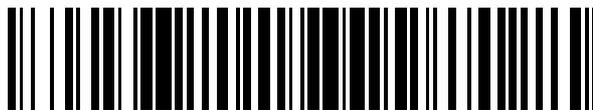


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 990**

21 Número de solicitud: 201431252

51 Int. Cl.:

**G02B 1/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**25.08.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**13.02.2015**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE  
COMPOSTELA (100.0%)  
Edificio EMPRENDIA-Campus Vida  
15782 Santiago de Compostela (A Coruña) ES**

72 Inventor/es:

**GÓMEZ VARELA, Ana Isabel;  
FLORES ARIAS, María Teresa;  
BAO VARELA, María Del Carmen y  
REY GARCÍA, Francisco**

74 Agente/Representante:

**PARDO SECO, Fernando Rafael**

54 Título: **Lente GRIN activa, procedimiento de fabricación y sistema que comprende el uso de la lente**

57 Resumen:

Lente GRIN activa, procedimiento de fabricación y sistema que comprende el uso de la lente. La presente invención se refiere a una lente GRIN activa, procedimientos para su fabricación y usos de la misma. La lente GRIN activa de la invención comprende dos o más capas de un óxido metálico o una mezcla de dos o más óxidos metálicos, y se caracteriza porque al menos una capa está dopada con una tierra-rara, y porque al menos una de las capas tiene un índice de refracción distinto a la capa contigua teniendo la lente GRIN activa un perfil predeterminado de índice de refracción complejo.

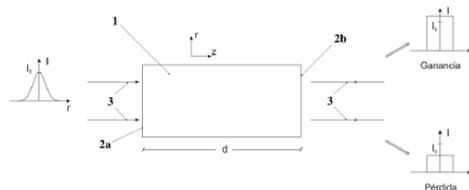


FIGURA 2

ES 2 528 990 A1

## DESCRIPCIÓN

### LENTE GRIN ACTIVA, PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN Y SISTEMA QUE COMPRENDE EL USO DE LA LENTE

#### SECTOR TÉCNICO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a una lente GRIN activa y a un método para su fabricación y al uso de lente en dispositivos ópticos.

#### ESTADO DE LA TÉCNICA

Desde sus inicios, el número de aplicaciones en las que se utiliza el láser se ha ido incrementando paulatinamente. Los haces más simples producidos por una fuente láser son los conocidos como haces gaussianos puros (modo TEM<sub>00</sub>). La obtención de haces láser con un perfil de irradiancia determinado es de crucial importancia para un gran número de aplicaciones. El proceso de redistribución del perfil de irradiancia para obtener un perfil adecuado que permita la optimización de una aplicación concreta se conoce como conformado de haz, del inglés *beam shaping*, y existen numerosos libros y publicaciones generales sobre esta técnica, por ejemplo, Dickey & Holswade, *Laser Beam Shaping: Theory and Techniques*, 2000; o Dickey et. al, *Laser Beam Shaping Applications*, 2005. Un ejemplo típico de conformado de haces es la conversión de un haz láser de perfil Gaussiano en un haz con amplitud y fase constantes. Estos haces uniformes, que presentan una distribución de irradiancia constante en un área especificada, son necesarios en muchas aplicaciones en las que se emplea el láser, tales como procesado de materiales, litografía, tratamientos médicos, bombeos para otros láseres de mayor potencia, etc. (Dickey et. al, *Laser Beam Shaping Applications*, 2005). Las principales características que deben tener este tipo de dispositivos son una alta eficiencia y una buena capacidad de uniformizar la irradiancia del haz. La distribución de irradiancia define el perfil de haz mientras que la fase determina sus características de propagación.

Los conformadores de haz han cobrado mucha importancia en los últimos años y se han desarrollado varias alternativas para la conversión de haces gaussianos en haces uniformes. Los métodos de fabricación de estos dispositivos que permiten obtener perfiles uniformes se pueden dividir en dos clases: conformadores intra-cavidad y extra-cavidad. Los dispositivos conformadores intra-cavidad generan un haz plano dentro de la propia cavidad del láser. Para controlar el perfil del haz pueden implementarse conformadores basados en el método de propagación inversa (P.A. Belanger et al., *Optical resonators using graded-phase mirrors*, Opt. Lett. 16, 1057–1059 (1991); C. Paré et al, *Custom laser resonators using graded-phase mirrors*, IEEE J. Quantum Electron. 28, 355-362 (1992)). Otros métodos se basan en la utilización de espejos de fase conjugada al final de la cavidad y en la utilización de elementos ópticos difractivos dentro de la cavidad que controlan el perfil del haz (I. A. Litvin et al., *Intra-cavity flat-top beam generation*. Opt. Express 17, 15891–15903, 2009; I. A. Litvin et al, *A Gaussian mode selection with intracavity diffractive optics*, Opt. Lett. 34, 2991-2993 (2009)).

Los dispositivos para conformado extra-cavidad manipulan el haz una vez que éste ha salido de la cavidad láser y se pueden dividir en tres grandes grupos: atenuadores de haz, integradores de haz y de mapeado de campos. En algunas aplicaciones se utiliza una combinación de dos o tres tipos de conformadores.

35 En el caso de los atenuadores de haz es habitual utilizar filtros de absorción, efectos de polarización u ondas de ultrasonido para generar el haz plano, reduciendo la irradiancia a lo largo del perfil gaussiano. Para conseguir el perfil deseado, se realiza una variación de la polarización de forma radial o se utilizan dos ondas planas de ultrasonido propagándose en direcciones ortogonales, a través del foco del haz láser (M. A. Karim et al, *Realization of a uniform circular source using a two-dimensional binary filter*, Opt. Lett. 10, 470-471, 1985; S. P. Chang et al, *Transformation of Gaussian to Coherent Uniform Beams by Inverse-Gaussian Transmittive Filters*, Appl. Opt. 37, 747-752, 1998). El mayor inconveniente de este procedimiento es la gran pérdida de irradiancia que se obtiene como efecto colateral indeseado.

En la técnica de integración de haz, éste se divide en varios haces secundarios gracias a una matriz de lentes, prismas o aberturas. Esas fracciones del haz original se superponen después en un mismo plano utilizando una lente condensadora. Este dispositivo integrador se basa en el hecho de que el patrón de salida es la suma de los patrones de difracción determinados por las aberturas de la matriz/conjunto de lentes. Los integradores de haz son especialmente útiles en dispositivos láser con una distribución multimodal de irradiancia. Existen configuraciones alternativas de conformadores de haz integradores, basándose algunas de ellas en la división del haz principal utilizando múltiples prismas (Kawamura et al, *A simple optical device for generating square flat-top intensity irradiation from a Gaussian laser beam*, Opt. Commun. 48, 44–46, 1983), o en la utilización de una matriz de microlentes en conjunto con lentes refractivas convencionales (Nishi et al, *Two-Dimensional Multi-Lens Array with Circular Aperture Spherical Lens for Flat-Top Irradiation of Inertial Confinement Fusion Target*. Opt. Rev. 7, 216–220, 2000), en el uso de una matriz de microrejillas distribuidas en direcciones ortogonales (Zheng et al, *Micrograting-array beam-shaping technique for asymmetrical laser beams*, Appl. Opt. 44, 3540–3544, 2005) o mediante sistemas compuestos por multiaberturas (Pütsch et al, *Active, Multi-aperture Beam Integrator for Application Adapted Laser Materials Processing*, DGaO Proceedings. <http://www.dgao-proceedings.de>– ISSN: 1614-843, 2012) que permite obtener un perfil uniforme de irradiancia con simetría circular, cuadrada o

rectangular. En general, este tipo de dispositivos son muy complejos y tienen un coste muy superior al de otros conformadores.

El último tipo de conformadores son los denominados de mapeado de campos. Esta clase de conformadores se puede aplicar únicamente para haces con una distribución de campo conocida como, por ejemplo, haces monomodo y para fabricarlos se utilizan métodos refractivos, reflectivos o difractivos (Laskin & Laskin, *Variable beam shaping with using the same field mapping refractive beam shaper*, edited by Kudryashov, Alexis V.; Paxton, Alan H.; Ilchenko, Vladimir S. Proceedings of the SPIE, Volume 8236, article id. 82360D, 10 pp. DOI: 10.1117/12.903606, 2012) o una combinación de éstos para transformar los perfiles de irradiancia y de fase del láser de salida y adaptarlos a la aplicación concreta. Uno de los mayores inconvenientes a la hora de usar técnicas difractivas radica en la baja eficiencia que se consigue en el proceso.

