

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 271**

21 Número de solicitud: 201201084

51 Int. Cl.:

**G11B 7/245** (2006.01)

**G11B 7/2498** (2013.01)

**G03H 1/02** (2006.01)

**G03H 1/04** (2006.01)

**G03C 1/73** (2006.01)

**C08F 20/06** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

**30.10.2012**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**30.04.2014**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**19.06.2015**

Fecha de la concesión:

**01.07.2015**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**08.07.2015**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
(100.0%)  
Avda. Séneca, 2  
28040 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**VILLAFRANCA VELASCO, Aitor;  
CALVO PADILLA, María Luisa y  
CHEBEN, Pavel**

74 Agente/Representante:

**PLUMET ORTEGA, Joaquín**

54 Título: **Filtro holográfico y método de síntesis de filtros holográficos**

57 Resumen:

Filtro holográfico y método de síntesis de filtros holográficos.

Filtro holográfico y método de síntesis del mismo, basado en un vidrio fotopolimerizable que comprende una matriz vítrea porosa en la que se introduce una especie orgánica y una especie de alto índice de refracción. Las limitaciones en espesor de este tipo de fotomateriales se superan mediante una adecuada selección de la cantidad de especie de alto índice de refracción en la muestra, y mediante un control de las condiciones ambientales durante la síntesis.

ES 2 458 271 B2

## DESCRIPCIÓN

Filtro holográfico y método de síntesis de filtros holográficos

### 5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de los filtros holográficos, y más concretamente, a un filtro holográfico sintetizado en un vidrio fotopolimerizable, a un método de síntesis del mismo, y a su uso como filtro pasa banda y filtro de supresión de  
10 banda.

### **Antecedentes de la invención**

Se entiende como filtro holográfico a cualquier dispositivo óptico implementado sobre un  
15 fotomaterial holográfico cuyo índice de refracción puede ser modulado localmente de acuerdo con un patrón tridimensional de luz, permitiendo actuar sobre la fase de los frentes de onda incidentes sobre dicho fotomaterial. Dicha modulación de índice de refracción ( $\Delta n$ ) se produce debido a cambios físicos, químicos, o físico-químicos en el material durante una etapa de grabación, en la que se expone el fotomaterial a un patrón  
20 interferencial generado por dos haces de luz coherentes.

Dependiendo de las características de los haces de luz utilizados durante la grabación, es posible implementar filtros holográficos con muy diversas propiedades y aplicaciones. Por ejemplo, en las últimas décadas se ha extendido el uso de filtros holográficos para  
25 aplicaciones tan variadas como microscopía, reconocimiento de patrones, transformación de haces, identificación de espectros químicos, y filtrado espectral. En particular, una de las aplicaciones más frecuentes son los filtros supresores de banda (en inglés, filtros *notch*), por ejemplo para supresión de la línea de rechazo de Rayleigh en espectroscopía Raman. Estos filtros requieren típicamente una banda de supresión muy estrecha, con  
30 una tasa de extinción (en inglés, *extinction ratio*) muy elevado en dicha banda de supresión.

Existen diversos requisitos que deben ser cumplidos por un fotomaterial holográfico para que permita implementar filtros holográficos de buena calidad. En primer lugar, es  
35 necesario que permita alcanzar una elevada modulación de índice de refracción, también denominado rango dinámico, permitiendo así alcanzar altas eficiencias de difracción.

Asimismo, es recomendable que la modulación de índice se obtenga como resultado de una exposición de poca duración e intensidad, es decir, que el material presente una gran sensibilidad, con el fin de reducir el efecto en el filtro de inestabilidades en el montaje de grabación del mismo.

5

Por otra parte, es imprescindible que el fotomaterial presente una buena calidad óptica, con baja dispersión (en inglés, *scattering*). Existen varias fuentes de dispersión (*scattering*), entre las que cabe destacar la calidad de la superficie, la dispersión generada al atravesar el volumen del material, y la dispersión o ruido grabado junto con el filtro holográfico durante el proceso de exposición del fotomaterial.

10

Asimismo, para su uso en aplicaciones con láseres de alta potencia (pulsados o continuos), es necesario una baja absorción, y un elevado umbral de daño por láser.

Finalmente, es necesario que el fotomaterial holográfico permita la síntesis de muestras de espesor elevado, sin que en el proceso se generen fracturas o deterioro de las muestras. El espesor máximo alcanzable con un fotomaterial es un factor importante, ya que limita el volumen en el que se puede diseñar el patrón de interferencia que define el filtro holográfico. Por ejemplo, en el caso de filtros pasobanda o de supresión de banda, el ancho de banda es inversamente proporcional al espesor del filtro, por lo que es necesario contar con fotomateriales de espesor elevado para poder implementar filtros muy estrechos.

15  
20

Son conocidos en el estado de la técnica una gran variedad de fotomateriales holográficos, tales como fotopolímeros, fotorrefractivos orgánicos e inorgánicos, gelatinas dicromatadas, haluros de plata, fotorresinas, etc. Entre ellos, los resultados más prometedores han sido obtenidos en medios basados en fotopolímeros, como los presentados por US 4 994 347 A, US 4 970 129 A y US 3 993 485 A; y aquellos basados en vidrios porosos que incluyen materiales fotopolimerizables, como los presentados por

25  
30

Sin embargo, todos ellos presentan limitaciones en la máxima modulación de índice, en la calidad óptica de los filtros que permiten implementar, en el grosor máximo alcanzable, y/o en el umbral de daño por láser del material. Además, la gran mayoría requieren o bien tiempos de exposición muy elevados, o bien múltiples pulsos de menor duración. Esto se traduce en una reducción en la calidad del filtro, ya sea por variaciones en las

35

condiciones de grabación durante el tiempo de exposición (vibraciones, variaciones en el haz generado por la fuente láser, etc.), o bien por modificaciones en la superficie del material holográfico producidas antes de finalizar la grabación, que son transmitidas en forma de ruido o redes parásitas al interior del material por los haces de grabación que  
5 inciden en el fotomaterial desde que se producen dichas modificaciones hasta la finalización del proceso de grabación.

