

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 288 386**

21 Número de solicitud: 200503113

51 Int. Cl.:
G03F 7/004 (2006.01)
G03H 1/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación: **19.12.2005**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **01.01.2008**

Fecha de la concesión: **19.08.2008**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **16.09.2008**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.09.2008

73 Titular/es: **Universidad de Alicante
Ctra. San Vicente del Raspeig, s/n
03690 San Vicente del Raspeig, Alicante, ES**

72 Inventor/es: **Ortuño Sánchez, Manuel;
Gallego Rico, Sergi;
Neipp López, Cristian;
Márquez Ruiz, Andrés;
Beléndez Vázquez, Augusto y
Pascual Villalobos, Inmaculada**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Material de registro holográfico medioambientalmente compatible basado en acrilatos metálicos.**

57 Resumen:

Material de registro holográfico medioambientalmente compatible basado en acrilatos metálicos.

Material fopolimerizable sensible a la luz constituido por una sal metálica o amónica del ácido acrílico, 1,2 Dihidroxi-etilen-bis-acrilamida, trietanolamina, un polímero de peso molecular promedio en peso comprendido entre 25000 y 200000 uma (goma xantana, alcohol polivinílico, sal sódica de la carboximetil celulosa, metil celulosa, etil celulosa, gelatina) una sal metálica o amónica de monofosfato de 5'-riboflavina, agua desionizada, ácido cianopentanoico y glicerina. El material se somete a un proceso de registro holográfico mediante el que se almacena información que es posible recuperar con posterioridad. Esto permite su aplicación en diferentes campos: interferometría holográfica, etiquetas codificadas y sistemas de seguridad, fabricación de elementos ópticos holográficos, sistemas de procesado de imágenes, dispositivos de intercomunicación de redes de fibra óptica, almacenamiento holográfico de datos.

ES 2 288 386 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Material de registro holográfico medioambientalmente compatible basado en acrilatos metálicos.

5 Campo técnico de la invención

La presente invención queda enmarcada dentro de los materiales sensibles a la luz, utilizados en diferentes tecnologías ópticas, en especial como material de registro holográfico, utilizado como soporte de elementos ópticos holográficos y memorias holográficas.

Concretando el campo de la técnica al que se hace referencia, la presente invención trata de la composición, método de preparación y aplicaciones de nuevos materiales utilizables como medio de registro holográfico y que tanto en sus características como en el proceso de preparación así como durante su vida útil y su posterior eliminación se siguen criterios medioambientales que minimizan el impacto negativo sobre el medio natural.

15 Estado de la técnica anterior a la invención

La holografía es una forma de registrar la información óptica procedente de un determinado objeto, ya sea reflejada o transmitida por éste, al ser iluminado con una fuente de luz láser.

Una definición más exacta indica que la holografía es una técnica óptica que permite el registro y la reconstrucción del frente de onda de un objeto. Se registra la amplitud compleja (amplitud y fase) de la onda que proviene del objeto que queremos holografar. Este registro se realiza mediante la interferencia del haz luminoso que proviene del objeto, haz objeto, con un haz luminoso de referencia o haz de referencia. La interferencia de estos dos haces produce un patrón interferencial, en el que se alternan zonas “luminosas” y zonas “oscuras”, que incide sobre el material de registro holográfico, quedando almacenado en forma de franjas que reproducen las zonas alternas “luminosas” y “oscuras” mediante la variación de determinadas propiedades del medio. A la placa de material donde se ha realizado este registro, una vez procesada, se le denomina holograma. Si el holograma es iluminado con un haz de reconstrucción, similar al haz de referencia, se obtiene la reconstrucción del frente de onda objeto, al pasar la luz por el patrón (interferencia) almacenado en dicho material. Dado que este patrón interferencial es característico del objeto del que se realizó el holograma, en la reconstrucción, el frente de onda objeto es idéntico al que producía el propio objeto, por tanto, visualmente se percibe este frente de onda como si viniera del objeto, dando lugar a una imagen tridimensional del mismo, ya que no sólo se almacena la información relativa a la amplitud de la onda objeto sino también la relativa a su fase.

