

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 000**

51 Int. Cl.:

<b>G03F 7/00</b>	(2006.01)
<b>G03F 7/004</b>	(2006.01)
<b>G02B 5/00</b>	(2006.01)
<b>G02B 5/32</b>	(2006.01)
<b>C07F 7/00</b>	(2006.01)
<b>C07C 31/28</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2009 PCT/EP2009/007458**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.04.2010 WO10046066**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2009 E 09744064 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2347302**

54 Título: **Composición para la producción de elementos ópticos con una estructura en gradiente**

30 Prioridad:

**21.10.2008 DE 102008052586**

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

**01.12.2017**

73 Titular/es:

**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN  
GEMEINNÜTZIGE GMBH (100.0%)  
Campus D2 2  
66123 Saarbrücken, DE**

72 Inventor/es:

**DE OLIVEIRA, PETER, WILLIAM;  
KÖNIG, PETER;  
VEITH, MICHAEL y  
YAZDANI-ASSL, OMID**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 645 000 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición para la producción de elementos ópticos con una estructura en gradiente

**Campo del invento**

5 El invento se refiere a una composición para la producción de elementos ópticos con una estructura de gradiente, particularmente para usos holográficos, siendo moldeada la estructura en gradiente mediante un gradiente de índices de refracción, así como a un procedimiento para la producción de estos elementos ópticos con una estructura en gradiente.

**Estado de la técnica**

10 A partir de las patentes de los EE.UU. 5.552.261 y 5.529.473 es conocido aprovechar la difusión de unos monómeros, que frente a una matriz líquida circundante tienen un índice de refracción aumentado o disminuido, para la producción de un gradiente de índices de refracción. Este efecto, conocido en el caso de polímeros como efecto de Colburn-Haines, puede conducir, después de una subsiguiente polimerización, a un producto con un gradiente de índices de refracción. Tales polímeros se designan también como fotopolímeros. Para la producción del gradiente de índices de refracción se induce una polimerización local, que conduce a una diferencia de potencial. Ésta favorece la  
15 difusión de otros monómeros hacia el sitio de la polimerización local. Esto modifica el índice de refracción en este lugar en comparación con el del entorno directo.

La producción de nítidos gradientes de índices de refracción mediante el efecto de Colburn-Haines necesita por lo tanto no solamente la eficiente difusión de monómeros, sino también una rápida y eficiente descarga de los  
20 monómeros. La matriz es en tal caso la mayor parte de las veces un polímero, que está disuelto por ejemplo en un disolvente. Es importante el hecho de que la reacción de los monómeros no debe de influir sobre la matriz. Además de ello la formación del gradiente de índices de refracción no debe de conducir a la modificación de todo el material, por ejemplo mediante contracción. Esto es importante particularmente en el caso de la producción de gradientes de índices de refracción en capas muy gruesas.

25 Un problema en el caso de la producción de gradientes de índices de refracción sobre la base de sistemas puramente orgánicos es la limitada anchura de banda de los índices de refracción realizables. Una posibilidad de aumentar la anchura de banda es la utilización de componentes inorgánicos.

30 Así, por ejemplo, en el documento US 2005/0101698 se produce en un material compuesto un gradiente de concentraciones de nanopartículas. Este procedimiento permite la producción de hologramas volumétricos con una eficiencia de refracción de 90 %. No obstante, el espesor de las capas es limitado y el material pone de manifiesto una alta contracción a causa de la polimerización por radicales. Además de ello, la lenta difusión de las nanopartículas limita los posibles índices de refracción y las matrices empleables.

35 En resumen, hay que constatar que el desarrollo de fotopolímeros tuvo que consignar grandes progresos en los últimos años. A pesar de ello los conocidos sistemas poseen todavía algunas desventajas. Así, los sistemas utilizados no son suficientemente sensibles, como para posibilitar una muy nítida modulación del índice de refracción. En tal caso, la sensibilidad implica la intensidad luminosa que se necesita para la polimerización, así como también la duración de la iluminación que se necesita para la producción de la estructura en gradiente. Ambas limitan la resolución y la eficiencia de refracción de las estructuras en gradiente producidas. Al mismo tiempo, también la anchura de banda de la modulación del índice de refracción, que se ha conseguido en el material, desempeña un importante cometido. Ambos parámetros mencionados limitan por ejemplo el mínimo espesor de  
40 capa del material, con el que todavía es posible la producción de estructuras ópticas en gradiente.

45 Puesto que las estructuras ópticas en gradiente se emplean hoy en día en muchos sectores con muy diversos requisitos, por ejemplo en lo referente a la flexibilidad mecánica, el espesor y la estabilidad, tiene una gran importancia una alta variabilidad de los componentes empleados.

50 El documento de patente alemana DE 10 2004 061 323 A1 describe un material híbrido inorgánico-orgánico para la producción de capas con gradientes de índices de refracción, en cuyo caso se polimerizan localmente compuestos complejos metálicos con ligandos polimerizables, con el fin de producir un gradiente de índices de refracción.

55 El documento DE 10 2006 011 949 A1 describe la utilización de compuestos complejos metálicos con ligandos polimerizables para la producción de elementos difractivos de guía de luz mediante un procedimiento de "rodillo a rodillo".

El documento JP 2007-298841 A describe una composición polimérica sensible a la luz obtenida a partir de siliconas en moldea de jaula, de un compuesto complejo metálico y de un disolvente orgánico.

El documento US 5.942.376 describe un compuesto complejo metálico orgánico sensible a la luz para la producción de delgadas capas de óxidos.

5 El documento de solicitud de patente internacional WO 2004/077530 A2 describe carboxilatos de titanio sensibles a la luz para la utilización en la producción de semiconductores.

El documento de patente británica GB 734113 describe unos compuestos complejos de titanio con  $\alpha$ -hidroxicetonas.

10 El documento US 2004/0034245 A1 describe compuestos complejos quelatos de zirconio con  $\beta$ -dicetonas.

15 El documento GB 1169011 describe compuestos complejos de titanio con titanio con hidroxibenzofenonas.

El documento US 2003/0190820 A1 describe carboxilatos de titanio sensibles a la luz.

El documento US 3.098.863 describe compuestos complejos metálicos con hidroxibenzofenonas.

#### Problema

20 El problema del invento es poner a disposición un procedimiento sencillo, aplicable universalmente y barato para la producción de elementos ópticos con estructuras en gradiente, que solventa las desventajas indicadas del estado de la técnica.

#### Solución

25 Este problema se resuelve por medio de los inventos con las características de las reivindicaciones independientes. Unos ventajosos perfeccionamientos de los inventos se caracterizan en las reivindicaciones secundarias. El texto de todas las reivindicaciones se hace por la presente una parte constituyente de esta descripción mediante referencia. El invento abarca también todas las combinaciones de reivindicaciones independientes y/o dependientes.

30 El problema es resuelto sorprendentemente por una composición, que contiene por lo menos un polímero orgánico y por lo menos un compuesto complejo metálico, que contiene por lo menos un grupo sensible a la luz, siendo el por lo menos un compuesto complejo metálico de fórmula



35 representando M Ti, Zr, Ta, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn o Re; derivándose  $R^1$  de una  $\alpha$ -hidroxicetona, un glioxilato o una aminocetona; siendo X un grupo sin ningún grupo sensible a la luz; teniendo n un valor de por lo menos 1 hasta m y correspondiendo m a la valencia del metal.