Con el fin de superar las limitaciones asociadas a la modulación de índice de refracción y a la calidad óptica del fotomaterial, WO 03/077033 A2 presenta un tipo de fotomaterial  
10 holográfico denominado vidrio fotopolimerizable, sintetizado mediante técnicas sol-gel. Los vidrios fotopolimerizables comprenden una matriz con base de silicio en la que se incorporan especies monoméricas y un fotoiniciador. El registro holográfico en estos vidrios fotopolimerizables se basa en la exposición de los mismos a un patrón  
15 interferencial generado mediante la superposición de dos haces láser mutuamente coherentes cuya longitud de onda de emisión es capaz de activar el fotoiniciador, el cual a su vez induce a la polimerización del monómero en las zonas iluminadas del material. Al aumentar la longitud de la cadena polimérica, ésta pierde movilidad en la matriz del vidrio, manteniendo su posición de forma permanente, incluso después de que termine el  
20 proceso de exposición. Asimismo, la polimerización del monómero hace que la concentración del mismo en las zonas iluminadas disminuya, lo que genera una difusión del monómero restante desde las zonas con menor intensidad del patrón de interferencia hacia las zonas con mayor intensidad.

Posteriormente, una segunda generación de vidrios fotopolimerizables fue capaz de  
25 superar estos resultados mediante la incorporación en el material de una Especie de Alto Índice de Refracción (HRIS, del inglés "*High Refractive Index Species*"), en concreto isopropóxido de zirconio  $Zr(O^iPr)_4$ , acompañado de ácido metacrílico para evitar su hidrólisis (F. Del Monte, Ó. Martínez-Matos, J. A. Rodrigo, M.L. Calvo y P. Cheben, "*A volume holographic sol-gel material with large enhancement of dynamic range by  
30 incorporating high refractive index species*", *Advanced Materials* volumen 18, página 2014, 2006). Durante la exposición del material holográfico, la concentración de HRIS también se ve modificada permanentemente por el patrón de interferencias, permitiendo alcanzar así valores de modulación de índice de hasta  $10^{-2}$ , el más alto reportado hasta la  
35 fecha. Junto con el incremento de  $\Delta n$ , también se ha demostrado la relación entre la incorporación de partículas basadas en zirconio a films poliméricos y el consiguiente aumento de la sensibilidad del material y de su punto de gelación.

La síntesis del vidrio fotopolimerizable con HRIS implica la hidrólisis de los alcóxidos de zirconio y silicio ( $\{Si, Zr\}(OR)_n$ , con R un grupo alquilo), seguido de una rápida reacción de policondensación. El uso de este fotomaterial para la grabación de redes de difracción holográficas de volumen en transmisión ha demostrado una gran versatilidad para distintos usos y experimentos, manteniendo altas prestaciones para un amplio rango de frecuencias espaciales y condiciones de grabación y lectura.

Sin embargo, la inclusión de HRIS en el fotomaterial genera un aumento de la rigidez de las muestras, produciéndose fracturas tanto durante la exposición lumínica como en ausencia de la misma, siendo estas fracturas más comunes cuanto mayor es el espesor de la muestra sintetizada. En particular, para la composición y método de síntesis divulgados hasta ahora, sólo es posible sintetizar vidrios holográficos con un espesor máximo de 120 micras, lo cual limita las aplicaciones implementables en dichos vidrios. Por ejemplo, para filtros pasobanda o de supresión de banda, esta cota máxima de espesor limita cómo de estrecho puede llegar a ser el ancho de banda del filtro.

Por tanto, existe en la técnica la necesidad de filtros holográficos implementados en un fotomaterial que permita sintetizar soportes de un espesor elevado, presentando al mismo tiempo una elevada modulación de índice de refracción (es decir, elevado rango dinámico), alta sensibilidad y responsividad a los haces de grabación, un umbral de daño por láser elevado, y alta calidad óptica y bajo ruido.

### Descripción de la invención

La presente invención soluciona los problemas anteriormente descritos mediante un filtro holográfico implementado en un vidrio fotopolimerizable sintetizado mediante técnicas sol gel, que incorpora una especie de alto índice de refracción en una proporción que permite la síntesis de muestras de elevado espesor, manteniendo una alta responsividad y rango dinámico.

En un primer aspecto de la invención, se presenta un filtro holográfico implementado en un vidrio fotopolimerizable sintetizado mediante una técnica sol-gel, en la que una solución con los componentes del vidrio fotopolimerizable sufre un proceso de gelificación hasta formar una matriz vítrea poroso orgánica-inorgánica. En dicha matriz están incorporados los siguientes elementos:

- Al menos una especie orgánica polimerizable que comprende un material cuyo índice de refracción cambia localmente ante una exposición a radiación actínica. Nótese que en todo el documento se entiende por radiación actínica cualquier radiación electromagnética capaz de provocar cambios químicos en el fotomaterial, independientemente de su naturaleza o longitud de onda.
- Al menos un fotoiniciador que inicia la polimerización de la especie orgánica al recibir dicha radiación actínica.
- Al menos una especie de alto índice de refracción, con un índice de refracción mayor que el índice de refracción medio de la matriz vítrea. En concreto, dicha especie de alto índice de refracción contiene preferentemente un isopropóxido de zirconio, preferentemente en un compuesto junto con ácido metacrílico. La especie de alto índice de refracción supone un porcentaje de la masa total del vidrio fotopolimerizable de entre el 5% y el 15%, permitiendo obtener vidrios fotopolimerizables con espesores por encima de 250 micras. Más preferentemente, el porcentaje de masa de la especie de alto índice de refracción está entre el 10% y el 12%. También preferentemente, el espesor del vidrio fotopolimerizable es igual o mayor de 500 micras. Nótese que los porcentajes de masa de la especie de alto índice de refracción hacen referencia a la totalidad de dicha especie de alto índice, es decir, en uno de los casos preferentes, al compuesto formado por isopropóxido de zirconio y ácido metacrílico, por lo que la masa de la especie de alto índice de refracción sería la suma de la masa de ambos componentes.

