



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 N.º de publicación: **ES 2 060 537**

21 Número de solicitud: 9202596

51 Int. Cl.⁵: G03F 7/031

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **22.12.92**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.11.94**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.11.94

71 Solicitante/es: **Universidad de Alicante**
Ctra. San Vicente del Raspeig, s/n
03690 San Vicente del Raspeig, Alicante, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

72 Inventor/es: **Fimia Gil, Antonio;**
Mateos Alvarez, Felipe; López Gil, Norberto;
Sastre Muñoz, Roberto;
Amat-Guerri, Fco. y
Pineda Arroyo, Julia

74 Agente: **No consta.**

54 Título: **Composiciones fotopolimerizables sensibles a la luz visible y materiales de registro obtenidos a partir de las mismas.**

57 Resumen:

Composiciones fotopolimerizables sensibles a la luz visible y materiales de registro obtenidos a partir de las mismas.

Comprenden: (A) 10-99% en peso de un monómero o mezcla de monómeros fotopolimerizables de los cuales al menos uno es monofuncional y al menos otro es polifuncional; (B) (a) 0,1-1% en peso de un colorante de succinilfluoresceína y/o sus derivados halogenados de la fórmula indicada en la que R¹, R² y R³ son hidrógeno, yodo o bromo; (b) opcionalmente, un iniciador de la fotopolimerización; y (c) opcionalmente, 0,5% en peso de otros aditivos adecuados e inertes frente a los componentes (A y B) y frente al proceso de irradiación posterior de la película fotosensible.

El material de registro comprende una base o soporte transparente sobre el que se deposita, en forma de película, la referida composición.

Aplicación en la fabricación de elementos ópticos y de registro de imágenes, en especial en holografía.

DESCRIPCION

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se encuadra dentro del campo técnico de las composiciones fotopolimerizables útiles en la fabricación de elementos ópticos y, en especial, hologramas.

Más concretamente, la presente invención se refiere a nuevas composiciones fotopolimerizables que absorben en la región visible del espectro mediante la incorporación a las mismas de un sistema fotoiniciador a base de colorantes de succinilfluoresceína y/o sus derivados.

Estado de la técnica anterior a la invención

10 La fabricación de elementos ópticos tales como planchas de impresión, circuitos y microcircuitos impresos e integrados, recubrimientos fotocurables y fotoendurecibles, estereolitogramas, etc. y, más concretamente, hologramas está basada en composiciones fotopolimerizables.

Se conocen gran número de composiciones o sistemas fotopolimerizables, en los que bajo la acción de la luz se forma un polímero a partir de un monómero o una mezcla de monómeros.

20 Estas composiciones se utilizan especialmente en el campo de la holografía.

La holografía es un medio de registrar la información óptica reflejada a partir de, o transmitida por, un objeto cuando se ilumina mediante una luz altamente monocromática y coherente, por ejemplo, una luz emitida por una fuente láser.

Las técnicas disponibles para la formación de imágenes holográficas son bien conocidas por los expertos en la técnica.

30 La holografía tiene un amplio margen de aplicaciones, siendo la más evidente la de la producción de imágenes tridimensionales con fines de exhibición. La tecnología holográfica también ha encontrado aplicación en la fabricación de elementos ópticos, tales como lentes holográficas, y en la fabricación de rejillas de difracción holográfica que pueden utilizarse para separar diferentes longitudes de onda en las comunicaciones de fibra óptica. Otras aplicaciones de la holografía que pueden citarse incluyen el almacenamiento de datos ópticos, el procesamiento de imágenes y la interferometría holográfica.

35 Se ha desarrollado un gran número de composiciones fotopolimerizables y fotoentrecruzables que son sensibles a las radiaciones de la región ultravioleta del espectro. Sin embargo, es altamente deseable el desarrollo de materiales fotopolimerizables sensibles a la luz visible por diversas razones entre las que pueden destacarse el empleo de fuentes de luz visible que son más económicas, seguras y versátiles que la luz ultravioleta. Además, la actual disponibilidad de láseres comerciales, relativamente asequibles y baratos, que emiten en la región visible del espectro, hace aún más atractivo e interesante el desarrollo de composiciones fotopolimerizables sensibles a la luz visible, ya que su empleo permite mejorar las aplicaciones actuales de estos materiales fotosensibles, así como el desarrollo de otras nuevas aplicaciones.

45 Las composiciones fotopolimerizables están constituidas básicamente por dos componentes a saber, el material polimerizable que suele ser un monómero etilénicamente insaturado más o menos funcionalizado y el sistema fotoiniciador constituido a su vez, por dos componentes, un compuesto reductor y un colorante que actúa como fotosensibilizador de la polimerización por acción de la luz visible.

50 Los colorantes aplicables como fotosensibilizadores de polimerización con luz visible son, hasta el momento, escasos, y actúan bien generando radicales libres por un mecanismo redox, por ejemplo Rosa de Bengala, fenazina, oxazina y quinonas, o bien generando iones. Una detallada descripción sobre la fotopolimerización sensibilizada por colorantes se encuentra en "Dye Sensitized Photopolymerization" por D.F. Eaton, publicada en "Advances in Photochemistry", Volumen 13, páginas 427-487, de la editorial Wiley-Interscience, New York, 1986.

60 No obstante, en los últimos años, se ha iniciado una búsqueda intensiva de composiciones fotopolimerizables incluyendo este tipo de fotosensibilizadores activos frente a la luz ultravioleta. En esta línea, se han desarrollado una serie de patentes entre las que pueden citarse las siguientes:

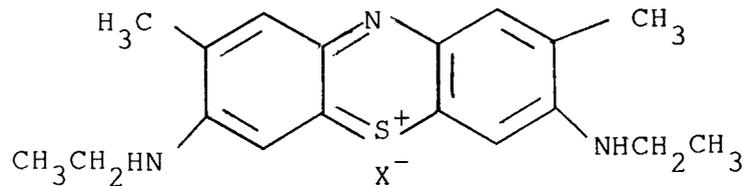
- Patente Europea No. 0 211 615 que describe una composición fotopolimerizable que comprende un compuesto polimerizable y un iniciador de la fotopolimerización constituido por (a) un

colorante de xanteno o tioxanteno, (b) un fotosensibilizador seleccionado entre N-fenilglicina, 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazina y una mezcla del éster isopentílico del ácido p-dimetilaminobenzoico y 2,4-diisopropiltioxantona, y (c) un peróxido.