40 De modo ventajoso la composición contiene más de 5 % en peso, de manera preferida de 5 a 90 % en peso, de manera especialmente preferida de 30 a 90 % en peso del compuesto complejo metálico mono- o plurinuclear.

45 La composición puede contener todavía adicionalmente uno o varios disolventes. Como disolventes son apropiados todos los disolventes, en los que se disuelven el polímero orgánico y el compuesto complejo metálico. La proporción de los disolventes se puede adaptar a los requisitos y puede estar situada entre 0 y 60 % en peso. Se prefieren unos disolventes orgánicos. Se pueden emplear también mezclas. Ejemplos de disolventes orgánicos son cetonas, tales como acetona, ésteres, tales como acetato de etilo, éteres, tales como dietil-éter o tetrahidrofurano, glicoles, tales como etilenglicol, hidrocarburos alifáticos, aromáticos o halogenados, tales como hexano, benceno, diclorometano o cloroformo.

50 Además de ello pueden estar contenidos todavía en pequeña medida, hasta llegar a 5 % en peso, unos usuales aditivos, tales como agentes auxiliares de humectación, agentes mediadores de adherencia, agentes de igualación, agentes antioxidantes, agentes estabilizadores, colorantes, compuestos fotocromáticos o termocromáticos o agentes plastificantes.

55 Sin estar vinculado a una determinada teoría, se parte del hecho de que el compuesto complejo metálico se descompone de modo correspondiente a sus grupos sensibles a la luz y de este modo conduce a la formación local de componentes inorgánicos en la composición. De esta manera se produce una diferencia de potencial, que favorece la difusión hacia este lugar de otros compuestos complejos metálicos, que asimismo se descomponen. De

esta manera se llega a una modificación del índice de refracción local en el sitio de la descomposición y a la constitución de un gradiente de índices de refracción.

5 El compuesto complejo metálico contiene un metal de los grupos 4° hasta 12°, a saber Ti, Zr, Ta, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn o Re, de manera especialmente preferida Ti, Ta o Zr.

10 Por el concepto de grupos sensibles a la luz se entienden en el sentido del invento unos grupos que se descomponen en el caso de la acción de la luz y/o de la temperatura. Esto significa particularmente la disociación de enlaces covalentes. En tal caso no se llega a una polimerización o policondensación de estos grupos. Tan sólo mediante la descomposición de estos grupos se desestabiliza el compuesto complejo.

Junto a los grupos sensibles a la luz, el compuesto complejo puede contener todavía otros grupos, que estabilizan al compuesto complejo, por ejemplo alcóxidos, 1,3-dicetonas, aminas, amidas o ciclopentadienos.

15 En un ventajoso perfeccionamiento el compuesto complejo metálico mono- o plurinuclear contiene exclusivamente grupos sensibles a la luz.

20 Los grupos sensibles a la luz son unos grupos, que pueden realizar reacciones de Norrish del tipo I. Éstos son por ejemplo usuales fotoiniciadores para polimerizaciones, tales como  $\alpha$ -hidroxicetonas, glioxilatos o aminocetonas. Ejemplos de grupos comerciales son fotoiniciadores del tipo Irgacure® o Darocur®, tales como Irgacure 184 (1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetonas), Irgacure 2959 (2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxi-2-tolil)fenil]-2-metil-1-propanona), Irgacure 754, Irgacure 651 ( $\alpha,\alpha$ -dimetoxi- $\alpha$ -fenilacetofenona), Irgacure 819, Darocur 1173 (2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona), Darocur MBF (benzoilformiato de metilo), Darocur 4265, Darocur TPO. Se pueden utilizar también derivados de estos fotoiniciadores. Por ejemplo unos derivados, que posibilitan la ligadura al centro metálico. Por  
25 ejemplo por medio de grupos adicionalmente introducidos, tales como grupos hidroxilo, grupos alcoxi de C<sub>1-2</sub>, grupos de ácidos carboxílicos o aminas.

30 En un ventajoso perfeccionamiento, la zona reactiva del grupo sensible a la luz está unida como máximo a través de tres enlaces con el metal del compuesto complejo metálico. En tal caso la zona reactiva del grupo es decir la zona de la estructura, que participa decisivamente en la reacción del grupo con la luz. En el caso de  $\alpha$ -hidroxicetonas ésta sería la combinación del grupo hidroxilo y del grupo ceto contiguo a éste. Es preferida una contigüidad lo más directa que sea posible entre el centro metálico y la zona reactiva del grupo, por ejemplo por medio de la conexión directa a través del grupo  $\alpha$ -hidroxilo de las  $\alpha$ -hidroxicetonas, por ejemplo de Irgacure 184 o Darocur 1173. Tales compuestos pueden obtenerse por ejemplo por medio de una conversión química de los correspondientes cloruros metálicos o  
35 alcóxidos metálicos.

40 El polímero de la composición puede ser un polímero orgánico. De manera preferida él es soluble en la composición. El polímero no participa preferiblemente en la formación del gradiente de índices de refracción, sino que sirve como matriz para el gradiente de índices de refracción que se forma. No obstante, el contenido de polímero en la composición puede influir sobre la formación del gradiente de índices de refracción, por ejemplo por medio de una influencia sobre la difusión. Además de ello, el polímero, después de la producción del gradiente de índices de refracción, sirve para la estabilización de este gradiente.

45 La proporción del polímero puede estar situada entre 1 y 99 % en peso. Es preferido un contenido de 30 a 80 % en peso.

El polímero, en un ventajoso perfeccionamiento, no tiene grupos reactivos, que por medio de la descomposición del compuesto complejo metálico puedan polimerizarse o policondensarse.

50 Es preferido un polímero con un peso molecular medio de por encima de 50.000 Dalton, de manera preferida por encima de 150.000 Dalton.

55 El polímero puede abarcar un oligómero y / o prepolímero orgánico polimerizado o policondensado, un polímero orgánico y / o un condensado a base de uno o varios compuestos inorgánicos hidrolizables, eventualmente modificados con radicales orgánicos. Es preferido un polímero orgánico. En el caso de los polímeros orgánicos puede tratarse de materiales sintéticos arbitrarios conocidos. Son preferidos los polímeros, que se disuelven en los disolventes más arriba mencionados o unas mezclas de los mismos, p.ej. un poli(ácido acrílico), un poli(ácido metacrílico) y sus derivados, poliacrilatos, polimetacrilatos, poli(etilenglicoles), poliolefinas, un poliestireno y derivados de poliestireno, poliamidas, poliimidias, compuestos polivinílicos tales como un poli(cloruro de vinilo), un poli(alcohol vinílico), un poli(vinil-butiral), un poli(acetato de vinilo), una poli(vinil-pirrolidona), para-vinil-guayacol y correspondientes copolímeros, p.ej. poli-(etileno y acetato de vinilo), poliésteres, p.ej. un poli(tereftalato de etileno) o un poli(ftalato de dialilo), poliariatos, policarbonatos, poliéteres, p.ej. un poli(oximetileno), un poli(óxido de etileno) y un poli(óxido de fenileno), poli(éter-cetonas), polisulfonas, poliepóxidos, polímeros fluorados, p.ej. un poli(tetrafluoroetileno), y organopolisiloxanos. Preferiblemente se trata de polímeros transparentes. Son preferidos  
60 un poli(ácido(met)acrílico) y sus derivados, poli(met)acrilatos, poli(met)acrilonitrilos, poliestirenos o derivados de poliestireno, polialquenos, polialquenos halogenados, un poli(acetato de vinilo), una poli(vinil-pirrolidona), un  
65

poli(vinil-carbazol), poli((met)acrilatos de poli(etilenglicol)), poli(di(met)acrilatos de poli(etilenglicol)). La composición se puede utilizar como un revestimiento o como una masa de moldeo. El contenido de disolvente al efectuar la aplicación puede diferenciarse del contenido durante el tratamiento para la producción del gradiente de índices de refracción.