Preferentemente, el vidrio fotopolimerizable está depositado sobre un soporte mayormente plano, transparente a la longitud de onda de grabación y lectura del filtro holográfico, y con unas paredes laterales que permiten la deposición de una mayor cantidad de la solución líquida que experimenta el proceso de gelificación de la técnica sol-gel. Dicha gelificación comienza estando el soporte sellado, evitando que los componentes evaporados durante la gelificación abandonen el soporte, y que se introduzca aire en el mismo. Después de esta primera etapa en la que el soporte permanece cerrado, y que tiene una duración típica en torno a las 24 horas, comienza una segunda etapa de gelificación en la que el sellado se reduce paulatinamente mediante la realización progresiva de orificios en el sellado, permitiendo así aumentar el

flujo de aire que se introduce en el soporte. Este proceso se realiza preferentemente a una temperatura entre 35°C y 45°C. El tiempo total de gelificación de las muestras depende del espesor de las mismas y de la temperatura de gelificación, con valores típicos en torno a las dos semanas para muestras de 500 micras de espesor a 40°C.

5

Nótese que temperaturas mayores resultan en la creación de poros de tamaños muy dispares en la matriz vítrea, lo cual genera tensiones internas que pueden resultar en fracturas durante el proceso de grabación del filtro holográfico, o durante el simple almacenamiento del vidrio fotopolimerizable. Asimismo, temperaturas menores resultan en tiempos de gelificación demasiado elevados, hasta el punto de impedir que la matriz gelifique correctamente.

10

Preferentemente, la grabación del filtro se realiza mediante un sólo pulso de luz, de duración menor o igual a un segundo. Dicho pulso de luz se divide en dos haces coherentes que interfieren en el volumen del vidrio fotopolimerizable. Gracias a la alta sensibilidad, responsividad, espesor, y rango dinámico de los vidrios fotopolimerizables sintetizados de acuerdo con la presente invención, es suficiente con un pulso de corta duración y baja potencia para formar redes de difracción con eficiencias de difracción cercanas al 100%. En este caso, la mayor parte de la red de difracción no se forma durante la exposición actínica, sino posteriormente a esta, debido a un proceso de difusión en oscuridad a través del cual, se produce una migración del monómero y de la especie de alto índice de refracción desde las zonas que han sido poco iluminadas, hacia las zonas altamente iluminadas, en las que se ha empezado a producir la polimerización. El monómero difundido de esta manera también pasa a formar parte de la polimerización, aumentando por lo tanto la modulación de índice de refracción del vidrio fotopolimerizable.

15

20

25

Como consecuencia de la grabación mediante un sólo pulso de duración limitada, se consiguen filtros holográficos de gran calidad y bajo ruido. Esto se debe a que, cuando se utilizan pulsos más largos, o múltiples pulsos, las condiciones de grabación pueden variar, por ejemplo debido a vibraciones, o a inestabilidades en los haces de grabación. Todos estos factores modifican el patrón de interferencias original, reduciendo la calidad del filtro. Asimismo, durante la formación de la red, se generan deformaciones en la superficie de cualquier soporte holográficos. El *scattering* introducido por dichas deformaciones puede reducirse notablemente aplicando un líquido compensador de índice, pero si las deformaciones están presentes durante la exposición (por ejemplo, si

30

35

se producen como consecuencia del primer pulso de una serie de múltiples pulsos), los haces de grabación sufren el *scattering* producido por la superficie del fotomaterial, y lo transmiten de manera permanente al filtro.

5 Dos de las opciones preferentes para los filtros holográficos implementados de acuerdo con la invención son filtros pasa banda y filtros de supresión de banda (en inglés, filtros “*notch*”), implementados mediante redes volumétricas de difracción planas de fase, operando bien en transmisión, bien en reflexión. Estos tipos de filtros se benefician directamente del aumento de espesor del vidrio fotopolimerizable, ya que su ancho de  
10 banda es inversamente proporcional al espesor del fotomaterial sobre el que están implementados. No obstante, no se descarta cualquier otro tipo de filtro holográfico implementado dentro del marco de la protección de la presente invención (por ejemplo, filtros para reconocimiento de patrones, transformación de haces, etc).

15 En un segundo aspecto de la invención, se presenta un método de síntesis de un filtro holográfico que comprende un primer paso de síntesis mediante técnica sol-gel de un vidrio fotopolimerizable, y un segundo paso de grabación del filtro holográfico en el vidrio fotopolimerizable sintetizado.

20 En el paso de síntesis del vidrio fotopolimerizable, se genera mediante técnica sol-gel una matriz vítrea porosa orgánica-inorgánica, en la que se incorporan al menos un fotoiniciador, al menos una especie orgánica polimerizable, y al menos una especie de alto índice de refracción. Dicha al menos una especie de alto índice de refracción presenta un índice de refracción es mayor que el índice de refracción promedio de la  
25 matriz vítrea. Asimismo, la especie orgánica comprende un material cuyo índice de refracción cambia localmente de acuerdo con un patrón de interferencia de una radiación actínica de grabación del filtro. La especie de alto índice de refracción comprende isopropóxido de zirconio, preferentemente acompañado de ácido metacrílico para evitar su hidrólisis.

30

La especie de alto índice de refracción supone un porcentaje de la masa total del vidrio fotopolimerizable de entre el 5% y el 15%. Esto permite obtener obtener vidrios fotopolimerizables con espesores por encima de 250 micras. Más preferentemente, el porcentaje de masa de la especie de alto índice de refracción respecto a la masa total del  
35 vidrio fotopolimerizable está entre el 10% y el 12%. También preferentemente, el espesor del vidrio fotopolimerizable es igual o mayor de 500 micras.

