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

(21) **PI 1100786-9 A2**

(22) Data de Depósito: 19/01/2011

(43) Data da Publicação: 18/08/2015
(RPI 2328)

(54) Título: FOTOPOLÍMERO PARA GRAVAÇÃO DE HOLOGRAMA DE VOLUME E PROCESSO PARA PRODUZI-LO

(51) Int.Cl.: C08F2/46; C08F2/34; C08F14/08; C08F20/04; B05D3/02; G03H1/02

(52) CPC: C08F2/46; C08F2/34; C08F14/08; C08F20/04; B05D3/0227; G03H1/024; G03H1/0252

(73) Titular(es): ANDRÉ JACOBOVITZ, JOÃO ALFREDO DE BRITO LAMBERT, MARTIN MÜLLER, SERGIO ASSUMPÇÃO OLIVEIRA

(72) Inventor(es): MARTIN MÜLLER, SERGIO ASSUMPÇÃO OLIVEIRA

(57) Resumo: FOTOPOLÍMERO PARA GRAVAÇÃO DE HOLOGRAMA DE VOLUME E PROCESSO PARA PRODUZI-LO. A presente invenção refere-se ao método de manufatura de um filme holográfico e processo de revelação do mesmo; as composições de filmes utilizados nesta invenção são substancialmente sólidas e aplicadas em um substrato em forma de filme ou vidro; a camada fotopolimerizável consiste em uma espessura ao redor de 10 a 100 um (mícrons), consistindo de: a) 70% a 90 % sobre o peso total de um termoplástico "polímero", b) 10% a 30 % sobre o peso total de um monômero fotopolimerizável preferencialmente monofuncional e reativo a luz e, c) 1 % a 10 % por peso de um agente expansor que quando aquecido pelo menos a 75°C produz um gás nas áreas do holagrama não endurecidas polimerizadas pelo monômero; em adição a composição contém um sistema fotoiniciador sensível à luz visível, surfactantes, plasticizantes, etc.; monômeros fotopolimerizáveis usados nesta invenção contém ao menos uma parte de etileno insaturada tendo uma temperatura de ebulição maior ou igual a 100°C.

"FOTOPOLÍMERO PARA GRAVAÇÃO DE HOLOGRAMA DE VOLUME E PROCESSO PARA PRODUZI-LO"

Apresentação do invento:

A presente invenção refere-se a um novo material para gravação de hologramas de volume por meio da gravação da intensidade de distribuição da luz em um padrão de interferência ao qual é formado uma imagem polimérica holográfica para posterior amplificação de intensidade por meio de um processo térmico.

Breve Descrição do Estado da Técnica Referente ao Pedido.

Fotopolímeros são usados notadamente na indústria de selos de segurança para evitar falsificações, telas holográficas e elementos ópticos. Os materiais atuais são de difícil processo no sentido de usar longos períodos de processo térmico e revelação por luz ultravioleta com laminação de filmes especiais com monômeros para a obtenção de alta eficiências.

Até agora, nenhum material apresenta uma solução eficiente, simples e de baixo custo para a obtenção de alta eficiência de difração para hologramas de volume, de transmissão ou reflexão.

Apresentação dos Problemas Existentes no Estado da Técnica.

Holografia é uma forma de gravação de linhas de interferência óptica em um material fotossensível.

Um holograma é caracterizado pela sua eficiência de difração, o qual é a percentagem da luz incidente difratada na rede de difração pela sua espessura. De acordo com a "Teoria de onda acoplada" desenvolvida por Kogelnik (H. Kogelnik,

Coupled Wave Theory for Thick hologram Gratings, Bell Syst. Tech J., 48, 2909-2947. 1969), a relação entre eficiência de difração, espessura do holograma, comprimento de onda da radiação incidente e ângulo de incidência da mesma é útil na avaliação da eficiência de difração.

A modulação do índice de refração é a medida que queremos para obter uma avaliação do índice de refração, é medida pela diferença do índice de refração entre as linhas gravadas ou não pela polimerização de monômeros nas linhas de interferência do holograma. Esta modulação de índice é melhor calculada formando-se um holograma (por exemplo de reflexão) e conhecendo-se a espessura e eficiência de difração. Visualmente é discernível o extraordinário índice alcançado pela presente invenção pelas características similares ao holograma de gelatina dicromatada, evidenciando uma diferença no índice de modulação somente alcançada pela formação de micro ou nano bolhas de gás na região não gravada (polimerizada) de interferência do holograma.