5 La composición puede contener también sensibilizadores, tales como por ejemplo benzofenonas, con el fin de conseguir por ejemplo una sensibilidad de la composición para una determinada longitud de onda. La proporción de estos sensibilizadores puede estar situada en 0 hasta 15 % en peso.

10 La composición puede contener también todavía otros componentes, por ejemplo nanopartículas con un índice de refracción alto o bajo, por ejemplo a base de óxidos metálicos, que también pueden estar modificados superficialmente.

15 La composición puede contener también todavía otro material de matriz inorgánico u orgánico endurecible. Este material de matriz, después de la producción del gradiente de índices de refracción, puede ser endurecido para la ulterior estabilización del gradiente. Ventajosamente este material es inerte frente a las reacciones, que conducen a la producción del gradiente de índices de refracción.

20 El compuesto complejo metálico posee la fórmula



siendo M Ti, Zr, Ta, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn o Re.

25  $R^1$  es un grupo sensible a la luz y X es un grupo sin ningún grupo sensible a la luz. El valor de m es mayor que el de n y m corresponde a la valencia del metal. En tal caso, n es por lo menos 1 y de manera preferida igual a m.

30 En un perfeccionamiento preferido, la zona reactiva del grupo sensible a la luz, que se define tal como precedentemente, está unida con M como máximo a través de tres enlaces. Esto significa, por ejemplo, que en una fórmula estructural del compuesto complejo de modo correspondiente a la usual notación de valencias, no más que tres enlaces están situados entre la zona reactiva y el compuesto complejo metálico. La zona reactiva la constituyen en tal caso todos los enlaces, que participan directamente en la reacción fotoquímica del grupo sensible a la luz, por ejemplo por lo menos el enlace disociado en el caso de una reacción de Norrish del tipo I.

35  $R^1$  se deriva de usuales fotoiniciadores para polimerizaciones, tales como  $\alpha$ -hidroxicetonas, glioxilatos o aminocetonas, por ejemplo de fotoiniciadores del tipo Irgacure<sup>®</sup> o Darocur<sup>®</sup>, tales como Irgacure 184 (1-hidroxiciclohexil-fenil-cetonas), Irgacure 2959 (2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]-2-metil-1-propanona) Irgacure 754, Irgacure 651 ( $\alpha,\alpha$ -dimetoxi- $\alpha$ -fenil-acetofenona), Irgacure 819, Darocur 1173 (2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona), Darocur MBF (benzoilformiato de metilo), Darocur 4265, Darocur TPO. En tal caso estas estructuras pueden estar unidas a M a través de los heteroátomos presentes o introducidos o de cortos puentes de alcoxi. Es preferida una ligadura a través de heteroátomos de la zona reactiva de los fotoiniciadores, por ejemplo a través del grupo  $\alpha$ -hidroxilo de las  $\alpha$ -hidroxicetonas. De manera preferida, el compuesto complejo metálico contiene solamente una especie de ligando.

45 X es un grupo, que no contiene ningún grupo sensible a la luz. Se prefieren alcóxidos, 1,3-dicetonas, aminas, que también pueden estar alquiladas, amidas o ciclopentadienos. Son posibles también ligandos multidentados, que asimismo pueden contener heteroátomos.

50 Es preferido un compuesto complejo metálico de la fórmula



55 Siendo definido M tal como precedentemente. Z es O ó N, pudiendo Z en el caso de N también estar alquilado, de manera preferida metilado.

$R^2$  y  $R^3$  son iguales o diferentes, de manera preferida un radical alquilo de  $C_1$ - $C_{12}$  o un radical arilo, de manera especialmente preferida metilo o etilo, propilo, isopropilo o fenilo, pudiendo los radicales también estar sustituidos.  $R^2$  y  $R^3$  pueden también estar unidos entre sí a través de un puente de alquileo, de manera preferida un puente de alquileo de  $C_6$ , que asimismo puede estar interrumpido por medio de heteroátomos.

60  $R^4$  es un grupo alquilo de  $C_1$  hasta  $C_6$  o un grupo arilo sin sustituir o sustituido con radicales alquilo de  $C_1$  hasta  $C_3$ , pudiendo los grupos también contener heteroátomos o halógenos pueden. De manera preferida  $R^4$  es un grupo fenilo sin sustituir o sustituido, pudiendo el grupo estar sustituido con halógenos o con grupos metilo o etilo. De manera preferida  $R^4$  es un grupo fenilo.

65 M corresponde a la valencia del metal.

Ejemplos de tales compuestos complejos son  $Ti(OC_3H_6COC_6H_5)_4$ ,  $Zr(OC_3H_6COC_6H_5)_4$  o  $Ta(OC_3H_6COC_6H_5)_4$ .

Por lo demás el invento concierne también a un procedimiento para la producción de un elemento óptico.

5 En lo sucesivo se describirán con más detalle etapas individuales del procedimiento. Las etapas no se deben llevar a cabo necesariamente en el orden de sucesión indicado, y el procedimiento que se ha de describir puede tener también otras etapas no mencionadas. En una primera etapa se produce una composición a base de por lo menos un polímero orgánico y por lo menos un compuesto complejo metálico, por lo menos un grupo sensible a la luz y/o la temperatura, así como por lo menos un disolvente.

10 Se utiliza la composición conforme al invento. Como compuesto complejo metálico se emplea un compuesto complejo metálico conforme al invento como para la composición.

15 Ventajosamente, la composición se presenta como una solución o emulsión.

Los componentes para la producción de la composición o respectivamente de una precursora de la misma se pueden mezclar entre sí de un modo y en un orden de sucesión arbitrarios.

20 Se pueden añadir también todavía otros aditivos, tales como por ejemplo agentes auxiliares de humectación, agentes mediadores de adherencia, agentes de igualación, agentes antioxidantes, estabilizadores, colorantes, compuestos fotocromáticos o termocromáticos o agentes plastificantes, pero solamente hasta llegar a 5 % en peso.

25 La composición se puede utilizar como una composición de revestimiento o como una masa de moldeo. En dependencia de ello la viscosidad se puede adaptar por ejemplo por medio de la cantidad del disolvente o por medio de la especie del polímero utilizado. Así, la composición se aplica sobre una superficie o se incorpora en un molde.

Eventualmente antes del tratamiento ulterior se puede reducir el contenido de disolvente, por ejemplo por medio de una desecación.