El paso de síntesis del vidrio fotopolimerizable comprende preferentemente depositar la solución que experimenta el proceso sol gel en soportes mayormente planos y transparentes, que inicialmente se sellan para evitar el intercambio de gases entre el soporte y el exterior. A continuación, se produce una gelificación en dos etapas. En una primera etapa, se conserva el sellado del soporte. En la segunda etapa, el sellado se interrumpe progresivamente mediante la perforación progresiva del mismo. Este proceso permite evitar la aparición de fracturas como consecuencia de cambios bruscos en las condiciones de gelificación de las muestras. Más preferentemente, este proceso de gelificación se realiza a una temperatura controlada entre 35°C y 45°C. Los tiempos típicos de gelificación mediante este proceso se sitúan en torno a las dos semanas para muestras de 500 micras de espesor a 40°C, variando en función de los parámetros de espesor y temperatura.

El paso de grabación de los filtros holográficos comprende exponer los vidrios fotopolimerizables a una radiación actínica formada por la interferencia de dos haces de luz mutuamente coherentes. Preferentemente, los dos haces son resultado de un sólo pulso de grabación cuya duración es menor o igual a un segundo, consiguiendo así una notable mejora de la calidad óptica respecto otros fotomateriales conocidos en el estado de la técnica, de acuerdo a los motivos mencionados en la descripción del filtro holográfico de la invención.

Dos de las opciones preferentes del paso de grabación comprende grabar redes de difracción planas que actúan bien como filtros paso-banda, bien como filtros de supresión de banda, beneficiándose del aumento de espesor de los vidrios fotopolimerizables.

Con el presente filtro holográfico y método de síntesis del mismo, se consiguen filtros de espesor elevado con una gran responsividad, sensibilidad, y calidad óptica, permitiendo la fabricación de dispositivos ópticos con una gran libertad de diseño y con bajo *scattering*. Éstas y otras ventajas de la invención serán aparentes a la luz de la descripción detallada de la misma.

#### **Descripción de las figuras**

35

Con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención de

acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, y para complementar esta descripción, se acompaña como parte integrante de la misma la siguiente figura, cuyo carácter es ilustrativo y no limitativo:

5 La figura 1 presenta un esquema de la grabación de una red de difracción plana de transmisión en un fotomaterial holográfico.

La figura 2 muestra un esquema de la grabación de una red de difracción plana de reflexión en un fotomaterial holográfico.

10

La figura 3 presenta un esquema de la grabación de una red de difracción genérica de transmisión en un fotomaterial holográfico.

## 15 **Descripción detallada de la invención**

En este texto, el término "comprende" y sus derivaciones (como "comprendiendo", etc.) no deben entenderse en un sentido excluyente, es decir, estos términos no deben interpretarse como excluyentes de la posibilidad de que lo que se describe y define pueda incluir más elementos, etapas, etc.

20

Los vidrios fotopolimerizables sobre los que se graban los filtros holográficos de la invención se sintetizan mediante una técnica sol-gel en la que una solución líquida se deposita en unos soportes transparentes, con paredes laterales para permitir alojar una mayor cantidad de solución. A continuación, la solución se deja gelificar en un entorno controlado. En una realización preferente de la invención, la solución, con base de silicio, se genera por hidrólisis ácida de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) y tetraetilortosilicato (TEOS). El ratio molar entre GPTMS y TEOS se selecciona para minimizar el encogimiento de las muestras ante la exposición actínica. A la mezcla de TEOS y GLYMO se añade etilenglicolfenileteracrilato (POEA) que actúa como especie monomérica orgánica. Cuando la mezcla está homogeneizada, se añade una solución de ácido clorhídrico, y tras diez minutos de mezclado, el fotoiniciador. En este caso particular, el fotoiniciador es Irgacure-784 (Bis(.eta.5-2,4-cilcopentadieno-1-yl)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-yl)-fenil)titanio), el cual se introduce en estado sólido, sin exposición lumínica a las longitudes de onda de fotosensibilidad. Finalmente, se añade la especie de alto índice de refracción, compuesta por una solución de isopropóxido de

25

30

35

zirconio y ácido metacrílico. La solución resultante es filtrada mediante un filtro con un tamaño de poro de 0.2  $\mu\text{m}$ .

5 Tras la deposición de la solución en los soportes, dichos soportes son sellados con papel de cera, e introducidos en un horno con una temperatura estable de 40°C. La gelificación comienza por lo tanto con la muestra sellada. Tras 24 horas, se interrumpe el sellado realizando un pequeño orificio en el papel de cera. El número de orificios se incrementa progresivamente en días posteriores, aumentando paulatinamente el flujo de aire hacia el vidrio fotopolimerizable.

10

Los vidrios fotopolimerizables sintetizados mediante este método presentan una gran calidad óptica, con un *scattering* despreciable, y con una gran transparencia una vez consumido el fotoiniciador, permitiendo implementar filtros holográficos de gran calidad óptica, bajo ruido, y capaces de soportar la incidencia de haces de luz de alta potencia debido a su baja absorción.

15

Un vez formada la matriz orgánica-inorgánica del vidrio fotopolimerizable, se procede a la grabación del filtro. La figura 1 muestra un esquema del proceso de grabación de una red de difracción (3) en un soporte holográfico (1). En este caso se trata de una red de difracción plana que actúa como filtro pasobanda en difracción y filtro de supresión de banda en transmisión, pero el proceso es extensible a cualquier otro patrón de modulación de índice requerido para la implementación del filtro holográfico correspondiente. Sobre el soporte holográfico (1) inciden dos haces coherentes de grabación (2, 2') que generan un patrón lumínico de interferencia en el volumen del soporte holográfico (1). Este patrón da lugar a la activación local del fotoiniciador, que a su vez produce la polimerización de la especie monomérica y la migración de la misma, tal y como se ha explicado anteriormente. Como consecuencia de este proceso conjunto de polimerización y migración, se genera la red de difracción (3), que queda grabada de manera permanente en el soporte holográfico (3).

30

Una vez grabada la red de difracción (3), si se incide con uno de los haces de grabación (2), se generan dos haces, uno transmitido (4), y uno difractado (4'), cuyas potencias y perfiles de fase dependerán de las características de la red. Asimismo, si incidimos con un haz con un ángulo y longitud de onda arbitrarios (5), se generarán los correspondientes haces transmitido (6) y difractado (6'), con la respuesta de la red de difracción (3) para ese ángulo y longitud de onda.