5 - Patente Europea No. 0 297 052 que describe una composición fotopolimerizable constituida por un monómero etilénicamente insaturado no volátil soluble en agua y un iniciador de la fotopolimerización que comprende un compuesto que tiene al menos un grupo terciario y como sensibilizador colorante un compuesto de fórmula:

10

15



en la que X⁻ representa un anión.

20

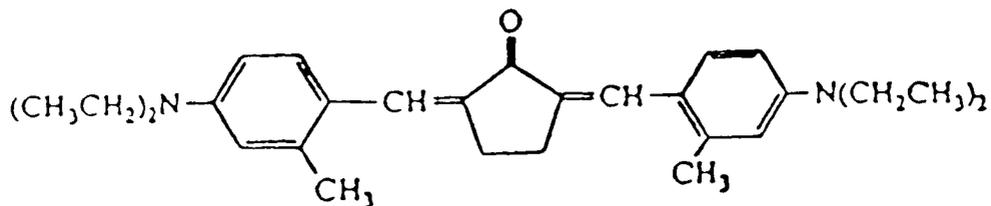
- Patente Europea No. 0 302 829 que describe una composición fotopolimerizable, útil en la preparación de un holograma que comprende (a) como monómero vinílico, diacrilato de cinc, (b) como colorante sensibilizador, un colorante de fenotiazina, (c) como fotoiniciador, dimedona y (d) como aglutinante o bien gelatina sola o gelatina con hasta un 40% de otro polímero soluble en agua.

25

- Patente Europea No. 0 324 480 que describe una composición fotopolimerizable que contiene un aglutinante polimérico, un monómero etilénicamente insaturado líquido y un sistema fotoiniciador que comprende un fotoiniciador tal como una quinona polinuclear sustituida o no sustituida (antraquinonas, naftoquinonas, fenantrenoquinonas, benzantraquinonas, etc.), un alcohol ketaldonílico, un éter aciloínico, etc.; y un sensibilizador elegido entre multiples compuestos conocidos entre los que pueden incluir se los de las siguientes fórmula:

30

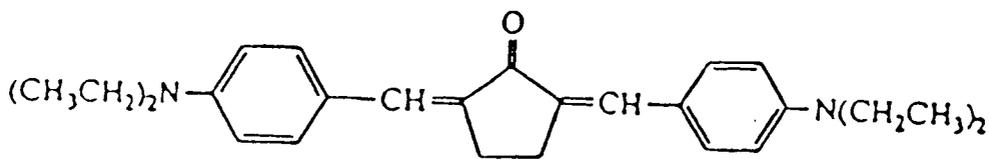
35



40

DBC

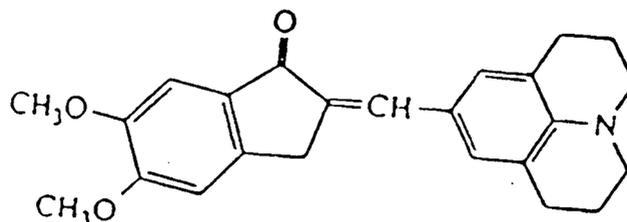
45



50

DEAW

55

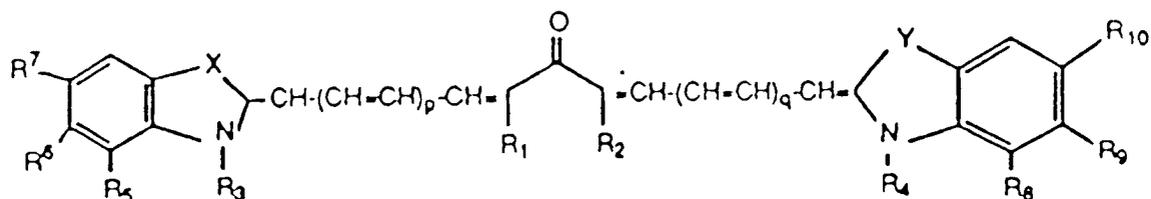


60

- Patente Europea No. 0 342 812 que describe composiciones fotopolimerizables que comprenden al

menos un aglutinante polimérico, un monómero etilénicamente insaturado polimerizable y un fotoiniciador, que puede estar constituido por un solo compuesto o por al menos dos componentes que actúan juntos, seleccionado entre compuestos ketaldonílicos, alcoholes α -ketaldonílicos, éteres aciloínicos, éteres benzoin metílicos y etílicos, aciloínas aromáticas α -hidrocarbon-sustituidas, quinonas polinucleares sustituidas o no sustituidas, etc.