La conformación también se puede llevar a cabo con elementos refractivos no convencionales, tales como lentes pasivas de GRadiante de INdice (GRIN), que son más flexibles y compactas que los conformadores clásicos (SoodBiswas et al, *Anamorphic gradient index (GRIN) lens for beam shaping*, Optics Communications 285, 2607–2610. 2012; Shealy & Chao, *Design of GRIN laser beam shaper, in Laser Beam Shaping V Conference*, edited by Fred M. Dickey and David L. Shealy, *Proceedings SPIE 5525*, 138-147, 2004). Este tipo de lentes consiguen transformar un haz con un perfil de irradiancia gaussiano en un perfil con una distribución de irradiancia uniforme gracias a una variación continua del índice de refracción en su interior. No se basan por tanto en la curvatura de la lente, y tienen con frecuencia superficies planas. Existen tres tipos, dependiendo de la forma en la que varía el índice de refracción a lo largo de la lente: (i) de gradiente axial, en los que el índice de refracción varía a lo largo del eje de transmisión de la luz; (ii) de gradiente radial, en los que el índice de refracción se mantiene constante a lo largo del eje de transmisión de la luz, pero varía en la dirección perpendicular al eje de transmisión de la luz a medida que nos alejamos de dicho eje; y (iii) de gradiente esférico, de simetría centrosimétrica. Las lentes GRIN tienen numerosas ventajas frente a las tradicionales. La posibilidad de hacerlas con superficies planas facilita su acoplamiento con otros componentes, por ejemplo, fibras ópticas. Típicamente, estas lentes GRIN se fabrican mediante (a) irradiación de neutrones; (b) deposición química de vapor (*chemical vapor deposition – CVD*); (c) intercambio iónico; (d) acumulación iónica (*ion stuffing*); (e) polimerización; o (f) procesos sol-gel. Sin embargo, las descritas hasta la fecha tienen todavía algunos inconvenientes para la fabricación de conformadores de haz y existe la necesidad de preparar lentes GRIN con propiedades mejoradas, por ejemplo, que permitan reducir el número de componentes.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona una lente GRIN conformadora de haz que transforma un haz con un perfil de irradiancia gaussiano en un perfil con una distribución de irradiancia uniforme, y que además permite amplificar o atenuar la intensidad del haz, es decir, una lente GRIN activa. De esta manera se combina en una misma lente la posibilidad de conformar el haz y de modificar su intensidad, algo que hasta el momento únicamente podía hacerse combinando dos elementos.

Un primer aspecto de la invención se refiere a una lente GRIN activa que comprende dos o más capas de un óxido metálico o una mezcla de dos o más óxidos metálicos, caracterizada la lente GRIN activa porque al menos una capa está dopada con al menos una tierra rara, y porque al menos una de las capas tiene un índice de refracción distinto a la capa contigua teniendo la lente GRIN activa un perfil predeterminado de índice de refracción complejo.

Un segundo aspecto de la invención es un procedimiento para la obtención de una lente conformadora GRIN activa de haz tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende:

(i) proporcionar sobre un sustrato una primera capa formada a partir de un precursor del óxido de silicio (por ejemplo, un silano) o un material metal-orgánico o mezclas de los mismos,

(ii) proporcionar sobre la primera capa una segunda capa formada a partir de un precursor del óxido de silicio (por ejemplo, un silano) o un material metal-orgánico o mezclas de los mismos, y

(iii) opcionalmente retirar dicho sustrato,

caracterizado porque al menos una capa está dopada con una tierra-rara, y porque al menos una de las capas tiene un índice de refracción distinto a la capa contigua teniendo la lente GRIN activa resultante un perfil predeterminado de índice de refracción complejo.

Una de las principales ventajas del conformador objeto de la presente invención es que comprende en un único elemento la capacidad de conformado del haz y de modulación de la señal (lente activa). Existe en la industria un gran interés por los amplificadores ópticos, por ejemplo, en el campo de la fibra óptica, y aunque se conocían por

un lado los conformadores ópticos, y por otro los amplificadores, nunca se había conseguido un material GRIN que además tuviese la capacidad de actuar como lente activa, lo cual era hasta el momento una posibilidad exclusivamente teórica (A. I. Gómez-Varela, M. T. Flores-Arias, C. Bao-Varela, C. Gómez-Reino, "Focusing, collimation and beam shaping by active GRIN rod lenses: Theory and simulation," Opt. Lasers Eng., vol. 50, pp. 1706-1715 (2012)) que los inventores ahora han logrado resolver con las lentes GRIN activas de la invención, las cuales permiten la simplificación de muchos elementos ópticos utilizados en distintos campos. Se pueden obtener diferentes dispositivos conformadores, con distintas configuraciones modificando los parámetros de diseño de la lente GRIN activa de la invención. Así, se pueden obtener lentes GRIN activas con distintas longitudes de conformado variando los parámetros correspondientes a la parte real e imaginaria del índice de refracción y/o espesor de la lente GRIN activa de la invención.

Aspectos adicionales de la presente invención son por tanto (i) un láser que comprende una lente GRIN activa de la invención, (ii) así como un dispositivo que comprende dicho láser; (iii) un dispositivo que comprende una lente GRIN activa de la invención; así como el uso de dicho láser, dispositivos o de la lente GRIN activa de la invención en aplicaciones holográficas, médicas, almacenamiento de datos, procesado de materiales, litografía y bombeo de láseres ultraintensos.

### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Para complementar la descripción de la presente invención y con objeto de ayudar a una mayor comprensión de las características de la misma, se acompañan las figuras 1 a 6 que tiene exclusivamente carácter ilustrativo y no son limitativas.

**Figura 1:** Esquema de un material GRIN activo (1) de radio  $a$  y espesor  $d$  en aire y parámetros del haz Gaussiano incidente que entra por la cara 2a y sale por la 2b: radio de curvatura del haz  $R(0)$  y cintura del haz  $w(0)$  en el plano de entrada del medio GRIN  $z=0$ .

**Figura 2:** Esquema de una lente GRIN activa de la invención con un material GRIN activo (1) de espesor  $d$  con capacidad de amplificación (Ganancia - arriba derecha) y atenuación (Pérdida - abajo derecha). El haz láser (3) con una distribución de la intensidad Gaussiana en la dirección radial  $r$  y una intensidad máxima  $I_0$  incide en la cara 2a del material GRIN activo (1) se propaga en la dirección  $z$  y sale por la cara 2b conformado con un perfil de irradiancia plano y ganancia o pérdida, dependiendo del diseño específico de la lente.

**Figura 3:** Valores del índice de refracción en función de la longitud de onda obtenidos por elipsometría espectral de las capas preparadas por sol-gel sin dopar y dopadas con distintas concentraciones de erbio. (i)  $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$  en proporción molar 70:30; (ii) dopado con erbio en porcentaje molar de 0,3%; (iii) dopado con erbio en porcentaje molar de 1%; (iv) dopado con erbio en porcentaje molar de 2%.

**Figura 4:** Índice de refracción en función de la longitud de onda (nm) de distintas capas de  $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$  (proporción molar de 70:30). La figura 4(a) corresponde a (i) una capa sin dopar, (ii) una capa dopada con erbio en una proporción molar de 0,3% y (iii) una capa dopada con erbio en una proporción molar de 1%. La figura 4(b) corresponde a (i) una capa sin dopar, (ii) una capa dopada con yterbio en una proporción molar de 0,3% y (iii) una capa dopada con yterbio en una proporción molar de 1%. Ver ejemplo 2.

**Figura 5:** Coeficientes de extinción en función de la longitud de onda (nm) de distintas capas de  $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$  (proporción molar de 70:30). La figura 4(a) corresponde a (i) una capa sin dopar, (ii) una capa dopada con erbio en una proporción molar de 0,3% y (iii) una capa dopada con erbio en una proporción molar de 1%. La figura 4(b) corresponde a (i) una capa sin dopar, (ii) una capa dopada con yterbio en una proporción molar de 0,3% y (iii) una capa dopada con yterbio en una proporción molar de 1%. Ver ejemplo 2.

