

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 955 365**

51 Int. Cl.:

G03F 7/027 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2021** **E 21156660 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023** **EP 4043962**

54 Título: **Composición fotopolimerizable**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.11.2023

73 Titular/es:

XETOS AG (100.0%)
Friedrich-Bergius-Strasse 12
85662 Hohenbrunn, DE

72 Inventor/es:

KNOCKE, FRANK

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 955 365 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición fotopolimerizable

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones fotopolimerizables elementos elaborados a partir de las mismas y su uso. Las composiciones fotopolimerizables son particularmente adecuadas como material de grabación para elementos ópticos con modulación del índice de refracción, especialmente hologramas.

Se conocen diversos tipos de hologramas, como los hologramas de reflexión, hologramas en relieve, hologramas de transmisión u hologramas de volumen.

10 Un holograma de volumen se produce, por ejemplo, haciendo interferir dos ondas luminosas de la misma longitud de onda, también llamadas haz objeto y haz de referencia, y exponiendo un medio de grabación holográfico, generalmente una película fotográfica, al patrón de interferencia resultante, que suele ser un patrón de intensidad. El proceso de exposición holográfica y la duplicación del holograma (replicación) son procesos ópticos técnicamente complejos que requieren conocimientos especiales de aplicación. Los procedimientos para generar hologramas y la teoría se describen ampliamente en la bibliografía [Howard M. Smith, "Principles of Holography", Wiley (1969)] [Fred Unterseher, et al. "Holography Handbook: Making Holograms the Easy Way", Ross Books (1982)] [Graham Saxby, "Practical Holography", Inst. of Physics Pub. (2004)].

15 Los materiales de grabación conocidos con diferentes perfiles de propiedades y campos de aplicación son: Emulsiones de haluro de plata, gelatina de dicromato curada, cristales ferroeléctricos, materiales fotocromáticos y dicroicos, y fotopolímeros [Howard M. Smith, "Principles of Holography", Wiley (1969)]. Para aplicaciones de gran volumen, interesan materiales que puedan integrarse fácilmente en los equipos de producción y duplicación de hologramas y que permitan una exposición y un revelado holográficos sencillos. Los fotopolímeros se consideran especialmente preferentes por su gran eficacia, facilidad de manipulación y buena estabilidad de almacenamiento. Los fotopolímeros más conocidos son los de DuPont, por ejemplo Omnidex HRF 600 [S. M. Schultz, et al. "Volume grating preferential-order focusing waveguide coupler", Opt. Lett. volumen 24, páginas. 1708-1710, dic. 1999.] Los materiales Omnidex pertenecen a la clase de películas fotopolímeras autodesarrollantes basadas en la polimerización radical y la difusión de monómeros (véase EP 0 324 480 A2).

20 Los fotopolímeros Omnidex se han seguido desarrollando a lo largo de los años, principalmente con el objetivo de aumentar el contraste del índice de refracción y conseguir una alta eficacia de difracción en la película (véanse los documentos US 49421 12 A y DE 69032682 T2). No obstante, las eficiencias de difracción relevantes para la aplicación, muy superiores a 2/3, se adquieren con una elevada proporción de aglutinante termoplástico.

25 Durante la producción de la película, el aglutinante del revestimiento debe ser líquido. Para ello, se utiliza un disolvente cuya evaporación provoca una fuerte disminución del espesor de la capa tras el recubrimiento. La capa húmeda a aplicar es, por tanto, mucho más gruesa que la capa de película resultante según el contenido de disolvente. El contenido de disolvente suele rondar el 80%. Para conseguir una capa de volumen holográficamente exponible de 20µm, en este caso debe aplicarse una capa húmeda de 100µm. El elevado grosor requerido de la capa húmeda impide o complica el uso de procesos de impresión conocidos, como la flexografía o el huecograbado. En serigrafía, el uso de disolventes de secado rápido puede hacer que la malla se pegue.

30 Además, la película sólo puede seguir procesándose o enrollándose una vez que se haya evaporado todo el disolvente. En la producción, por tanto, es preciso instalar una larga línea de secado con un sistema de extracción respetuoso con la salud y el medio ambiente, así como un entorno a prueba de polvo y explosiones. Este esfuerzo implica que la producción de la película y la exposición holográfica suelen tener lugar en lugares y momentos distintos.

35 En el caso de materiales que contienen aglutinante, también es necesario un postratamiento térmico ("recocido") del fotopolímero expuesto y fijado con UV para conseguir el máximo contraste del índice de refracción (véase el documento DE 68905610 T2). El recocido es una etapa de procesamiento adicional que requiere mucho tiempo y ralentiza, complica y aumenta el coste de la producción de hologramas, además de la compleja producción de películas, y también limita la elección de sustratos a aquellos que no son sensibles a la temperatura.

40 Polaroid ha desarrollado otros materiales fotopolímeros para la holografía de volumen (véase el documento US 5759721 A), Fuji Photo Film (véase el documento EP 1 510 862 A2), Konica Minolta Medical & Graphic (el documento US 200505891 A1), Dai Nippon Printing (véase el documento EP 123151 A1), Nippon Paint (véase el documento EP 21 1615 A2), Nissan Chemical Industries (véase US 20050068594 A1), Bayer (véase el documento WO 2010091795 A1, WO 2012062655 A2), Xetos (véase el documento WO 2003036389 A1) e InPhase Technologies (véase el documento US 2002142227 A1). El estado de la técnica divulga fotopolímeros que difieren de Omnidex en sus propiedades holográficas o en su procesamiento. El progreso técnico se documenta por la reducción de la sensibilidad al oxígeno, la reducción de la contracción del material durante la exposición, la sensibilidad espectral adaptada (sensibilidad), la producción de películas sin disolventes, una mayor eficacia de difracción sin recocido y/o una mejor estabilidad a la temperatura y al almacenamiento.

Un fotopolímero holográfico más reciente y comercialmente disponible es la película "Bayfol HX" desarrollada por Bayer Materialscience. No contiene un aglutinante termoplástico, sino un poliuretano como matriz polimérica que contiene los monómeros de escritura holográficamente exponibles. El poliuretano se forma por poliadición a partir de una mezcla de poliisocianato y polioli. Los componentes reactivos se mezclan justo antes del recubrimiento y curan sobre la película portadora. Aunque no hay un alto contenido de disolvente como con los materiales que contienen aglutinante descritos anteriormente, el tiempo de curado de hasta una hora plantea el mismo problema de proporcionar una sección de secado o curado sin polvo suficientemente larga en la planta de recubrimiento.

Como ocurre con todas las películas de fotopolímero disponibles en el mercado, el usuario no puede seleccionar libremente el sustrato y recubrirlo él mismo, sino que debe procesar la estructura de película suministrada. Además de la película portadora, también hay una película de laminación sobre la capa de película sensible a la luz para evitar la adherencia y la suciedad. El desprendimiento de esta película puede provocar una carga estática que atraiga las partículas de polvo. Dado que la película debe laminarse sobre un vidrio o plantilla para su exposición, donde cada partícula de polvo crea un defecto, se requiere un entorno extremadamente libre de polvo para un procesamiento limpio y sin defectos.

Los sistemas fotopolímeros que contienen un aglutinante polimérico o una matriz polimérica forman una capa de película sustancialmente sólida. Por el contrario, también se han presentado sistemas sin aglutinante que son esencialmente líquidos hasta la exposición (véase, por ejemplo, Patente Estadounidense 3.993.485 A o N. Smirnova, Optics in Information Systems, febrero de 2004, p. 9 o Xetos (véase el documento WO 2003036389 A1).

En la mayoría de los fotopolímeros de matriz/aglutinante de monómero esencialmente sólido, los monómeros de escritura no expuestos que se encontraban en la región de las líneas de interferencia oscuras se difunden en las regiones polimerizadas expuestas tras la exposición láser holográfica. Esto crea una diferencia de índice de refracción cuya modulación espacial corresponde al patrón de interferencia que se desea registrar. Sin embargo, la difusión de los monómeros de escritura en la matriz sólida lleva su tiempo. Un aumento de la temperatura puede acelerar este proceso. DuPont especifica un tiempo de recocido de una hora a 120 °C para el material OmniDex® mencionado. En el caso del material Bayfol HX, las solicitudes de patente (EP 2 372 454 A1 S.13 [0127], EP 2 219 073 A1 P.15 [0102]), se especifica un tiempo de espera de 5 minutos antes de que el material se cure finalmente por completo con luz UV,

Para muchos procesos de producción, sin embargo, se requieren los tiempos más cortos posibles o el mayor rendimiento posible y un control del proceso sencillo y rentable para la producción de los hologramas, de modo que los engorrosos y lentos postratamientos o tiempos de espera son una desventaja.

Por esta razón, se han desarrollado composiciones fotopolimerizables que forman una modulación eficaz del índice de refracción ya durante la exposición al láser y que pueden fijarse inmediatamente con luz UV, tal como se describe en la EP 1 779 196 B1 se describe. Allí se utilizaban diversos triglicéridos, como el aceite de ricino.

El aceite de ricino es un componente inerte que no se reticula durante la exposición. Esto le permite migrar fuera de la capa más tarde. Para evitarlo de forma fiable, la capa del holograma suele sellarse posteriormente con un revestimiento UV.

Sin embargo, si el contenido de aceite de ricino es demasiado alto, esto puede ocurrir durante o poco después de la exposición. Una proporción demasiado elevada también provoca turbidez. Cuanto mayor sea el contenido de ricino, mayor deberá ser la temperatura de exposición para garantizar una capa clara. Sin embargo, el aumento de la temperatura reduce la viscosidad del material líquido, lo que tiene un efecto negativo en la exposición holográfica. Por lo tanto, existe un límite superior de contenido de ricino y de temperatura de exposición que no debe superarse para la exposición holográfica.

El brillo o la eficiencia de difracción (BWG) η de los hologramas de volumen depende de su espesor de capa d y del Δn . Δn denota la amplitud de la modulación del índice de refracción dentro de la capa del holograma. Según la Teoría de Ondas Acopladas de Kogelnik (véase; H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, Volumen 48, Noviembre 1969, Número 9 Página 2909 - Página 2947), cuanto mayor sea el valor de Δn , más finas pueden ser las capas para conseguir un alto valor de BWG. Para hologramas de reflexión de espejos de superficie u hologramas de Lippmann-Bragg, en los que la modulación del índice de refracción es paralela a la superficie, se aplica la siguiente relación

$$\eta = \tanh^2\left(\frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d}{\lambda}\right), \quad (\text{F-1})$$

donde λ es la longitud de onda de la luz.

Descripción de la invención

Así pues, la presente invención se basa en la tarea de proporcionar un material de grabación holográfica que evite las desventajas de los materiales de grabación conocidos y, en particular, permita un procesamiento mejorado y muy rápido. Los elementos holográficos producidos a partir del material de grabación también deben tener la mayor

modulación posible del índice de refracción y una gran estabilidad a largo plazo, así como estabilidad térmica y mecánica. Debería ser posible alcanzar valores de Δn de $\geq 0,01$, preferentemente de $\geq 0,015$ y particularmente preferentemente de $\geq 0,02$.

El objeto se resuelve según la invención mediante una composición fotopolimerizable que comprende:

- 5 I) una primera mezcla A que comprende
- a) al menos un monómero M que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado,
 - b) al menos un triglicérido y/o un triglicérido modificado,
 - (c) al menos un fotoiniciador,
 - d) al menos un aldehído aromático y/o aldehído alifático; y
 - 10 e) opcionalmente, un aditivo.

El triglicérido o el triglicérido modificado es un componente que no reticula durante la polimerización de la mezcla inducida por la luz. La mezcla de al menos un monómero y un triglicérido produce preferentemente una mezcla clara sólo por encima de una determinada temperatura. Preferentemente, las composiciones fotopolimerizables según la invención son transparentes por encima de una temperatura de 24°C y más preferentemente por encima de 22°C , mientras que son preferentemente lechosas por debajo de 16°C y más preferentemente por debajo de 18°C . La mezcla de uno o más monómeros, así como el polímero resultante, tienen un índice de refracción diferente al del componente no reticulante. En el caso de la exposición holográfica, la segregación de los componentes hace que el contenido de triglicéridos sea mayor en las zonas oscuras del patrón de interferencia que en las claras. Esto modula el índice de refracción en consecuencia y crea un holograma.

- 20 Dado que el triglicérido o el triglicérido modificado no se polimeriza y puede causar turbidez, su concentración no debe ser demasiado alta, ya que de lo contrario no se puede exponer un holograma estable y claro.

Sorprendentemente, sin embargo, resultó que la adición de un cierto aldehído puede desplazar el límite hacia arriba. Esto es ventajoso porque se puede conseguir un valor delta-n más alto o una BWG más alta con capas más finas. Incluso una cantidad muy pequeña de esta sustancia es suficiente.

- 25 La exudación posterior del aceite de ricino también puede evitarse añadiendo sustancias que abandonen la capa curada más rápidamente que el aceite. Pueden ser pequeñas cantidades de disolventes como el etanol o sólidos que subliman o algunos iniciadores UV. Especialmente se puede hacer que los iniciadores UV abandonen la capa más rápidamente que el aceite de ricino por evaporación mediante un breve destello UV intenso. Sin embargo, los iniciadores UV u otros absorbentes también pueden servir para acelerar la emisión de otras sustancias al convertir la energía absorbida en calor y transmitirlo. En principio, en lugar del flash UV, se pueden utilizar todos los procedimientos (láser de luz pulsada, infrarrojos, microondas, etc.) que calientan el material bruscamente en un periodo de tiempo muy corto a través de sustancias absorbentes adecuadas.