30 En la siguiente etapa se produce en la composición una diferencia de potencial para la difusión dirigida de los compuestos complejos metálicos por medio de una descomposición local de los compuestos complejos metálicos.

35 En el caso de la diferencia de potencial se produce preferiblemente una diferencia de potencial químico, por ejemplo análogamente al efecto de Colburn-Haines precedentemente descrito. En el caso de una descomposición local (p.ej. inducida térmica- y/o fotoquímicamente) del compuesto complejo metálico esto conduce a una disminución de la concentración del compuesto complejo metálico en estas zonas. Esto conduce a una difusión dirigida de compuestos complejos metálicos no descompuestos en las zonas (calentadas o respectivamente iluminadas), con el fin de igualar la diferencia de potencial químico. Estos compuestos complejos metálicos están a disposición en estas zonas para la descomposición. Esto conduce en las zonas calentadas o respectivamente iluminadas a una modificación de la densidad óptica y por consiguiente a un aumento o una disminución local del índice de refracción.

45 En tal caso se entiende como descomposición la transformación del compuesto complejo metálico mediando una modificación del índice de refracción. De manera preferida el compuesto complejo se descompone mediando disociación de los ligandos sensibles a la luz y/o a la temperatura. Sin estar vinculado a ninguna teoría, resultan en tal caso compuestos inorgánicos, por ejemplo óxidos metálicos, que influyen sobre el índice de refracción local. En tal caso no se llega de manera preferida a ninguna reacción de polimerización o policondensación de los ligandos, tal como por ejemplo en el caso de la formación de polímeros. Los ligandos tampoco actúan como iniciadores de la polimerización. Por lo tanto la composición no contiene de manera preferida ninguna clase de monómeros para polímeros, tampoco como ligandos, tales como por ejemplo metacrilatos o epóxidos. La modificación del índice de refracción parte de los componentes inorgánicos del compuesto complejo, que se han formado al realizar la descomposición.

55 La diferencia de potencial químico se produce preferiblemente por iluminación o irradiación de electrones, particularmente por medio de técnicas holográficas o litográficas o a través de la técnica de alineadores de máscaras. Por medio de irradiación o iluminación selectiva de la composición se puede desencadenar p.ej. en sitios locales deliberadamente una descomposición del compuesto complejo metálico, que conduce a una diferencia de potencial químico, que a su vez conduce a la difusión dirigida de los compuestos complejos metálicos y a la formación de un gradiente de índices de refracción.

60 Sin estar vinculado a un sistema determinado, se podría explicar también así, que por medio de la descomposición local se forma un componente con un determinado índice de refracción, o respectivamente se aumenta allí su concentración, mientras que en contrapartida se modifica asimismo el índice de refracción de las otras zonas por medio de la difusión de los compuestos complejos metálicos.

65

A partir de esto se deduce que, tal como precedentemente se ha mencionado, la modificación del índice de refracción ha de considerarse siempre en relación con las zonas contiguas. Es decisiva la diferencia en el índice de refracción que resulta de ello. Cuál zona ha de tener un índice de refracción más alto, o respectivamente más bajo, se puede determinar por ejemplo por medio de la elección de los polímeros o de los compuestos complejos metálicos, o respectivamente del metal, o de otros componentes.

Para el procedimiento de iluminación se emplean de manera preferida luz UV o luz láser. En el caso de la utilización de un láser como fuente de luz se pueden producir por medio de técnicas holográficas tanto estructuras de rejillas periódicas como también estructuras de Fresnel. Los perfiles de intensidad que aparecen por medio de una interferencia actúan como depresores de la polimerización. Para la iluminación holográfica especialmente preferida se pueden producir p.ej. hologramas volumétricos modulados en fase mediante mezcladura de dos ondas como hologramas de transmisión o de reflexión.

Como fuente de luz coherente puede servir p.ej. un láser de iones de argón.

Después de la producción de la estructura en gradiente, los compuestos complejos metálicos pueden descargarse uniformemente por medio de una descomposición no local, por ejemplo una iluminación no modulada en intensidad. Puesto que en tal caso ya no aparece ningún tipo de difusión dirigida, se llega como máximo a una debilitación del gradiente del índice de refracción ya producido. No obstante, de esta manera se puede mejorar manifiestamente la durabilidad de las estructuras en gradiente que se han producido.

Por lo demás el invento se refiere a un elemento óptico obtenible a partir de una composición conforme al invento.

Los elementos ópticos o las composiciones conformes al invento se adecuan particularmente para la producción de elementos ópticos con un gradiente de índices de refracción. Los elementos ópticos son particularmente adecuados como aplicaciones holográficas, láminas de administración de luz, difusores, lentes planas con índices en gradiente en el sistema óptico que se ha de reproducir, presentadores visuales cabeza arriba, presentadores visuales cabeza abajo, conductores de ondas luminosas, sobre todo en la técnica de noticias y transmisiones ópticas, y almacenes de datos ópticos. Ejemplos de elementos ópticos producibles son hologramas de seguridad, hologramas de imágenes, hologramas digitales para el almacenamiento de informaciones, sistemas con componentes que elaboran frentes de ondas luminosas, conductores planos de ondas, divisores de rayos y lentes.

Además de ello el invento se refiere a la utilización de elementos ópticos conformes al invento para usos holográficos, lentes planas con índices en gradiente en el sistema óptico que se ha de reproducir, láminas de administración de luz, difusores, presentadores visuales cabeza arriba, presentadores visuales cabeza abajo, conductores de ondas luminosas y almacenes de datos ópticos.

Otros/as detalles y características se ponen en evidencia a partir de la subsiguiente descripción de ejemplos de realización preferidos en conexión con las reivindicaciones subordinadas. En este caso las respectivas características se pueden poner en práctica por sí solas o varias de ellas en combinación entre sí. Las posibilidades de resolver el problema no se restringen a los ejemplos de realización.

Así, por ejemplo, los datos de intervalos abarcan siempre todos los valores intermedios – que no se han mencionado – y todos los intervalos parciales concebibles.

En primer lugar se produce una composición a base del compuesto complejo metálico y del polímero. Con el fin de obtener una composición homogénea, se produce de manera preferida una solución. En tal caso, los componentes se pueden mezclar en un diverso orden de sucesión. De manera preferida, esta mezcla contiene una proporción de 5 a 60 % en peso de un compuesto complejo metálico, de 5 a 50 % en peso de un polímero y de 20 a 80 % en peso de uno o varios disolventes.

Para el revestimiento se escogen preferiblemente unos substratos apropiados para aplicaciones ópticas, tales como por ejemplo vidrio, un material cerámico, silicio, un metal, materiales semiconductores o materiales sintéticos (preferiblemente transparentes), tales como PET, PE y PP. Un substrato especialmente preferido es una lámina de material sintético. El procedimiento de revestimiento se puede efectuar según usuales métodos, p.ej. por inmersión, inundación, aplicación con rasqueta, moldeo por colada, centrifugación, inyección, aplicación por extensión con brocha, revestimiento por ranura, revestimiento por menisco, moldeo por colada de láminas, hilatura o rociadura. Para esto son apropiados naturalmente unas precursoras líquidas de la composición, pudiéndose ajustar la necesaria viscosidad por ejemplo por adición o retirada del (de los) disolvente(s). Alternativamente la elección del polímero puede influir sobre la viscosidad. Los preferidos espesores de capas (del revestimiento acabado) están situados en 0,2 hasta 300  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferida entre 0,2 y 100  $\mu\text{m}$ .