**Figura 6:** Espesores de distintas capas en función del porcentaje molar de erbio (Figura 6(a)) y de yterbio (Figura 6(b)). Ver ejemplo 2.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

#### Lente GRIN activa

En una realización particular, la lente GRIN activa de la invención transforma un haz láser con un perfil de irradiancia gaussiano en un haz con un perfil uniforme; dicha lente GRIN activa de la invención tiene un índice de refracción complejo con una distribución preferiblemente parabólica. Una característica de la lente GRIN activa de la invención es que permite atenuar o amplificar el perfil uniforme de irradiancia. El haz láser gaussiano que incide en la lente GRIN activa de la invención, que tiene un perfil de índice de refracción parabólico, se propaga y a una distancia dada, conocida como longitud de conformado, el haz con perfil de irradiancia gaussiano se transforma en un haz con perfil de irradiancia plano.

En una realización particular, la lente GRIN activa de la invención tiene un espesor  $d$  limitado por caras planoparalelas (2), ver Figura 1. En una realización particular el índice de refracción de la lente GRIN activa de la invención  $n(r,z)$  viene dado por un perfil parabólico con pérdida o ganancia a lo largo de la dirección radial  $r$ , ver Figura 1.

$$5 \quad n(r,z) = n_0 \left[ 1 - \frac{g^2(z)}{2} r^2 \right] \quad \text{para} \quad r = (x^2 + y^2)^{1/2} \leq a \quad \text{y} \quad 0 \leq z \leq d \quad (1)$$

donde  $n_0$  es el índice de refracción complejo a lo largo del eje  $z$ ,  $g(z)$  es el parámetro de gradiente de índice complejo, que caracteriza junto con el índice de refracción, la ganancia o pérdida del medio. Estos dos parámetros se pueden expresar como números complejos tal que:

$$n_0 = n_{0R} + i n_{0I} \quad (2)$$

$$10 \quad g(z) = g_R(z) + i g_I(z) \quad (3)$$

siendo  $n_{0R}$  un número real positivo,  $n_{0I}$  un número real,  $g_R$  y  $g_I$  funciones reales de  $z$ .

Al propagarse un haz con perfil de irradiancia gaussiano a través de la lente GRIN activa de la invención, su perfil de irradiancia se transforma en un perfil uniforme en un plano  $z$  del material (longitud de conformado) determinado por las propiedades del medio. La condición para la obtención de un perfil de irradiancia uniforme para un conformador de longitud  $d$  se puede escribir como:

$$15 \quad \text{Im}[n_0 \dot{q}(d) q^*(d)] = 0 \Rightarrow w(d) \rightarrow \infty \quad (4)$$

o, lo que es lo mismo, cuando la semianchura del haz laser  $w$  tiende a infinito en la salida del conformador. En la eq.(4),  $q$  y  $\dot{q}$  representan la posición y la pendiente del rayo complejo que se propaga a lo largo del material activo, respectivamente, mientras que  $q^*$  es el complejo conjugado de  $q$ . De acuerdo con una realización particular, las lentes GRIN activas de la invención presentan una ganancia o pérdida cuadrática. De acuerdo con una realización preferida, las lentes GRIN activas de la invención son radiales.

El número de capas necesarias para hacer la lente GRIN activa de la invención varía en función del perfil de índice de refracción deseado, de las características del haz incidente, del método y de los materiales empleados en su fabricación y otros factores que el experto en la materia puede diseñar y adaptar a cada caso concreto. Las condiciones que debe cumplir es que permita el perfil de índice de refracción deseado, y la ganancia o pérdida buscada. De acuerdo con una realización particular, dicho perfil predeterminado de índice de refracción complejo es parabólico con pérdida o con ganancia, lo cual requiere que la lente GRIN activa de la invención comprenda tres o más capas. Con independencia del perfil deseado, en una realización particular la lente GRIN activa de la invención comprende entre 3 y 1000 capas, más particularmente entre 10 y 900, más particularmente entre 30 y 850, más particularmente entre 50 y 800. De acuerdo con otra realización particular, la lente GRIN activa de la invención comprende entre 5 y 50 capas, más particularmente entre 10 y 30, en donde dicho perfil predeterminado de índice de refracción complejo es preferiblemente parabólico con pérdida o con ganancia.

Al menos una de las capas de la lente GRIN activa de la presente invención está dopada con una tierra rara, es decir, escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio, o mezclas de las mismas. Las tierras raras dotan a la lente GRIN activa de un índice de refracción complejo, es decir, permiten modular la intensidad dotando al haz incidente de ganancia o pérdida. Por tanto, el límite a la tierra rara y su concentración está en la capacidad de dotar al haz de pérdida o de ganancia. De acuerdo con una realización particular, dicha tierra rara se selecciona del grupo que consiste en disprosio, neodimio, erbio, iterbio, y mezclas de los mismos. De acuerdo con una realización particular, dicha tierra rara se selecciona del grupo que consiste en erbio, yterbio y una mezcla de ambos. En otra realización particular la tierra rara es erbio o yterbio. Cada capa se puede dopar de forma independiente con una tierra rara distinta en una concentración distinta, aunque en una realización preferida todas las capas se dopan con una o dos tierras raras (preferiblemente, erbio y/o yterbio), en donde la concentración entre capas sucesivas puede variar para controlar el índice de refracción.

La concentración de la tierra rara en cada capa, medida como porcentaje molar con respecto al resto de componentes de la capa, puede ser de acuerdo con una realización particular de hasta un 20%. El porcentaje molar de tierra rara se calcula dividiendo los moles de tierra rara entre la suma de todos los componentes (por ejemplo, material silano/metal-orgánico/óxidos metálicos más tierra rara, excluyendo disolventes) y multiplicando el

5 resultado por 100. De acuerdo con una realización particular, el porcentaje molar de tierra rara en cada una de las capas es igual o inferior al 5 %, en particular igual o inferior al 3 %, más en particular igual o inferior al 2%, y aún más en particular igual o inferior al 1%. La cantidad máxima de tierra rara que admite cada capa depende de la medio utilizado y de la tierra rara. De acuerdo con una realización particular, el porcentaje molar varía entre un 0,01% y un 10%, preferiblemente entre un 0,01% y un 5%.

10 Por tanto, de acuerdo con una realización preferida de la invención, la lente GRIN activa comprende tres o más capas de un óxido metálico o de una mezcla de dos o más óxidos metálicos, en donde al menos una capa está dopada con una tierra rara que preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en erbio, yterbio y mezclas de ambas, y al menos una de las capas tiene un índice de refracción distinto a la capa contigua, teniendo la lente GRIN activa una perfil de índice de refracción parabólico complejo. Preferiblemente al menos dos capas están dopadas con distintas concentraciones de erbio, yterbio o una mezcla de ambos.

15 En el estado de la técnica se conocen diversos óxidos metálicos adecuados para formar las lentes GRIN activas de la invención. Se trata de materiales translúcidos que permiten el paso del haz de luz y que admiten dopaje con tierras raras mediante diversos métodos. De acuerdo con una realización particular, estos materiales translúcidos comprenden dos óxidos metálicos como, por ejemplo,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , metacrilato/ $\text{SiO}_2/\text{CeO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_3$ , o  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ . Las proporciones entre ambos materiales dependerán del índice de refracción deseado, y se puede modular de acuerdo con la naturaleza y proporción de los componentes. De acuerdo con una realización preferida, cada capa comprende  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . Teniendo en cuenta que sus índices de refracción son de 1,45 y de 2,2, respectivamente, se pueden obtener materiales con índices de refracción comprendidos entre estos dos valores, mediante la mezcla de ambos en diferentes proporciones. Por ejemplo, la proporción molar  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$  puede estar comprendida en 1:99 y 99:1, y valores típicos se encuentran entre 80:20 y 20:80. De acuerdo con una realización particular la proporción molar  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$  está comprendida entre 50:50 y 90:10, por ejemplo entre 60:40 y 80:20, y valores típicos son 60:40 o 70:30.

25 También es posible variar el índice de refracción entre cada capa variando la proporción entre los óxidos metálicos (por ejemplo,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ). De acuerdo con una realización particular, el índice de refracción entre las distintas capas que conforman la lente GRIN activa de la invención varía debido a la variación de la concentración de la tierra rara. Alternativamente, puede variar por diferencias en la mezcla de óxidos metálicos utilizados, o por la acción combinada de ambos efectos.