- 30 La capa se contrae de forma natural debido a la liberación del material, lo que también se nota en las propiedades del holograma. Esto puede tenerse en cuenta en consecuencia durante la exposición o utilizarse intencionadamente para crear hologramas azules con un láser verde, por ejemplo.

La composición fotopolimerizable según la invención comprende preferentemente:

- I) una primera mezcla A que comprende
- a) al menos un monómero M que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado,
 - b) al menos un triglicérido y/o un triglicérido modificado,
 - 40 (c) al menos un fotoiniciador,
 - d) al menos un aldehído aromático y/o aldehído alifático; y
 - e) opcionalmente, un aditivo,
- II) al menos un poliéter.

- 45 La composición fotopolimerizable no expuesta se vuelve lechosa a bajas temperaturas. La mejor manera de exponerlo holográficamente es a una temperatura justo por encima de esta temperatura de segregación. Para las mezclas del arte previo, la temperatura de exposición recomendada era de 25°C - 26°C .

Añadiendo una mezcla de poliéter, la temperatura de exposición puede llevarse ventajosamente a una temperatura ambiente común de 21°C - 22°C . Además, la adición también mejora el valor delta-n, por lo que se puede conseguir un

BWG (índice de refracción) más alto incluso con capas más finas. Ahora se puede alcanzar con seguridad un valor de BWG superior al 80% a partir de 12 μm , antes este valor era de 15 μm .

5 Sorprendentemente, también se descubrió que la claridad de la capa expuesta depende del tiempo de exposición y de la intensidad utilizada para la exposición y el curado. Si la capa se expone rápidamente durante menos de 1s con suficiente intensidad, la capa es menos turbia que si se expone durante varios segundos con potencias más débiles durante más tiempo. La turbidez es medible y se expresa como un valor de turbidez en porcentaje. La diferencia entre las zonas de exposición rápida y lenta debe alcanzar al menos el 50%, preferentemente al menos el 60% y particularmente preferentemente al menos el 70% a una temperatura de exposición de 21°C y un espesor de película de 1 mm, medido según el procedimiento estándar ASTM D. La temperatura también influye en la turbidez. 10 Cuanto más baja sea la temperatura, más lácteo será el resultado. Por tanto, exponer distintas zonas a diferentes temperaturas también puede marcar la diferencia o incluso intensificar el efecto dependiente de la intensidad.

La sensibilidad de la composición fotopolimerizable debe ser mejor que 100 mJ/cm^2 , preferentemente mejor que 50 mJ/cm^2 y particularmente preferentemente mejor que 30 mJ/cm^2 .

15 Preferentemente, la composición según la invención no requiere ningún disolvente y tampoco ningún postratamiento térmico. Puede exponerse inmediatamente después de aplicar la composición a un sustrato. La aplicación en húmedo de la composición sobre el sustrato puede realizarse mediante rasqueta, cuchilla de rasqueta o revestimiento con tinte de ranura. Para capas finas inferiores a 20 μm , también pueden utilizarse procesos de impresión conocidos como la serigrafía, el huecograbado, el grabado, la tampografía o la flexografía. 20 Preferentemente, la composición fotopolimerizable se lamina directamente sobre el sustrato (plantilla) que se va a copiar utilizando una película transparente y clara. El grosor de la capa se ajusta mediante la presión de contacto y la velocidad de laminación o mediante la anchura de la ranura. Para revestir sustratos gruesos y rígidos, como placas de vidrio, puede utilizarse un proceso de revestimiento por rotación. También es posible la aplicación con un proceso de impresión de inyección de tinta o con un dispositivo de dispensación controlado por CNC. También es posible la inyección directa en cavidades.

25 En particular, la composición fotopolimerizable también es adecuada para su aplicación en superficies curvas. También puede prensarse entre dos cuerpos iguales y utilizarse como kit o adhesivo al mismo tiempo.

El usuario también puede elegir libremente qué materiales de sustrato y estructuras de capa utilizar, ya que el recubrimiento se lleva a cabo en la unidad de exposición. El material sin disolventes puede exponerse inmediatamente después de su aplicación. Las exposiciones multicapa tampoco suponen ningún problema, ya que 30 tras el curado puede aplicarse una nueva capa y exponerse holográficamente según los mismos principios, lo que puede utilizarse, por ejemplo, para crear hologramas de color verdadero a partir de tres capas para los colores primarios rojo, verde y azul.

El uso de triglicéridos o triglicéridos modificados en la preparación de composiciones fotopolimerizables como materiales de grabación holográfica también tiene otras ventajas significativas: El fotopolímero expuesto tiene una 35 adherencia superficial reducida porque el triglicérido o el triglicérido modificado también actúa como agente de liberación. Así, el holograma expuesto puede retirarse fácil y completamente de un sustrato como el vidrio. Esta propiedad también es muy favorable para la producción en serie, porque significa que se pueden utilizar copias maestras sin desgaste, como las calzas de níquel convencionales con una fina estructura de superficie holográfica u hologramas de volumen sellados con vidrio fino, para hacer copias de contacto. Debido a la completa eliminación de la capa no pegajosa, el esfuerzo de limpieza sigue siendo bajo. 40

La composición fotopolimerizable es especialmente adecuada para realizar copias de contacto. El hecho de que la composición fotopolimerizable líquida se imprima directamente sobre la plantilla elimina la necesidad de ajustar el índice. Esto se entiende como la aplicación de un líquido entre la plantilla y la capa del holograma con aproximadamente el mismo índice de refracción de las dos capas. La adaptación de índices evita la aparición de 45 fenómenos de interferencia perturbadores (anillos de Newton) en el proceso normal de copiado por contacto con materiales de película. Éstas se deben a los reflejos, que se producen sobre todo en lugares donde las dos capas no se tocan directamente, por ejemplo, debido a una inclusión de polvo o a un pequeño desnivel, que da lugar a burbujas o inclusiones de aire. Además, la compensación de rayones y otras irregularidades del sustrato y la plantilla mejora la calidad óptica de la copia. Las pequeñas partículas de polvo con una dimensión menor que el grosor de la capa se incrustan en el líquido y no producen puntos de impresión y defectos distintivos como ocurre con los materiales de película. Esto reduce significativamente los residuos y las exigencias de la sala blanca en el entorno de producción. 50

Ventajosamente, la composición fotopolimerizable líquida también puede utilizarse como material de coincidencia de índice para la exposición de materiales de película holográfica. Como se endurece durante la exposición, no es necesario limpiarla ni evaporarla. Además, la grabación holográfica se ve favorecida y mejorada por la combinación de los dos materiales de grabación holográfica, ya que se crea un holograma en ambas capas. 55

Dado que la composición fotopolimerizable se adapta a cualquier superficie, a diferencia de los materiales de película, se pueden moldear estructuras superficiales al mismo tiempo que se expone el holograma y se pueden

utilizar superficies de formas complejas. Las estructuras superficiales pueden ser, en particular, hologramas en relieve o estructuras de Fresnel. Esto permite copiar física y holográficamente tanto la estructura de la superficie como la información holográfica u óptica volumétrica del patrón en una sola etapa de procesamiento.

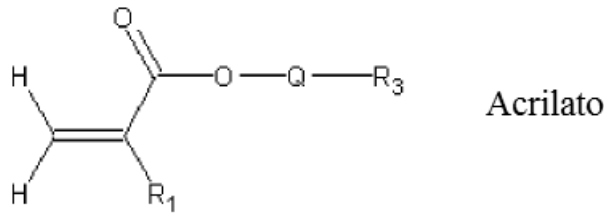
5 De este modo, también pueden fabricarse elementos ópticos como prismas o lentes con estructuras de hologramas integradas.

Debido al hecho de que la composición fotopolimerizable puede ser expuesta inmediatamente después de la aplicación, son realizables tiempos compactos de recubrimiento y exposición con distancias y tiempos de transporte muy cortos entre estas dos estaciones. Así se reduce el riesgo de preexposición no deseada debida a la luz ambiente. Por lo tanto, el requisito de un entorno oscuro no es grande. La composición fotopolimerizable puede aplicarse y exponerse en 1min, preferentemente en 20s, más preferentemente en 5s.

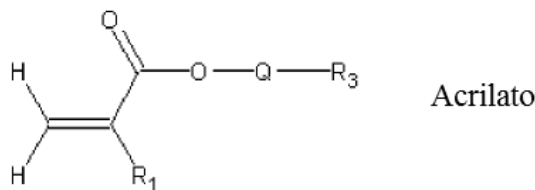
10 La composición fotopolimerizable según la invención comprende una primera mezcla A que comprende al menos un monómero M que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado, preferentemente un monómero M que comprende al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

15 Particularmente preferente, la composición fotopolimerizable comprende una primera mezcla A que comprende al menos un monómero M que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado y un monómero M1 que comprende al menos dos grupos etilénicamente insaturados, en la que M1 difiere preferentemente de M sólo por el segundo grupo etilénicamente insaturado.

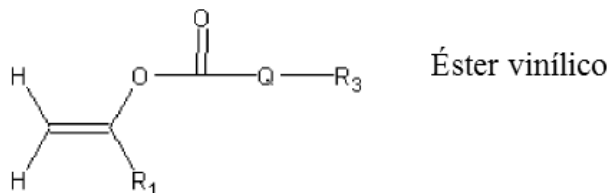
A este respecto, el monómero que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado puede tener las siguientes unidades estructurales generales.



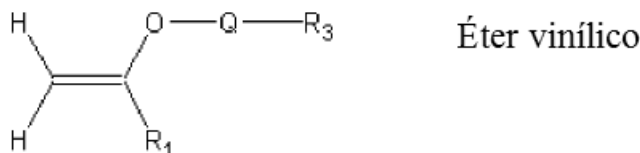
20 ○



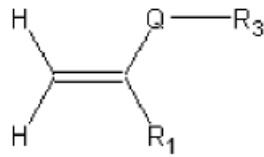
○



25 ○

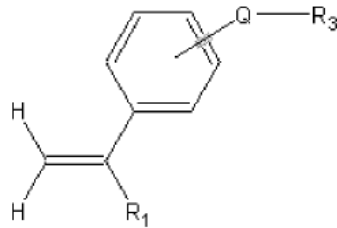


o



Vinilo

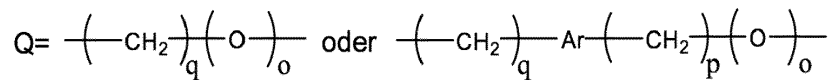
o



Estireno

5

Donde



10

donde q, p = 0-12, preferentemente 1-12; o = 0, 1; y Ar es un radical aromático o heterocíclico aromático mono- o polinuclear sustituido o no sustituido,

donde R₁ es H, metilo o etilo y

15

donde R₂ y R₃ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo, alqueno, alquino, alcoxi, acilo, aciloxi que puede ser de cadena recta o ramificada, no sustituido o sustituido, ariloxi sustituido o no sustituido, hidrocarburo aromático o heterocíclico sustituido o no sustituido, hidrocarburo alicíclico no sustituido o sustituido, alifático, aromático y alifático-aromático amino, carboxílico, amido, imido, hidroxilo, amino, ciano, nitro, halógeno o hidrógeno, y combinaciones de los anteriores, en los que los radicales sustituidos pueden estar sustituidos con alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, carboxilo, carbonilo, amino, amido, imido, halógeno, aromático o combinaciones de los mismos.

20

Ejemplos de monómeros M adecuados son monómeros de estireno sustituidos o no sustituidos, ácido acrílico, ácido α-alquilacrílico, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido α-alquilacrílico, cuyo componente alcohólico puede ser un radical alifático o aromático sustituido o no sustituido con 2-50 átomos de carbono, acrilamidas, acrilamidas α-alquílicas en las que el alquilo es como se ha definido anteriormente, ésteres vinílicos, alcoholes vinílicos, éteres vinílicos y otros monómeros vinílicos sustituidos con radicales alifáticos o aromáticos sustituidos o no sustituidos que tengan de 2 a 50 átomos de carbono.

25

Ejemplos preferentes de monómeros M adecuados son el éster butílico del ácido (met)acrílico, el éster fenílico del ácido (met)acrílico, el éster bencílico del ácido (met)acrílico, el éster isobornílico del ácido (met)acrílico, el éster ciclohexílico del ácido (met)acrílico, el éster 2-fenoxietil del ácido (met)acrílico, éster (met)acrílico-1H, 1H,2H,2H-perfluorooctilo, (met)acrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, (met)acrilato de heptafluoropropilo, (me)acrilato de 1,1,1,3,3,3-hexifluoroisopropilo, (me)acrilato de 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, (me)acrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo, (me)acrilato de 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentilo, éster N,N-dietilaminoetilo de ácido acrílico, éster etoxietoxietilo de ácido acrílico, éster 2-(p-clorofenoxi)etilo de ácido acrílico, acrilato de p-clorofenilo, (me)acrilato de 2-feniletilo, acrilato de pentaclorofenilo, acrilato de fenilo, p-cloroestireno, n-vinilcarbazol, 1-vinil-2-pirrolidona, 2-cloroestireno, 2-bromoestireno, metoxiestireno, acrilato de etoxilato de fenol, acrilato de 2-(p-clorofenoxi)etilo, acrilato de 2-(1-naftiloxi)etilo, monometacrilato de hidroquinona y acrilato de 2-[β-(N-carbazolil)propioniloxi]etilo.

35

Los monómeros M particularmente preferentes son N-vinilcarbazol, acrilato de etoxietilo, acrilato de 2-naftilo, acrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de etoxilato de fenol, acrilato de 2-(p-clorofenoxi)etilo, acrilato de p-clorofenilo, acrilato de fenilo, acrilato de 2-feniletilo, acrilato de 2-(1-naftiloxi)etilo, acrilato de t-butilo, acrilato de isobornilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de N,N-dietilaminoetilo, acrilamida, acrilato de etoxietilo, metacrilato de 1H, 1H,2H,2H-perfluorooctilo y acrilato de pentafluoroetilo.