Várias patentes foram depositadas sobre composições fotopolimerizáveis sólidas usáveis para obtenção de hologramas. É conhecido, por exemplo, a patente US 5098803 que se refere a uma composição sólida usada entre folhas plásticas consistindo em uma mistura de um polímero estrutural, um monômero insaturado etilênico e, adicionalmente, um plastificante, sendo que o índice de refração é obtido devido à diferença entre os índices do polímero e monômero, podendo este resultado ser melhorado por aquecimento prolongado como na patente US 5725970 e com a laminação na camada do polímero de uma camada de difusão em um suporte de folha plástica para aumento

do índice de refração do holograma por meio de aumento da largura de banda espectral reproduzida pelo holograma. Tal processo é caro devido à necessidade de expor o filme à luz ultravioleta, ao processo térmico por um longo período e ser necessário uma segunda laminação de um filme fotopolimérico de difusão composto por monômeros para o aumento da largura das franjas de interferência do holograma e posterior tratamento térmico prolongado de mais de 60 minutos e também a aplicação de extensa iluminação ultravioleta.

Também é conhecida a patente aplicada US 2008/0311483 A1 a qual descreve um sistema baseado em poliuretano formado por uma matriz de poliisocianato e polióis na qual um monômero de polimerização radical é exposto à radiação actínica formando no local franjas de índice de refração e consequentemente hologramas. Tal sistema é difícil de se fabricar devido à natureza da cura do poliuretano. Mais ainda, estes materiais não foram designados para funcionar como termoplásticos para serem aplicados, por "heat embossing" para formar uma fina película holográfica de reflexão.

Apresentar as Soluções em Linhas Gerais.

A presente invenção, neste sentido vem prover um novo filme holográfico com eficiência similar as da gelatina dicromatada mas com alta sensitividade. Ainda como objetivo notadamente evitar os inconvenientes anteriores por meio de uma formulação de fotopolímero composta por um polímero termoplástico solúvel em solventes orgânicos na proporção de 70 % para o peso total e um monômero de alto índice de refração na proporção de 10 % a 30 % do peso total, constituindo-se esta emulsão a parte sólida para ser aplicada como cobertura em

solvente ao redor de 35 um de espessura em uma base de filme poliéster ou similar.

Com o uso de um sistema fotoiniciador com luz visível a laser o sistema grava inicialmente um holograma de volume adequado à inspeção da imagem e posterior amplificação térmica. Tal gravação inicial forma regiões de alta densidade de monômeros polimerizados e regiões de baixa densidade ocupadas pelo polímero estrutural. Nestas regiões de alta densidade de monômeros polimerizados é inibida a formação de bolhas nanoscópicas que são formadas na outra região de polímeros, evidentemente obtendo-se uma grande diferença de índice de refração. O tamanho das bolhas obtidas é também limitado devido à barreira de polímeros originários da polimerização de monômeros. Estas bolhas similares às de hologramas de dicromato de gelatina (DCG) são formadas "in situ" após a formação do holograma, por meio de um agente expansor térmico que decompõe-se a uma determinada faixa de temperatura (120 – 160° C) soltando a nível molecular um gás, por exemplo, nitrogênio (N2), o qual aglutina-se com outras moléculas de gás formando microbolhas na região do termoplástico aquecido e em estado amolecido. Nas regiões de monômero polimerizado a formação de bolhas é inibida, formando-se então um holograma de volume. A diferença de índice inicial entre o polímero e monômero é aumentada por meio da artificialidade da diminuição do índice da região de polímero estrutural por bolhas.

Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção refere-se ao método de manufatura de um filme holográfico e processo de revelação do mesmo. As composições de filmes utilizados nesta invenção são

substancialmente sólidas e aplicadas em um substrato em forma de filme ou vidro. A camada fotopolimerizável consiste em uma espessura ao redor de 10 a 100 um (mícrons), consistindo de :

a) 70 % a 90 % sobre o peso total de um termoplástico "polímero",

b) 10 % a 30 % sobre o peso total de um monômero fotopolimerizável preferencialmente monofuncional e reativo a luz e,

c) 1 % a 10 % por peso de um agente expansor que quando aquecido pelo menos a 75° C produz um gás nas áreas do holograma não endurecidas ou polimerizadas pelo monômero.

Em adição a composição contém um sistema fotoiniciador sensível à luz visível, surfactantes, plasticizantes, etc. Monômeros fotopolimerizáveis usados nesta invenção contém ao menos uma parte de etileno insaturada tendo uma temperatura de ebulição maior ou igual a 100° C.

Preferencialmente a composição contém pelo menos um sistema fotoiniciador adequado à formação de hologramas e também um fotoiniciador para uma pos-exposição do filme à luz visível, por exemplo, 405nm para completar a polimerização dos monômeros acrilatos.