30 El espesor de cada una de las capas no es crítico y depende fundamentalmente de la aplicación final que se le vaya a dar a la lente. Valores típicos para el espesor de cada una de las capas es de entre 20 nm y 500 micras, normalmente entre 20 nm y 400 micras o entre 20nm y 300 micras; más particularmente entre 200 nm y 300 nm. Lo mismo ocurre con el espesor total de la lente GRIN activa de la invención, que puede oscilar entre unos pocos milímetros y varios centímetros.

### **Procedimiento de obtención**

35 Las lentes GRIN activas de la invención se pueden hacer por diversos procedimientos que permitan dopar óxidos metálicos con tierras raras. Así, métodos útiles no limitativos para la preparación de las lentes GRIN activas de la invención pueden ser (a) la irradiación de neutrones (P. Sinai, *Applied Optics*, 10, 99, **1971**); (b) la deposición química de vapor (*chemical vapor deposition* – CVD) (Pickering MA, Taylor RL, Moore DT, *Gradient infrared optical material prepared by a chemical vapor deposition process*, *Appl Opt.* **1986** Oct 1; 25(19): 3364); (c) el intercambio iónico (Ohmi S, Sakai H, Asahara Y, Nakayama S, Yoneda Y, Izumitani T., *Gradient-index rod lens made by a double ion-exchange process*, *Appl Opt.* **1988** Feb 1;27(3):496-9; (d) la acumulación iónica (*ion or molecular stuffing*) J. H. Simmons, R. K. Mohr, D. C. Tran, P. B. Macedo and J. A. Litovitz, “*Optical properties of Waveguide made by a porous glass process*,” *Applied Optics*, 18, pp.2732, (**1979**); (e) la polimerización (Anthony J. Visconti ; Keija Fang ; James A. Corsetti ; Peter McCarthy ; Greg R. Schmidt ; Duncan T. Moore, *Design and fabrication of a polymer gradient-index optical element for a high-performance eyepiece*, *Opt. Eng.* 52(11), 112107 (Aug 02, 2013)); o (f) procesos sol-gel (Shingyouchi K, Konishi S., *Gradient-index doped silica rod lenses produced by a solgel method*, *Appl Opt.* **1990** Oct 1;29(28):4061-3).

50 El sustrato utilizado en el método de fabricación comprende en una realización particular silicio y vidrio, más preferentemente vidrio. En función de la naturaleza de los precursores y de la técnica utilizada para depositar las capas sobre el sustrato es posible obtener distintas geometrías. Por ejemplo, la utilización de sustratos cilíndricos permite obtener lentes GRIN activas con geometría cilíndrica (por ejemplo, US 6,598,429), mientras que la obtención de sustratos planos permite la obtención de lentes GRIN activas con geometría plana. Sin embargo, hay que tener en cuenta que otras geometrías son posibles y siguen esencialmente el mismo proceso de fabricación.

55 De acuerdo con una realización preferida, las capas que forman la lente GRIN activa de la invención se preparan mediante técnicas de sol-gel. Esta técnica es especialmente adecuada por su sencillez, reproducibilidad y la flexibilidad que proporciona para variar las proporciones de los distintos componentes, permitiendo así preparar fácilmente lentes con distintos perfiles de índice de difracción a partir de los mismos materiales. En una realización

particular de la invención se combina un método de fabricación empleando la técnica química sol-gel combinada con técnicas de inmersión.

El procedimiento sol-gel es una técnica que permite obtener recubrimientos de vidrio con propiedades adaptadas a una aplicación particular. Esta técnica se puede aplicar para obtener dispositivos de muy diversa naturaleza, teniendo en cuenta principalmente los elementos de partida, solventes y catalizadores, concentraciones, ratio de hidrólisis y condiciones de deposición, entre otras. Se conocía la técnica sol-gel con metales dopados para el recubrimiento de elementos ópticos (F. Rey-García, C. Gómez-Reino, M.T. Flores-Arias, G.F. De La Fuente, A. Durán, Y. Castro, *Thin Solid Films*, **2011**, 519, 7982–7986 “*Sol-gel coatings: An alternative route for producing planar optical waveguides*”) y se habían estudiado amplificadores basados en Nd con un índice de refracción uniforme a lo largo de todo el elemento óptico (Martin Locher, Valerio Romano, Heinz P. Weber, *Optics and Lasers in Engineering*, **2005**, 43, 341–347, “*Rare-earth doped sol-gel materials for optical waveguides*”), pero nunca materiales GRIN activos con un índice de refracción complejo predeterminado.

Preferiblemente el procedimiento comprende:

(i) preparar una primera mezcla precursora de una primera capa de sol-gel que comprende opcionalmente al menos una tierra rara,

(ii) sumergir un sustrato en la mezcla,

(iii) extraer dicho sustrato,

(iv) sinterizar dicho sustrato recubierto con la primera mezcla precursora, y

(v)- repetir las etapas (i)-(iv) con una segunda mezcla precursora de capa de sol-gel que comprende opcionalmente una tierra rara, en donde al menos una capa está dopada con una tierra rara, y porque al menos una de las capas tiene un índice de refracción distinto a la capa contigua teniendo la lente GRIN activa resultante un perfil predeterminado de índice de refracción complejo.

De acuerdo con esta realización particular, el sustrato se sumerge en una solución coloidal preparada mediante tecnología sol-gel y posteriormente se retira de la misma a una velocidad constante. La variación de la velocidad con la que se retira el sustrato permite obtener recubrimientos de distintos espesores. Velocidades típicas están comprendidas entre 1 y 40 cm/min, típicamente entre 5 y 25 cm/min. Posteriormente, los recubrimientos son sinterizados a una temperatura dada, que dependerá en gran medida del material utilizado. La temperatura de sinterizado está típicamente comprendida entre 200 y 1500 °C, particularmente 300 y 1200 °C o entre 300 y 900 °C, en particular entre 400 y 500 °C, más en particular es de aproximadamente 450 °C. La rampa de calentamiento para esta etapa suele situarse entre 1 y 20 °C/min en aire, en particular entre 5 y 15 °C/min, por ejemplo 10 °C/min. Siguiendo el mismo procedimiento se deposita una nueva capa de material con un índice de refracción complejo, cambiando los ratios de la mezcla que contiene los elementos precursores en la que se sumerge el sustrato. Utilizando un sustrato cilíndrico se obtiene una pluralidad de capas con un índice de refracción complejo, con perfil preferiblemente parabólico, en donde el índice es máximo a lo largo del eje central de propagación y decrece radialmente, es decir, en la dirección perpendicular al eje de propagación. Posteriormente el sustrato se puede retirar de acuerdo con una realización particular, y sustituirse con otro material. De acuerdo con la presente invención, también es posible utilizar otras técnicas de recubrimiento conocidas por experto en la materia como el *spinning*, por flujo o capilaridad (ver por ejemplo Guangming WU et al., *J. mater. Sci. Technol.*, **2002**, 18(3), 211-218), y otras geometrías.

Los materiales metal-orgánicos son los precursores de los óxidos metálicos y su utilización está ampliamente extendida, pudiendo el experto en la materia elegir entre distintos compuestos. Las mezclas precursoras de las capas que forman la lente GRIN activa de la invención comprenden estos precursores del óxido de silicio, generalmente silanos, y/o compuestos metal-orgánicos (o mezclas de los mismos) y compuestos que comprenden las tierras raras. Dependiendo de la concentración y ratios molares de los precursores, se consigue una variación del índice de refracción adaptado a las necesidades de la aplicación concreta. Las tierras raras se eligen, preferentemente, de entre erbio, iterbio, disprosio y neodimio; y los silanos y los materiales metal-orgánicos se eligen, preferentemente, de entre (por ejemplo, metiltrimetoxisilano [MTES], tetraetoxisilano [TEOS], n-octiltrietoxisilano, viniltrietoxisilano) para generar el óxido de silicio y, por ejemplo, isopropóxido de titanio [TISP] para el óxido de titanio. El experto en la materia puede buscar diversos precursores en caso de necesitar otros óxidos, por ejemplo s-butóxido de aluminio, isopropóxido de bario, metoxietóxido de cobre, Tetraetoxigeranio, metoxietóxido de itrio, o n-propóxido de zirconio. Mediante la inmersión en la pluralidad de soluciones coloidales distintas se consigue obtener un perfil parabólico del índice de refracción complejo.