Las técnicas disponibles para registrar información mediante holografía son bien conocidas por los expertos en ese campo.

La holografía tiene unas aplicaciones bien definidas, entre las que se encuentran la interferometría holográfica, la producción de imágenes tridimensionales para etiquetas codificadas y sistemas de seguridad, la fabricación de elementos ópticos holográficos como lentes, filtros, sistemas de procesado de imágenes y dispositivos de intercomunicación de redes de fibra óptica, o el almacenamiento holográfico de datos.

Se han desarrollado un gran número de materiales útiles para el registro holográfico, tales como fotopolímeros, fotorrefractivos inorgánicos y orgánicos, gelatinas dicromatadas, gelatinas sensibilizadas de haluro de plata, haluros de plata, fotorresinas, vidrios sol-gel, termoplásticos, fotocromicos y fotodicroicos.

La gran cantidad de materiales disponibles obedece a la ausencia de un material de registro ideal que posea todas las características requeridas para cada una de las aplicaciones: espesor suficiente, alta capacidad de modulación de índice de refracción, altos rendimientos en difracción, alta sensibilidad, buena calidad óptica con bajos niveles de dispersión de luz y pérdidas por absorción, estabilidad dimensional durante la grabación del holograma y su posterior utilización, buena estabilidad térmica y química.

Los fotopolímeros son materiales en los que tienen lugar reacciones de fotopolimerización cuando son iluminados con luz de una determinada longitud de onda. Su formulación consta de un iniciador de la polimerización, un colorante sensibilizador y uno o varios monómeros polimerizables, en una matriz polimérica que actúa de soporte. Entre los fotopolímeros se encuentran los basados en metacrilato de metilo, otros ésteres derivados del ácido acrílico u otras sustancias orgánicas con insaturaciones como monómero polimerizable, tanto solos como en combinación con otros monómeros monofuncionales o polifuncionales, actuando estos últimos como entrecruzantes. Todos estos fotopolímeros tienen en común su carácter hidrófobo y su incompatibilidad con sistemas en fase acuosa. Esto hace que muchos de sus componentes estén clasificados como tóxicos, biotóxicos o nocivos. Otro inconveniente es que su producción debe efectuarse en fase hidrófoba, por lo que en muchos casos requieren el empleo de disolventes orgánicos inflamables, que suponen un problema de seguridad, dado su difícil manejo, y de alto riesgo de contaminación medioambiental. El problema se agrava al considerar el fin de la vida útil de los elementos fabricados con este tipo de materiales, dado que las características de sus componentes los hacen especialmente peligrosos para el medio ambiente y su carácter hidrófobo requiere de tratamientos basados en disolventes orgánicos tóxicos e inflamables para su reciclado, lo que suponen problemas futuros a tener muy en cuenta en el caso de una producción industrial de este tipo de materiales.

Otros fotopolímeros comunes son los que utilizan acrilamida como monómero polimerizable. Las desventajas de estos materiales son la alta toxicidad de la acrilamida, sustancia con propiedades carcinógenas, lo que los hace poco indicados para una producción industrial y para su empleo en artículos de uso generalizado.

5 Los sistemas fotopolimerizables tienen un campo de aplicación mucho mayor que el referido a los materiales de registro holográfico. Así la patente mundial W9962460 y la patente europea 0366977 hacen referencia a composiciones fotopolimerizables utilizables en tratamientos dentales. La patente mundial W9623836 hace referencia a un sistema fotopolimerizable para proteger faros de vehículos. La flexoimpresión también es una aplicación típica de los fotopolímeros, un ejemplo se puede encontrar en las patentes europeas 0263301, 0833206. Dentro de los materiales
10 de registro holográfico, las patentes que hacen referencia a la utilización de derivados del ácido acrílico, se refieren a sustancias de carácter hidrófobo, insolubles en agua, o a ésteres del mencionado ácido pero en ningún caso tienen relación con los acrilatos metálicos (sales metálicas del ácido acrílico) utilizados en la presente invención. Así en la patente española 2014832 se reivindica un procedimiento para producir un holograma o registro holográfico de lámina delgada mediante la utilización de un acrilato epoxídico. La patente española 2141652 hace referencia a un
15 material de registro basado en gel de sílice impregnado en un éster del ácido metacrílico, concretamente el metilmetacrilato. En este caso se utilizan disolventes tóxicos como el metanol para la fabricación del material de registro holográfico.