Possíveis monômeros de acrilato insaturados preferencialmente monofuncional compreendem por exemplo acrilatos ou metacrilatos como metil acrilato etil acrilato, isobornil acrilato, fenil acrilato, p-clorofenil acrilato, p-bromofenil acrilato, e preferencialmente O-fenilfenoxietil acrilato, AGISYN® 2871.

Esteres vinílicos como por exemplo VEOVA® 9 ou VEOVA® 10 da Shell Company são usáveis. Vinil aromáticos

como N-Vinilpirrolidona e 9-vinil carbazola são também utilizáveis. Adicionalmente estabilizadores radicais como hidroquinonas e quinonas podem ser usados para conservação.

Fotoiniciadores podem ser ativados por luz e iniciar a polimerização radical do monômero, podem ser monomoleculares (Tipo I) ou bimolecular (Tipo II) e sistemas comerciais, como por exemplo no tipo I cetonas aromáticas e.g. Benzophenona e tipo II, como benzoina, oxido de fosfinas, misturas de corantes e coiniciadores de amina, como novo azul de metileno, tionina, azure C, azul de metileno, e também iniciadores comerciais Spectra H-Nu.

Também fotoiniciadores adequados são os dímeros de 2,4,5-trifenilimidazolil como discutidos na patente US 3749185.

Especialmente adequados para esta invenção são compostos formados por pares iônicos de corantes cianinas e trifenil butil borato, como 3,3'-Dibutiltiacarbocianina iodina e butyryl choline butyltriphenylborate (Borate V) como discutidos na patente US 4842980. Não querendo particularmente se ater a nenhuma teoria do mecanismo de polimerização descobrimos que estes compostos são especialmente úteis para sensitização de hologramas multicoloridos devido a extrema flexibilidade de escolha do comprimento de onda e também a capacidade de formação de uma fina estrutura de polimerização de um quarto de comprimento de onda necessária para obtenção de hologramas de reflexão, a qual por exemplo o iniciador Irgacure® 784 tem dificuldade de obter, ainda que a qualidade do polímero não seja eficiente para o processo indústrial de formação de polímeros, verificamos que este sistema se encaixa na prática

perfeitamente à formação de hologramas, conquanto se mantenha o polímero matriz e monômero com baixa acidez e particularmente em um meio apolar de preferência.

O agente expansor usado nesta invenção pode ser qualquer elemento estável à temperatura ambiente e à radiação actínica de exposição, isto é, não decompõe-se em gás formando bolhas na exposição e as produz somente na região de não exposição à luz quando decomposto à uma temperatura de 75° C – 160° C. Dos muitos agentes expansores disponíveis, elementos usáveis nesta invenção são por exemplo sais de oxalatos, ácidos inorgânicos como ácidos carbônicos, compostos orgânicos como 4-quetobenzotriazina, agentes expansores como hidrocarboneto clorados e especialmente adequados agentes compostos como 1,1"-Azobis (cianociclohexano), Dupont® VAZO® 88, VAZO® 67, VAZO® 64 e VAZO® 52.

O polímero termoplástico usado nesta invenção tem temperatura de amolecimento maior que 50°C e rigidez ou peso molecular suficiente para formar uma base solida quando misturado ao monômero e demais componentes. Copolímeros como cloreto de vinilideno, cloreto de vinilideno/metacrilato e cloreto de vinilideno/vinilacetato são úteis para serem usados ao mesmo tempo como barreira ao oxigênio facilitando a polimerização dos monômeros. São usáveis CAB (butirato de celulose acetato), polimetil metacrilatos, polivinil butirato, e polivinil formal. Particularmente usável nesta invenção é o CAB® 531-1 da Eastman® Company com grande compatibilidade com o monômero AgiSyn 2871. Os elementos desta invenção correspondem à uma camada de uma composição sólida e transparente aplicada a um substrato também transparente,

preferencialmente um filme plástico resistente à temperatura de revelação térmica (100° C – 165° C) podendo inclusive ser incluída uma camada fina entre o polímero holográfico e o filme plástico de um agente descolador "releasing" para aplicação do holograma como um "hot stamping foil" ou transferência a quente da imagem holográfica do filme de fotopolímero para um substrato ao mesmo tempo eliminando-se esta base para ter somente uma fina camada do fotopolímero aplicada a um substrato com o holograma, esta aplicação pode ser usada ao mesmo tempo para aplicar e revelar o holograma. Um substrato especialmente adequado a esta invenção é o poliéster.