- Patente Europea No. 0 374 875, que describe una composición fotosensible con un sensibilizante que absorbe en la región visible del espectro, de fórmula general:



en la que:

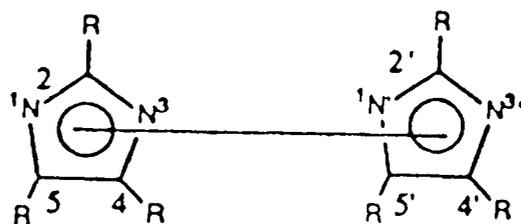
p y q son cada uno independientemente 0 o 1;

R_1 y R_2 son H, o $R_1 + R_2$ es $-(CHR_{11}CHR_{12})-$ o $-(CH_2CHR_{13}CH_2)-$ donde R_{11} y R_{12} son cada uno hidrógeno o bien tomados juntos, forman un anillo aromático y R_{13} es o bien H o un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono;

R_3 y R_4 son cada uno independientemente un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo sustituido o no sustituido;

X e Y son, independientemente, O, S, Se, NR_{14} , o $CR_{15}-R_{16}$, siendo R_{14} , R_{15} y R_{16} cada uno independientemente un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o fenilo sustituido o no sustituido; y R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 y R_{10} son cada uno independientemente grupos alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, grupos alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono, fenilo sustituido o no sustituido, cloro o bromo; con la condición de que R_5 y R_6 juntos o R_6 y R_7 juntos y de que independientemente R_8 y R_9 juntos o R_9 y R_{10} juntos pueden unirse para formar un anillo alifático o aromático.

Dicho sensibilizante se utiliza preferentemente con un iniciador de fórmula general:



en que las diferentes R representan un radical arilo.

Las composiciones descritas en esta patente contienen un monómero mas o menos convencional junto con un agente de transferencia de cadena y un aglutinante además de otros componentes adicionales opcionales.

- Patente Europea No. 0 407 772 que describe películas fotosensibles con una composición que incluye un aglutinante polimérico seleccionado entre acetato de polivinilo, polivinilbutiral, acetato de polivinilo, polivinilformal o interpolímeros de los mismos; un monómero etilénicamente insaturado seleccionado del grupo formado por un monómero que contiene carbazol y un monómero líquido que contiene uno o más grupos fenilo, bifenilo, fenoxi, naftilo, naftiloxi, un grupo heteroaromático que contiene hasta 3 anillos aromáticos, cloro y bromo; un plastificante; y un sistema fotoiniciador seleccionado entre multitud de compuestos conocidos y entre los que pueden destacarse como preferidos los dímeros del 2,4,5-

trifenilimidazolilo como iniciadores y las bis-(p-dialquilaminobencidin)cetonas como sensibilizantes.

Sin embargo, en la utilización de las composiciones fotopolimerizables y fotoentrecruzables en determinadas aplicaciones como por ejemplo en holografía, sigue siendo de crucial importancia y necesidad el poder disponer de otros colorantes cuyos intervalos de absorancias se solapen con las longitudes de onda de la emisión de los láseres comerciales, en las regiones que se extienden desde el azul hasta el infrarrojo.

Para la fabricación de hologramas de alta calidad y buena resolución es necesario emplear un material de registro del holograma capaz de reproducir los mínimos detalles, es decir que ese medio holográfico sea capaz de registrar un elevado número de líneas por milímetro. Esta característica, denominada frecuencia espacial, define la capacidad del material holográfico como medio de registro. Otras características que debe reunir un buen material de registro holográfico son una alta eficiencia o rendimiento en la difracción de la luz y la ausencia prácticamente total de centros o impurezas que den lugar a procesos indeseables de dispersión de la luz. Además, debe tener una sensibilidad adecuada, que permita emplear tiempos de irradiación o exposición relativamente cortos.

Hasta el momento se han utilizado diferentes materiales en la fabricación de hologramas, tanto originales como copias, que cumplen, al menos parcialmente, con las características y propiedades antes mencionadas. Los más comunes son las emulsiones de haluros de plata, las gelatinas dicromatadas y los denominados fotopolímeros y fotorresinas.

Una de las principales desventajas de estos materiales de registro holográfico radica en la necesidad de tener que realizar un revelado por vía húmeda y un posterior fijado de la imagen holográfica, formada como imagen latente por la exposición de la imagen u objeto. Dichos procesos son caros y largos, retardando además la obtención del holograma final.

En la presente invención se describen nuevas composiciones fotopolimerizables utilizables como medio de registro holográfico, consistentes únicamente en:

A) un monómero etilénicamente insaturado, o una mezcla de monómeros, susceptibles de ser polimerizados por vía radicalar, y

B) un sistema fotoiniciador, generador de radicales libres por irradiación con luz visible.

Estas nuevas composiciones fotopolimerizables sensibles a la luz visible, objeto de la presente invención, pueden extenderse sobre diferentes sustratos o soportes formando una película fotosensible que, al ser expuesta a la radiación actínica, registra la información holográfica mente. Las ventajas de estas nuevas composiciones fotopolimerizables, sobre otras descritas, radican, en primer lugar, en que no es necesaria la incorporación al sistema de un disolvente, orgánico o acuoso, para la formación de la película fotosensible. Además, son relativamente baratas, no necesitan de ningún tipo de procesado por vía húmeda para revelar y fijar la imagen holográfica, presentan una sensibilidad adecuada y una buena modulación de índice de refracción, producen imágenes holográficas estables con el tiempo y a diferentes temperaturas ambiente, son irreversibles y, finalmente, las composiciones originales son estables durante largos períodos de tiempo. En resumen, presentan un conjunto de características que mejora total o parcialmente a otros materiales fotopolimerizables ya descritos, particularmente los empleados como medio de registro holográfico.

Breve descripción de la figura

En la figura se representa el dispositivo experimental utilizado para la obtención de redes holográficas con el material propuesto en la presente invención. Con la letra M se identifica a los espejos, con las letras B.S se identifica a las láminas separadores. Las letras S.F.. identifican a los filtros espaciales. S identifica a la placa de material fotosensible (fotopolímero). Además, se representa el láser de Argón por Ar+ LASER y el láser de Helio-Neon por He-Ne LASER. D se utiliza para representar a los detectores. Un detector mide la cantidad de luz que le llega del haz difractado utilizado para la medida del rendimiento en difracción (Detector D'). Esta medida se realiza en tiempo real y con el láser de He-Ne. El otro detector (D) se encarga de medir en tiempo real la estabilidad del haz de emisión del Láser de Ar+. Este detector esta conectado a un interferómetro de barrido y a un osciloscopio, de tal forma que se puede visualizar en la pantalla del osciloscopio la forma de perfil del haz láser de Ar+ y controlar de esta forma la estabilidad de este láser. (Este punto es importante pues en ocasiones se necesitan tiempos de exposición de varios minutos y se debe de asegurar que durante ese período de tiempo la emisión del

láser de Ar+ ha estado estabilizada).