En esta forma el material laminar se puede enrollar, proteger de la luz y almacenar de modo intermedio en un estado acondicionado térmicamente (15 hasta 30 °C). De este modo se puede producir también un material compuesto o respectivamente un cuerpo compuesto laminar. Unas láminas con un revestimiento, que tiene un gradiente de

índices de refracción, sobre las que se había estratificado eventualmente una segunda lámina (cuerpo compuesto laminar), son elementos ópticos preferidos conforme al invento.

5 A continuación se produce en la composición del modo más arriba descrito una diferencia de potencial, de manera tal que por medio de una difusión dirigida y de la descomposición local inducida del compuesto complejo metálico se forma un gradiente de índices de refracción. La diferencia de potencial se produce de manera preferida por medio de un procedimiento de iluminación.

10 En una forma de realización preferida del invento para la producción de un holograma de transmisión una tal composición conforme al invento se aplica sobre una superficie de vidrio y se seca. De este modo se produjeron capas con un espesor entre 8 y 200  $\mu\text{m}$ . Con ayuda de una mezcla de dos ondas de un rayo láser con una longitud de onda entre 300 nm y 500 nm y una intensidad entre 7 y 300  $\text{mW}/\text{cm}^2$  se producen hologramas volumétricos modulados en fase tanto en forma de hologramas de transmisión como también en forma de hologramas de reflexión. El período de tiempo de iluminación está situado entre 1 segundo y 10 minutos, de manera preferida entre 1 y 3 minutos.

Los procesos que se desarrollan en el caso de la producción de una diferencia de potencial se explican seguidamente para una forma de realización preferida.

20 Por medio de una iluminación local, los compuestos complejos metálicos se descomponen localmente mediando modificación del índice de refracción local. De esta manera se forma un gradiente de potencial químico para compuestos complejos metálicos todavía no descompuestos con respecto a la región contigua no iluminada. Desde esta región contigua se difunden otros compuestos complejos metálicos en la región iluminada. Este proceso puede efectuarse durante y después de la iluminación y dura entre unos pocos segundos y unos pocos minutos, según sean las condiciones de iluminación y de temperatura. Por medio de la diferencia de índices de refracción entre las diferentes zonas con diversa descomposición resulta de este modo un índice local de gradientes de refracción.

30 Resumiendo, el procedimiento conforme al invento permite de un modo barato y eficiente la producción de unas estructuras en gradientes, que contienen componentes inorgánicos, sin tener que prescindir de la rápida difusión de los componentes. De esta manera se puede conseguir, por ejemplo en el caso del mismo espesor del material, una esencial mejoría de las propiedades ópticas. La producción de tales sistemas se hace de este modo manifiestamente más sencilla y barata. Al mismo tiempo es realizable también una gran variabilidad por ejemplo en lo referente a los compuestos complejos metálicos y polímeros utilizados, puesto que las propiedades de los compuestos complejos metálicos y/o de los polímeros se pueden adaptar a los deseados datos.

35 Fig. 1 Estructura experimental para la producción y la investigación de los hologramas

Fig. 2 Evolución del grado de eficiencia de refracción junto al primer máximo de refracción del Ejemplo 1;

40 Fig. 3 Evolución del grado de eficiencia de refracción junto al primer máximo de refracción del Ejemplo 2;

Fig. 4 Fotografía en microscopio óptico del holograma del Ejemplo 2;

45 Fig. 5 Evolución del grado de eficiencia de refracción junto al primer máximo de refracción del holograma del Ejemplo 3; y

Fig. 6 Evolución del grado de eficiencia de refracción junto al primer máximo de refracción del holograma del Ejemplo 4.

50 La Fig. 1 muestra la estructura utilizada para la producción de los hologramas. Para la escritura se utilizó un láser de iones de  $\text{Ar}^+$  (10). El proceso de escritura se puede controlar por medio de un láser de He (12). El holograma propiamente dicho se produjo por medio de un divisor de rayos (14) en la trayectoria de rayos del láser de iones de  $\text{Ar}^+$  (10). Estos rayos y el rayo del láser de He (12) se condujeron a través de varios espejos (16) sobre la muestra (20). Para la detección del holograma con ayuda del láser de He (12) se utilizaron un cortador óptico (18) y un detector con conexión a un amplificador de bloqueo (22).

La Fig. 2 muestra la evolución del grado de eficiencia de refracción junto al primer máximo de refracción después de haber irradiado tres veces durante un breve tiempo una composición del Ejemplo 1;

60 La Fig. 3 muestra la evolución del grado de eficiencia de refracción junto al primer máximo de refracción del Ejemplo 2. Al realizar la iluminación la muestra no estaba cubierta con una placa de vidrio.

La Fig. 4 muestra el holograma del Ejemplo 2 obtenido bajo un microscopio óptico. La distancia entre las líneas es de centro a centro de  $\sim 10 \mu\text{m}$ , la anchura de las líneas es de aproximadamente  $2 \mu\text{m}$ .

La Fig. 5 muestra la evolución del grado de eficiencia de refracción junto al primer máximo de refracción para el holograma del Ejemplo 3;

- 5 La Fig. 6 muestra la evolución del grado de eficiencia de refracción junto al primer máximo de refracción para el holograma del Ejemplo 4. Se podía reconocer una muy débil refracción, que no obstante permaneció estable y también después de dos días era reconocible todavía con ayuda de un láser.

Se pueden ejecutar numerosas/os modificaciones y perfeccionamientos de los Ejemplos de realización descritos.

## 10 Materiales y métodos

La síntesis de los alcóxidos metálicos se llevó a cabo en un equipo de alto vacío de Stock modificado y oscurecido, con nitrógeno secado como gas protector. Los disolventes utilizados se secaron y almacenaron según procedimientos clásicos. El tetraisopropanolato de titanio utilizado se destiló antes del uso, el propanolato de zirconio utilizado se sublimó en un aparato de destilación de tubo de bolas y el fotoiniciador utilizado se secó a través de un tamiz molecular.

- 15 Los espectros de  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN se registraron en un espectrómetro de RMN AC 200 F de la entidad Bruker en los indicados disolventes con 5 - 10 por ciento en volumen de deuterocloroformo  $\text{CDCl}_3$ . El análisis de CHN se llevó a cabo mediante un análisis de combustión en un analizador elemental CHN-900 de la entidad Leco Corporation.

## 20 Síntesis de $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_6\text{COC}_6\text{H}_5)_4$ (1)

2,73 g (9,58 mmol) de tetraisopropanolato de titanio purificado se disponen previamente a la temperatura ambiente en 20 ml de tetrahidrofurano anhidro. A esta solución se le añaden gota a gota lentamente 6,16 ml (38,32 mmol) de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona (Darocur 1173; Ciba Specialty Chemicals) en 20 ml de tetrahidrofurano anhidro. Después de haber agitado durante 12 horas, la solución de reacción se concentra por evaporación, ella se colorea en tal caso de anaranjado oscuro. A partir de esta solución se separan por cristalización bajo una presión aún más reducida en el transcurso de 3 días unos cristales de color amarillo pálido de  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_6\text{COC}_6\text{H}_5)_4$  (1). La solución sobrenadante se separa y los cristales se lavan con tetrahidrofurano o respectivamente se recristalizan a partir de éste.