35

La figura 2 muestra otro ejemplo de red de difracción (3) en un soporte holográfico (1). En este caso, los haces de grabación (2, 2') inciden sobre caras opuestas del fotomaterial, creando una red de difracción plana en reflexión. De la misma manera que en el caso anterior, si se incide con uno de los haces de grabación (2), se generan dos haces, uno transmitido (4), y uno difractado (4'), con la diferencia de que en este caso, el haz difractado (4') se genera en el semiplano de reflexión en lugar de transmisión. La misma estructura se mantiene para un haz con ángulo y longitud de onda arbitrario (5), y sus haces transmitido (6) y difractado (6').

Nótese que tanto en el caso del holograma de reflexión como de transmisión, la red de difracción no está limitada a estructuras planas periódicas, sino que puede tomar cualquier forma arbitraria, tal y como se ejemplifica en la figura 3, en el que la red de difracción (3) del soporte holográfico (1) tiene una estructura arbitraria generada por la interferencia de los dos haces de grabación (2, 2') en el volumen del soporte holográfico. La potencia y perfil de fase de los haces transmitido (4), y difractado (4') generados por un haz de la misma longitud de onda que el haz de grabación (2), depende de las características de la red. Asimismo, si incidimos con, se generarán Lo mismo ocurre con los correspondientes haces transmitido (6) y difractado (6') generados por un haz con un ángulo y longitud de onda arbitrarios (5).

En cualquier caso, la posibilidad de realizar la grabación del filtro con un sólo pulso de corta duración, formándose el patrón de modulación de índice de difracción por difusión del monómero y la especie de alto índice de refracción en ausencia de exposición actínica, supone una notable ventaja respecto a todos los fotomateriales conocidos en el estado de la técnica. Al reducir el tiempo de grabación, las inestabilidades y variaciones en las condiciones de grabación no se transmiten al filtro grabado, ni las deformaciones superficiales generan *scattering* transmitido de forma permanente al filtro por sucesivos pulsos de grabación.

En un ejemplo de aplicación, se han sintetizado filtros de supresión de banda con un ancho de banda de 0.3 nm y un ratio de supresión de -27.5 dB mediante una red plana con una frecuencia espacial de 2800 líneas/mm y 510 micras de espesor. No obstante, filtros más selectivos pueden generarse aumentando el espesor de las muestras y la frecuencia espacial de la red. Asimismo, el gran rango dinámico y resolución del presente fotomaterial permite el libre diseño de los filtros holográficos dentro de un gran rango de

parámetros, y con diversas aplicaciones, como por ejemplo microscopía, reconocimiento de patrones, transformación de haces, identificación de espectros químicos, y filtrado espectral.

## 5 **Modo de realización de la Invención**

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, los cuales no son limitativos de su alcance.

### 10 Ejemplo 1:

En un ejemplo particular de síntesis, las cantidades de los distintos elementos son las siguientes: 240 mg de GPTMS, 37,5 mg de TEOS, 166.5 mg de POEA, 0,037 mg de H<sub>2</sub>O + 0.8 mg de HCl, 4.4 mg de Irgacure, 30,13 mg de MA, y 30 mg de Isopropóxido de zirconio; considerando un soporte circular de 35 mm de diametro y un espesor de 500 micras. Una de las principales ventajas de la invención es el espesor controlable de los vidrios fotopolimerizables, dado que basta con modificar la cantidad de solución depositada, manteniendo las proporciones de los distintos componentes de la misma, para obtener muestras de distinto espesor.

20

A continuación se procede a la gelificación de la solución siguiendo el procedimiento descrito. En total, el tiempo de gelificación típico para una muestra de 500 micras de espesor a 40°C es de 14 días. Una vez gelificada la matriz con base de silicio del vidrio fotopolimerizable, se procede a la grabación del filtro con las técnicas y mecanismos descritos anteriormente. En particular, para un vidrio fotopolimerizable de 500 micras de espesor sintetizado de acuerdo con el método de la invención, es posible grabar una red de difracción con una eficiencia cercana al 100% con un sólo pulso de grabación de 1 segundo de duración y una intensidad de 3 mW/cm<sup>2</sup>. No obstante, ésta potencia y duración dependerán de la cantidad de fotoiniciador y monómero de la muestra, así como de las características del filtro que se desea obtener. Los vidrios fotopolimerizables sintetizados de acuerdo con el método de la invención presentan un gran rango dinámico, pudiendo obtenerse mayores modulaciones del índice de refracción con un simple aumento de la potencia de grabación.

30

### 35 Ejemplo 2:

En un ejemplo de aplicación, se han sintetizado filtros de supresión de banda con un ancho de banda de 0.3 nm y un ratio de supresión de -27.5 dB mediante una red plana con una frecuencia espacial de 2800 líneas/mm y 510 micras de espesor. No obstante, filtros más selectivos pueden generarse aumentando el espesor de las muestras y la  
5 frecuencia espacial de la red. Asimismo, el gran rango dinámico y resolución del presente fotomaterial permite el libre diseño de los filtros holográficos dentro de un gran rango de parámetros, y con diversas aplicaciones, como por ejemplo microscopía, reconocimiento de patrones, transformación de haces, identificación de espectros químicos, y filtrado  
10 espectral.

A la vista de esta descripción y figuras, el experto en la materia podrá entender que la invención ha sido descrita según algunas realizaciones preferentes de la misma, pero que múltiples variaciones pueden ser introducidas en dichas realizaciones preferentes, sin  
15 salir del objeto de la invención tal y como ha sido reivindicada.