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones fotopolimerizables que absorben en la región visible del espectro mediante incorporación a los mismos de un sistema fotoiniciador. Mas concretamente, esta invención se refiere a composiciones fotopolimerizables con un fotoiniciador que comprende un colorante de succinilfluoresceína y/o sus derivados halogenados.

10 Dichas composiciones son aplicables, como ya se ha indicado anteriormente, a la fabricación de planchas de impresión, circuitos y microcircuitos impresos e integrados, recubrimientos fotocurables y fotoendurecibles estereolitogramas, etc. y mas concretamente hologramas.

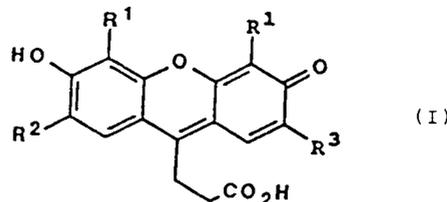
De acuerdo con la presente invención se proporcionan unas nuevas composiciones fotopolimerizables, 15 utilizables como material de registro holográfico, caracterizadas porque comprenden:

(A) uno o mas monómeros monofuncionales (un grupo etilénicamente insaturado por molécula) y monómeros polifuncionales (al menos dos grupos etilénicamente insaturados por molécula).

20 (B) un fotoiniciador o sistema fotoiniciador generador de radicales libres que, a su vez, comprende:

(a) un colorante de succinilfluoresceína designado con las siglas SF y/o sus derivados halogenados de fórmula:

25



30

35

en la que los radicales R¹ R² y R³ responden a los valores definidos en la siguiente tabla.

40

Compuesto (I)	R ¹	R ²	R ³
SF	H	H	H
2ISF	I	H	H
3ISF	I	I	H
4ISF	I	I	I
4BrSF	Br	Br	Br

45

50

(b) opcionalmente, un coiniador que es un agente reductor o donador de electrones y que actúa aumentando la eficacia del colorante como generador de radicales libres.

55

(c) opcionalmente, aditivos seleccionados entre plastificantes, tensioactivos, inhibidores de la polimerización térmica, pigmentos y cargas, los cuales deben ser inertes frente a los componentes (A) y (B) y no deben interferir con el proceso de irradiación de la película fotopolimerizable.

60

El monómero o la mezcla de monómeros empleable en estas composiciones fotopolimerizables no está limitado a un tipo particular de monómero polimerizable, sino que la práctica de la presente invención únicamente exige que al menos uno de los monómeros polimerizables sea un compuesto no gaseoso, etilénicamente insaturado, susceptible de polimerizar por adición, y compatible con el sistema fotoiniciador.

Se considera que el componente (A) es compatible con el sistema fotoiniciador cuando disuelve al mismo, formando disoluciones homogéneas. Además, la presente invención no está limitada a composiciones fotopolimerizables con un único monómero, sino que es normalmente más ventajoso el empleo de dos o más monómeros. Por tanto, el componente (A) puede incluir monómeros monofuncionales (un grupo etilénicamente insaturado por molécula) y monómeros polifuncionales (al menos dos grupos etilénicamente insaturados por molécula), cada uno de los cuales puede polimerizar de forma independiente en presencia de radicales libres. Es preferible el empleo de monómeros mono y polifuncionales que al polimerizar conduzcan a un material de más alto índice de refracción.

De acuerdo con la práctica de la presente invención, el componente (A) de estas composiciones fotopolimerizables debe contener preferiblemente dos o más monómeros copolimerizables, siendo al menos uno de éstos un monómero monofuncional y al menos otro un monómero polifuncional. Al emplear un monómero polifuncional, el copolímero resultante de la irradiación presenta un, determinado grado de entrecruzamiento, por lo que incluso a bajos grados de conversión se consiguen elevados pesos moleculares y/o altos grados de entrecruzamiento, lo cual se traduce en una mayor diferencia entre los índices de refracción de las áreas irradiadas y no irradiadas y, por ello, en que la imagen holográfica obtenida posee mayor calidad.

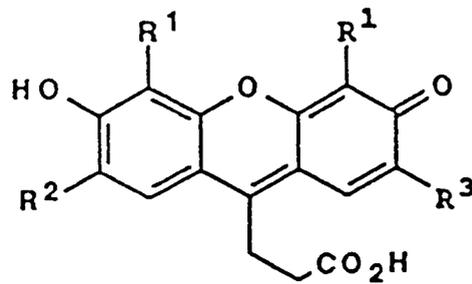
Los monómeros monofuncionales más adecuados para su empleo como componente (A) son los monómeros acrílicos y/o metacrílicos. Especialmente aconsejables son los acrilatos o metacrilatos de alquilo, los acrilatos o metacrilatos de alcoxilalquilo o hidroxialquilo y los acrilatos o metacrilatos de alquilo sustituidos. Para todos ellos, el grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de los mencionados acrilatos y metacrilatos son: acrilato o metacrilato de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo o dodecilo, o sus isómeros; de etoxietilo, etoxipropilo, metoxietilo o metoxipropilo. Ejemplos de acrilatos o metacrilatos de hidroxialquilo son: acrilato o metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo. Ejemplos de acrilatos o metacrilatos de alquilo sustituidos son: acrilato y metacrilato de metilaminoetilo, dimetilaminoetilo o dietilaminoetilo. También son incluíbles como ejemplos de acrilatos y metacrilatos monofuncionales los ácidos acrílico y metacrílico, acrilamida, metacrilamida metilacrilamida, acrilonitrilo, e hidroxialquilacrilamidas.