40

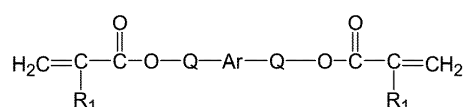
Preferentemente, el monómero M comprende al menos dos grupos etilénicamente insaturados, por lo que el monómero es preferentemente difuncional.

Los monómeros etilénicamente insaturados difuncionales tienen dos dobles enlaces C-C en la molécula, es decir, contienen, por ejemplo, dos de las unidades estructurales indicadas anteriormente. Un monómero difuncional etilénicamente insaturado puede contener, por ejemplo, dos grupos acrilato o metacrilato.

5 El monómero M en la composición fotopolimerizable según la invención puede consistir exclusivamente en uno o más monómeros difuncionales o funcionales superiores, es decir, la composición puede estar libre de monómeros monofuncionales etilénicamente insaturados. El contenido de monómeros M que tienen al menos dos grupos etilénicamente insaturados en la composición según la invención es superior al 5% en peso, preferentemente superior al 10% en peso, y particularmente preferentemente superior al 20% en peso.

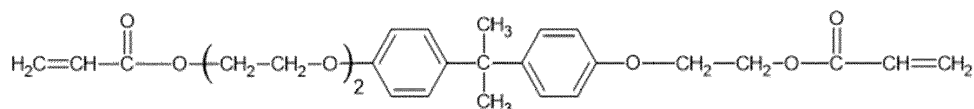
10 El uso de monómeros difuncionales o funcionales superiores conduce en particular a una estabilidad térmica y mecánica particularmente elevada de los elementos holográficos producidos y es particularmente ventajoso en la producción de hologramas de reflexión.

Los monómeros M preferentes que tienen al menos dos grupos etilénicamente insaturados son diacrilatos de bisfenol A etoxilados, en particular compuestos de la siguiente fórmula



15 en la que R₁, Q y Ar tienen el significado indicado anteriormente.

Un monómero M particularmente preferente es el compuesto de la siguiente fórmula estructural:

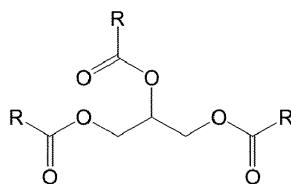


Preferentemente, la viscosidad del monómero M o de la mezcla de monómeros es de al menos 900 mPa·s a temperatura ambiente.

20 La viscosidad de la composición fotopolimerizable es también de al menos 900mPa s a 20°C, preferentemente de 1500mPa s y particularmente preferentemente de al menos 2000mPa s.

La composición fotopolimerizable según la invención comprende una primera mezcla A que comprende un triglicérido y/o un triglicérido modificado.

Los triglicéridos adecuados son generalmente compuestos de la siguiente fórmula estructural general



25 en la que los R, cada uno independientemente, representan un residuo de ácido graso; preferentemente los R contienen cada uno de 6 a 22, más preferentemente de 8 a 18, átomos de carbono.

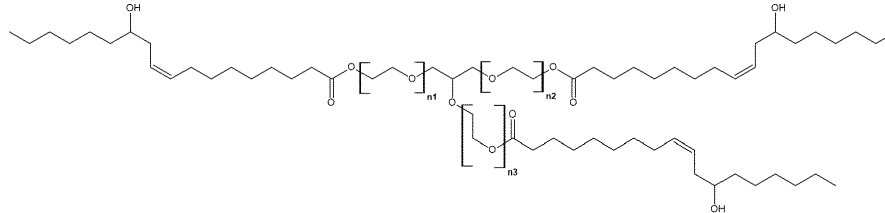
30 Los aceites o grasas naturales como el aceite de ricino, el aceite de coco, el aceite de palmiste y sus mezclas también pueden utilizarse como triglicéridos. También pueden utilizarse derivados (por ejemplo, productos de hidrogenación) de dichas grasas y aceites naturales. Estos aceites o grasas naturales son o suelen contener mezclas de diferentes triglicéridos.

Un triglicérido particularmente preferente es el triglicérido de ácido ricinoleico, que es un componente principal del aceite de ricino.

35 Preferentemente, el triglicérido se elige de tal manera que la diferencia entre el índice de refracción (n) del monómero o mezcla de monómeros etilénicamente insaturados y el índice de refracción del triglicérido (es decir, |n(monómero) - n(triglicérido)|) a 20°C es de al menos 0,02, más preferentemente de al menos 0,05 y más preferentemente de al menos 0,07.

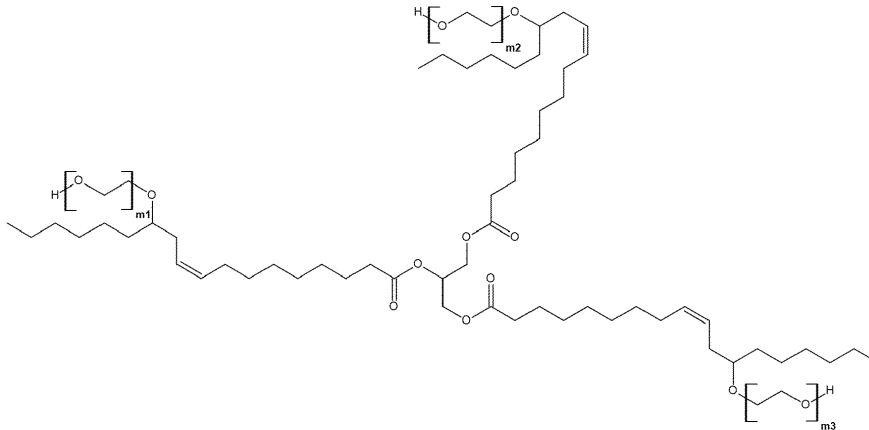
40 Por ejemplo, los aceites de ricino etoxilados o sus ácidos ricinoleicos pueden considerarse triglicéridos modificados. Preferentemente, el triglicérido modificado comprende triglicéridos etoxilados que tienen de 25 a 250 unidades basadas en óxido de etileno. Por ejemplo, Hedipin R/2000 también puede conocerse como "Aceite de ricino PEG-200").

5 Hedipin R/2000 se prepara haciendo reaccionar aceite de ricino con óxido de etileno en una proporción molar de 1:200. El aceite de ricino es una mezcla de triglicéridos extraídos de las semillas de *Ricinus communis*. El principal componente del aceite de ricino (>80%) es el triglicérido de ácido ricinoleico. Hedipin R/2000 contiene una mezcla de triglicéridos polietoxilados, siendo los productos polietoxilados del triglicérido de ácido ricinoleico el principal constituyente. Los productos polietoxilados del triglicérido de ácido ricinoleico comprenden uno o varios de los compuestos de fórmula A, B y C y sus mezclas, así como todos sus estereoisómeros. Otros ingredientes pueden incluir ricinoleatos de polioxietileno Hedipin R/2000, polietilenglicoles libres y gliceroles etoxilados.



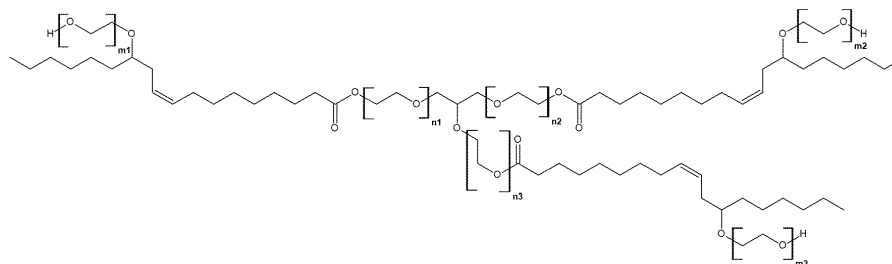
Fórmula (A)

10 En la fórmula (A), n1, n2 y n3 son independientemente un número entero de 0-200, más preferentemente de 10-180, más preferentemente de 20-150, más preferentemente de 30-130, más preferentemente de 40-110, más preferentemente de 50-90, más preferentemente de 60-75, donde $n1+n2+n3 = 150-250$.



Fórmula (B)

15 En la fórmula (B), m1, m2 y m3 son independientemente un número entero de 0-200, más preferentemente de 10-180, más preferentemente de 20-150, más preferentemente de 30-130, más preferentemente de 40-110, más preferentemente de 50-90, más preferentemente de 60-75, donde $m1+m2+m3 = 150-250$.



Fórmula (C)

20 En la fórmula (C), n1, n2 y n3 son cada uno independientemente un número entero de 0-200, más preferentemente de 5-175, más preferentemente de 10-150, más preferentemente de 15-125, más preferentemente de 20-100, más preferentemente de 20-75, más preferentemente de 25-40, donde $n1+n2+n3 = 50-150$.

En la fórmula (C), m1, m2 y m3 son cada uno independientemente un número entero de 0-200, más preferentemente de 5-175, más preferentemente de 10-150, más preferentemente de 15-125, más preferentemente de 20-100, más preferentemente de 20-75, más preferentemente de 25-40, $n1+n2+n3 = 50-150$.

- 5 Preferentemente, en la fórmula (C), n1, n2, n3, m1, m2 y m3 son cada uno independientemente un número entero de 10-150, más preferentemente de 15-125, más preferentemente de 20-100, más preferentemente de 20-75, más preferentemente de 25-40, donde $n1+n2+n3+m1+m2+m3 = 150-250$.

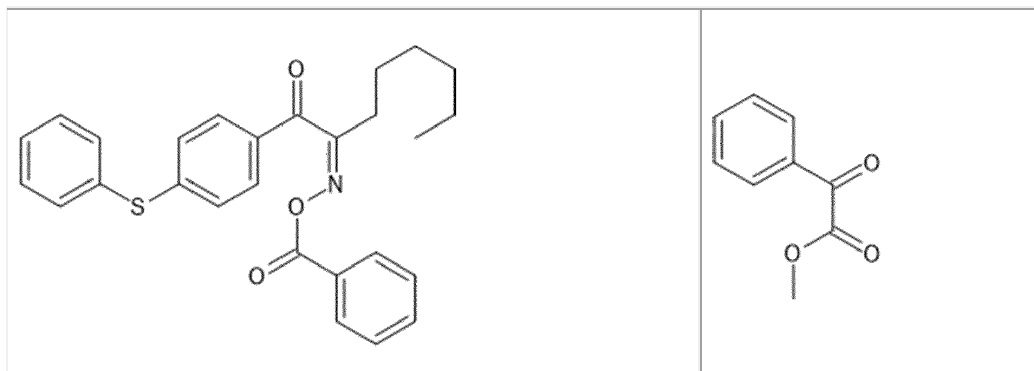
La composición fotopolimerizable según la invención comprende una primera mezcla A que comprende al menos un fotoiniciador que activa preferentemente la polimerización del (de los) monómero(s) M tras la exposición a la radiación (actínica). Se trata preferentemente de un iniciador de polimerización formador de radicales.

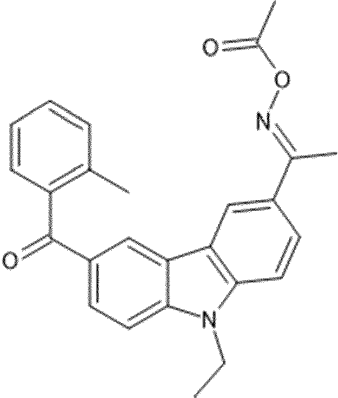
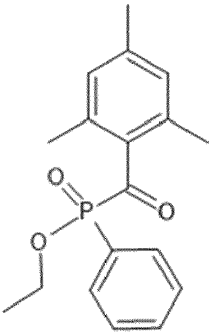
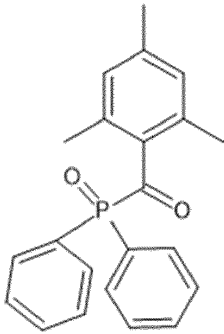
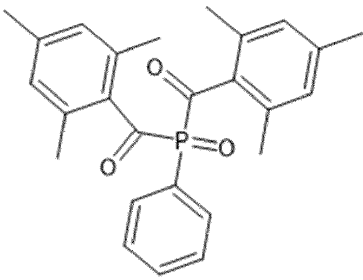
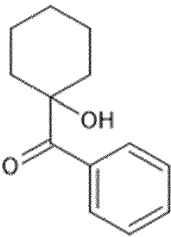
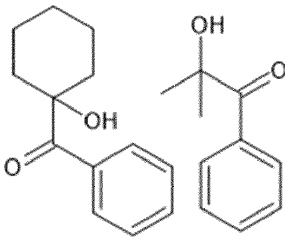
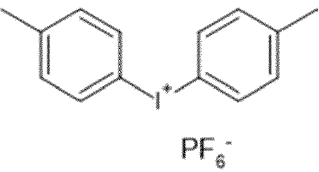
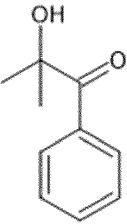
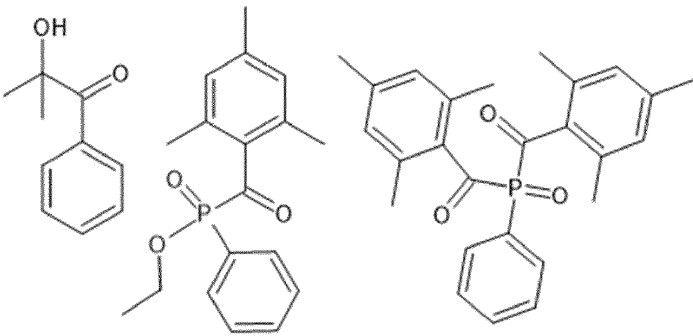
- 10 Los iniciadores de polimerización que forman radicales son conocidos, véase por ejemplo Timpe, H.J. y S. Neuenfeld, "Dyes in photoinitiator systems", Contacts (1990), páginas 28-35 y Jakubiak, J. y J.F. Rabek, "Photoinitiators for visible light polymerisation", Polimery (Varsovia) (1999), 44, páginas 447-461.