**REIVINDICACIONES**

1. Filtro holográfico que comprende una red de difracción de fase en volumen grabada de manera permanente en un vidrio fotopolimerizable sintetizado mediante técnica sol-gel, y comprendiendo el vidrio fotopolimerizable previamente a la grabación del filtro holográfico: al menos
- 5
- una matriz vítrea porosa orgánica-inorgánica;
  - al menos una especie orgánica polimerizable en dicha matriz vítrea, comprendiendo la al menos una especie orgánica un material cuyo índice de refracción cambia localmente ante una exposición a radiación actínica;
  - 10 - al menos una especie de alto índice de refracción, cuyo índice de refracción es mayor que el índice de refracción medio de la matriz vítrea;
  - y al menos un fotoiniciador;
- caracterizado porque la especie de alto índice de refracción supone un porcentaje de la masa total del vidrio fotopolimerizable comprendido entre el
- 15
- 10% y el 12%, y porque el vidrio fotopolimerizable tiene un espesor mayor o igual de 250 micras.
2. Filtro holográfico según la reivindicación anterior caracterizado porque el vidrio fotopolimerizable tiene un espesor mayor o igual de 500 micras
- 20
3. Filtro holográfico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la especie de alto índice de refracción es un compuesto que comprende isopropóxido de zirconio.
4. Filtro holográfico según la reivindicación 3, caracterizado porque la especie de alto índice de refracción es un compuesto formado por isopropóxido de zirconio y ácido metacrílico.
- 25
5. Filtro holográfico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el filtro holográfico comprende un soporte transparente mayormente plano para el vidrio fotopolimerizable, comprendiendo asimismo dicho soporte transparente plano una pared lateral, y porque el vidrio fotopolimerizable está sintetizado mediante una primera etapa de gelificación en la que el soporte transparente está sellado, y una segunda etapa en la que el sellado del soporte se elimina progresivamente mediante perforaciones
- 30

sucesivas, aumentando el flujo de aire al vidrio fotopolimerizable.

6. Filtro holográfico según la reivindicación 5 caracterizado porque el vidrio fotopolimerizable está sintetizado mediante gelificación a una temperatura controlada comprendida entre 35°C y 45°C.
- 5 7. Filtro holográfico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el filtro holográfico está grabado en el vidrio fotopolimerizable mediante un solo pulso de grabación con una duración menor o igual a un segundo, siendo dicho pulso dividido en dos haces coherentes que interfieren en el vidrio fotopolimerizable.
- 10 8. Filtro holográfico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la red de difracción de fase es una red plana adaptada para actuar como filtro espectral paso banda.
9. Filtro holográfico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la red de difracción de fase es una red plana adaptada para actuar como filtro espectral de supresión de banda.
- 15 10. Método de síntesis de un filtro holográfico que comprende:  
  
sintetizar mediante técnicas sol-gel un vidrio fotopolimerizable que comprende una matriz vítrea porosa orgánica-inorgánica; siendo incorporados en dicha matriz vítrea al menos un fotoiniciador, al menos una especie orgánica polimerizable, y al menos una especie de alto índice de refracción, cuyo índice de refracción es mayor que el índice de refracción medio de la matriz vítrea; comprendiendo la al menos una especie orgánica un material cuyo índice de refracción local cambia ante una exposición a radiación actínica;  
  
grabar el filtro holográfico permanentemente sobre el vidrio fotopolimerizable sintetizado mediante radiación actínica de al menos dos haces de luz coherentes interferentes en el volumen del vidrio fotopolimerizable;  
  
caracterizado porque la especie de alto índice de refracción supone un porcentaje de la masa total del vidrio fotopolimerizable comprendido entre el 10% y el 12%, y porque el vidrio fotopolimerizable tiene un espesor mayor o  
30 igual de 250 micras.
11. Método de síntesis según la reivindicación 10 caracterizado porque el vidrio

fotopolimerizable tiene un espesor mayor o igual de 500 micras.

12. Método de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11 caracterizado porque la especie de alto índice de refracción es un compuesto que comprende isopropóxido de zirconio.
- 5 13. Método de síntesis según la reivindicación 12 caracterizado porque la especie de alto índice de refracción es un compuesto formado por isopropóxido de zirconio y ácido metacrílico.
14. Método de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13 caracterizado porque el paso de sintetizar mediante técnicas sol-gel el vidrio  
10 fotopolimerizable comprende a su vez:
- depositar en un soporte mayormente plano una solución de partida de la técnica sol-gel, comprendiendo asimismo dicho soporte mayormente plano una pared lateral;
  - sellar el soporte mayormente plano;
  - 15 - gelificar la solución de partida en una primera etapa de gelificación en la que el soporte permanece sellado;
  - perforar progresivamente el sellado del soporte durante una segunda etapa de gelificación, en la que se aumenta progresivamente un flujo de aire al vidrio fotopolimerizable.
- 20 15. Método de síntesis según la reivindicación 14 caracterizado porque la primera etapa de gelificación y la segunda etapa de gelificación se realizan a una temperatura controlada comprendida entre 35°C y 45°C.
16. Método de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15  
25 caracterizado porque el paso de grabar el filtro holográfico comprende un solo pulso de grabación con una duración menor o igual a un segundo, siendo dicho pulso dividido en dos haces coherentes que interfieren en el vidrio fotopolimerizable.
17. Método de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16  
30 caracterizado porque el paso de grabar el filtro holográfico comprende grabar una red de difracción de fase plana adaptada para actuar como filtro espectral paso banda.
18. Método de síntesis según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16

caracterizado porque el paso de grabar el filtro holográfico comprende grabar una red de difracción de fase plana adaptada para actuar como filtro espectral de supresión de banda.