Los monómeros polifuncionales más adecuados para su empleo como componente (A) son aquellos monómeros en los que al menos uno de sus dobles enlaces carbono-carbono se encuentra en una estructura acrílica ó metacrílica. Como ejemplos de estos monómeros se pueden incluir: dimetacrilatos de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol, butilenglicol, diacrilatos de etilenglicol o tetraetilenglicol, triacrilatos de trimetilol-propano, acrilato de alilo, metacrilato de alilo y diacrilato de hexanodiol.

De acuerdo con la presente invención el monómero ó mezcla de monómeros insaturados debe estar en una proporción comprendida entre el 10 y el 99% en peso del total de la composición, de la cual del 0 al 50% debe corresponder a un monómero insaturado monofuncional, acrílico o metacrílico, y del 0 al 50% a un monómero insaturado polifuncional que, a su vez, tenga al menos un doble enlace acrílico ó metacrílico, o bien a otro monómero de diferente naturaleza que contenga al menos un doble enlace etilénico capaz de polimerizar con los mencionados monómeros acrílicos y metacrílicos. Aún cuando los monómeros útiles a esta invención son líquidos, pueden utilizarse mezclas con otros monómeros sólidos, como N-vinilcarbazol.

El sistema fotoiniciador consiste en un compuesto, o en una mezcla de dos compuestos, que bajo irradiación con luz visible genera radicales libres capaces de iniciar la polimerización de, al menos, un monómero insaturado de los presentes como componente A. El fotoiniciador objeto de la presente invención consiste en succinilfluoresceína y/o sus derivados halogenados, utilizables como único compuesto o en combinación con uno o más coiniadores. Dichos coiniadores son compuestos capaces de actuar como agentes reductores frente a succinilfluoresceína y sus derivados halogenados, al ser irradiadas las mezclas de ambos con luz visible. El mencionado sistema fotoiniciador de polimerización, o componentes (B) comprende pues:

- a) el colorante succinilfluoresceína, designado con las siglas SF, y/o sus derivados halogenados, de fórmula:



	R ¹	R ²	R ³
SF	H	H	H
2ISF	I	H	H
3ISF	I	I	H
4ISF	I	I	I
4BrSF	Br	Br	Br

en donde R representa un átomo de hidrógeno o un halógeno y las combinaciones relacionadas en la tabla adjunta, como ya se indicó anteriormente;

- b) un coiniador, cuya presencia no es indispensable y cuya función es la de aumentar la eficiencia del colorante como generador de radicales libres. Los coiniadores más adecuados a este fin son aquellos compuestos capaces de actuar como agentes reductores, también conocidos como donadores de electrones. Entre estos compuestos, los más adecuados para esta aplicación son los sulfinatos como, por ejemplo, p-toluensulfinato sódico; los enoles como, por ejemplo, dimedona, los quelatos metálicos de dimedona y el ácido ascórbico; determinados compuestos organometálicos como, por ejemplo, estannato de trimetilo y bencilo; y, principalmente (los más profusamente utilizados) las aminas terciarias alifáticas y aromáticas, tanto más efectivas cuanto menor es su potencial de ionización.

La proporción molar a emplear de colorante succinilfluoresceína y/o sus derivados halogenados con respecto al agente reductor varía dentro de amplios márgenes de valores, dependientes del colorante en concreto utilizado principalmente, del agente reductor seleccionado. De forma general, es conveniente utilizar exceso del agente reductor. A título de ejemplo, cuando se utiliza N,N-dimetilanilina como reductor, mezclado con cualquiera de los colorantes incluidos en esta patente, la proporción óptima de esta amina que produce la máxima velocidad de fotopolimerización es de 20 moles de amina por mol de colorante.

Una notable ventaja de estas composiciones fotopolimerizables es su capacidad para formar películas sin la necesidad de incorporar ningún tipo de diluyente ó disolvente, orgánico o inorgánico. Los recubrimientos ó películas fotosensibles obtenidas con estas formulaciones presentan una excelente estabilidad en la oscuridad, pudiendo almacenarse durante meses a temperatura ambiente fuera del alcance de la luz, natural ó artificial, sin pérdida apreciable de sus características y propiedades.

Si se desea, la composición fotopolimerizable aquí descrita puede opcionalmente tener otros aditivos como, por ejemplo, plastificantes, surfactantes, inhibidores de la polimerización térmica, pigmentos y cargas. Todos estos aditivos no deben reaccionar con los componentes A y B y pueden emplearse en pequeñas cantidades, de forma que no interfieran en el proceso de irradiación de la película fotopolimerizable.

A título de ejemplo, y sin que ello suponga limitación alguna, como plastificantes se pueden utilizar dibutil-ftalato, dioctil-ftalato, poliésteres de bajo peso molecular, polioles alifáticos, trietilen-glicol y su diacetato y dipropionato, y dietilsebacato. Como surfactantes se pueden utilizar los sulfonatos de alquilo y de alquilarilo, los fenoles polialcoxidados, etc. Como inhibidores de polimerización térmica, la hidroquinona, p-metoxifenol, t-butil -catecol, pirogalol y naftilaminas. Por último, se pueden añadir cargas inorgánicas inertes en pequeñas cantidades del tipo de sílice finamente dividida, polvo de cuarzo y polvo de vidrio.

Las composiciones fotopolimerizables aquí descritas pueden extenderse sobre gran variedad de sustratos, sin necesidad de emplear ningún disolvente o diluyente. Por sustrato se entiende cualquier soporte, natural ó sintético, rígido ó flexible. La elección del sustrato está condicionada por la aplicación. Para la obtención de hologramas es preferible la utilización de un soporte o sustrato transparente a las longitudes de onda de irradiación. Más concretamente, para su aplicación como material de registro en Holografía es preferible la utilización de placas de vidrio, tanto como soporte como para cubrir la película del sistema fotopolimerizable, evitándose así el efecto retardante del oxígeno atmosférico. A tal fin, las dos planchas de vidrio entre las cuales se coloca el sistema fotopolimerizable deben sellarse, con objeto

de evitar la difusión del oxígeno atmosférico dentro de la película fotopolimerizable.