La patente española 2060537 reivindica composiciones fotopolimerizables sensibles a la luz visible que contienen como monómeros ésteres del ácido acrílico.
20

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un material de registro holográfico en cuyo desarrollo se siguen criterios de compatibilidad medioambiental durante su fabricación y vida útil y de seguridad durante el proceso de fabricación. Así, una de sus características es que está constituido por un medio hidrófilo que permite en su fabricación utilizar como disolvente agua, lo que evita la necesidad de emplear disolventes orgánicos clasificados como tóxicos o nocivos, situación común en los materiales de registro holográfico descritos en anteriores patentes. Otra característica de importancia es que en su composición no se incluyen sustancias clasificadas como tóxicas o nocivas, lo que contribuye
30 a la seguridad del personal laboral durante la fabricación, a la seguridad del usuario durante su vida útil y al posterior reciclado.

La composición del material desarrollado sigue el esquema básico de los materiales de registro holográfico fotopoliméricos:
35

Uno o más monómeros monofuncionales (un grupo etilénicamente insaturado por molécula) y un monómero bifuncional (dos grupos etilénicamente insaturados por molécula) que actúa como entrecruzante. Los monómeros monofuncionales utilizados para el material desarrollado son sales metálicas o amónicas del ácido acrílico solubles en agua, sustancias no utilizadas en los materiales de registro holográfico descritos en anteriores patentes, concretamente se utiliza del 10-90% en peso, con relación al peso total, de una sal metálica del ácido acrílico o una sal amónica del ácido acrílico. Como monómero bifuncional se emplea 1,2 Dihidroxi-etilen-bis-acrilamida, sustancia soluble en agua de bajo nivel de toxicidad comparada con los acrilatos bifuncionales habitualmente utilizados en otros materiales de registro fotopoliméricos. Se utiliza del 0-70% en peso, con relación al peso total, de 1,2 Dihidroxi-etilen-bis-acrilamida.
40

Un colorante sensibilizador capaz de experimentar una reacción de oxidación o reducción fotoquímica tras la absorción de luz de la longitud de onda adecuada. Se utiliza en el material desarrollado una sal metálica o amónica del monofosfato de 5'-riboflavina, sustancia no tóxica y soluble en agua. En una proporción del 10-99% en peso, con relación al peso total. Esta sustancia permite utilizar el material de registro para un rango de longitudes de onda de 200-550 nm.
45

Un agente de transferencia de cadena, ácido 4,4'-azo-bis(4-cianopentanoico), 0.01-10% en peso, con relación al peso total, que permite regular el tamaño de las cadenas de polímero formadas durante el proceso de registro.
50

Un desactivador de radicales libres, trietanolamina, 0-20% en peso con relación al peso total, que permite controlar la sensibilidad energética del material de registro.
55

Un modificador del espesor de la capa de fotopolímero: glicerina, 0-20% en peso con relación al peso total, agua desionizada o destilada, 0.1-20% en peso, con relación al peso total, que permite además regular los procesos de difusión molecular que tienen lugar en el material.
60

Un polímero orgánico de carácter hidrófilo, soluble en agua, que actúa como matriz donde están incluidos el resto de componentes y es seleccionado entre goma xantana, alcohol polivinílico, sal sódica de la carboximetil celulosa, metil celulosa, etil celulosa, gelatina, con un peso molecular promedio en peso comprendido entre 25000 y 200000 uma. En la proporción 1-90% en peso, con relación al peso total.
65

Preparación del material de registro

El material no contiene disolventes derivados del petróleo ni en su preparación se utilizan disolventes derivados del petróleo y ninguno de sus componentes está clasificado como “tóxico”, “biotóxico”, “explosivo”, “radioactivo”, “oxidante”, “corrosivo”, “peligroso para el medio ambiente” o “inflamable” según la directiva 2001/59/EC de la comisión de la unión europea.