- Entre los iniciadores de polimerización formadores de radicales adecuados, que pueden activarse mediante radiación UV y son generalmente inactivos a temperaturas de hasta 185°C, se incluyen las quinonas polinucleares sustituidas o no sustituidas; se trata de compuestos con dos átomos de carbono intracíclicos en un sistema de anillo carbocíclico conjugado, por ejemplo 9,10-antraquinona, 1-cloroantraquinona, 2-cloroantraquinona, 2-metil-antraquinona, 2-etilantraquinona, 2-terc-butilantraquinona, octametil-antraquinona, 1,4-naftoquinona, 9,10-fenantrenoquinona, 1,2-benzantraquinona, 2,3-benzantraquinona, 2-metil-1,4-naftoquinona, 2,3-dicloronaftoquinona, 1,4-dimetilantraquinona, 2,3-dimetilantraquinona, 2-fenilantraquinona, 2,3-difenilantraquinona, sal sódica del ácido antraquinona- α -sulfónico, 3-cloro-2-metil-antraquinona, retenquinona, 7,8,9,10-tetrahidronaftacenoquinona y 1,2,3,4-tetrahidrobenzo[a]antraceno-7,12-diona. Otros fotoiniciadores que también son útiles, aunque algunos son térmicamente activos a temperaturas tan bajas como 85°C, se describen en la Patente estadounidense 2 760 663 A e incluyen alcoholes cetaldonílicos vicinales tales como benzoína, pivaloína, éteres de aciloína, por ejemplo, éteres metílicos y etílicos de benzoína, aciloínas aromáticas sustituidas por α -hidrocarburos incluyendo α -metilbenzoína, α -alilbenzoína y α -fenilbenzoína.

- Los fotoiniciadores que pueden utilizarse son colorantes fotorreducibles y agentes reductores como los descritos en Patentes estadounidenses 2 850 445 A, 2 875 047 A, 3 097 096 A, 3 074 974, 3 097 097 A y 3 579 339 A así como colorantes de la clase de las fenazinas, oxazinas y quinonas; cetona de Michler, benzofenona, dímeros de 2,4,5-trifenilimidazolilo con donantes de hidrógeno y mezclas de los mismos descritos en las Patentes estadounidenses 3 427 161 A, 3 479 185 A, 3 549 367 A, 4 311 783 A, 4 622 286 A y 3 784 557 A. Una discusión útil de la fotopolimerización sensibilizada por colorante puede encontrarse en "Dye Sensitized Photopolymerization" de D.F. Eaton en Adv. in Photochemistry, vol. 13, D.H. Volman, G.S. Hammond y K. Gollnick, eds, Wiley-Interscience, Nueva York, 1986, pp. 427-487. Del mismo modo, los compuestos de ciclohexadienona de Patente estadounidense nº 4 341 860 también pueden utilizarse como iniciadores. Los fotoiniciadores adecuados incluyen CDM-HABI, es decir, 2-(o-clorofenil)-4,5-bis(m-metoxifenil)-imidazol dímero; o-CI-HABI, es decir, 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-1,1'-biimidazol; y TCTM-HABI, es decir, 2,5-bis(o-clorofenil)-4-(3,4-dimetoxifenil)-1H-imidazol dímero, cada uno utilizado típicamente con un donante de hidrógeno, por ejemplo 2-mercaptobenzoxazol.

- Los fotoiniciadores UV particularmente preferentes son IRGACURE® OXE-01 (1,2-octanediona-1-[4-(feniltio)-fenil]-2-(O-acetiloxima) el RGACURE® OXE-02 (1-[9-etil-6-(2-metilbenzoi)-9H-carbazol-3-il]etanona-O-acetiloxima de BASF AG, así como OMNIRAD-MBF (metilbenzoi-formato), OMNIRAD-TPO (2,4,6-trimetilbenzoi-difenil-óxido de fosfina), OMNIRAD-TPO-L (etil-(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfinato), OMNIRAD-1173 (2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona), OMNIRAD 1000 (mezcla de 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona (80%) y 1-hidroxiciclohexil-fenilcetona (20%)), OMNIRAD 184 (1-hidroxiciclohexil-fenilcetona), OMNIRAD 819 (óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfina), OMNIRAD 2022 (mezcla de 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona, Bis(2,4,6-trimetilbenzoi)óxido de fenilfosfina y etil(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfinato) y OMNIRAD 440 (4,4'-dimetil-difenil-yodo-hexafluorofosfato), disponibles en IGM Resins y utilizados preferentemente en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso.

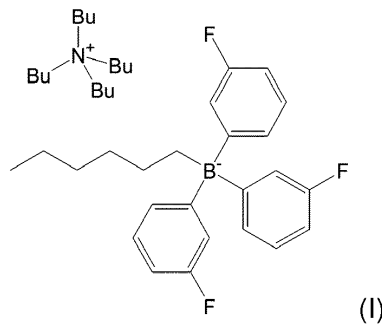


<p>IRCACURE® OXE-01</p>	<p>OMNIRAD MBF</p>	
		
<p>IRGACURE® OXE-02</p>	<p>OMNIRAD TPO-L</p>	<p>OMNIRAD TPO</p>
		
<p>OMNIRAD 819</p>	<p>OMNIRAD 184</p>	<p>OMNIRAD 1000</p>
		
<p>OMNICAT 440</p>	<p>OMNIRAD 1173</p>	
		
<p>OMNIRAD 2022</p>		

Los fotoiniciadores anteriores pueden utilizarse solos o combinados.

Un fotoiniciador particularmente preferente comprende el compuesto de la siguiente fórmula estructural I (cofotoiniciador) y colorantes (sensibilizadores), como el azul de metileno, y los compuestos descritos en Patentes estadounidenses 3 554 753 A, 3 563 750 A, 3 563 751 A, 3 647 467 A, 3 652 275 A, 4 162 162 A, 4 268 667 A, 4 454 218 A, 4 535 052 A y 4 565 769 A así como los agentes sensibilizantes divulgados en la solicitud 2012062655 A2 y los cofotoiniciadores mencionados en la solicitud, a los que se hace referencia expresa en el presente documento. Entre los agentes sensibilizantes especialmente preferentes figuran los siguientes: DBC, es decir, 2,5-bis[(4-dietil-amino-2-metilfenil)metilén]ciclopentanona; DEAW, es decir, 2,5-bis[(4-dietilaminofenil)metilén]ciclopentanona; dimetoxi-JDI, es decir, 2,3-dihidro-5,6-dimetoxi-2-[(2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-benzo[i,j]quinolizin-9-il)metileno]-1H-inden-1-ona; y safranina O, es decir, cloruro de 3,7-diamino-2,8-dimetil-5-fenil-fenazinio.

El compuesto con la fórmula estructural I, que fue desarrollado bajo el nombre "CGI 7460" por Ciba Specialty Chemicals Inc. y ahora está disponible en BASF AG bajo el nombre SEC LCA 1460, se presenta de la siguiente manera:



De manera particularmente preferente, los colorantes pueden suministrarse como concentrados colorantes (véase la Tabla 4) en una mezcla sin disolventes volátiles. Esto simplifica la preparación de las composiciones fotopolimerizables, ya que no es necesario hervir las sustancias volátiles y también es más fácil y preciso dosificarlas.

Preferentemente, el colorante en las composiciones fotopolimerizables según la invención se selecciona del grupo que consiste en acriflavinas, diaminoacridinas, rodamina B, safranina-O, dietilsafranina y azul de metileno.

Preferentemente, el cofotoiniciador en las composiciones fotopolimerizables según la invención se selecciona del grupo que consiste en tetrahexilborato de tetrabutilamonio, trifenilhexilborato de tetrabutilamonio, tris-(3-fluorofenil)-hexilborato de tetrabutilamonio y tris-(3-cloro-4-metilfenil)-hexilborato de tetrabutilamonio o mezclas de los mismos.

Más preferentemente, el colorante en las composiciones fotopolimerizables de la invención se selecciona del grupo que consiste en acriflavinas, diaminoacridinas, rodamina B, safranina-O, dietilsafranina y azul de metileno, y se combina con un cofotoiniciador seleccionado del grupo que consiste en tetrahexilborato de tetrabutilamonio, trifenilhexilborato de tetrabutilamonio, tris-(3-fluorofenil)-hexilborato de tetrabutilamonio y tris-(3-cloro-4-metilfenil)-hexilborato de tetrabutilamonio o mezclas de los mismos.

En la composición según la invención, la primera mezcla A comprende además al menos un aldehído aromático y/o aldehído alifático.

Preferentemente, el aldehído aromático se selecciona del grupo que consiste en vainillina, aldehído de coniferilo, 2-metoxibenzaldehído, 3-metoxibenzaldehído, 4-metoxibenzaldehído, 2-etoxibenzaldehído, 3-etoxibenzaldehído, 4-etoxibenzaldehído, 4-hidroxi-2,3-dimetoxi-benzaldehído, 4-hidroxi-2,5-dimetoxi-benzaldehído, 4-hidroxi-2,6-dimetoxi-benzaldehído, 4-hidroxi-3-metil-benzaldehído, 4-hidroxi-2,3-dimetil-benzaldehído, 4-hidroxi-2,5-dimetil-benzaldehído, 4-hidroxi-2,6-dimetil-benzaldehído, 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldehído, 4-hidroxi-3,5-dimetil-benzaldehído, 3,5-dietoxi-4-hidroxi-benzaldehído, 2,6-dietoxi-4-hidroxi-benzaldehído, 3-hidroxi-4-metoxi-benzaldehído, 2-hidroxi-4-metoxi-benzaldehído, 2-eti-4-hidroxi-benzaldehído, 3-eti-4-hidroxi-benzaldehído, 4-eti-2-hidroxi-benzaldehído, 4-eti-3-hidroxi-benzaldehído, 2,3-dimetoxi-benzaldehído, 2,4-dimetoxi-benzaldehído, 2,5-dimetoxi-benzaldehído, 2,6-dimetoxibenzaldehído, 3,4-dimetoxibenzaldehído, 3,5-dimetoxibenzaldehído, 2,3,4-trimetoxibenzaldehído, 2,3,5-trimetoxibenzaldehído, 2,3,6-trimetoxibenzaldehído, 2,4,6-trimetoxibenzaldehído, 2,4,5,6-trimetoxi-benzaldehído, 2-hidroxibenzaldehído, 3-hidroxibenzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído, 2,3-dihidroxibenzaldehído, 2,4-dihidroxibenzaldehído, 2,4-dihidroxi-3-metil-benzaldehído, 2,4-dihidroxi-5-metil-benzaldehído, 2,4-dihidroxi-6-metil-benzaldehído, 2,4-dihidroxi-3-metoxi-benzaldehído, 2,4-dihidroxi-5-metoxi-benzaldehído, 2,4-dihidroxi-6-metoxi-benzaldehído, 2,5-dihidroxibenzaldehído, 2,6-dihidroxibenzaldehído, 3,4-dihidroxibenzaldehído, 3,4-dihidroxi-2-metil-benzaldehído, 3,3,4-dihidroxi-5-metil-benzaldehído, 3,4-dihidroxi-6-metil-benzaldehído, 3,4-dihidroxi-2-metoxi-benzaldehído, 3,4-dihidroxi-5-metoxi-benzaldehído, 3,5-dihidroxi-benzaldehído, 2,3,4-trihidroxi-benzaldehído, 2,3,5-trihidroxi-benzaldehído, 2,3,6-

Si se desea, otros componentes comunes utilizados en sistemas fotopolímeros pueden utilizarse con las composiciones y elementos de la presente invención. Estos componentes incluyen: Abrillantadores ópticos, material absorbente de radiación ultravioleta, estabilizadores térmicos, donantes de hidrógeno, secuestrantes de oxígeno y agentes desmoldeantes. Estos aditivos también pueden incluir polímeros o copolímeros.

- 5 Entre los abrillantadores ópticos útiles se incluyen los descritos en la Patente Estadounidense 3 854 950 A divulgada. Un abrillantador óptico preferente es la 7-(4'-cloro-6'-dietilamino-1',3',5'-triazin-4'-il)amino-3-fenilcumarina. Los materiales absorbentes de radiación ultravioleta útiles en la presente invención también se describen en la Patente Estadounidense 3 854 950 A.

- 10 Entre los estabilizadores térmicos útiles se incluyen: Hidroquinona, fenidona, p-metoxifenol, hidroquinonas y quinonas sustituidas por arilo y arilo, terc-butilcatecol, pirogalol, resinato de cobre, naftilaminas, β-naftol, cloruro de cobre(I), 2,6-di-terc-butil-p-cresol, fenotiazina, piridina, nitrobenzoceno, dinitrobenzoceno, p-toluchinona y cloranil. También son utilizables las patentes enumeradas en Patente estadounidense 4 168 982 A también son útiles. Típicamente, también está presente un inhibidor de la polimerización térmica para aumentar la estabilidad durante el almacenamiento de la composición fotopolimerizable.

- 15 Los compuestos donantes de hidrógeno útiles como reactivos de transferencia de cadena incluyen: 2-mercaptobenzoxazol, 2-mercaptobenzotiazol, etc., y diversos tipos de compuestos, por ejemplo, (a) éteres, (b) ésteres, (c) alcoholes, (d) compuestos que contienen hidrógeno alílico o bencílico como el cumeno, (e) acetales, (f) aldehídos, y (g) amidas, como se divulga en la columna 12, líneas 18 a 58 de la Patente Estadounidense 3.390.996, que se incorpora en el presente documento como referencia.