La aplicación de la composición fotopolimerizable sobre la base ó soporte puede realizarse mediante las técnicas convencionales empleadas en la industria fotográfica. El espesor de la película fotosensible no es crítico y puede seleccionarse entre un amplio margen, de acuerdo con su aplicación. Sin embargo, para la mayoría de sus aplicaciones el espesor de la película fotosensible podría estar entre 1 y 200 μm , preferiblemente entre 1 y 100 μm .

La película así obtenida es transparente y capaz de registrar imágenes holográficas de alta intensidad y buena resolución. Es deseable en esta aplicación que la lámina que recubre a la película fotosensible tenga unas buenas propiedades ópticas y que no interfiera con las propiedades ópticas de la película fotosensible, tanto antes como después de la formación de la imagen, ya que de esta forma no es necesaria su eliminación después de la irradiación.

Para iniciar el proceso de polimerización puede utilizarse cualquier fuente de irradiación, con tal de que emita en el intervalo de longitudes de onda a las cuales absorbe el colorante (componente (B)). La radiación puede ser natural ó artificial, monocromática ó policromática, coherente ó no coherente, cuya eficacia vendrá determinada por su solapamiento con la banda de absorción del sistema fotoiniciador ó componente (B).

Para la exposición en aplicaciones holográficas es necesario el empleo de sistemas de irradiación de luz coherente, como los láseres comerciales que emiten en el visible. Particularmente útiles son, entre otros, los láseres de helio-neón, de argón, de kriptón y los de neodimio YAG (“yttrium-aluminium garnet”: granate de itrio y aluminio).

Para obtener un holograma puede emplearse el dispositivo de la Figura 1. Dicho dispositivo experimental puede también utilizarse para la determinación de la modulación del índice de refracción. El haz del láser incidente de Ar^+ (de potencia nominal 20W) se divide en dos mediante una lámina separadora (LS) ó separador de haz. El haz con menor intensidad se desvía hacia el interferómetro de barrido (D), que permite analizar la forma del haz láser así como su estabilidad en intensidad y en longitud de coherencia. Esto permite detectar la posible deriva térmica originada por el sistema de refrigeración, ya que se observaría un cambio de modo, permitiendo así evaluar la veracidad de las medidas en relación con el sistema de impresión. El haz de mayor intensidad se lleva de nuevo a otra lámina separadora (LS), donde se divide en otros dos haces de igual intensidad, dirigiéndose cada uno de ellos a unos espejos (E) que los harán incidir en el mismo punto de la placa de muestra (P). Antes de producirse la interferencia, cada haz ha pasado por un filtro espacial (FE), donde se ensancha para ampliar la zona interferencial. La longitud de onda empleada en todas las experiencias ha sido 514 nm, correspondiente a un láser de Ar^+ longitud de onda a la cual la composición presenta sensibilidad. La luz está estabilizada por un “étalon” de calibrado controlado térmicamente, lo cual asegura una longitud de coherencia superior a los 4 m.

En el esquema también aparece un láser de He-Ne, empleado para la reconstrucción del holograma a 633 nm en tiempo real. Para ello se hace incidir el haz de lectura, previamente ensanchado con un filtro espacial (FE), sobre la parte posterior de la placa, midiéndose con un detector (DI) la intensidad del haz difractado, trabajando con el correspondiente ángulo de Bragg.

El holograma obtenido directamente con este nuevo material de registro no necesita de ulteriores etapas de revelado, al tiempo que su estabilidad es superior a la de otros materiales anteriormente descritos, consiguiéndose así hologramas estables durante, al menos, cuatro meses a temperatura ambiente.

Aunque después de la exposición ó irradiación no es necesaria una etapa de revelado, si se desea obtener una imagen en relieve puede llevarse a cabo el revelado disolviendo las áreas o zonas no irradiadas, mediante una mezcla de disolventes seleccionados entre los más adecuados, de acuerdo con el monómero ó mezcla de monómeros del componente (A).

Los porcentajes de los diferentes componentes en estas composiciones fotopolimerizables, referidos al peso total de la película fotopolimerizable, están comprendidos entre los siguientes límites: 10-99% del componente (A), monómero ó mezcla de monómeros fotopolimerizables; 0,1-1% del componente (B), o sistema fotoiniciador, y 0,5% de otros aditivos.

60 Modo de realización de la invención

A continuación, y a título ilustrativo de la presente invención, se describen unos ejemplos, sin que

éstos puedan tomarse como limitaciones a la misma.

Ejemplo 1: *Preparación de la composición fotopolimerizable.*

5 La disolución se prepara utilizando una luz roja. Sobre una cantidad pesada de 4,5-diyodosuccinilfluoresceína, 2ISF, (0,76 gramos) se añade 1 litro de una mezcla 1:1 (en volumen) de metacrilato de 2-hidroxietilo(HEMA) y dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA). Se mantiene la mezcla con agitación constante hasta la disolución total de 2ISF, añadiendo a continuación 17,5 ml de N,N-dimetilanilina. Una vez homogeneizada, la disolución resultante se almacena en un frasco de color ámbar hasta el momento de su utilización. El tiempo mínimo de estabilización de esta disolución es de 24 horas, siendo conveniente dejar transcurrir dicho tiempo antes de su utilización, con el fin de obtener resultados reproducibles.