Para la preparación del material de registro se disuelven en agua cada uno de los componentes que entran en la formulación del material. Todos los componentes se disuelven a una temperatura ambiente cercana a 20°C excepto el polímero orgánico que habitualmente es preciso utilizar calefacción a reflujo para que su disolución se efectúe en un tiempo adecuado. Con las disoluciones de cada uno de los componentes a temperatura ambiente se prepara una disolución de partida mezclando mediante agitación las cantidades apropiadas de cada uno de ellos para obtener la concentración requerida en la disolución de partida, sin utilizar calor o radiación electromagnética. La mezcla se realiza en un tanque agitado que permita hacer vacío e introducir un gas inerte (nitrógeno o argón) para evitar posibles interferencias derivadas de la presencia de oxígeno atmosférico. Este proceso puede realizarse bajo luz natural o artificial mientras no se añada el colorante sensibilizador, momento en el que la mezcla debe estar en completa oscuridad o iluminada por una fuente que emita a una longitud de onda a la que no absorba el citado colorante. Realizada la mezcla, la disolución de partida resultante puede almacenarse en un depósito cerrado de un material químicamente inerte antes de su utilización, teniendo en cuenta que durante el tiempo de almacenamiento pueden tener lugar fenómenos de envejecimiento que afectan negativamente al material de registro fabricado a partir de esta disolución. La disolución de partida es depositada en moldes abiertos de un material químicamente inerte o sobre un soporte transparente o parcialmente transparente, que son situados sobre una superficie nivelada y se deja en la oscuridad en una cámara que permite el control de la temperatura y la humedad. Tras un proceso de evaporación parcial del agua contenida en los moldes, cuya duración depende de los valores de temperatura y humedad utilizados, se obtiene una película plástica flexible con un espesor de 20 a 2000 micrómetros que puede ser extraída del molde y constituye el material de registro holográfico sensible a la luz. El material de registro holográfico tiene carácter hidrófilo y todos sus componentes y el propio material son solubles en agua, lo que posibilita que tras su vida útil sea posible su eliminación mediante procesos en fase acuosa. El diseño del material está orientado a que tanto en su producción, usos prácticos y eliminación de residuos tras la vida útil de los productos sea medioambientalmente compatible, de forma que se minimizan riesgos potenciales de contaminación.

La preparación de la disolución de partida, su depositado en los moldes y su extracción pueden efectuarse de forma automatizada y el material de registro holográfico obtenido puede protegerse mediante un material plástico de características ópticas apropiadas, total o parcialmente transparente a la luz, con el fin de garantizar sus propiedades mecánicas durante su vida útil en aquellas aplicaciones que lo requieran.

Grabación holográfica del material de registro y recuperación de la información almacenada

El material descrito se somete a un proceso de grabación mediante una o varias de las denominadas técnicas holográficas ampliamente conocidas por un experto en la materia, permitiendo la obtención de hologramas por exposición a la luz, en una sola etapa y sin necesidad de un procesado posterior, si bien, tras la exposición a la luz el material puede protegerse mediante un material plástico total o parcialmente transparente a la luz con el fin de garantizar sus propiedades mecánicas.

En este proceso tienen lugar reacciones de fotopolimerización que originan un cambio en las características químicas del material, que da lugar a un cambio en su índice de refracción. De esta forma se registra en el material la información deseada mediante la utilización de un láser que opera a la longitud de onda apropiada. La información puede ser recuperada tantas veces como sea preciso, durante la vida útil del material sometido al proceso de registro, mediante un sistema holográfico de lectura que opera mediante un láser de reconstrucción que permite recuperar la información almacenada en el medio.