- 25  $^1\text{H}$ -RMN (THF;  $\text{CDCl}_3$ ; ppm) : 1,46 (s; 24H;  $\text{CH}_3$ ), 8,16 - 8,20 (dd; 8H; H aromático), 7,30 - 7,40 (m; 12H; H aromático),  $^{13}\text{C}$ -RMN (THF;  $\text{CDCl}_3$ ; ppm): 26,76 (8C), 75,78 (4C), 126,67 (8C), 128,95 (8C), 130,87 (4C), 134,12 (4C), 202,41 (4C); Análisis elemental: calculado: C 68,59 %, H 6,28 %; encontrado: C 68,69 %, H 6,07 %.

Análogamente se llevaron a cabo las síntesis de  $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_6\text{COC}_6\text{H}_5)_4$  (2) y  $\text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_6\text{COC}_6\text{H}_5)_5$  (3).

## 35 Producción de revestimientos

Los soles se produjeron por disolución de los compuestos complejos metálicos en tetrahidrofurano o respectivamente acetona así como por subsiguiente mezcladura con una solución de poli(acetato de vinilo) (*Synthomer M50*) en THF o respectivamente acetona.

- 40 Para la producción de las películas, se aplicaron sobre un portaobjetos de vidrio (*Marienfeld*) varias gotas de los respectivos soles, a continuación se colocaron franjas de láminas de aluminio con un espesor de  $\sim 10 - 12 \mu\text{m}$  como elementos distanciadores y las muestras se cubrieron con otro portaobjetos. Seguidamente se produjeron e investigaron películas sin el segundo portaobjetos.

- 45 Los ensayos de holografía se llevaron a cabo por mezcladura de dos ondas con un láser de iones de  $\text{Ar}^+$  ( $\lambda = 351 \text{ nm}$ ) Modelo 2000 de la entidad *Spectra Physics* y el proceso de escritura se siguió en una medición con transmisión en tiempo real con ayuda de un láser de helio ( $\lambda = 632,9 \text{ nm}$ ) (véase la Fig. 1). La señal del láser de He se moduló mediante un cortador óptico con una frecuencia de 124 Hz y se registró por medio de un detector, que estaba conectado a un amplificador de bloqueo (Stanford Research Systems SR 850 DSP).

## 50 Ejemplo 1: Iluminación de 1

0,45 g de 1 en 4,00 g de una solución de poli(acetato de vinilo) (10 g de poli(acetato de vinilo), *Synthomer M50*, en 30 ml de THF) . Se iluminó 3 veces cada vez durante 2 segundos ( $P = 6,5 \text{ mW}$ ), después de esto se formó el holograma, que no obstante solamente se podía reconocer con ayuda del láser de He/Ne (Fig. 2).

Ejemplo 2: Iluminación de 1 sin portaobjetos adicional como cubierta

5 Se distribuyeron sobre un portaobjetos una solución de 1 y una solución de poli(acetato de vinilo) (10 g sobre 30 ml de THF) en la relación de 1:2 referida al poli(acetato de vinilo) y se dejaron secar. Allí donde la capa era muy gruesa, ella era blanquecina, por lo demás ella era transparente. Después de esto se registró un holograma, con una potencia de 13,0 mW. Después de haber reposado durante 20 s se iluminó durante 20 s y a continuación se siguió la ulterior evolución durante otros 80 s (Fig. 3,4).

La capa se aplicó con una rasqueta. El espesor de la película seca fue de 120  $\mu\text{m}$ . El coeficiente de eficiencia de refracción de la capa producida con una rasqueta fue de 1,4 %.

Ejemplo 3: Iluminación de 2 sin portaobjetos adicional como cubierta

10 Se distribuyeron sobre un portaobjetos una solución de 2 y una solución de poli(acetato de vinilo) (10 g sobre 30 ml de THF) en la relación de 1:1 referida al poli(acetato de vinilo) y se dejaron secar. En tal caso la capa se coloreó completamente de color blanquecino con mucha rapidez. A pesar de ello era posible producir un holograma (potencia: 13,0 mW).

15 Se dejó reposar primeramente durante 20 s y a continuación se iluminó durante 2 min, después de ello se siguió la evolución de la curva durante 100 s (Fig 5).

Ejemplo 4: Iluminación de 3

20 7,73 g de 3 se mezclan con poli(acetato de vinilo) en la relación de 1:1 y luego se mezclan con 25 ml de acetona. A partir de la mezcla de color blanco se sedimenta el 3 no disuelto. Con la solución sobrenadante transparente se llevan a cabo experimentos de holografía. En tal caso la capa se dejó reposar durante 1 min y a continuación se iluminó durante 3 min. Después de ello se siguió durante otros  $\sim 2,5$  min la evolución del grado de eficiencia de refracción junto al primer máximo de refracción (Fig. 6).

#### Signos de referencia

- |    |   |
|----|---|
| 10 | láser de iones de $\text{Ar}^+$                       |
| 25 | 12 láser de He  |
|    | 14 divisor de rayos                                   |
|    | 16 espejo   |
|    | 18 cortador óptico                                    |
|    | 20 muestra  |
| 30 | 22 detector con conexión a un amplificador de bloqueo |

#### Lista de la bibliografía citada:

- Documento US 5.552.261
- Documento US 5.529.473
- 35 Documento US 2005/0101698 A1

## REIVINDICACIONES

1. Composición para la producción de elementos ópticos con un gradiente de índices de refracción, **caracterizada por que** la composición comprende

- 5 a) por lo menos un polímero orgánico; y  
b) por lo menos un compuesto complejo metálico de la fórmula



representando M Ti, Zr, Ta, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn o Re;

- 10 derivándose R<sup>1</sup> de una α-hidroxicetona, un glioxilato o una aminocetona;  
siendo X un grupo sin ningún grupo sensible a la luz;  
teniendo n un valor de por lo menos 1 hasta m y correspondiendo m a la valencia del metal.

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el compuesto complejo metálico se descompone mediando modificación del índice de refracción local.

- 15 3. Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** la composición no contiene ningún monómero para polímeros.

- 20 4. Composición según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** el compuesto complejo metálico mono- o plurinuclear contiene exclusivamente grupos sensibles a la luz.

5. Composición según la reivindicación 4, **caracterizada por que** la zona reactiva del grupo sensible a la luz está unida como máximo a través de tres enlaces con el metal del compuesto complejo metálico.

- 25 6. Composición según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** el polímero es un polímero orgánico escogido entre el conjunto formado por poli(ácidos ((met)acrílicos) y sus derivados, poli(met)acrilatos, poli(met)acrilonitrilos, poliestirenos o derivados de poliestireno, polialquenos, polialquenos halogenados, poli(acetato de vinilo), poli(vinil-pirrolidona), poli(vinil-carbazol), poli((met)acrilatos de poli(etilenglicol), poli((di(met)acrilatos de poli(etilenglicol)).