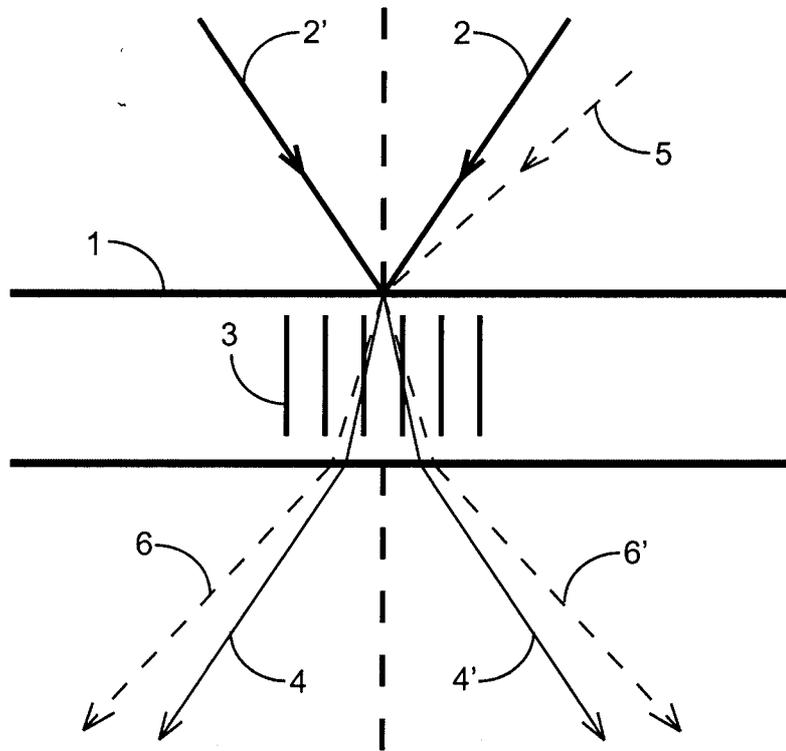


Fig. 1

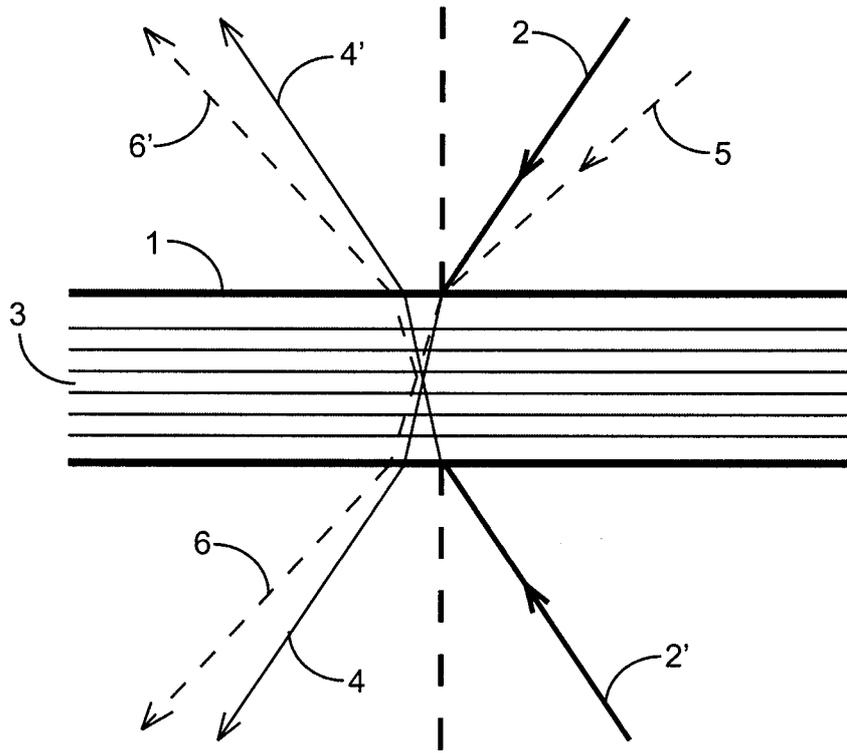


Fig. 2

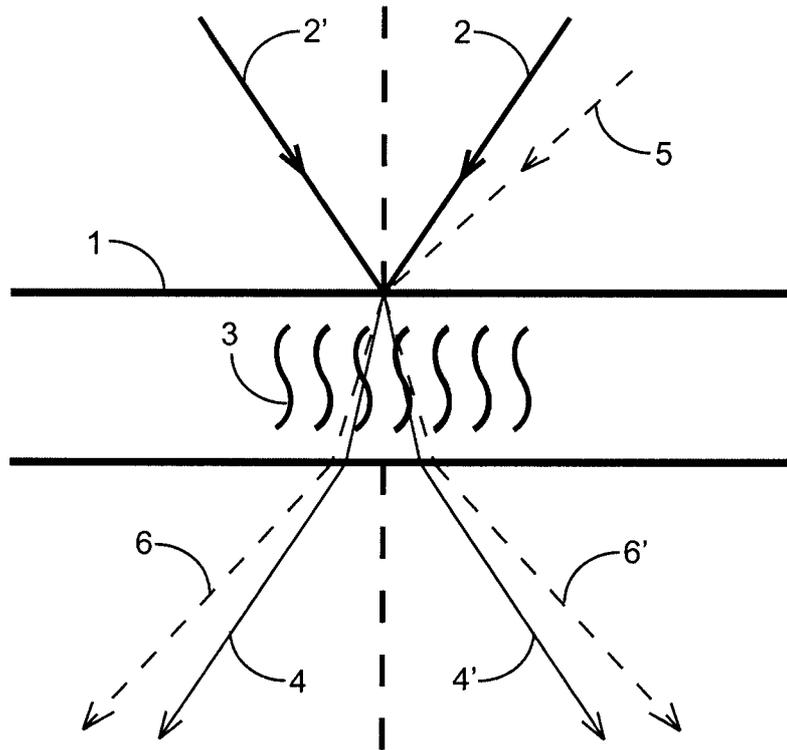


Fig. 3



②① N.º solicitud: 201201084

②② Fecha de presentación de la solicitud: 30.10.2012

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	F. DEL MONTE et al., "A volumen holographic sol-gel material with large enhancement of dynamic range by incorporation of high refractive index species", Advanced Materials, 2006, vol. 18, páginas 2014-2017.	1-20
Y	N. HAYASHIDA et al., "A new class of photopolymer for holographic data storage media based on organometallic matrix", Japanese Journal of Applied Physics, 2008, vol. 47, nº 7, páginas 5895-5899, ver Apartado 2.	1-20
A	A. V. VELASCO et al., "Photopolymerizable glasses incorporating high refractive index species and ionic liquid: A comparative study", Journal of Applied Physics, 2011, vol. 109, nº 5, páginas 053106/1-053106/10.	1-20
A	J. PARK et al., "Preparation and characterization of organic-inorganic nanocomposite films for holographic recording", Key Engineering Materials, 2005, vols. 277-279, páginas 1039-1043.	1-20
A	V. V. SHELKOVNIKOV et al., "Photopolymeric material based on an organic-inorganic sol-gel matrix for holography", Journal of Applied Spectroscopy, 2005, vol. 72, nº 4, páginas 599-605.	1-20
A	US 20090097085 A1 (N. HAYASHIDA et al.) 16.04.2001, ejemplo 1; reivindicaciones.	1-20
A	P. CHEBEN et al., "Sol-gel holographic recording materials", Optics and Spectroscopy, 2007, vol. 103, nº 6, páginas 855-857.	1-20