Modos de realización de la invención

Con carácter ilustrativo se describen a continuación diferentes ejemplos de aplicación de la presente invención, sin que éstos puedan tomarse como limitaciones a la misma.

Ejemplo 1*Preparación del material sensible a la luz*

Se prepara mediante calefacción a reflujo una disolución en agua desionizada al 15% m/v de alcohol polivinílico de peso molecular promedio en peso (M_w) igual a 130000. Se preparan disoluciones en agua desionizada del resto de componentes de la Tabla 1 mediante agitación a temperatura ambiente. Se prepara una disolución mezclando las cantidades adecuadas de las distintas disoluciones de cada componente obteniendo una disolución resultante con las concentraciones de cada componente expresadas en la Tabla 1. La adición del fosfato de riboflavina se efectúa bajo luz roja. La mezcla es agitada hasta homogeneización de los componentes, efectuándose a continuación un proceso de desgasificación con el fin de eliminar el aire ocluido en la disolución.

ES 2 288 386 B2

TABLA 1

Concentraciones de los componentes en la disolución final

Componente	concentración
Acrilato sódico	0.31 M
1,2 dihidroxi-etilen-bis-acrilamida	0.013 M
Sal sódica del monofosfato de 5'-riboflavina	1.05×10^{-3} M
Ácido 4,4'-azo-bis(4-cianopentanoico)	4.9×10^{-3} M
Trietanolamina	0.04 M
Alcohol polivinílico $M_w=130000$	13.30% m/v
Glicerina	0.10 M

Ejemplo 2

Preparación de muestras

Para la preparación del material de registro holográfico se depositan 39 ml de la disolución anterior en un molde circular de 8.5 cm de diámetro y 1 cm de altura. El molde con la disolución se guarda en la oscuridad a una temperatura de 20°C y una humedad relativa de 45% sobre una superficie plana. Tras un proceso de evaporación parcial del agua contenida en la disolución, que dura 6 días, se extrae el material del molde, constituido por una película plástica con un espesor de 1 mm.

Es posible almacenar la película de material de registro hasta su utilización, tras el proceso de evaporación de agua y antes de su extracción del molde, en una cámara oscura donde se controlen las condiciones de temperatura y humedad relativa.

Para el tipo de dispositivo utilizado en la exposición de las muestras que se incluyen en el siguiente ejemplo se adhiere la capa de material sobre un vidrio de 6.5x6.5 cm² de superficie.

Ejemplo 3

Exposición de las muestras y evaluación de las características del material

Mediante un montaje holográfico convencional se registran redes holográficas en el material. Se varían diferentes parámetros como la intensidad de los haces de registro, la frecuencia espacial, el ángulo de giro entre la capa de material y los haces de registro, el ángulo de giro entre la capa de material y el haz de reconstrucción, con el fin de evaluar las características del material y obtener los valores de los principales parámetros holográficos.

En una capa de 1 mm de espesor, utilizando una intensidad de 5 mW/cm² en los haces de registro se obtiene una red de difracción de 1125 líneas/mm, con un espesor de red efectivo superior al 80% del espesor de capa, con un rendimiento en difracción o cociente entre la intensidad difractada y la intensidad incidente, del 90%, unas pérdidas por absorción y dispersión de luz del 10%, una sensibilidad energética o energía necesaria para alcanzar el máximo rendimiento en difracción de 50 mJ/cm².

REIVINDICACIONES

1. Material fotopolimerizable sensible a la luz constituido por:

- 5 a. 10-90% en peso, con relación al peso total, de una sal metálica del ácido acrílico o una sal amónica del ácido acrílico.
- b. 0-70% en peso, con relación al peso total, de 1,2 Dihidroxietilen-bis-acrilamida.
- 10 c. 0-20% en peso, con relación al peso total, de trietanolamina.
- d. 1-90% en peso, con relación al peso total, de un polímero de peso molecular promedio en peso comprendido entre 25000 y 200000 urna.
- 15 e. 10-99% en peso, con relación al peso total, de una sal metálica o amónica de monofosfato de 5'-riboflavina.
- f. 0.1-20% en peso, con relación al peso total, de agua desionizada o destilada.
- 20 g. 0.01-10% en peso, con relación al peso total, de ácido 4,4'-azo-bis(4-cianopentanoico).
- h. 0-20% en peso, con relación al peso total, de glicerina.