Ejemplo 2. *Preparación de muestras*

15 Para la preparación de las placas de registro holográfico se deposita, con una pipeta, un mililitro de la disolución anterior sobre una placa de vidrio de 10x10 cm² de superficie, ribeteada con un espaciador. Al cubrir la placa de vidrio con la disolución con otro vidrio de idénticas dimensiones, queda entre ellas una capa ó película de la composición fotopolimerizable de 45 μ m de espesor. Dicho espesor es controlable variando el espaciador, pudiéndose determinar el espesor final mediante la medida de la respuesta angular, una vez registrado el holograma, habiéndose encontrado en todos los casos una buena concordancia. Las placas así obtenidas se pueden almacenar a temperatura ambiente, protegidas de la luz (natural ó artificial) en una cámara oscura, hasta el momento de su utilización.

25 Ejemplo 3. *Exposición y evaluación de las muestras*

Mediante el dispositivo descrito anteriormente en la Figura 1, se registraron redes holográficas haciendo incidir ambos haces colimados sobre la muestra, con una relación de haces de 1:1, con el fin de obtener las máximas modulaciones de índice. Se variaron la intensidad de los haces y la frecuencia espacial, con objeto de analizar la respuesta en función de la frecuencia espacial, así como la linealidad del material. En todas las experiencias, la longitud de onda del láser de almacenamiento o de registro fue de 514 nm y la de medida de 633 nm, pudiendo realizarse las medidas en tiempo real. Al variar la intensidad incidente entre 0,4 y 47 mW/cm² se observó que la respuesta del material de registro era claramente no lineal, alcanzándose el máximo rendimiento en difracción entre 400 y 60000mJ/cm² que corresponde a unos valores de rendimiento comprendidos entre el 30 y el 70%.

La respuesta del rendimiento en difracción frente a la exposición presenta una zona inicial de inhibición, una zona lineal y una zona de saturación, una vez alcanzado el rendimiento máximo en difracción. La respuesta en frecuencia espacial permite almacenar redes de difracción de 1800 líneas/mm para un rendimiento en difracción máximo del 25%.

Las placas, una vez expuestas y registrada la red holográfica, son estables durante como mínimo 120 días, permaneciendo constante su rendimiento en difracción de primer orden, así como su transmitación, que alcanza hasta el 90%.

45 Ejemplo 4. *Comparación con otros colorantes*

Con el fin de valorar de forma relativa estas nuevas composiciones fotopolimerizables como material de registro holográfico, se compararon las eficacias de los colorantes, succinilfluoresceína y sus derivados halogenados, con la de Eosina Y (amarillenta), por ser este último colorante ampliamente utilizado en fotopolimerizaciones a 514 nm. Se siguió la receta siguiente:

Se prepara una disolución idéntica a la descrita en el ejemplo 1, pero sustituyendo 2ISF por Eosina Y en la concentración adecuada para que ambas disoluciones presenten la misma absorción a 514 nm, lo cual equivale a las concentraciones molares expresadas en la Tabla adjunta. Bajo las condiciones descritas en el ejemplo 2 se prepararon muestras fotopolimerizables con ambos colorantes, que se irradiaron y se evaluaron simultáneamente según el procedimiento descrito en el ejemplo 3. Los resultados obtenidos se recogen en la siguiente Tabla, donde t_i es el tiempo de inhibición, η el rendimiento en difracción y S la sensibilidad, o energía necesaria para alcanzar el rendimiento máximo en difracción:

60

ES 2 060 537 A1

Colorante	Concentración (M)	t _i (min.)	η (%)	S (J/cm ²)
2ISF	1.42x10 ⁻³	4	55	40
EOSINA Y	6.02x10 ⁻⁴	12	30	80

Es decir, el nuevo colorante 2ISF permite obtener redes de difracción con menor tiempo de inhibición, mayor rendimiento en difracción y con una sensibilidad dos veces superior a la de Eosina Y.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60

REIVINDICACIONES

1. Composiciones fotopolimerizables sensibles a la luz visible, **caracterizados** porque comprenden:

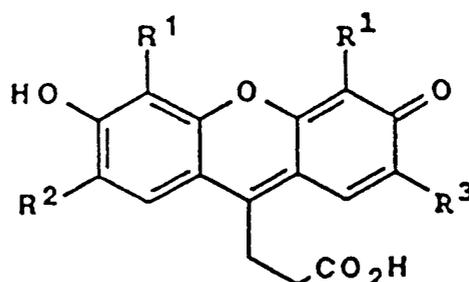
5 (A) 10-99% en peso, con relación al peso total de la composición, de un monómero o mezcla de monómeros fotopolimerizables, de los cuales al menos uno es un monómero monofuncional (es decir, con un grupo etilénicamente insaturado por molécula) y al menos otro es un monómero polifuncional (es decir, con al menos dos grupos etilénicamente insaturados por molécula);

10 (B) 0,1-1% en peso, con relación al peso total de la composición de un sistema fotoiniciador constituido por:

15 (a) un colorante de succinilfluoresceína y/o sus derivados halogenados de fórmula:

15

20



25

30 en la que R¹, R² y R³ representan independientemente una de otra un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno seleccionado entre yodo o bromo;

30

35 (b) opcionalmente un coiniador de la fotopolimerización que es un agente reductor o donador de electrones y que actúa aumentando la eficacia del colorante como generador de radicales libres;

35

40 (c) opcionalmente 0,5% en peso, con relación al peso total de la composición de aditivos seleccionados entre plastificantes, tensioactivos, inhibidores de la polimerización térmica, pigmentos y cargas, los cuales son inertes frente a los componentes (A) y (B) y no interfieren con el proceso posterior de irradiación de la película fotopolimerizable.