#### 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 nº:

Fecha de realización del informe  
12.06.2013

Examinador  
E. Dávila Muro

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**G11B7/245** (2006.01)  
**G11B7/2498** (2013.01)  
**G03H1/02** (2006.01)  
**G03H1/04** (2006.01)  
**G03C1/73** (2006.01)  
**C08F20/06** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G11B, G03H, G03C, C08F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NLP, REGISTRY, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.06.2013

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-20	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-20	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	F. DEL MONTE et al., Adv. Mater., 2006, vol. 18, pgs. 2014-2017	
D02	N. HAYASHIDA et al., Jap. J. Appl. Phys., 2008, vol 47, nº 7, pgs. 5895-5899	

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

La invención se refiere a un filtro holográfico que comprende una red de difracción de fase grabada de forma permanente en un vidrio fotopolimerizable sintetizado mediante técnica sol-gel. Dicho vidrio fotopolimerizable comprende una matriz vítrea porosa orgánica-inorgánica, un monómero orgánico polimerizable, una especie de alto índice de refracción y un fotoiniciador. La invención se caracteriza porque la especie de alto índice de refracción supone un 5-15% de la masa total de vidrio fotopolimerizable y que dicho vidrio tiene un espesor mayor o igual de 250  $\mu\text{m}$ . La invención también se refiere al método de obtención del filtro holográfico mediante síntesis del vidrio fotopolimerizable por técnica sol-gel, seguido de grabado del mismo mediante radiación actínica de al menos dos haces de luz coherentes interferentes en el volumen del vidrio fotopolimerizable.

El documento D01, que se considera el estado de la técnica más próximo a la invención, divulga un vidrio fotopolimerizable utilizable para filtros holográficos que se sintetiza mediante técnica sol-gel y que incorpora compuestos orgánicos de Zr como especies de alto índice de refracción. El vidrio fotopolimerizable se prepara mediante hidrólisis ácida de glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) y tetraetilortosilicato (TEOS), a continuación se añade 2-fenoxietilacrilato (POEA) como monómero acrílico polimerizable e Irgacure-784 como fotoiniciador, y finalmente una solución en isopropanol de  $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  y ácido metacrílico (MA) como especies de alto índice de refracción. Se obtiene un vidrio de espesor de 35  $\mu\text{m}$ . El filtro holográfico es grabado en el material sintetizado mediante dos haces de luz coherentes interferentes en el volumen del vidrio fotopolimerizable (ver página 2017, Sección Experimental).

El documento D02 divulga un material fotopolimerizable sintetizado mediante técnica sol-gel que se utiliza para la preparación de dispositivos holográficos de almacenamiento de datos. Dicho material fotopolimerizable está formado por una matriz orgánica-inorgánica a base de alcóxidos de Si modificados con metales de transición como Ti, Zr o Ta, monómeros orgánicos fotoreactivos de tipo acrílico y un compuesto fotoiniciador. Este material se prepara a partir de un alcóxido del metal de transición (Ti, Zr, Ta) y un alcóxido de Si que se someten a hidrólisis catalítica y condensación-deshidratación. A continuación se añaden los monómeros acrílicos y el fotoiniciador y tiene lugar la polimerización. El producto obtenido se vierte sobre un soporte de vidrio y se somete a secado y deshidratación adicional para su gelificación en dos etapas sucesivas. Se obtienen vidrios de espesor de 300-500  $\mu\text{m}$  (ver páginas 5895-5896, Apartado 2).

El problema técnico que plantea la solicitud radica en la obtención de materiales holográficos que permitan una mejor modulación del índice de refracción para el diseño de filtros holográficos de buena calidad óptica, con alta eficiencia de difracción y baja dispersión. La solución propuesta en la solicitud supone utilizar como material holográfico un vidrio fotopolimerizable obtenido mediante técnicas de sol-gel que incorpora especies de alto índice de refracción y con un espesor elevado, igual o superior a 250  $\mu\text{m}$ .

En el estado de la técnica anterior ya se encuentra divulgado el efecto que tiene incorporar especies de alto índice de refracción como alcóxidos de metales de transición (Ti,Zr,Ta) junto con monómeros fotoreactivos de tipo acrilato en la obtención de vidrios fotopolimerizables utilizables para preparar filtros holográficos de altas prestaciones, así como sobre la posibilidad de preparar vidrios holográficos de espesor elevado (ver D02).

Resultaría obvio para un experto en la materia, sobre todo cuando se va a obtener el mismo resultado (filtros holográficos con una red de difracción de fase en volumen grabada permanentemente en un vidrio fotopolimerizable), emplear un material holográfico de espesor elevado y que incorpora especies de alto índice de refracción para su implementación en filtros holográficos como el descrito en la invención, como material alternativo al descrito en D02.

Por otra parte, y aunque en D02 no se ha divulgado de manera específica los reactivos utilizados (menciona alcóxidos de metales de transición como Ti, Zr, Ta, monómeros acrílicos y fotoiniciador de forma genérica) así como las proporciones exactas en las que intervienen en la formación del vidrio fotopolimerizable o las características de grabación de dicho filtro holográfico, a la vista de lo descrito en D02 se considera que un experto en la materia puede determinar de manera empírica las cantidades y proporciones adecuadas de los elementos integrantes del material fotopolimerizable.

En consecuencia, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1-20 se considera que no implican actividad inventiva y no satisfacen el criterio establecido en el artículo 8.1 LP 11/1986.