A invenção é preparada pela dissolução dos elementos em um solvente volátil como metil etil cetona ou acetato de etila e é espalhada como cobertura no suporte plástico por meio de uma barra de cobertura, por exemplo. A composição pode conter um plasticizante como adjunto para melhorar a difusão interna do monômero na emulsão sólida.

Como preparação dos filmes, a solução de cobertura é preparada adicionando-se os componentes em solvente até a completa dissolução. O solvente usado como por exemplo o metil etil cetona (MEK) é usado com uma solução de cobertura com 30% a 40% constituída de parte sólida. Em um filme de poliéster de 75 um por meio de uma barra de cobertura de aço de 140 um (nº 56) cobre-se a emulsão e deixa-se secar por 15 minutos. Uma folha de poliéster de 50 um é laminada na cobertura para a proteção ao ar. Para o uso o elemento desta invenção é exposta à radiação actínica de um laser coerente formando um holograma. O elemento exposto contendo um holograma de reflexão ou transmissão é aquecido por meio de uma laminadora, radiação infravermelha,

impressoras térmicas ou por outros meios por um breve período de tempo a uma temperatura entre 75° C a 165° C para vaporizar o elemento contido para formação de bolhas nas regiões anti-nodais, ao mesmo tempo amolecendo o estrato polimérico ao redor. O agente expansor também pode ter a propriedade de completar a polimerização de monômeros não polimerizados na gravação do holograma. Após o processo termal uma pós iluminação ajuda a clarear a emulsão dos corantes sensitivos usados.

Os seguintes exemplos irão ilustrar o escopo desta invenção não sendo porém limitados aos elementos descritos:

Exemplo I

Uma solução de 20ml de metil-etil-cetona (MEK) é preparada contendo 3 g de CAB®-531-1, 1,5 ml de O-phenylphenoxyethyl acrilato AgiSyn® 2871, 25 mg de Borate V B001F – Spectra Group Limited, 0,5 mg do corante 3,3'-Dibutiltiacarbocianina iodina, 20mg de Irgacure® 819 e 200 mg de VAZO® 88. A solução é aplicada a um substrato de poliester de 75 um por uma barra de cobertura de 140um formando uma cobertura de 35 um após secagem por 20 min. A esta emulsão é aplicada por laminação um filme de poliéster de 50 um como cobertura. Para o uso esta cobertura de filme é removida e a emulsão laminada a uma placa de vidro para dar estabilidade de movimento e grava-se um holograma de reflexão por meio de um laser DPSS de 532 nm com uma exposição de 1mW/cm² por 30 segundos onde percebe-se claramente a gravação do holograma em "real time", após o qual é fixado e clareado por uma exposição de 5 min a uma luz de lampada dicroica de 50 W a 15 cm de distância. Este holograma é termo revelado por uma passagem em uma laminadora de rolos quentes a 150° C surgindo uma imagem grandemente amplificada

em brilhância similar ao método "DCG".

Exemplo II

Uma solução de 40 ml de metil-etil-cetona (MEK) é preparada contendo 3 g de VINNOL® E 15/45 (WACKER), 1,5 ml de O-phenylphenoxyethyl acrilato AgiSyn® 2871, 50 mg de Irgacure® 784 e 200 mg de VAZO® 88. A solução é aplicada a um substrato de poliéster de 75 um por uma barra de cobertura de 140 um formando uma cobertura de 15 um após secagem por 20 min. A esta emulsão é aplicada por laminação um filme de poliéster de 50 um como cobertura. Para o uso esta cobertura de filme é removida e a emulsão laminada a uma placa de acrílico para dar estabilidade de movimento e grava-se um holograma de transmissão por meio de um laser DPSS de 532 nm com uma exposição de 1mW/cm² por 90 segundos onde percebe-se claramente a gravação do holograma em "real time", após o qual é fixado e clareado por uma exposição de 5 min a uma luz de lampada dicroica de 50 W a 15 cm de distância. Este holograma é termo revelado por uma passagem em uma laminadora de rolos quentes a 150° C surgindo uma imagem grandemente amplificada em brilhância similar ao método "DCG". Após esta revelação a emulsão é laminada por laminadora de rolos quentes a 150° C a um substrato de papel com a face do polímero em contato direto e o filme plastico de poliéster é retirado deixando uma fina camada com o holograma intacto impressa no substrato de papel, formando-se assim uma impressão a quente holográfica de segurança. Tal procedimento pode ser repetido com hologramas de reflexão.