**Ejemplo de realización de la invención****Ejemplo 1**

- 5 Se parte de una mezcla de precursores de  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$  en una proporción molar 70:30, dopada con  $\text{Er}^{+3}$ . Dicha mezcla precursora comprende metiltrietoxilano (MTES,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ , 98%, ABCR) e isopropóxido de titanio (TISP,  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ , 97%, ABCR), que son precursores de sílice y óxido de titanio, respectivamente. La síntesis se lleva a cabo en dos pasos: inicialmente el MTES se pre-hidroliza en presencia de HCl (0.1N) usando el etanol como solvente, y se mantiene en agitación durante una hora a temperatura ambiente, 25 °C. Por otro lado, el isopropóxido de titanio se acompleja con ácido acético glacial usando el etanol como solvente. Después de agitar la solución durante 1 hora se mezcla la solución con el sol MTES; posteriormente, se añade agua destilada, gota a gota, hasta que se complete la hidrólisis. Subsiguientemente se añaden los precursores de la tierra rara nitrato de erbio a la mezcla y se agita durante una hora. El ratio sílice/titanio usado en esta realización particular fue 70/30, el ratio molar y la concentración utilizadas se indican en la Tabla 1. El porcentaje molar de los precursores de nitrato de erbio pentahidratado ( $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99.9%, ABCR) se varió entre 0.1 y 1, en porcentaje molar. Se obtuvo una pluralidad de capas finas sumergiendo el vidrio en la mezcla de precursores a una velocidad de 20 cm/min para recubrimientos de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  y 10 cm/min para recubrimientos de  $\text{Er-SiO}_2\text{-TiO}_2$ . Para finalizar se aplica un tratamiento de sinterizado a 450 °C durante 30 minutos empleando una rampa de 10 °C/min en aire.
- 20 En la Tabla 1 se muestran los valores determinados para el índice de refracción de las capas sin dopar y dopadas con diversas cantidades de nitrato de erbio en porcentaje molar mediante elipsometría espectral.

Sol	Composición molar	erbio (%)	Índice de refracción (n)
MTES:TISP	70SiO <sub>2</sub> -30TiO <sub>2</sub>	0	1,6077
		0.3	1,5924
		1	1,5670
		2	1,5206

- 25 **Tabla 1.** Composición, relaciones molares, concentración e índices de refracción de diferentes capas medidas para una longitud de onda de 699,7 nm.

**Ejemplo 2**

- 30 Siguiendo un método análogo al descrito en el ejemplo 1 se prepararon diferentes capas de  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$  (proporción molar de 70:30) sin dopar, y dopadas con erbio e yterbio en porcentajes molares de 0,3% y 1%. En las figuras 4, 5 y 6 se muestran los resultados de las medidas de elipsometría realizadas sobre sustratos de vidrio. Los espectros se recogieron a longitudes de onda de entre 400 y 1000 nm en ángulos incidentes de 65, 70 y 75 grados. De estos datos se obtuvieron los coeficientes de refracción (n) mostrados en las figuras 4a y 4b, los coeficientes de extinción mostrados en las figuras 5a y 5b, y los espesores mostrados en las figuras 6a y 6b.
- 35 Como se puede observar de los resultados de los ejemplos 1 y 2, el procedimiento de la invención permite controlar el índice de refracción y modular la ganancia (o pérdida) de cada capa variando la concentración de la tierra rara en el material metal-orgánico. También se puede variar la proporción del material metal-orgánico (en este caso concreto isopropóxido de titanio) para un control aún más flexible del índice de refracción. Repitiendo este proceso de forma que se vayan añadiendo capas sol-gel con un índice de refracción controlado se construye la lente GRIN activa de la invención.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Lente GRIN activa que comprende dos o más capas de un óxido metálico o una mezcla de dos o más óxidos metálicos, caracterizada la lente GRIN activa porque al menos una capa está dopada con una tierra rara, y porque al menos una de las capas tiene un índice de refracción distinto a la capa contigua teniendo la lente GRIN activa un perfil predeterminado de índice de refracción complejo.
2. Lente GRIN activa, según la reivindicación 1, que comprende tres o más capas.
3. Lente GRIN activa, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho perfil predeterminado de índice de refracción complejo es parabólico con pérdida o con ganancia.
- 10 4. Lente GRIN activa, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la tierra rara presente en cada capa se selecciona independientemente del grupo que consiste en disprosio, neodimio, erbio, iterbio, y mezclas de los mismos.
5. Lente GRIN activa, según la reivindicación 4, en donde la tierra rara presente en cada una de las capas se selecciona independientemente del grupo que consiste en erbio, yterbio y una mezcla de ambos.
- 15 6. Lente GRIN activa, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha tierra rara es erbio.
7. Lente GRIN activa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicha tierra rara es yterbio.
8. Lente GRIN activa, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el porcentaje en peso de tierra rara en al menos una capa, con respecto al peso total de dicha capa, es diferente al de una de sus capas sucesivas, formando así un perfil predeterminado de índice de refracción complejo.
- 20 9. Lente GRIN activa, según la reivindicación 1, en donde dicha lente GRIN activa comprende tres o más capas de un óxido metálico o una mezcla de dos o más óxidos metálicos, en donde al menos una capa está dopada con una tierra rara que se selecciona del grupo que consiste en erbio, yterbio y mezclas de ambas, y al menos una de las capas tiene un índice de refracción distinto a la capa contigua, teniendo la lente GRIN activa un perfil de índice de refracción parabólico complejo.
- 25 10. Lente GRIN activa, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la proporción molar de la tierra rara en cada una de las capas es igual o inferior al 5 %, con respecto al total de los componentes.
11. Lente GRIN activa, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el óxido metálico o mezcla de dos o más óxidos metálicos es una mezcla de sílice y óxido de titanio.
- 30 12. Lente GRIN activa, según la reivindicación 11, en donde la proporción molar entre sílice y óxido de titanio oscila en cada capa entre 50:50 y 90:10.
13. Procedimiento para la obtención de una lente GRIN activa tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende:
  - 35 (i) proporcionar sobre un sustrato una primera capa formada a partir de un precursor del óxido de silicio o un material metal-orgánico o mezclas de los mismos,
  - (ii) proporcionar sobre la primera capa una segunda capa formada a partir de un precursor del óxido de silicio o un material metal-orgánico o mezclas de los mismos, y
  - (iii) opcionalmente retirar dicho sustrato,
  - 40 caracterizado porque al menos una capa está dopada con una tierra-rara, y porque al menos una de las capas tiene un índice de refracción distinto a la capa contigua teniendo la lente GRIN activa resultante un perfil predeterminado de índice de refracción complejo.
- 45 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque las capas se proporcionan mediante procesos sol-gel.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
15. Procedimiento, según la reivindicación 14, que comprende:
    - (i) preparar una primera mezcla precursora de una primera capa de sol-gel que comprende opcionalmente al menos una tierra rara,
    - (ii) sumergir un sustrato en la mezcla,
    - (iii) extraer dicho sustrato,
    - (iv) sinterizar dicho sustrato recubierto con la primera mezcla precursora, y
    - (v) repetir las etapas (i)-(iv) con una segunda mezcla precursora de capa de sol-gel que comprende opcionalmente una tierra rara, en donde al menos una capa está dopada con una tierra rara, y porque al menos una de las capas tiene un índice de refracción distinto a la capa contigua teniendo la lente GRIN activa resultante un perfil predeterminado de índice de refracción complejo.
  16. Procedimiento, según la reivindicación 15, en donde el sustrato en la etapa (iii) se extrae de la mezcla a velocidad constante.
  17. Procedimiento, según la reivindicación 16, en donde la velocidad está comprendida entre 1 y 40 cm/min.
  18. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en donde el sinterizado se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 200 y 1500 °C.
  19. Procedimiento, según la reivindicación 18, en donde el sinterizado se lleva a cabo con una rampa de calentamiento de 1 a 20 °C/min en aire.
  20. Láser que comprende una lente GRIN activa tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
  21. Dispositivo que comprende una lente GRIN activa tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
  22. Dispositivo que comprende un láser tal y como se define en la reivindicación 20.
  23. Uso de una lente GRIN activa tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en aplicaciones holográficas, médicas, almacenamiento de datos, procesado de materiales, litografía y bombeo de láseres ultraintensos.
  24. Uso de un láser tal y como se define en la reivindicación 20, en aplicaciones holográficas, médicas, almacenamiento de datos, procesado de materiales, litografía y bombeo de láseres ultraintensos.
  25. Uso del dispositivo tal y como se define en las reivindicaciones 21 ó 22 en aplicaciones holográficas, médicas, almacenamiento de datos, procesado de materiales, litografía y bombeo de láseres ultraintensos.