- 20 Los compuestos que han demostrado ser útiles como agentes desmoldeantes se describen en Patente Estadounidense 4 326 010 A. Un agente desmoldeante preferente es la policaprolactona.

- La composición fotopolimerizable o la primera mezcla A también puede comprender uno o más aglutinantes poliméricos seleccionados del grupo que consiste en seleccionados del grupo que comprende polimetacrilato de metilo y polimetacrilato de etilo, ésteres de polivinilo tales como acetato de polivinilo, acetato de polivinilo/acrilato, acetato de polivinilo/metacrilato y acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, Copolímeros de éster de cloruro de vinilo/ácido carboxílico, copolímeros de éster de cloruro de vinilo/ácido acrílico, butiral de polivinilo y formal de polivinilo, polímeros y copolímeros de butadieno e isopreno y óxidos de polietileno de poliglicoles con un peso molecular medio de aproximadamente 1.000 a 1.000.000 g/mol, epóxidos, como los epóxidos que contienen residuos de acrilato o metacrilato, poliestirenos, ésteres de celulosa, como el acetato de celulosa, el succinato de acetato de celulosa y el butirato de acetato de celulosa, éteres de celulosa, como la metilcelulosa y la etilcelulosa, policondensados, como los policarbonatos, poliésteres, poliamidas, como la N-metoximetil polihexametilen adipamida, poliimidazoles, poliuretanos. Los aglutinantes poliméricos mencionados pueden utilizarse, por ejemplo, en una cantidad del 0,001 al 10% en peso, en base al peso total de la composición.
- 25
- 30

- La composición fotopolimerizable o la primera mezcla A también pueden comprender uno o más agentes humectantes (en particular polímeros de fluorocarbono, como Schwego-Fluor 8038™, o fluorosurfactantes, como 3M Fluorad FC-4430™), Agentes niveladores (en particular, ésteres n-butílicos de ácido glicólico o poldimetilsiloxanos modificados con poliéter, como ADDID130™), antiespumantes (en particular, antiespumantes a base de aceite de fluorosilicona, como ADDID763™), promotores de adherencia (en particular, promotores de adherencia de silano diamino-trimetoxi-funcional, como ADDID900™ o agentes de acoplamiento glicidil trimetoxi silano trifuncional, como ADDID911™, vinil trietoxisilano o 3-metacriloxipropil trimetoxisilano), o aditivos de superficie (en particular poldimetilsiloxanos acrílico-funcionales modificados con poliéter, como BYK-UV 3500™, poldimetilsiloxanos modificados con poliéter como BYK-UV 3510™ o poldimetilsiloxanos funcionales con acrílico modificados con poliéter como BYK-UV 3530™). Los productos mencionados con los nombres comerciales "ADDID" y "BYK" están disponibles en Wacker y BYK Chemie, respectivamente.
- 35
- 40

- 45 La composición fotopolimerizable o la primera mezcla A también pueden contener partículas a nanoescala, como TiO₂, SiO₂ o Au, que opcionalmente pueden acoplarse a monómeros (tales materiales están disponibles, por ejemplo, bajo el nombre comercial "Nanocryl").

Preferentemente, el aditivo puede ser un sinergista de aminas. Un sinergista de aminas en combinación con otros fotoiniciadores puede aumentar la velocidad de curado de las lacas UV (véase DE 60216490 T2).

- 50 Preferentemente, el aditivo puede ser un peróxido. Un peróxido térmicamente activable, en combinación con otros fotoiniciadores, puede mejorar el curado de las lacas UV, especialmente en zonas de sombra (cf US 5017406 A o DE 60030223 T2).

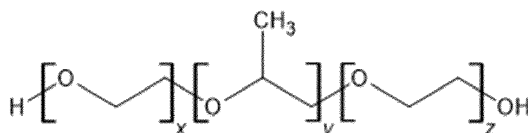
- Preferentemente, el aditivo también puede ser un marcador seleccionado entre pigmentos fluorescentes o compuestos de lantánidos. Los complejos de trisdipicolinato de europio o terbio, por ejemplo, pueden utilizarse como compuestos de lantánidos.
- 55

A los efectos de la presente invención, se entiende por marcador una sustancia detectable forensemente mediante la cual se puede determinar la autenticidad u origen de un producto o de su productor o vendedor. Siempre que las

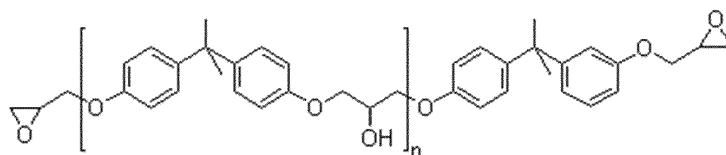
capas a producir sean lo suficientemente gruesas como para incrustar las micropartículas correspondientes, también se pueden introducir pequeñas partículas individualizadas, microplásticos coloreados también llamados taggant

Preferentemente, la composición fotopolimerizable es líquida a presión estándar en un intervalo de 15°C a 150°C, más preferentemente de 20°C a 120°C.

- 5 Preferentemente, el poliéter comprende un poliéter basado en un poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol)



- 10 En la fórmula, $x = 1-500$, $y = 1-500$ y $z = 1-500$, preferentemente $x = 1-200$, $y = 1-200$ y $z = 1-200$, más preferentemente $x = 5-100$, $y = 5-100$ y $z = 5-100$. El peso molecular medio en número es preferentemente de 500-2000, más preferentemente de 750-1500, más preferentemente de 900-1300. o poli(bisfenol A-co-epiclorhidrina) con grupos terminales glicidílicos ("con capuchón terminal glicidilo")



- 15 En la fórmula, $n = 1-500$, preferentemente $n = 1-200$, más preferentemente $n = 5-100$. El peso molecular medio en número es preferentemente de 500-2000, más preferentemente de 750-1500, más preferentemente de 900-1300. El peso equivalente de epoxi es preferentemente 100-1000, más preferentemente 250-750, más preferentemente 500-600.

Preferentemente, la composición fotopolimerizable según la invención comprende:

- 20 I) 60-95% en peso de una primera mezcla A que comprende
- a) al menos un monómero M que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado,
 - b) al menos un triglicérido y/o un triglicérido modificado,
 - (c) al menos un fotoiniciador,
 - d) al menos un aldehído aromático y/o aldehído alifático; y
 - e) opcionalmente, un aditivo,
- 25 II) 5-40% en peso de al menos un poliéter, sumando las cantidades de I) y II) hasta el 100% en peso.

Particularmente preferente es una composición fotopolimerizable que comprende:

- I) 60-95% en peso de una primera mezcla A que comprende
- a) 70-98% en peso de al menos un monómero M que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado,
 - 30 b) 0,5-24% en peso de al menos un triglicérido y/o triglicérido modificado,
 - c) 0,1-5 % en peso de al menos un fotoiniciador,
 - d) 0,1-2% en peso de al menos un aldehído aromático y/o aldehído alifático y
 - e) de 0 a 10% en peso de un aditivo, preferentemente de 0,01 a 10% en peso de un aditivo, sumando las cantidades de a) a e) hasta 100% en peso, y
- 35 II) 5-40% en peso de al menos un poliéter, sumando las cantidades de I) y II) hasta el 100% en peso.

Muy particularmente preferente es una composición fotopolimerizable que comprende:

- I) 60-95% en peso de una primera mezcla A que comprende

a) 70-98% en peso de al menos un monómero M que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado,

b) 0,5-24% en peso de al menos un triglicérido y/o triglicérido modificado,

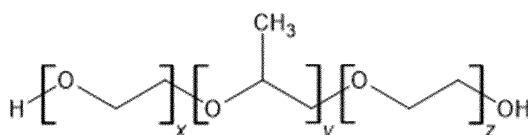
5 c) 0,1-5 % en peso de al menos un fotoiniciador y otro fotoiniciador de un cofotoiniciador con un colorante, en el que el colorante se selecciona del grupo que consiste en acriflavinas, diaminoacridinas, rodamina B, safranina-O, dietilasafranina y azul de metileno, y el cofotoiniciador se selecciona del grupo que consiste en tetrahexilborato de tetrabutilamonio, trifenilhexilborato de tetrabutilamonio, tris-(3-fluorofenil)-hexilborato de tetrabutilamonio y tris-(3-cloro-4-metilfenil)-hexilborato de tetrabutilamonio, o mezclas de los mismos.

10 d) 0,1-2% en peso de al menos un aldehído aromático y/o aldehído alifático y

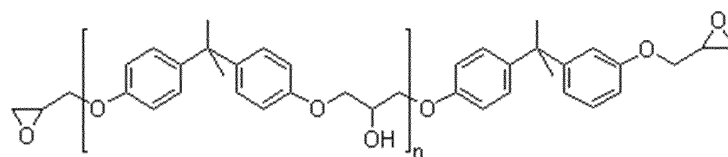
e) de 0 a 10% en peso de un aditivo, preferentemente de 0,01 a 10% en peso de un aditivo, sumando las cantidades de a) a e) hasta 100% en peso, y

II) 5-40% en peso de al menos un poliéter basado en un

Poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol)



donde en la fórmula $x = 1-500$, $y = 1-500$ y $z = 1-500$, preferentemente $x = 1-200$, $y = 1-200$ y $z = 1-200$, particularmente preferentemente $x = 5-100$, $y = 5-100$ y $z = 5-100$ y/o el peso molecular medio en número es preferentemente 500-2000, más preferentemente 750-1500, particularmente preferentemente 900-1300, o poli(bisfenol A-co-epiclorhidrina) con grupos terminales glicídlicos ("con capuchón terminal glicídilo")

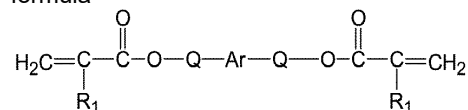


donde en la fórmula $n = 1-500$, preferentemente $n = 1-200$, más preferentemente $n = 5-100$ y/o el peso molecular medio en número es preferentemente 500-2000, preferentemente 750-1500, particularmente preferente 900-1300 y/o el peso equivalente de epoxi es preferentemente 100-1000, más preferentemente 250-750, particularmente preferente 500-600, siendo las cantidades de I) y II) del 100 % en peso.

25 Particularmente preferente es una composición fotopolimerizable que comprende:

I) 60-95% en peso de una primera mezcla A que comprende

a) 70-98% en peso de al menos un monómero M que comprende compuestos de la siguiente fórmula



en la que R_1 , Q y Ar son como se han definido anteriormente,

b) 0,5-24% en peso de al menos un triglicérido y/o triglicérido modificado, donde el triglicérido modificado se selecciona del grupo que consiste en las fórmulas anteriores (A), (B), (C) y sus mezclas,

35 c) 0,1-5 % en peso de al menos un fotoiniciador seleccionado del grupo formado por 1,2-octanediona-1-[4-(feniltio)-fenil]-2-(O-benzoiloxime), (1-[9-etil-6-(2-metilbenzoi)-9H-carbazol-3-il]etanona-O-acetiloxima, metil benzoil formiato, 2,4,6-trimetilbenzoi difenil fosfina óxido, etil (2,4,6-trimetilbenzoi) fenil fosfinato, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona, una mezcla de 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona (80%) y 1-hidrox ciclohexil-fenilcetona (20%), 1-hidrox ciclohexil-fenilcetona), Bis(2,4,6-trimetilbenzoi)óxido de fenilfosfina), una mezcla de 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona y bis(2,4,6-trimetilbenzoi)óxido de fenilfosfina y etil(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfinato), hexafluorofosfato de 4,4'-dimetil-difenil-iodonio, y al menos un fotoiniciador seleccionado de un co-fotoiniciador con un colorante, en el que el colorante se selecciona del grupo que consiste en

40

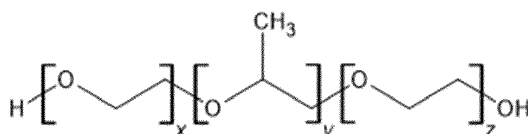
acriflavinas, diaminoacridinas, rodamina B, safranina-O, Dietilsafranina y azul de metileno, y el cofotoiniciador se selecciona del grupo que consiste en tetrahexilborato de tetrabutilamonio, trifenilhexilborato de tetrabutilamonio, tris-(3-fluorofenil)-hexilborato de tetrabutilamonio y tris-(3-cloro-4-metilfenil)-hexilborato de tetrabutilamonio, o mezclas de los mismos.

5 d) 0,1-2% en peso de al menos un aldehído aromático seleccionado del grupo formado por 2,4-dihidroxibenzaldehído, 2,5-dihidroxibenzaldehído, 2,6-dihidroxibenzaldehído y 3,5-dihidroxibenzaldehído,

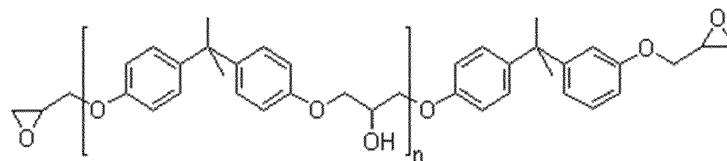
e) de 0 a 10% en peso de un aditivo, preferentemente de 0,01 a 10% en peso de un aditivo, sumando las cantidades de a) a e) hasta 100% en peso, y

10 II) 5-40% en peso de al menos un poliéter basado en un

Poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol)



15 donde en la fórmula $x = 1-500$, $y = 1-500$ y $z = 1-500$, preferentemente $x = 1-200$, $y = 1-200$ y $z = 1-200$, particularmente preferentemente $x = 5-100$, $y = 5-100$ y $z = 5-100$ y/o el peso molecular medio en número es preferentemente 500-2000, más preferentemente 750-1500, particularmente preferentemente 900-1300, o poli(bisfenol A-co-epiclorhidrina) con grupos terminales glicidílicos ("con capuchón terminal glicidilo")



20 donde en la fórmula $n = 1-500$, preferentemente $n = 1-200$, más preferentemente $n = 5-100$ y/o el peso molecular medio en número es preferentemente 500-2000, preferentemente 750-1500, particularmente preferente 900-1300 y/o el peso equivalente de epoxi es preferentemente 100-1000, más preferentemente 250-750, particularmente preferente 500-600, siendo las cantidades de I) y II) del 100 % en peso..