40

2. Composiciones fotopolimerizables según la reivindicación 1, **caracterizados** porque el citado monómero monofuncional del componente (A) es un monómero acrílico o metacrílico seleccionado entre acrilatos y metacrilatos de alcoxialquilo o hidroxialquilo y los acrilatos o metacrilatos de alquilo sustituidos, en los que el grupo alquilo tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

45

3. Composiciones fotopolimerizables según la reivindicación 2, **caracterizadas** porque dichos monómeros acrílicos y metacrílicos se seleccionan del grupo formado por acrilato o metacrilato de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, o dodecilo o sus isómeros; acrilato o metacrilato de etoxietilo, etoxipropilo, metoxietilo o metoxipropilo; acrilato o metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo; acrilato o metacrilato de metilaminoetilo, dimetilaminoetilo o dietilaminoetilo; acrilamida; metacrilamida; metilacrilamida, acrilonitrilo e hidroxialquilacrilamidas.

50

4. Composiciones fotopolimerizables según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque el citado monómero polifuncional del componente (A) es un monómero en el que al menos uno de sus dobles enlaces carbono-carbono se encuentra en una estructura acrílica o metacrílica.

55

5. Composiciones fotopolimerizables según la reivindicación 4, **caracterizadas** porque dichos monómeros están seleccionados del grupo formado por dimetacrilatos de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol, butilenglicol, diacrilatos de etilenglicol o tetraetilenglicol, triacrilatos de trimetilol-propano, acrilato de alilo, metacrilato de alilo y diacrilato de hexanodiol.

60

6. Composiciones fotopolimerizables según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque el componente (B) no contiene el agente reductor o coiniador (b).

5 7. Composiciones fotopolimerizables según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque el componente (B) incluye el agente reductor o coiniador (b) y éste está seleccionado del grupo formado por sulfinatos, enolatos, compuestos organometálicos de estaño y aminas terciarias.

8. Composiciones fotopolimerizables según la reivindicación 7, **caracterizadas** porque dicho agente reductor es una amina terciaria alifática o aromática.

10 9. Composiciones fotopolimerizables según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** porque el colorante de fórmula expresada en la reivindicación 1 está, como mínimo, en un porcentaje en peso comprendido entre 0,01 y 1 partes por cada 100 partes de la mezcla fotopolimerizable.

15 10. Composiciones fotopolimerizables según cual quiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** porque el agente reductor o coiniador está, como mínimo, en idéntica proporción que el colorante, de acuerdo con la reivindicación 9, y como máximo en una proporción 100 veces superior al colorante y preferiblemente 20 veces superior al mismo.

20 11. Composiciones fotopolimerizables según las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque en la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados está presente al menos un monómero con dos o más grupos etilénicamente insaturados por molécula.

25 12. Composiciones fotopolimerizables según las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** porque, extendidas en forma de película y tras ser expuestas a la luz visible como único proceso, dan lugar a la formación de una imagen de índice de refracción.

30 13. Material de registro holográfico, **caracterizado** porque comprende una base o soporte transparente sobre el que se deposita, en forma de película, la composición fotopolimerizable de las reivindicaciones 1 a 12 anteriores.

35 14. Material de registro holográfico, según la reivindicación 7, **caracterizado** porque permite la obtención de hologramas por exposición directa a la luz visible, en una sola etapa y sin necesidad de posterior procesado.

35

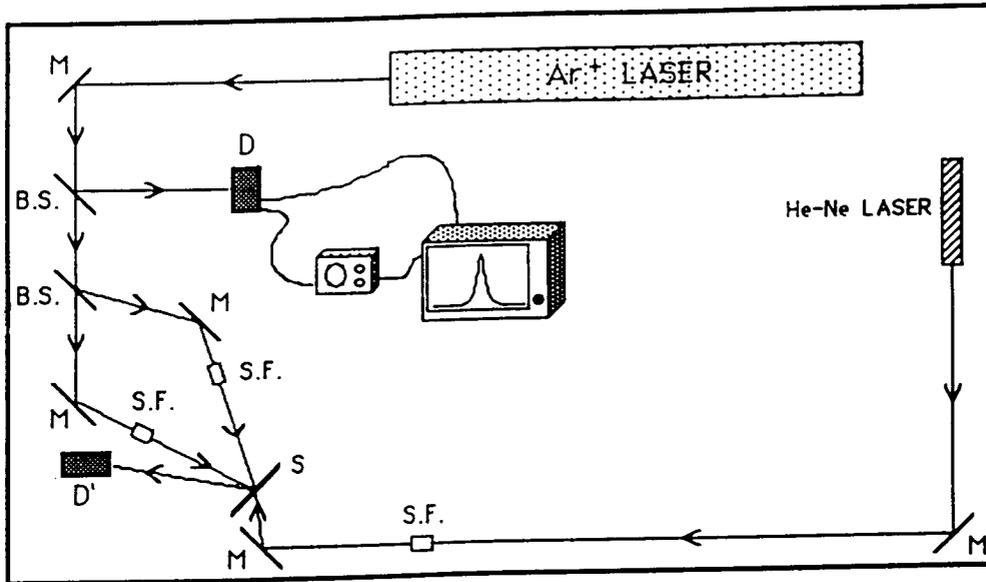
40

45

50

55

60





INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁵: G03F 7/031

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	EP-A-342812 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) * Pág.3,lín.33-45; Páginas 4,5 y 7; Pág.8,lín.13-25; Pág.9,lín.5-36; Reivindicaciones 1,5,18,19,20,23-26 *	1-5,7,8, 11-14
Y	BASE DE DATOS JAPIO, 1982, Japan Patent Information Organization, Tokyo, Japón. & JP-A-57128702 (TORAY INDUSTRIES INC.), 10.08.1982 * Resumen *	1,7,8
Y	EP-A-339841 (THE MEAD CORPORATION) * Pág.1,lín.23-33; Pág.4,lín.40-45; Pág.12,lín.13-14; Pág.15 *	1-5
A	EP-A-367397 (NIPPON OIL AND FATS Co. Ltd.) * Pág.3,lín.24-58; Pág.4; Pág.5,lín.23-30; Reivindicación 1 *	1-5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

18.10.94

Examinador

C. Cavada Ipiña

Página

1/1