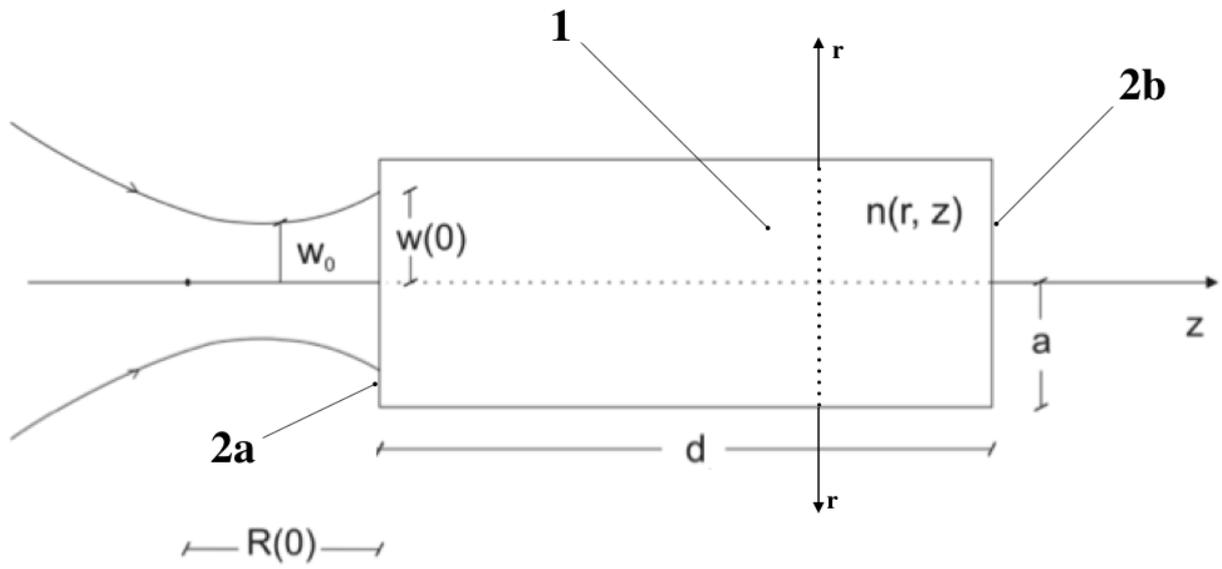


FIGURA 1

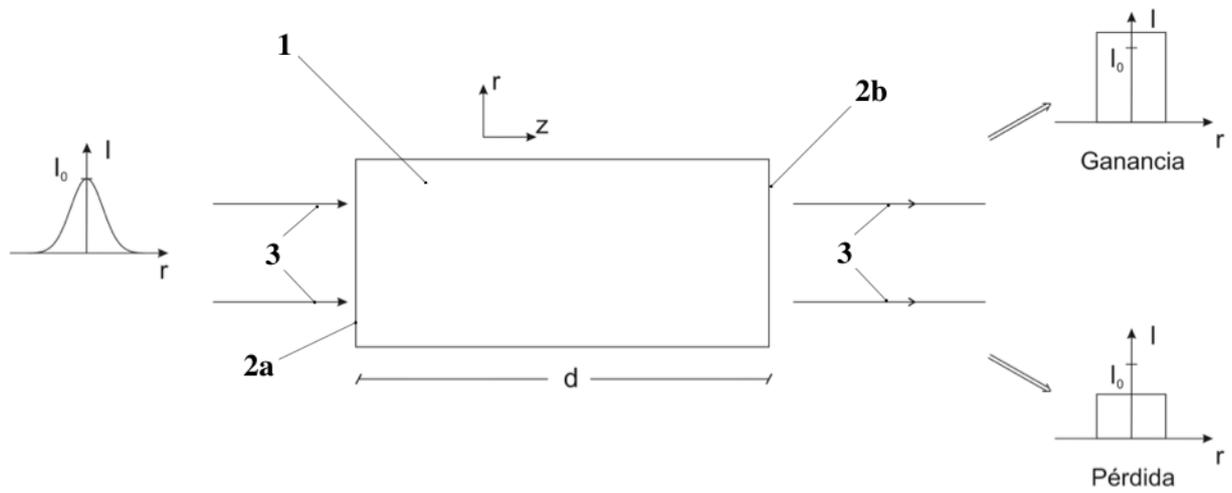


FIGURA 2