En otra realización, la invención comprende un elemento que comprende un componente que se obtiene exponiendo la composición fotopolimerizable según la invención a radiación UV/VIS (actínica).

25 Preferentemente, el elemento según la invención comprende un componente que tiene regiones transparentes y/o translúcidas.

30 Si la composición fotopolimerizable se expone a una fuente de luz de 50 mW/cm² como máximo durante un periodo de al menos 1s a 5 min, preferentemente de 2s a 2 min, puede volverse lechosa. El resultado es una pantalla de vidrio esmerilado cuyas propiedades de dispersión pueden modificarse específica y localmente mediante el procedimiento de exposición seleccionado (duración, intensidad, temperatura, etc.). También es diferente si se utiliza luz láser coherente (motas) o luz blanca o UV para la exposición. El tamaño del moteado, por ejemplo, puede utilizarse para ajustar selectivamente la granulosis. La resolución alcanzable es muy alta. Por lo tanto, se pueden proporcionar preferentemente componentes que comprenden zonas transparentes y/o translúcidas.

De este modo, con una exposición de máscara pueden crearse estructuras, textos e imágenes que pueden reconocerse independientemente de una reproducción holográfica a través de su matiz.

35 En otra realización, la invención se refiere al uso del elemento según la invención como una lámina, lente, rejilla, prisma, espejo, divisor de haz, difusor, relieve superficial, membrana, filtro o sensor.

40 Al exponer con un haz direccional y un patrón de líneas, las láminas lechosas que están vertical u oblicuamente espaciadas a intervalos regulares en la capa pueden exponerse para crear una película apersianada. Esta película es transparente en una dirección correspondiente al ángulo de exposición y, por lo demás, lechosa. Dicha lámina puede utilizarse, por ejemplo, como lámina de protección ocular para pantallas.

El conjunto también puede combinarse con propiedades holográficas mediante la exposición holográfica rápida y transparente de las zonas que aún no han sido expuestas. La película resultante reacciona, por ejemplo, a un determinado ángulo de iluminación. La desviación y la dispersión del haz pueden coordinarse. También es concebible el uso de varias capas que se aplican una tras otra y se exponen de forma diferente.

- Además, puede moldearse al mismo tiempo una superficie, por ejemplo una estructura de lente. De este modo, es posible crear estructuras que, por ejemplo, agrupen la luz de un conjunto de LED y la reproduzcan como un haz de luz dirigido y otra luz de los LED que no están en el lenticular como luz dispersa. Esta dispersión puede verse amplificada por las zonas mates situadas fuera de las trayectorias de los haces de las lentes. El uso de una estructura de panel con paredes mates sería una posible realización.
- Una aplicación serían las fuentes de luz que imitan el cielo natural y emiten luz solar direccional directa de color blanco-amarillo, así como luz azul dispersa. La matriz de LED de esta "claraboya" artificial podría, por supuesto, seguir variando el brillo y el color localmente, como en una pantalla, de modo que se pudieran simular distintos estados de iluminación, horas del día, cielos nublados y nubes pasajeras.
- La luz azul también podría filtrarse del haz de luz blanca direccional mediante un holograma de reflexión y dirigirse a los centros o superficies de dispersión. Todo esto, la impresión, la agrupación de la luz, la dispersión y el holograma pueden realizarse con este material fotopolímero en un solo proceso de exposición o combinarse mediante la aplicación y exposición repetidas en varias capas.
- La luz direccional y difusa también es necesaria para los automóviles. Luz direccional para los faros que iluminan la carretera y luz difusa, como para los intermitentes, las luces de freno o las luces traseras que deben ser visibles para los demás usuarios de la carretera en una amplia gama de ángulos. Utilizando la lámina especial descrita y explicada anteriormente, un faro, por ejemplo, podría construirse de tal manera que también cumpliera la función de indicador en toda su superficie. El foco podría emitir al mismo tiempo la luz dirigida del foco y, en caso necesario, luz amarilla dispersa en todas direcciones.
- Particularmente preferente es un elemento según la invención que comprende un holograma obtenible exponiendo la composición fotopolimerizable según la invención a una radiación moduladora portadora de información holográfica.
- Particularmente preferente es un elemento que comprende un holograma, en el que el holograma está provisto de una capa de sellado.
- Preferentemente, se aplica un material de hinchamiento a la capa de sellado. Un agente de hinchamiento en el sentido de la presente invención es una sustancia que provoca la contracción o hinchamiento del holograma mediante difusión.
- Dado que la composición fotopolimerizable curada tiene una elasticidad limitada, sólo puede encogerse e hincharse dentro de un cierto intervalo. Si se alcanza el límite inferior, el aceite de ricino restante ya no puede salir por sí solo.
- A la inversa, sin embargo, las sustancias también pueden difundirse e hincharse en la capa producida a partir de la composición fotopolimerizable según la invención. Por ejemplo, un holograma de reflexión verde puede transformarse en uno rojo.
- La misma metodología puede utilizarse con el flash. Las sustancias aplicadas se evaporan y penetran en la capa a la velocidad del rayo. Sorprendentemente, esto también funciona cuando la capa de fotopolímero ya está sellada por una capa de barniz UV. Como esta capa de sellado impide que el aceite de ricino salga, no hay intercambio y las zonas hinchadas permanecen intactas de forma permanente.
- Esto puede utilizarse maravillosamente para individualizar posteriormente un holograma acabado. El agente de hinchamiento se aplica mediante un proceso común de impresión por chorro de tinta, por ejemplo. Debido al fuerte destello UV posterior, las sustancias activas se evaporan y crean hinchamiento y cambios de color locales en el holograma al penetrar allí donde se han aplicado. La información insertada puede ser, por ejemplo, una imagen, un número o un pie de foto. Como estos cambios no se pueden revertir y sólo afectan al holograma, este proceso rápido y sencillo es una buena forma de aumentar la protección contra falsificaciones de los carnés de identidad, sellos o viñetas. Especialmente con productos que siguen siendo individualizados en el punto de expedición y en los que esto debe ser fácil de llevar a cabo.
- En lugar de una impresora de chorro de tinta y flash, también se puede utilizar una impresora de sublimación, que vaporiza las sustancias de hinchamiento a través de una cinta de impresión adecuada.
- Se puede conseguir una diferencia especialmente grande si el holograma se ha encogido previamente. De este modo, un holograma verde previamente puro, que sólo se expuso con un láser verde, puede mostrar posteriormente zonas azules, verdes y rojas debido a su contracción e hinchamiento.
- Esto también puede utilizarse con fines técnicos, por ejemplo para un holograma de reflexión, que debe tener líneas finas de holograma rojo, verde y azul para la reproducción de una proyección coloreada para los colores primarios.
- Puede producirse un gradiente de concentración con capas gruesas. El material penetrado hincha entonces la capa superior más que las capas profundas. Esto provoca un ensanchamiento del pico de absorción en el espectro de

absorción. También es posible un doble pico si la zona de la fuente termina bruscamente y la fuerza de la hinchamiento no disminuye gradualmente.

5 Un ensanchamiento del pico significa que se refleja una mayor gama de longitudes de onda y también que el ángulo de reproducción para una determinada longitud de onda se hace más amplio. La posibilidad de cambiar a posteriori estos importantes parámetros de un holograma es útil para muchas aplicaciones técnicas, por ejemplo, para HUD que también deben funcionar con una pantalla o un ángulo de visión mayores.

10 Dado que la composición fotopolimerizable es preferentemente líquida en condiciones estándar y se cura en el momento de la exposición, esto se asocia a una cierta contracción, como ocurre con la mayoría de las sustancias que realizan una transición de fase de este tipo. Esta contracción de endurecimiento crea un relieve en la superficie durante la exposición holográfica, que corresponde al patrón de interferencia. Esto puede explicarse por el hecho de que el componente inerte, que no experimenta un cambio de fase, aparece con mayor frecuencia en las zonas oscuras, inicialmente no expuestas, del patrón de interferencia y, por tanto, muestra allí una menor contracción.

15 Es notable que cuando un holograma de reflexión se expone a la luz, la superficie tiene una estructura más bien en diente de sierra y no sinusoidal. Por tanto, esta estructura puede servir muy bien como plantilla para un calce de níquel para la producción de hologramas en relieve. Los patrones de estas calas suelen fabricarse con una laca fotorresistente y un proceso de grabado especial. La generación de las estructuras en diente de sierra deseadas no es fácil y se denomina proceso de blaze.

20 En cambio, con la composición fotopolimerizable es mucho más fácil y se puede prescindir del largo proceso de grabado. La contracción y la profundidad de la estructura pueden mejorarse aún más mediante una pequeña adición de disolventes, como ya se ha descrito anteriormente. Lavar el aceite de ricino bañándolo en una solución de etanol y agua también mejora el perfil.

25 Dicha capa, que en realidad fue expuesta como holograma de reflexión, también puede utilizarse directamente como holograma de transmisión gracias a las estructuras superficiales formadas. Este procedimiento facilita mucho la realización de un holograma de transmisión en línea, por ejemplo. La configuración de la exposición podría ser la siguiente: un haz de luz paralelo atraviesa verticalmente la composición fotopolimerizable, choca con un espejo cóncavo situado justo detrás y refleja la luz, que interfiere con la onda incidente. Si el holograma acabado se ilumina ahora con la onda plana, parte de la luz se difracta por el relieve de la superficie resultante y se enfoca detrás de la placa. En el punto en el que la luz enfocada y la onda plana tienen una relación de intensidad del 50%, ahora se puede grabar muy bien un holograma de transmisión de volumen muy ligero en una segunda etapa.

30 Este truco simplifica enormemente la producción de dicha plantilla. De lo contrario, la configuración de la exposición habría requerido dos trayectorias de haces y un espejo semitransparente, por no mencionar el complejo tratamiento posterior de una capa fotorresistente.

35 Sin embargo, es interesante observar que las exposiciones de máscara también producen estructuras de altura. Y esto depende de qué zona se expuso con luz láser y qué zonas se expusieron sólo con luz ultravioleta. Debido al tipo de exposición, también se pueden crear relieves de esta forma. Dependiendo del poder de resolución de la técnica de enmascaramiento, se puede crear cualquier estructura. Es concebible que esta técnica pueda utilizarse para crear microestructuras.

Particularmente preferente es el uso del elemento según la invención para un head-up display, gafas de datos, un sistema de guía de luz, un espectrómetro, un sistema de detección, un elemento de seguridad o una etiqueta.

40 Dependiendo de los productos químicos de hinchamiento utilizados, su distribución en la capa puede cambiar con el tiempo en función de la temperatura. Así, con algunas sustancias, puede observarse que los picos de un pico doble migran uno hacia el otro con el tiempo y se fusionan. A menudo, este efecto sólo se produce cuando se supera un determinado valor de temperatura, por ejemplo, el punto de fusión de esta sustancia química.

45 Dado que la medición espectrométrica es muy fácil de interpretar, la presencia o ausencia de un pico doble o el desplazamiento de la longitud de onda de un pico único puede indicar de forma fiable si la muestra ha estado expuesta a una temperatura más alta durante un periodo de tiempo más largo. Por tanto, este efecto podría servir para verificar el cumplimiento de una cadena de frío.

50 El punto de medición puede ser pequeño e integrarse en una etiqueta. También es posible crear información que pueda ser reconocida por el ojo. Para ello, basta con integrar la superficie tratada en un holograma expuesto para que refleje la misma longitud de onda. Las desviaciones posteriores del color podrían, por ejemplo, hacer que apareciera una inscripción o un símbolo que indicara que el producto ha sido expuesto a una temperatura más elevada.

A la inversa, también es posible que la etiqueta se diseñe de forma que la escritura o la imagen desaparezcan con el tiempo.

5 La migración del aceite de ricino en una capa absorbente subyacente de la etiqueta holográfica aplicada también puede servir para indicar la expiración del periodo mínimo de conservación u otro periodo de tiempo mediante la contracción y los cambios de color asociados en comparación con las zonas selladas. Si la capa absorbente es de papel, la penetración del aceite de ricino puede cambiar la transparencia del papel y producir letras que puedan leerse independientemente del holograma. Este efecto también podría utilizarse para integrar posteriormente una especie de marca de agua en un documento. Para ello, basta con aplicar el holograma debidamente preparado al documento mediante un proceso de termosellado. Al hacer coincidir la marca de agua con el cambio de holograma, se consigue un mayor nivel de protección contra las falsificaciones.

10 Las propiedades de la composición fotopolimerizable de que se produzcan separaciones de fase dependientes de la temperatura, la presión y la exposición entre el aceite y el monómero pueden utilizarse para crear capas de laca porosas. El tamaño de los poros puede variarse mediante el procedimiento de exposición y la proporción de mezcla. Los poros se forman por la separación de fases de la mezcla en los lugares donde el aceite de ricino se acumula en pequeñas burbujas. El aceite de ricino no ligado puede lavarse tras la exposición. Lo que queda es una estructura polimérica cuya permeabilidad depende de la estructura conseguida. Por supuesto, el andamio puede rellenarse o recubrirse de nuevo con otro material, lo que da lugar a membranas compuestas optimizadas para la aplicación.