7. Composición según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** la composición contiene uno o varios disolventes.

- 35 8. Composición según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** el compuesto complejo metálico es un compuesto complejo metálico de la fórmula



- 40 siendo M tal como precedentemente se ha definido,  
Z es O o N, pudiendo Z en el caso de ser N también estar alquilado;  
R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son, iguales o diferentes, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o un radical arilo, pudiendo los radicales también estar sustituidos o unidos entre sí a través de un puente de alquileno;  
45 R<sup>4</sup> es un grupo alquilo de C<sub>1</sub>- hasta C<sub>6</sub> o un grupo arilo sin sustituir o sustituido con radicales alquilo de C<sub>1</sub> hasta C<sub>3</sub>, pudiendo contener los grupos también heteroátomos o halógenos; y  
Correspondiendo m a la valencia del metal.

9. Procedimiento para la producción de un elemento óptico que contiene las siguientes etapas:

- a) producir una composición que contiene

- 50 a1) por lo menos un polímero orgánico; y  
a2) por lo menos un compuesto complejo metálico de la fórmula



representando M Ti, Zr, Ta, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn o Re;

derivándose R<sup>1</sup> de una  $\alpha$ -hidroxicetona, un glioxilato o una aminocetona;

siendo X un grupo sin ningún grupo sensible a la luz;

teniendo n un valor de por lo menos 1 hasta m y correspondiendo m a la valencia del metal; así como

5

a3) por lo menos un disolvente;

b) aplicar la composición sobre una superficie o dentro de un molde;

c) producir una diferencia de potencial para la difusión dirigida de los compuestos complejos metálicos por descomposición local de los compuestos complejos metálicos.

10 **10.** Elemento óptico obtenible a partir de una composición según una de las reivindicaciones 1 hasta 8 o por un procedimiento según la reivindicación 9.

15 **11.** Utilización del elemento óptico según la reivindicación 10 para usos holográficos, lentes planas con índices en gradiente en el sistema óptico que se ha de reproducir, presentadores visuales cabeza arriba, presentadores visuales cabeza abajo, conductores de ondas luminosas y almacenes de datos ópticos.