2. Material según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el citado polímero referido en d. es uno de los siguientes: goma xantana, alcohol polivinílico, sal sódica de la carboximetil celulosa, metil celulosa, etil celulosa, gelatina.

3. Material según la reivindicaciones 1-2, **caracterizado** porque se prepara mediante un proceso de agitación a temperatura ambiente, sin utilizarse calor o radiación electromagnética.

4. Material según la reivindicación 1-3, **caracterizado** porque al ser expuesto a la luz tienen lugar reacciones de fotopolimerización que originan un cambio en las características químicas del mismo que influye en sus propiedades ópticas, en especial, en un cambio en el índice de refracción.

5. Material según la reivindicación 1-4, **caracterizado** porque se deposita en un molde del que se obtiene, tras un proceso de evaporación parcial del agua contenida, un material plástico flexible que se extrae del molde y constituye el medio sensible a la luz o bien se deposita en forma de película sobre un soporte transparente o parcialmente transparente, dando lugar, tras un proceso de evaporación parcial del agua contenida al medio sensible a la luz.

6. Material según la reivindicaciones 1-5, cuya parte fotosensible tiene un espesor comprendido entre 20 y 2000 micrómetros.

7. Material de registro holográfico según las reivindicaciones 1-6, **caracterizado** porque permite la obtención de hologramas por exposición a la luz, en una sola etapa y sin necesidad de posterior procesado.

8. Material de registro holográfico según las reivindicaciones 1-7, **caracterizado** porque permite su encapsulado en un medio plástico total o parcialmente transparente a la luz, previamente o con posterioridad a la obtención de hologramas por exposición a la luz.

9. Material de registro holográfico según las reivindicaciones 1-7, **caracterizado** porque no contiene disolventes derivados del petróleo ni en su preparación se utilizan disolventes derivados del petróleo y ninguno de sus componentes está clasificado como "tóxico", "biotóxico", "explosivo", "radioactivo", "oxidante", "corrosivo", "peligroso para el medio ambiente" o "inflamable" según la directiva 2001/59/EC de la comisión de la unión europea.

10. Material de registro holográfico según las reivindicaciones 1-7,9, **caracterizado** porque tiene carácter hidrófilo y todos sus componentes y el propio material son solubles en agua.

11. Material de registro holográfico según las reivindicaciones 1-10, **caracterizado** porque tras su vida útil es posible su eliminación mediante procesos en fase acuosa.

12. Material de registro holográfico según las reivindicaciones 1-11, **caracterizado** porque su producción, usos prácticos y eliminación de residuos tras la vida útil de los productos es medioambientalmente compatible, de forma que se minimizan riesgos potenciales de contaminación.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 288 386

② Nº de solicitud: 200503113

③ Fecha de presentación de la solicitud: **19.12.2005**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **G03F 7/004** (2006.01)
G03H 1/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	US 4173474 A (NISHIDE et al.) 06.11.1979, todo el documento.	1-12
Y	US 6316519 B1 (BERGE et al.) 13.11.2001, columna 6, líneas 53-56.	1-12
A	US 4588664 A (FIELDING et al.) 13.05.1986, reivindicaciones 1,4,5,19.	1-12
A	EP 0302829 A2 (CIBA GEIGY AG) 08.02.1989, todo el documento.	1-12
A	EP 0374875 A2 (DU PONT) 27.06.1990, todo el documento.	1-12

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 05.12.2007	Examinador M. del Carmen Bautista Sanz	Página 1/1
---	--	----------------------