15 La composición fotopolimerizable también puede utilizarse para producir capas microporosas absorbentes y puede encontrarse aplicación para papeles especiales (impresoras de chorro de tinta) o para la capa absorbente descrita anteriormente.

20 La composición fotopolimerizable también puede utilizarse para producir películas impermeables y transpirables que sustituyan a las membranas perfluoradas y polifluoradas, que son perjudiciales para el medio ambiente y la salud. Preferentemente, también pueden fabricarse filtros para máscaras respiratorias con un tamaño de poro especificado. La posibilidad de variar el tamaño de los poros por exposición puede ser muy útil para generar capas filtrantes de varios niveles, de gruesas a finas. Esto podría evitar la obstrucción prematura de las membranas más finas.

25 También se sabe que los hologramas pueden utilizarse como biosensores para la detección de determinadas proteínas, como proteínas tóxicas, antígenos y anticuerpos.

30 El uso de aceite de ricino tiene algunas ventajas. Muchos antígenos, como los lipopolisacáridos, tienen un extremo lipofílico con el que normalmente se anclan en las membranas celulares. Sin embargo, también podrían adherirse a un holograma de transmisión más en las zonas donde se encuentra el aceite de ricino. Los anticuerpos coincidentes, que a su vez se acoplarían cada vez más a los anticuerpos, modificarían local y periódicamente el índice de refracción y, por tanto, la eficacia de difracción del holograma, por lo que podrían borrarse.

35 El elemento acabado puede utilizarse preferentemente como una etiqueta o rótulo que señala la detección visualmente al ojo proporcionando un contraste de brillo frente a la porción de holograma protegido no activo que no está en contacto con los anticuerpos.

Una realización podría ser el uso en un respirador que pudiera registrar la presencia del anticuerpo, virus o proteína buscados en el aliento. Tal vez algún tipo de parche también podría contener un sensor holográfico de este tipo para detectar biomoléculas específicas en la piel o en el aire.

Otro objeto de la invención es un procedimiento de formación de un holograma estable a la luz en una capa fotopolimerizable sobre una superficie de sustrato, que comprende exponer una capa de la composición fotopolimerizable según la invención a una radiación modulada portadora de información holográfica.

40 Preferentemente, en el proceso según la invención, la exposición a la radiación modulada se lleva a cabo por el procedimiento de copiado por contacto.

Preferentemente, en el proceso según la invención, la composición fotopolimerizable se aplica y se expone en un minuto.

Ejemplos

45 A continuación, la invención se explica con más detalle mediante ejemplos. Una composición según la Tabla 1 es conocida en el estado de la técnica.

Tabla 1

Ejemplo de comparación VB1			
Cantidad [g]	Cantidad [%]	Designación	CAS
91,93	91,93 %	SR 349 (diacrilato de bisfenol A etoxilado)	64401-02-

Ejemplo de comparación VB1			
Cantidad [g]	Cantidad [%]	Designación	CAS
			1
0,03	0,03 %	Safranin-O (cloruro de 3,7-diamino-2,8-dimetil-5-fenil-fenazinio)	477-73-6
0,34	0,34 %	CGI 7460 (tris(3-fluorfenil)hexilborato de tetrabutilamonio, SEC LCA 1460, BASF)	
3,75	3,75 %	Aceite de ricino	8001-79-4
3,75	3,75 %	Aceite de palmiste	8023-79-8
0,2	0,20 %	Schwego-Fluor 8038 (solución etanólica de un fluorosurfactante a base de poliéter) de la empresa Schwegmann	-
100	100,00 %		

La composición se conoce a través del documento EP 1 779 196 B1 .

Ejemplos según la invención

5 Hedipin R/2000 demostró ser un mejor aglutinante del aceite de ricino para evitar la exudación durante la exposición." Aceite de ricino etoxilado ceroso a temperatura ambiente. Podría añadirse en menor cantidad que el aceite de palmiste con el mismo efecto. Esto mejoró la claridad de la mezcla expuesta. El abandono del flúor Schwego también supuso una mejora en este sentido.

10 Sorprendentemente, el contenido de aceite de ricino pudo incrementarse significativamente añadiendo una pequeña cantidad de 2,4 dihidroxibenzaldehído. Lo que supuso una notable mejora del valor delta-n alcanzable. La formulación se describe como mezcla que contiene monómeros MM1 en la Tabla 2.

Tabla 2

Mezcla que contiene el monómero MM1			
Cantidad [g]	Cantidad [%]	Designación	CAS
35	79,46 %	SR 349 (diacrilato de bisfenol A etoxilado)	64401-02-1
7	15,89 %	Aceite de ricino	8001-79-4
0,2	0,45 %	SEC LCA 1460 (tris(3-fenil)hexilborato de tetrabutilamonio)	
0,4	0,91 %	Irgacure® OXE01 (1,2-octanediona-1-[4-(feniltio)-fenil]-2-(O-benzoiloxime)	253585-83-0
0,25	0,57 %	2,4 Dihidroxibenzaldehído	95-01-2
1,2	2,72 %	Hedipin R/2000 (aceite de ricino PEG-200)	61791-12-6
44,05	100,00 %		

5 Se podría conseguir una mejora adicional del valor delta-n o de la eficacia de difracción con el mismo espesor de película añadiendo una mezcla de polímero BPA / poloxámero (véase la Tabla 3). También es ventajoso que esto reduce la temperatura óptima de exposición de los 25°-26°C anteriores a una temperatura ambiente común de 21°-22°C"

SEC LCA 1460 no es más que una nueva designación del CGI 7460 original. El colorante se añade como concentrado sin disolvente (véase la Tabla 4) y no se incluye en las mezclas que contienen monómeros (Tab. 2 y 3).

Tabla 3

Mezcla que contiene el monómero MM2			
Cantidad [g]	Cantidad [%]	Designación	CAS
6	12,00 %	Poli(bisfenol A-coepiclorohidrina), con capuchón terminal de glicidilo, Mn ~1.075, peso equivalente epoxi = 525 - 550	25036-25-3
4	8,00 %	Bloque de poli(etilenglicol)-bloque de poli(propilenglicol)-bloque de poli(etilenglicol) Mn ~1.100	9003-11-6
40	80,00 %	mezcla que contiene el monómero MM1	
50	100,00 %		

Tabla 4

Concentrado colorante FK1			
Cantidad [g]	Cantidad [%]	Designación	CAS
0,97	4,85 %	Copolímero acrílico en bloque EFKA PX 4701 de BASF	
1,94	9,70 %	N-hidroxietilacrilamida	7646-67-5
16,45	82,25 %	PEG-200, Mn ~200	25322-68-3
0,64	3,2 %	Azul de metileno	61-73-4
20	100,00 %		

10 Para las exposiciones de las muestras A, B y C, se prepararon las siguientes composiciones fotopolimerizables a partir de las mezclas que contienen monómeros y el concentrado de colorante enumerados anteriormente. Como ejemplo comparativo se utilizó la receta conocida de la Tabla 1 sin safranina-O. En lugar de Safranin-O, también se añadió a la mezcla A el concentrado de color FK1 con azul de metileno.

15 Las muestras D, E y F se curaron únicamente con luz UV. Por lo tanto, sólo se añadió el fotoiniciador UV Omnirad 1173 en lugar del concentrado de colorante.

Tabla 5

Composición fotopolimerizable A			
Cantidad [g]	Cantidad [%]	Componente	Nombre

Composición fotopolimerizable A			
Cantidad [g]	Cantidad [%]	Componente	Nombre
5	97,09%	VB1 sin Safranin-O	Mezcla que contiene monómero del ejemplo comparativo
0,15	2,91%	FK1	Concentrado de colorante
5,15	100,00%		

Tabla 6

Composición fotopolimerizable B			
Cantidad [g]	Cantidad [%]	Componente	Nombre
5	97,09%	MM1	Mezcla que contiene monómero
0,15	2,91%	FK1	Concentrado de colorante
5,15	100,00%		

Tabla 7

Composición fotopolimerizable C			
Cantidad [g]	Cantidad [%]	Componente	Nombre
5	97,09%	MM2	Mezcla que contiene monómero
0,15	2,91%	FK1	Concentrado de colorante
5,15	100,00%		

Tabla 8

Composición fotopolimerizable D			
Cantidad [g]	Cantidad [%]	Componente	Nombre
5	97,09%	VB1 sin Safranin-O	Mezcla que contiene monómero del ejemplo comparativo
0,1	1,96%	Omnirad 1173	Fotoiniciador
5,1	100,00%		

Tabla 9

Composición fotopolimerizable E			

Cantidad [g]	Cantidad [%]	Componente	Nombre
5	97,09%	MM1	Mezcla que contiene monómero
0,1	1,96%	Omnirad 1173	Fotoiniciador
5,1	100,00%		

Tabla 10

Composición fotopolimerizable F			
Cantidad [g]	Cantidad [%]	Componente	Nombre
5	97,09%	MM2	Mezcla que contiene monómero
0,1	1,96%	Omnirad 1173	Fotoiniciador
5,1	100,00%		

Preparación

- 5 En primer lugar, se crean los concentrados de color y las mezclas que contienen monómeros. Los componentes respectivos se añaden uno tras otro en un vaso de precipitados con un imán agitador. El vaso se coloca sobre una balanza para poder añadir las sustancias líquidas en la cantidad correcta. A continuación, se calienta todo a 120°C en un agitador magnético calentable y se agita. Las sustancias en polvo se dosifican con ayuda de cuencos de pesaje y se añaden a la mezcla sin dejar de remover. La mezcla se agita a 120°C durante aproximadamente 1h antes de filtrar y embotellar la solución.
- 10 Los concentrados colorantes y las mezclas que contienen monómeros se mezclan (por ejemplo agitando con un mezclador de velocidad o agitando con una varilla agitadora) para formar las composiciones fotopolimerizables según la invención.

Exposiciones

Tabla 11

Exposiciones láser						
Material	Pico [nm] después de la exposición al láser	BWG[%] tras la exposición al láser	Pico [nm] después del sellado	BWG[%] después del sellado	Espesor [μm]	Δn
A	576	67 %	572	52 %	12	0,0138
B	577	84 %	573	78 %	12	0,0211
C	581	93 %	578	90 %	12	0,0279

- 15 Las composiciones fotopolimerizables A, B y C se expusieron a un láser con la longitud de onda de 577 nm en un intervalo de temperatura de 20°C a 21°C. Las composiciones fotopolimerizables se mantuvieron en un horno a 80°C y se expusieron poco después de su aplicación. Tras la exposición al láser, se determinó la eficacia de difracción (BWG) con un espectrómetro utilizando la curva de absorción espectral. El espesor de la película se midió con un micrómetro digital. A continuación, las composiciones fotopolimerizadas se sellaron con un barniz UV. El revestimiento se curó bajo un puente UV con una longitud de arco de 70 mm y una potencia de 120 W/cm. El tiempo
- 20

de irradiación fue de 30 s. A continuación, se volvió a medir la curva de absorción espectral y se determinó la BWG. A partir del grosor de la capa y de la η del BWG, se calculó el Δn . Para ello, se resolvió la fórmula de Kogelnik (F-1) para Δn de la siguiente manera.

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi \cdot d} \operatorname{atanh}(\sqrt{\eta}) \quad (\text{F-2})$$

5 Para mostrar el efecto de turbidez dependiente de la exposición, las muestras D, E y F se curaron con fuentes de luz UV de diferentes intensidades. Para un curado rápido, se volvió a utilizar el puente UV descrito anteriormente. Aunque un tiempo mucho más corto es suficiente para el curado, las muestras se irradiaron durante 30s. Para la
10 exposición lenta se utilizó la fuente de luz puntual UV LC6 de Hamamatsu. La luz UV emerge por el extremo de una guía de luz flexible con una intensidad de 3,5 W/cm². Las muestras se expusieron durante 120 s a una distancia de 6 cm de la abertura de salida. Para mayor seguridad, se polimerizaron durante otros 30 segundos bajo el puente UV.

Tabla 12

Exposición a los rayos UV						
Material	Valor de turbidez de exposición lenta	Espesor de la muestra de exposición lenta [μm]	Valor de turbidez de exposición rápida	Espesor de la muestra de exposición rápida [μm]	Diferencia de turbidez	Temperatura [°C]
D	82 %	948	2 %	936	80 %	26
D	89 %	890	70 %	855	19 %	21
E	95 %	952	16 %	928	79 %	21
F	99 %	938	25 %	962	74 %	21

15 Las composiciones fotopolimerizables para las exposiciones UV se mantuvieron a una temperatura ambiente de 21°C. Sólo para la primera exposición, el material de referencia D se conservó y procesó a 26°C. La segunda exposición a 21°C con el material D tiene un alto valor de turbidez del 70% a pesar de la rápida exposición, porque a esta temperatura la formulación líquida ya es lechosa.

20 Para las pruebas de exposición a la turbidez, las composiciones fotopolimerizables se añadieron con una pipeta en forma de gota gruesa en el centro de un tubo de ensayo y se cubrieron con un segundo tubo de ensayo. Para obtener un grosor de capa de unos 0,9 mm, se colocaron separadores de este grosor a derecha e izquierda del primer cristal objeto. A continuación, el conjunto se fijó con abrazaderas sujetas al lateral.

Tras el curado, se pueden aflojar las abrazaderas y retirar las placas de vidrio para poder determinar el espesor y la opacidad de la capa de fotopolímero.

Estructura de exposición

25 El rayo láser con una potencia medida de 1,43 W se expandió horizontalmente con un escáner poligonal y se enfocó con una lente cilíndrica de forma que cubriera una anchura de exposición de 23 cm. La figura 2 muestra el montaje esquemático de la exposición.