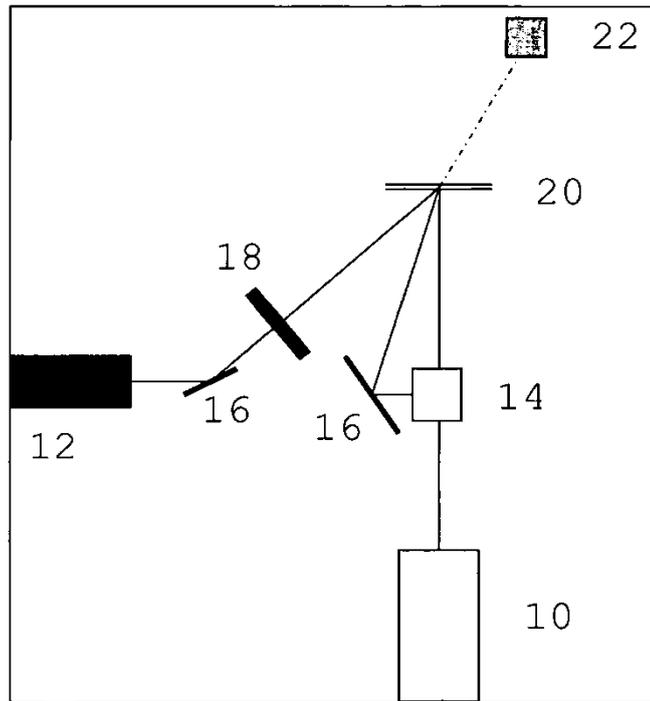


Fig. 1

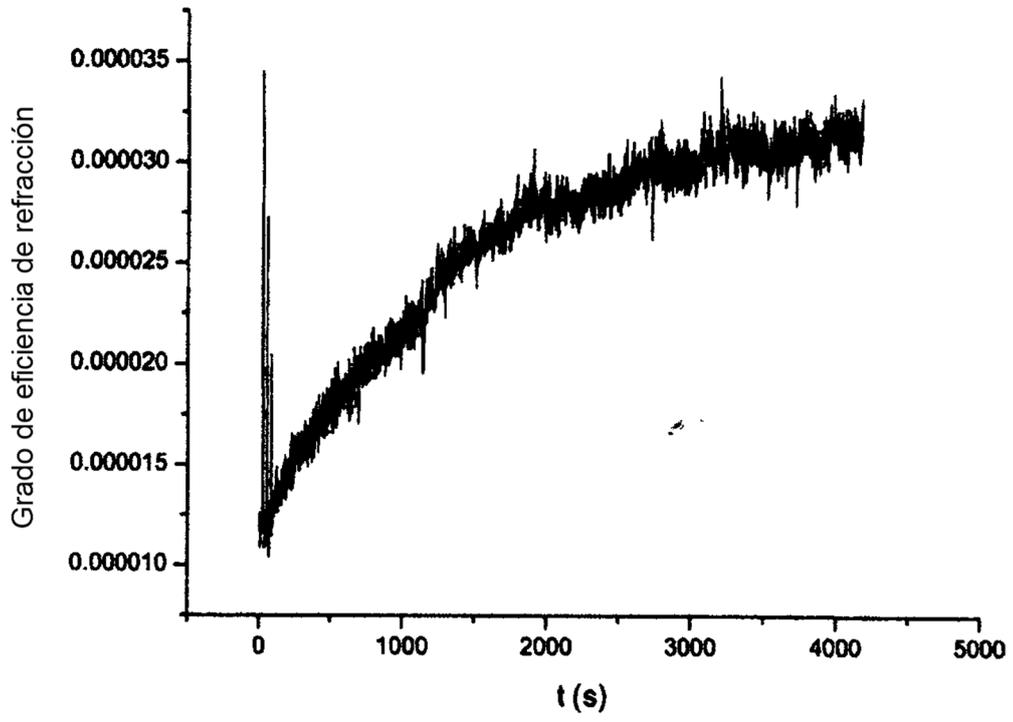


Fig. 2

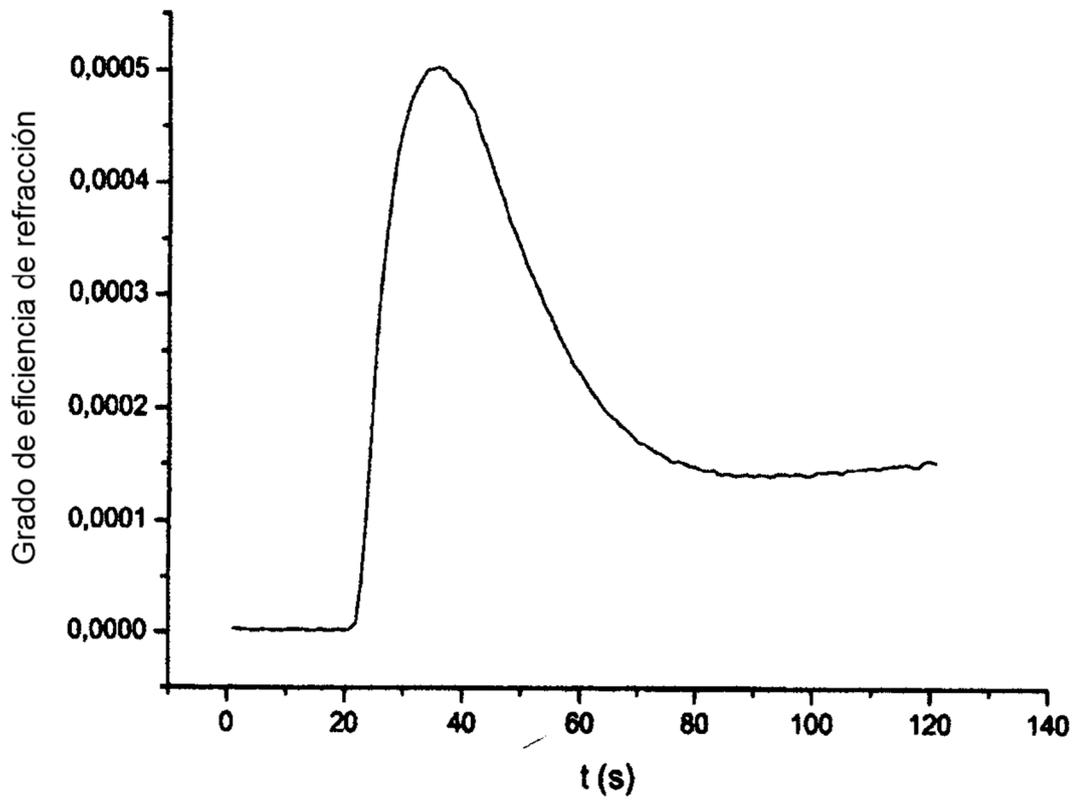


Fig. 3

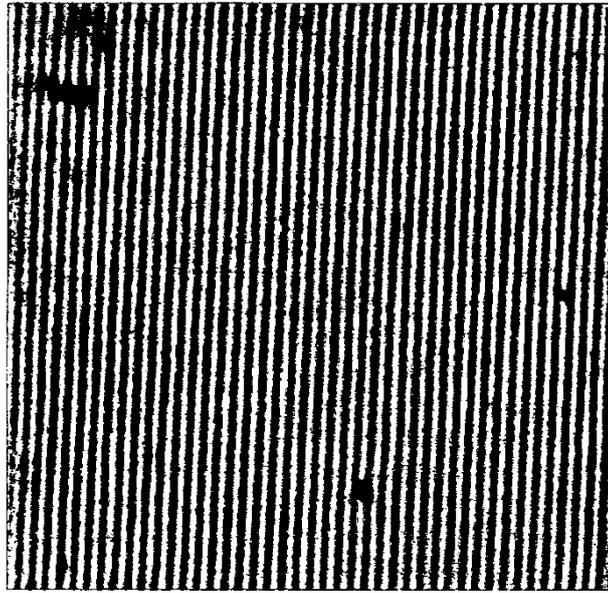


Fig. 4

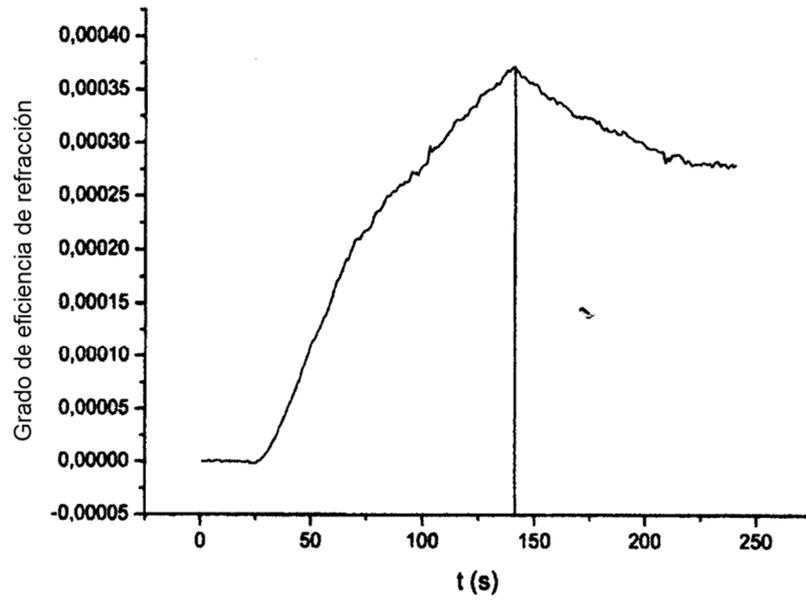


Fig. 5

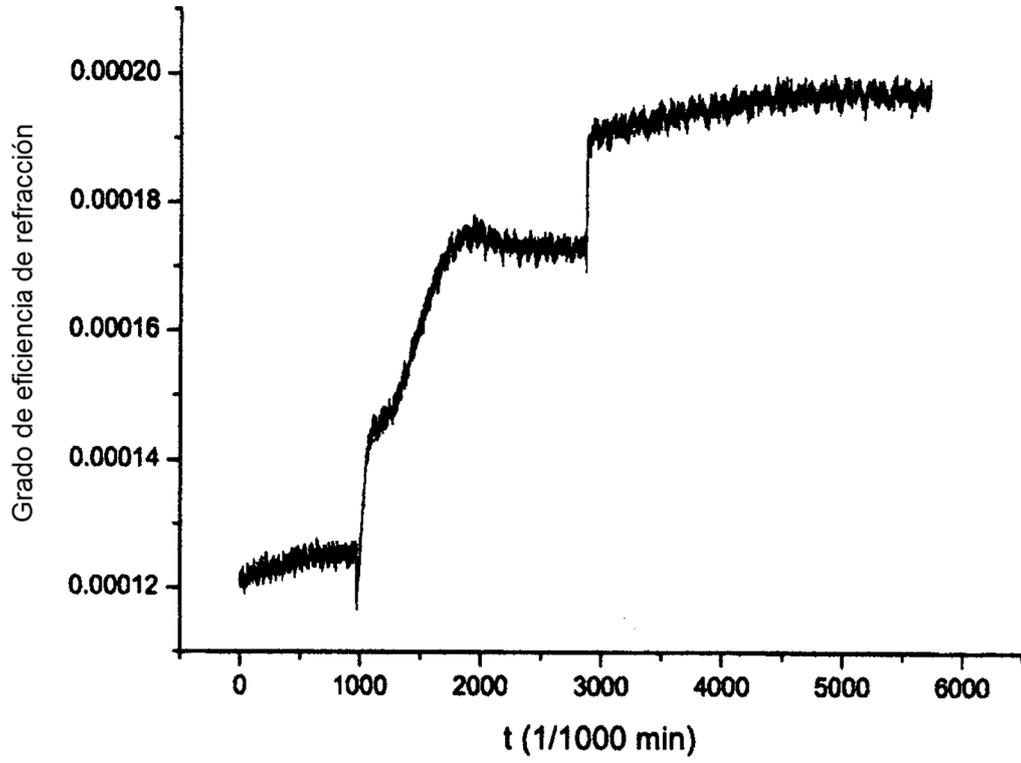


Fig. 6