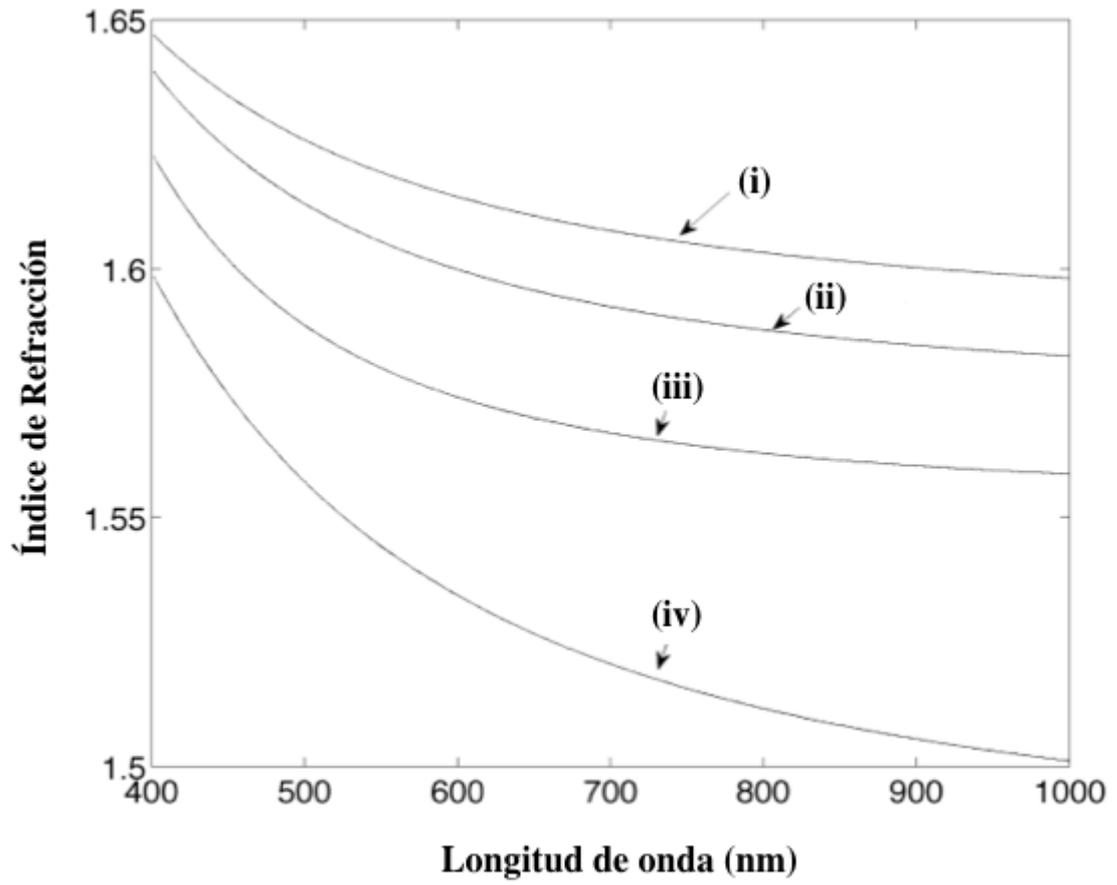


FIGURA 3

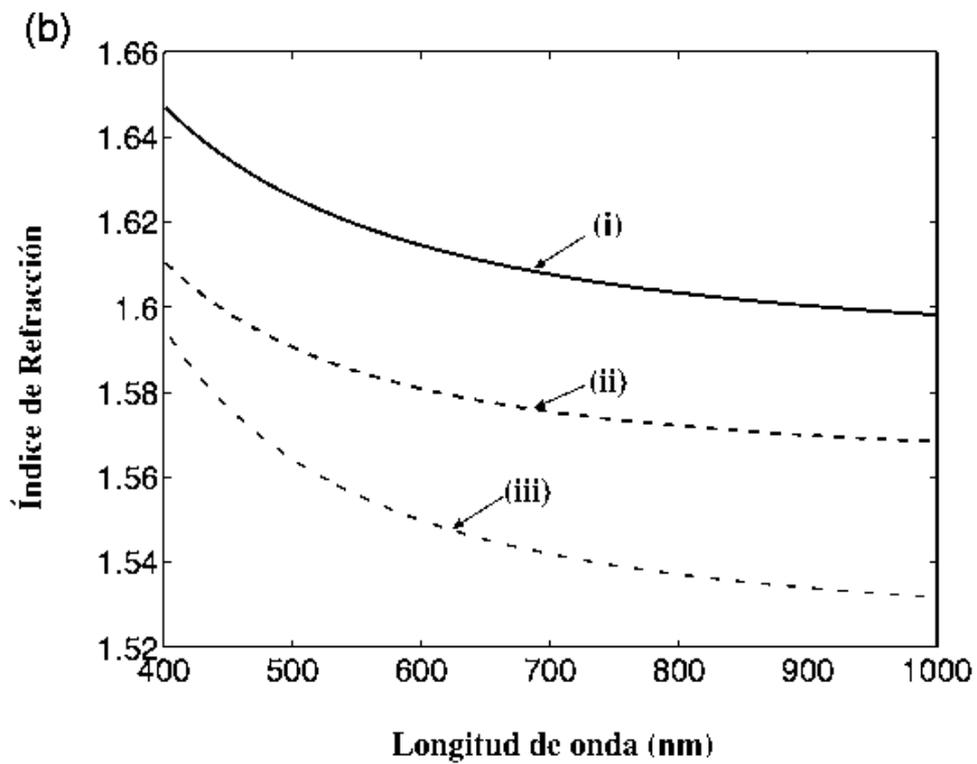
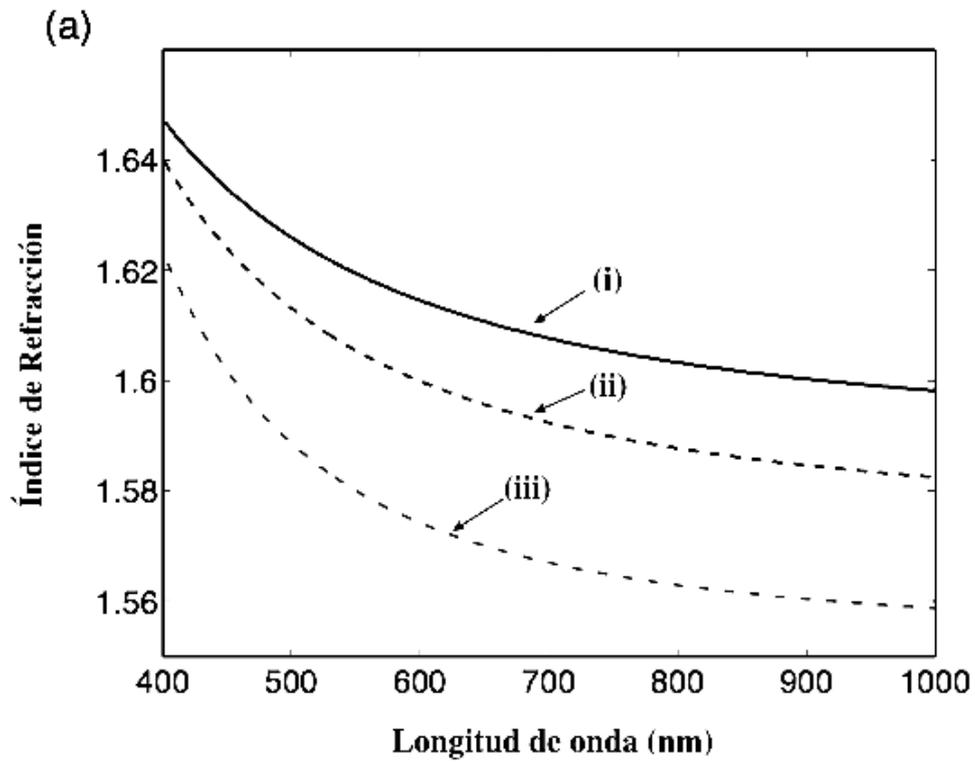