Signos de referencia en la figura 2:

- 1 Láser 577 nm
- 30 2 Espejo
- 3 Escáner poligonal
- 4 Lente cilíndrica
- 5 Haz de exploración
- 6 Espejo del escáner

Las respectivas muestras A, B y C se escanearon con esta línea utilizando un espejo móvil y se expusieron. La velocidad de desplazamiento se fijó en 9 mm/s. El haz láser cayó sobre la superficie de la muestra con un ángulo de 22° respecto a la perpendicular. La figura 3 muestra la trayectoria del haz.

Signo de referencia en la figura 3:

- 5 1 Haz de exploración 577nm
- 2 Espejo del escáner
- 3 Dirección de exposición
- 4 Ángulo de exposición, 22
- 5 Sustrato, vidrio o lámina
- 10 6 Fotopolímero (composición fotopolimerizable)
- 7 Plantilla, placa de espejo

Para crear un holograma de reflexión, el material de muestra se aplicó a una lámina de espejo, que refleja la luz láser hacia atrás. La interferencia del haz incidente con el reflejado crea un patrón lineal de puntos claros y oscuros paralelos a la superficie del espejo. Este patrón de interferencia es registrado por el material en forma de modulación del índice de refracción y se crea el denominado holograma de Lippmann-Bragg.

- 15 Con la exposición láser, la capa de fotopolímero se sitúa entre la lámina de espejo y un sustrato transparente, por ejemplo, una película de PET o vidrio. Para los ejemplos, se utilizó una película de PET de aproximadamente 75µm de grosor de la marca Melinex de DuPont. El recubrimiento se realizó laminando la película con un rodillo de goma. El grosor de la capa viene determinado por la presión de contacto, la temperatura y la velocidad de desplazamiento.
- 20 Tras la exposición al láser, el material se cura con luz UV. Para la primera etapa de curado utilizamos un flash UV con una potencia de 3000 WS. Esto es suficiente para retirar el holograma con el soporte de la hoja.

Después, el holograma puede sellarse con una capa de barniz UV. Para el curado de la laca UV utilizamos un puente UV con una longitud de arco de 70 mm y una potencia de 120 W/cm.

Configuración de la medición

- 25 Las muestras de exposición al láser A, B y C se midieron con un espectrómetro (CAS 140 B de Instrument Systems) en luz transmitida. Y eso con iluminación vertical. Dado que el holograma sólo refleja la longitud de onda que cumple la condición de Bragg, en este punto se aprecia un claro pico de absorción en la curva espectral.

A partir del valor de pico T_{Pico} y de un valor de referencia cercano T_{Ref} en la línea de base superior, la eficiencia de difracción (BWG) η se calcula de la siguiente manera:

$$\eta = (T_{Ref} - T_{Pico}) / T_{Ref}$$

La figura 4 muestra la curva de medición con los puntos de medición correspondientes de la primera exposición de la muestra C.

Los valores de la tabla de las exposiciones (Tab. 11) muestran que las muestras B y C alcanzan una mayor eficacia de difracción y un mejor valor Δn que la mezcla de comparación A con el mismo espesor de capa.

- 35 Los valores de turbidez de las muestras D, E y F expuestas a UV se midieron con un medidor de turbidez (haze-gard i de BYK) utilizando un diafragma de apertura de 4 mm según el procedimiento estándar ASTM D 1003. Los valores de la tabla (Tab. 12) muestran que se pueden conseguir diferentes opacidades con distintas intensidades de exposición. Con un grosor de capa de unos 0,9 mm, la diferencia puede ser superior al 70%. Las dos mediciones de la muestra de comparación D muestran que la temperatura de exposición también influye. A diferencia de las
- 40 composiciones E y F según la invención, la mezcla líquida de referencia D no es transparente a 21°C.

Producción

La figura 1 muestra la estructura esquemática de una máquina compacta de rodillo a rodillo para la producción de copias de contacto holográficas selladas a partir de las composiciones fotopolimerizables reivindicadas.

Signos de referencia en la figura 1:

- 45 1 Contenedor de almacenamiento

- 2 Filtro y desgasificador
- 3 Dosificador
- 4 Lámina portadora
- 5 Fotopolímero (composición fotopolimerizable)
- 5 6 Lámina portadora con holograma
- 7 Barniz UV
- 8 Lámparas UV
- 9 Lámina portadora con holograma sellado y blanqueado
- 10 Devanador de láminas
- 10 11 Luz láser
- 12 Plantilla
- 13 Luz ultravioleta
- 14 tambor de metal pulido
- 15 Devanador de láminas

REIVINDICACIONES

1. Composición fotopolimerizable que comprende:
 - I) una primera mezcla A que comprende
 - a) al menos un monómero M que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado,
 - 5 b) al menos un triglicérido y/o un triglicérido modificado,
 - (c) al menos un fotoiniciador,
 - d) al menos un aldehído aromático y/o aldehído alifático; y
 - e) opcionalmente, un aditivo.
2. La composición fotopolimerizable de la reivindicación 1, que comprende:
 - 10 I) una primera mezcla A que comprende
 - a) al menos un monómero M que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado,
 - b) al menos un triglicérido y/o un triglicérido modificado,
 - (c) al menos un fotoiniciador,
 - d) al menos un aldehído aromático y/o aldehído alifático; y
 - 15 e) opcionalmente, un aditivo,
 - II) al menos un poliéter.
3. La composición fotopolimerizable de la reivindicación 1, que comprende:
 - I) una primera mezcla A que comprende
 - a) al menos un monómero M que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado,
 - 20 b) al menos un triglicérido y/o un triglicérido modificado,
 - (c) al menos un fotoiniciador,
 - d) al menos un aldehído aromático y/o aldehído alifático; y
 - e) opcionalmente, un aditivo,
 - II) al menos un poliéter,
 - 25 en la que la composición fotopolimerizable es líquida a una presión estándar en el intervalo de 15°C a 150°C.
4. La composición fotopolimerizable de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende:
 - I) 60-95% en peso de una primera mezcla A que comprende
 - a) al menos un monómero M que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado,
 - 30 b) al menos un triglicérido y/o un triglicérido modificado,
 - (c) al menos un fotoiniciador,
 - d) al menos un aldehído aromático y/o aldehído alifático; y
 - e) opcionalmente, un aditivo,
 - II) 5-40% en peso de al menos un poliéter, sumando las cantidades de I) y II) hasta el 100% en peso.
- 35 5. La composición fotopolimerizable de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende:
 - I) 60-95% en peso de una primera mezcla A que comprende

- a) 70-98% en peso de al menos un monómero M que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado,
 - b) 0,5-24% en peso de al menos un triglicérido y/o triglicérido modificado,
 - (c) 0,1-5 % en peso de al menos un fotoiniciador,
 - 5 d) 0,1-2% en peso de al menos un aldehído aromático y/o aldehído alifático y
 - e) 0 a 10% en peso de un aditivo, sumando las cantidades de a) a e) hasta 100% en peso, y
 - II) 5-40% en peso de al menos un poliéter, sumando las cantidades de I) y II) hasta el 100% en peso.
6. Elemento que comprende un componente obtenible por exposición de la composición fotopolimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 a la radiación UV/VIS (actínica).
- 10 7. Elemento según la reivindicación 6, que comprende un componente con regiones transparentes y/o translúcidas.
8. Elemento según la reivindicación 6 o 7, que comprende un holograma obtenible exponiendo la composición fotopolimerizable de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 a radiación modulada portadora de información holográfica.
- 15 9. Elemento según la reivindicación 8 que comprende un holograma, en el que el holograma está provisto de una capa de sellado.
10. Elemento según la reivindicación 9, en el que se aplica un material hinchable a la capa de sellado.
11. Uso del elemento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, como película, lente, rejilla, prisma, espejo, divisor de haz, difusor, relieve superficial, membrana, filtro o sensor
- 20 12. Uso del elemento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8 para un visualizador de cabeza, gafas de datos, sistema de guía de luz, espectrómetro, sistema de detección, elemento de seguridad o etiqueta.
13. Un procedimiento de formación de un holograma estable a la luz en una capa fotopolimerizable sobre la superficie de un sustrato, que comprende exponer una capa de una composición fotopolimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 a una radiación modulada portadora de información holográfica.
- 25 14. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que la exposición a la radiación modulada es por copiado de contacto.
15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, en el que la composición fotopolimerizable se aplica y se expone en un minuto.

Figura 1

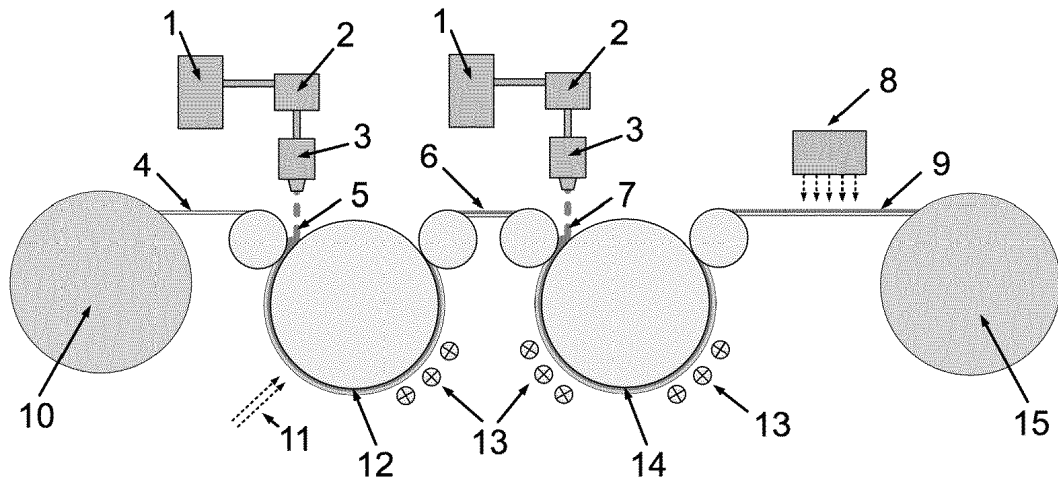


Figura 2

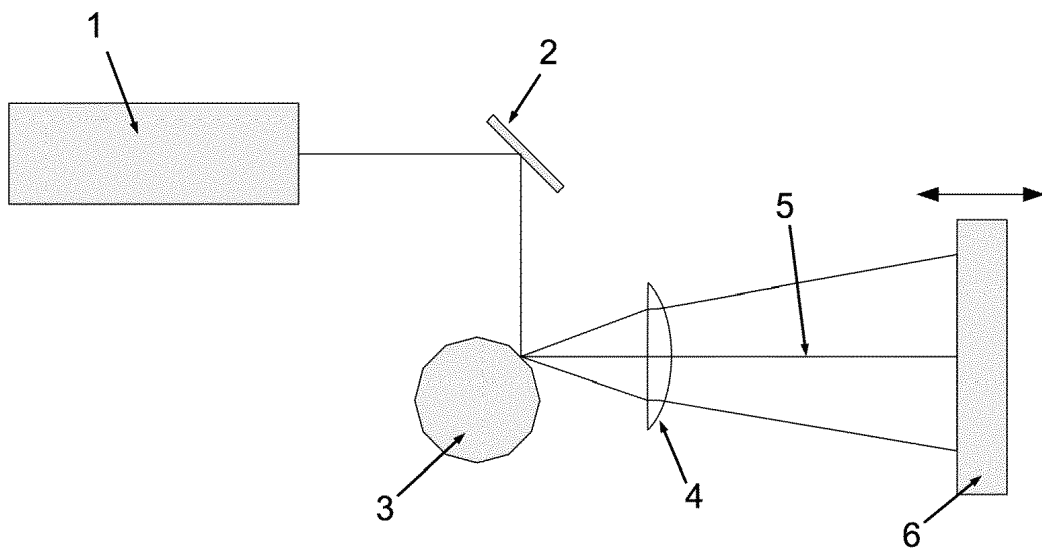


Figura 3

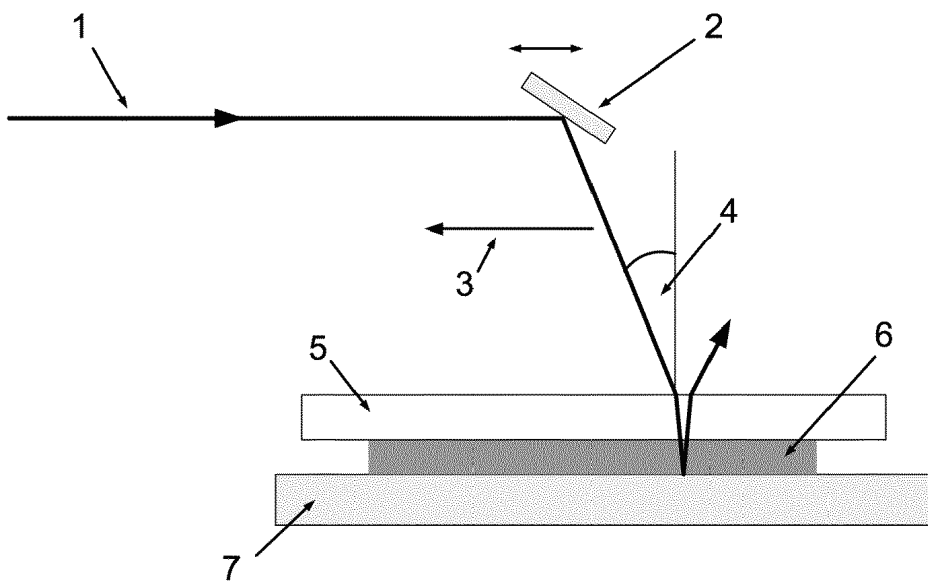


Figura 4