processo para o registro de um holograma, no qual são empregados meios como definidos na reivindicação 12.

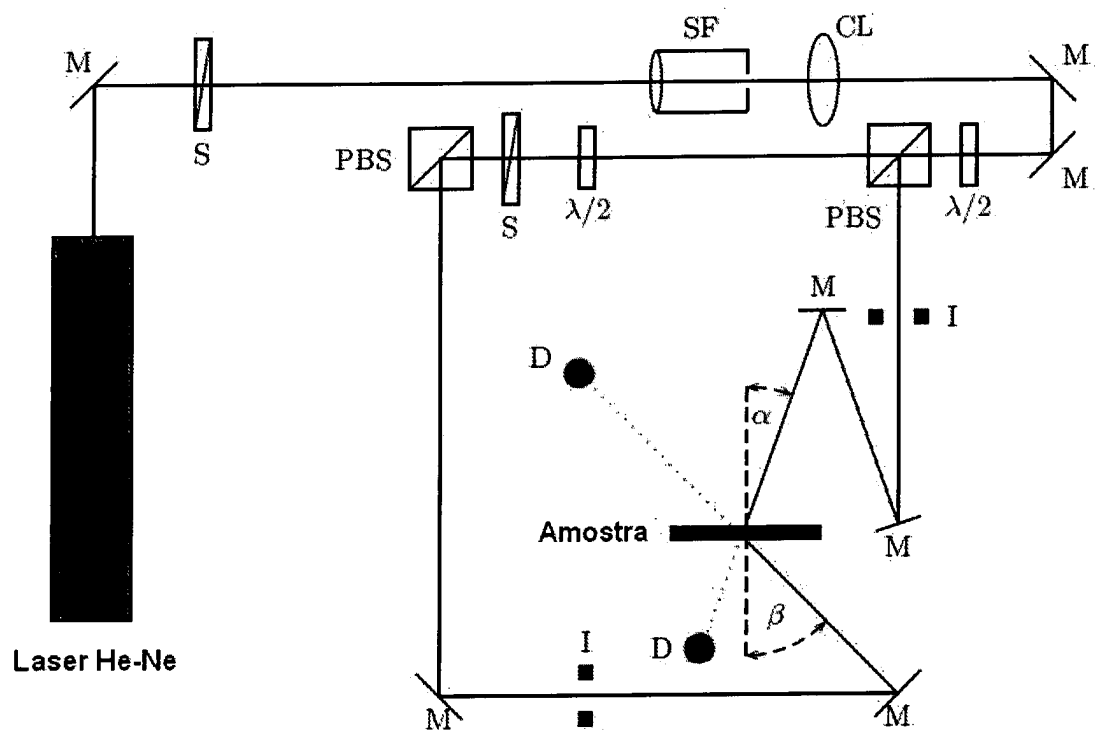


FIG. 1

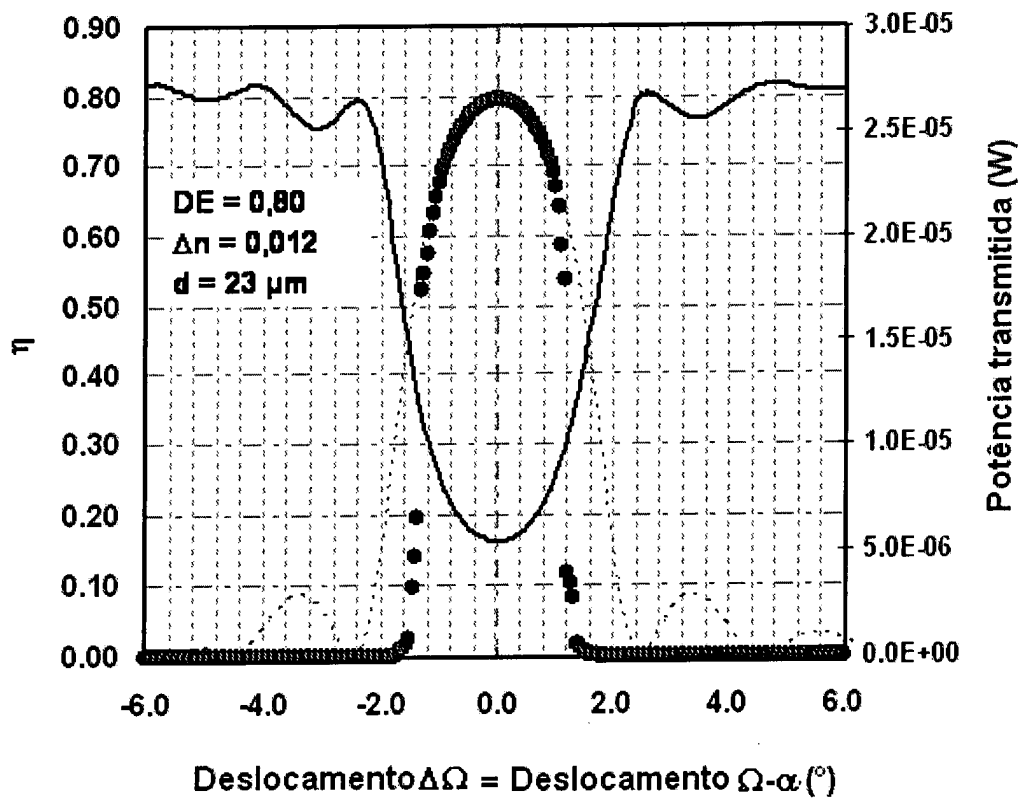


FIG. 2

## RESUMO

Patente de Invenção: **"FORMULAÇÕES DE POLIURETANO À BASE DE POLIÉTER PARA PREPARAÇÃO DE MEIOS HOLOGRÁFICOS"**.

5 A presente invenção refere-se a composições de poliuretano de novo tipo, as quais são adequadas, de maneira vantajosa, para a preparação de meios holográficos, entre outros, para o armazenamento de dados, contudo, também, para aplicações ópticas dos mais diferentes tipos.