FIGURA 4

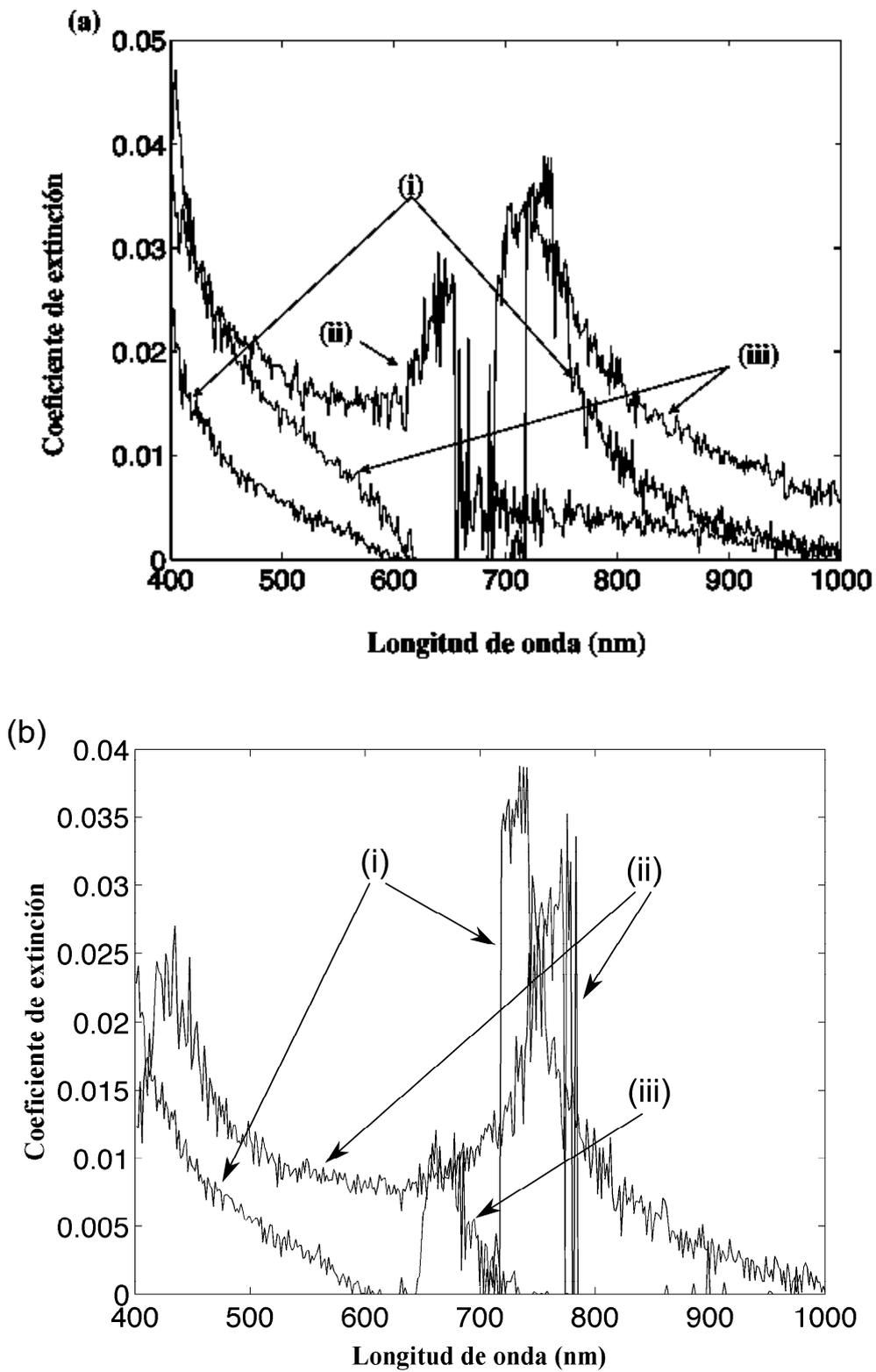


FIGURA 5

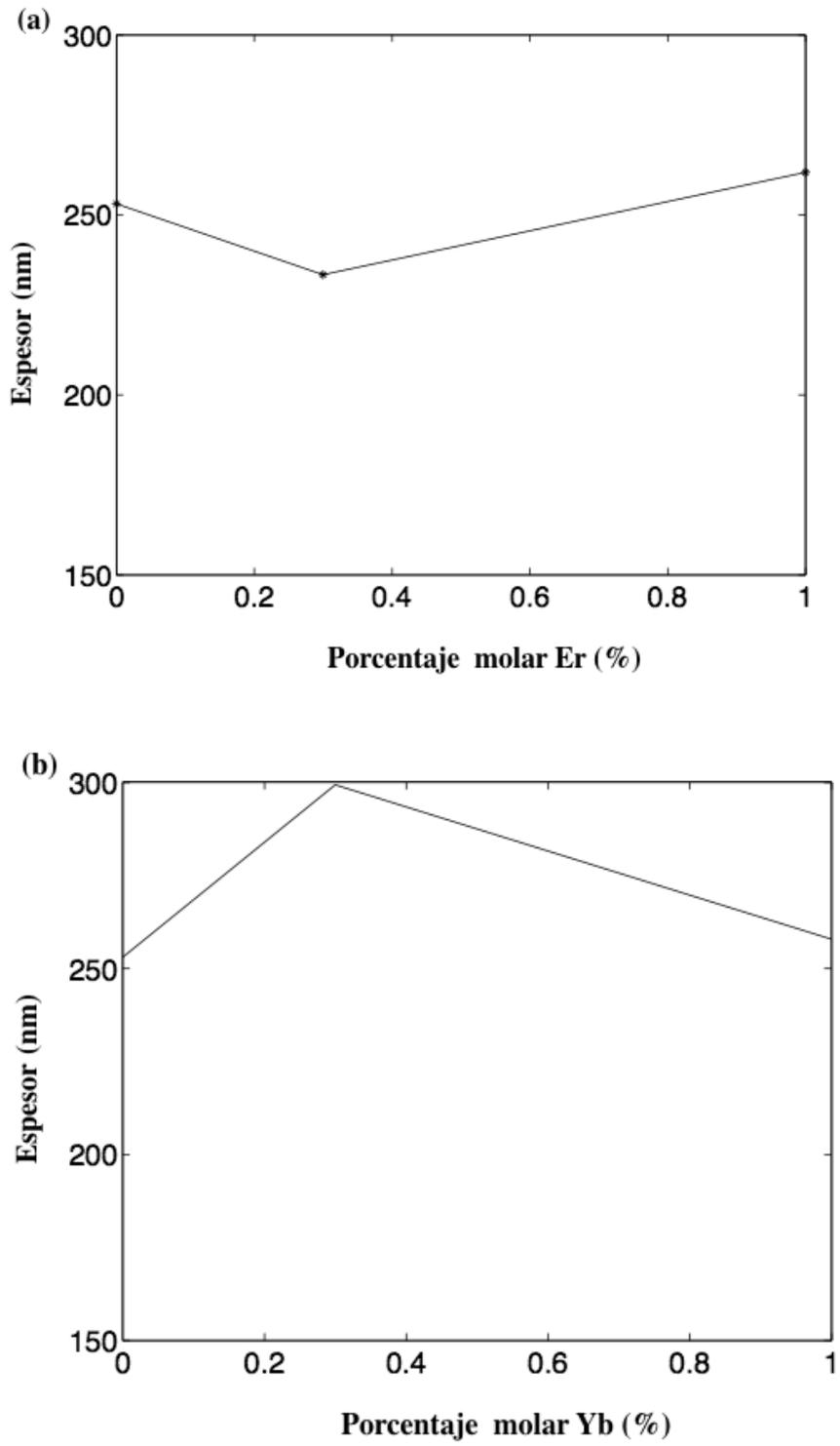


FIGURA 6



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201431252

②② Fecha de presentación de la solicitud: 25.08.2014

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **G02B1/00** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 20100272128 A1 (NAKAI, M.) 28.10.2010, resumen; párrafos [0005]-[0010],[0018]-[0022],[0045],[0049],[0059],[0063],[0067]; figuras 1,2.	1-13,20-25
A	US 5294573 A (HAUN, N.) 15.03.1994, todo el documento.	1-3,9,11-19,21,23,25
A	EP 1719740 A1 (ISUZU GLASS CO., LTD.) 08.11.2006, todo el documento.	1,11-15,20,21,23,25
A	US 20030062636 A1 (CHEN, G.) 03.04.2003, todo el documento.	1,11,13,21,23,25
A	WO 2013170254 A1 (OFS FITEL, LLC; RAYTHEON COMPANY) 14.11.2013	

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  
05.02.2015

Examinador  
Ó. González Peñalba

Página  
1/4

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

G02B, H01S

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, INSPEC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 05.02.2015

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-25	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-25	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<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	US 20100272128 A1 (NAKAI, M.)	28.10.2010
D02	US 5294573 A (HAUN, N.)	15.03.1994

**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**

Se ha considerado, dentro del plazo de tiempo establecido al efecto, que la invención definida en las reivindicaciones 1-25 de la presente Solicitud tiene novedad y actividad inventiva por no estar comprendida en el estado de la técnica ni poder deducirse de este de un modo evidente por un experto en la materia.

Se han encontrado en el estado de la técnica numerosos documentos que describen elementos ópticos con índice de refracción en gradiente (GRIN), algunos de ellos susceptibles de utilizarse como lentes y fabricados a partir de diversos óxidos metálicos dopados con tierras raras a fin de tener un carácter activo, es decir, introducir una pérdida o ganancia, en la transmisión de la luz. Así, por ejemplo, el documento D01, citado en el Informe sobre el Estado de la Técnica (IET) con la categoría A para la mayoría de reivindicaciones y considerado el antecedente tecnológico más próximo al objeto en ellas definido, describe un sistema de láser provisto de una "barra de cristal" dopada con tierras raras, sin citar elementos específicos, para una mayor ganancia con una longitud corta de la barra y limitando los efectos no lineales indeseados, de manera que la barra puede consistir en una lente de GRIN hecha con material de base de sílice (óxido de silicio) al que puede acompañarse, según una realización concreta, una estructura adyacente multicapa de óxidos metálicos (óxido de titanio, óxido de tántalo, óxido de zirconio,...) constituida a modo de filtro. Por su parte, el documento D02, también citado en el IET con la categoría A como ilustrativo del estado de la técnica, describe un procedimiento para fabricar un vidrio de índice de refracción en gradiente a partir de sílice y diversos óxidos metálicos añadidos, que, aunque sin aludir al dopado con tierras raras, incluye, como la reivindicación 13 y sus dependientes, etapas de sol-gel y sinterización.

Ninguno de estos documentos recoge, sin embargo, la estructura específica por capas de óxidos metálicos dopados con tierras raras definida por la reivindicación 1 y esencial en la invención para lograr el efecto técnico de conferir una naturaleza activa en la propagación láser en un elemento óptico (lente) con índice de refracción en gradiente (GRIN), por lo que cabe concluir que tal diferencia confiere a esta primera reivindicación novedad y actividad inventiva con respecto al estado de la técnica considerado, según los Artículos 6 y 8 de la vigente Ley de Patentes. Igualmente, por tanto, los métodos desarrollados para producir dicha lente nueva e inventiva serán, por serlo el producto que permiten obtener, a su vez nuevos e inventivos, de modo que la reivindicación 13 tiene también novedad y actividad inventiva. Y las restantes reivindicaciones, dependientes directa o indirectamente de estas reivindicaciones 1 y 13 y que, por tanto, deben interpretarse como añadidas a estas, tendrán también novedad y actividad inventiva de acuerdo con los mencionados Arts. 6 y 8 LP.