REIVINDICAÇÕES:

1. "FOTOPOLÍMERO PARA GRAVAÇÃO DE HOLOGRAMA DE VOLUME" por meio de diferença de índice de refração, **caracterizado** pela presença de um agente expansor formador de gás em microbolhas em regiões não expostas da franja holográfica consistindo essencialmente por peso: a) 70 % a 90 % de um termoplástico "polímero", b) 10 % a 30 % de um monômero fotopolimerizável preferencialmente monofuncional e reativo a luz, c) 1 % a 10 % de um agente expansor que quando aquecido pelo menos a 75° C produz um gás e formam bolhas nas áreas do holograma não endurecidas ou polimerizadas pelo monômero e, d) 0,1% a 1% de um fotoiniciador que ativa a polimerização do mencionado monômero com a exposição de radiação actínica.

2. "FOTOPOLÍMERO PARA GRAVAÇÃO DE HOLOGRAMA DE VOLUME" de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que o fotoiniciador é constituído pela associação de pares iônicos de corantes cianinas e trifenil butil boratos ou tetrabutil boratos ou ainda dibutil fenila boratos.

3. "FOTOPOLÍMERO PARA GRAVAÇÃO DE HOLOGRAMA DE VOLUME" de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que o termoplástico é constituído por cloreto de vinilideno, cloreto de vinilideno/metacrilato e cloreto de vinilideno/vinilacetato e celulose acetato butirato.

4. "FOTOPOLÍMERO PARA GRAVAÇÃO DE HOLOGRAMA DE VOLUME" de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que o monômero compreende de acrilatos ou metacrilatos como metil acrilato etil acrilato, isobornil acrilato, fenil acrilato, p-clorofenil acrilato, p-bromofenil acrilato, e preferencialmente O-fenilfenoxietil acrilato, AGISYN® 2871,

VEOVA® 9 ou VEOVA®10 da Shell Company®, Vinil aromáticos como N-Vinilpirrolidona e 9-vinil carbazola.

5. "FOTOPOLÍMERO PARA GRAVAÇÃO DE HOLOGRAMA DE VOLUME" de acordo com a reivindicação 1 **caracterizado** pelo fato que o agente expansor consiste em sais de oxalatos, ácidos inorgânicos, 4-quetobenzotriazina, 1,1"-Azobis (cianociclohexano), Dupont® VAZO® 88, VAZO® 67, VAZO® 64 e VAZO® 52.

6. "PROCESSO PARA PRODUZIR UM FOTOPOLÍMERO PARA GRAVAÇÃO DE HOLOGRAMA DE VOLUME" pelo qual o elemento exposto contendo um holograma de reflexão ou transmissão, de acordo com as reivindicações 1 a 5 é **caracterizado** pelo fato de ser aquecido por meio de uma laminadora, radiação infravermelha, impressoras térmicas ou por outros meios por um breve período de tempo a uma temperatura entre 75° C a 165° C para vaporizar o elemento contido para formação de bolhas nas regiões anti-nodais, ao mesmo tempo amolecendo o estrato polimérico ao redor.

7. PROCESSO PARA PRODUZIR UM FOTOPOLÍMERO PARA GRAVAÇÃO DE HOLOGRAMA DE VOLUME" pelo qual o elemento exposto contendo um holograma de reflexão ou transmissão, de acordo com as reivindicações 1 a 6 é **caracterizado** pelo fato de ser transferido a um outro substrato por meio de aquecimento a uma temperatura entre 120°C e 165°C e pressão com a superfície do polímero em contato direto à superfície de transferência, gravando-se a película holográfica após a remoção do filme de poliéster original usado como "carrier".

RESUMO:

"FOTOPOLÍMERO PARA GRAVAÇÃO DE HOLOGRAMA DE VOLUME E PROCESSO PARA PRODUZI-LO"

A presente invenção refere-se ao método de manufatura de um filme holográfico e processo de revelação do mesmo; as composições de filmes utilizados nesta invenção são substancialmente sólidas e aplicadas em um substrato em forma de filme ou vidro; a camada fotopolimerizável consiste em uma espessura ao redor de 10 a 100 um (mícrons), consistindo de: a) 70 % a 90 % sobre o peso total de um termoplástico "polímero", b) 10 % a 30 % sobre o peso total de um monômero fotopolimerizável preferencialmente monofuncional e reativo a luz e, c) 1 % a 10 % por peso de um agente expansor que quando aquecido pelo menos a 75°C produz um gás nas áreas do holograma não endurecidas ou polimerizadas pelo monômero; em adição a composição contém um sistema fotoiniciador sensível à luz visível, surfactantes, plasticizantes, etc.; monômeros fotopolimerizáveis usados nesta invenção contém ao menos uma parte de etileno insaturada tendo uma temperatura de ebulição maior ou igual a 100°C.