

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 801**

21 Número de solicitud: 200931179

51 Int. Cl.:

H01S 3/16 (2006.01)

C09B 69/10 (2006.01)

12

SOLICITUD DE ADICIÓN A LA PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **16.12.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **18.10.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
18.10.2012

61 Número de solicitud de la patente principal:
P 200802558

71 Solicitante/s:
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC)
C/ SERRANO, 117
28006 MADRID, ES y
MILESMAN, S.L.**

72 Inventor/es:
**GARCÍA-MORENO GONZALO, INMACULADA;
MARTÍN TORRES, VIRGINIA;
COSTELA GONZÁLEZ, ÁNGEL;
GÓMEZ HERNÁNDEZ, CLARA y
SASTRE MUÑOZ, ROBERTO**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

54 Título: **LÁSER DE COLORANTE EN ESTADO SÓLIDO.**

57 Resumen:

Laser de colorante en estado sólido.

La presente patente de invención describe un sistema basado en colorantes orgánicos incorporados en matriz sólida capaz de emitir radiación láser sintonizable de pequeña anchura de línea en la región verde-roja del espectro electromagnético, para aplicaciones optoelectrónicas y biofotónicas. El sistema comprende la cavidad láser, dispersiva o no dispersiva, y el medio activo utilizado para la generación y emisión de luz láser. El medio activo comprende al menos un colorante incluido en una matriz sólida de al menos un polímero. En cavidad no dispersiva cada colorante-matriz emite radiación de banda ancha a una longitud de onda central concreta. En cavidad dispersiva cada combinación colorante-matriz emite radiación de banda estrecha que se puede sintonizar sobre un intervalo de, al menos, 40 nm.

ES 2 388 801 A1

DESCRIPCION

LASER DE COLORANTE EN ESTADO SÓLIDO5 **OBJETO DE LA INVENCION**

La presente solicitud es constituye un certificado de adición de la solicitud P200802558, presentada el 5 de septiembre del año 2008. La solicitud principal describe un procedimiento para eliminar manchas pigmentarias y tatuajes en la piel mediante un sistema láser de colorante en estado sólido, así como el láser y el medio activo empleados para llevar a cabo dicho procedimiento. La presente solicitud está dirigida, de manera general, a un sistema láser de colorante en estado sólido, así como a un medio activo formado por polímeros sintéticos adecuados para la generación láser en la región verde-roja del espectro.

TÉCNICA ANTERIOR

Actualmente, se emplean polímeros sintéticos en multitud de aplicaciones de diversos campos, entre ellos en el campo de la Óptica. Una característica de los polímeros sintéticos es su comportamiento como aislante, tanto térmico, como eléctrico y acústico, características que a su vez son fundamentales en toda una serie de aplicaciones de estos materiales. Es precisamente este carácter aislante el que determina los márgenes de utilización de los polímeros sintéticos en aquellas aplicaciones ópticas en las que la luz incidente sobre los mismos es parcialmente absorbida, bien de forma directa, por algún cromóforo presente en la estructura del polímero, o bien indirectamente, a través de algún aditivo incorporado al mismo. En ambos casos, la parte de la energía absorbida que se libera al medio en forma de calor presenta el

inconveniente de su pobre disipación, como consecuencia del carácter aislante de estos materiales, lo cual puede llegar a provocar su degradación térmica, y/o la de los aditivos incorporados a los mismos, como consecuencia de las altas temperaturas alcanzadas localmente en las zonas donde incide la luz. Este inconveniente resulta pues ser un factor limitante a la hora de utilizar los polímeros sintéticos como matrices sólidas en determinados componentes ópticos, como son los filtros ópticos, guías de onda y los láseres de colorante en estado sólido, entre otros, siendo la estabilidad térmica un factor determinante de la posible utilización de estos materiales a escala industrial y comercial.

Los láseres de colorante se utilizan hoy en día en campos muy diversos, tanto en la industria como en la Medicina. Sin embargo, la utilización de estos láseres de colorante implica el empleo de un colorante en disolución líquida, lo cual conlleva una serie de inconvenientes y limitaciones:

- necesidad de tener que emplear grandes volúmenes de disolventes orgánicos, algunos de los cuales son tóxicos, volátiles e inflamables;
- tener que mantener un flujo constante y uniforme de estas disoluciones dentro de cavidad láser;
- tener que renovar periódicamente la disolución del colorante, al degradarse éste durante su uso continuado, o bien sustituirla cuando se necesita cambiar la longitud de onda de emisión;
- operaciones tediosas que se presentan a la hora de limpiar la cavidad y eliminar dichas disoluciones, sin olvidar la complejidad del diseño y de la instrumentación auxiliar a que obliga el bombeo de dichas disoluciones a la cavidad láser.

Con el objeto de superar estos inconvenientes, se ha venido

realizando un considerable esfuerzo investigador, a nivel internacional, dirigido tanto al estudio de los procesos fotofísicos y fotoquímicos puestos en juego cuando los colorantes láser se encuentran en un medio sólido, como a la síntesis de nuevos colorantes y materiales láser mas eficientes y, térmica y fotoquímicamente, mas estables. Aunque se han estudiado una gran variedad de materiales como matrices de colorantes láser, tales como disolventes solidificados a baja temperatura, gelatinas, cristales orgánicos moleculares, vidrios inorgánicos..., han sido los polímeros (orgánicos e híbridos orgánico-inorgánicos) los que presentan mejores posibilidades potenciales de ser operativos a nivel industrial y comercial, según han demostrado los trabajos y resultados alcanzados durante la última década (A.Costela, I.García-Moreno, R.Sastre, *Materials for solid-state dye lasers*, en *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Ed. H. Nalwa, Academic Press, San Diego, CA, USA, **2001**; A.Costela, I.García-Moreno, R.Sastre, *Solid-state dye lasers*, en *Tunable Laser Applications, Second Edition*, Ed. F.J. Duarte, CRC Press, Boca Ratón, Florida, USA, **2009**).

Una de la direcciones de trabajo seguidas para mejorar la fotoestabilidad de estos materiales ha consistido en el desarrollo de toda una serie de nuevas matrices poliméricas, lineales y entrecruzadas, en las que por copolimerización introducíamos covalentemente las moléculas de colorante, consiguiendo de esta forma mejorar la vida útil de estos nuevos láseres, así como todas las ventajas señaladas anteriormente para los láseres de colorante en estado sólido (*ES 9501419, 1995 y USA 6,281,315 2001*).

Asimismo, se ha llevado a cabo un estudio sistemático sobre la modificación estructural de los sustituyentes de colorantes dipirrometénicos, con el objetivo de mejorar sus propiedades y su fotoestabilidad. Con este fin, centramos nuestros esfuerzos en establecer

el efecto de la sustitución en la posición 8 del anillo pirrometénico, introduciendo, inicialmente, tanto grupos acetoxipolimetilénicos como grupos metacriloxipolimetilénicos, que fueron utilizados como colorantes láser modelos y colorantes láser monómeros. Estos nuevos colorantes presentaron, tanto en disolución líquida como en matrices sólidas, una mejor eficiencia láser y una destacable mayor fotoestabilidad, que los correspondientes colorantes láser comerciales cuando eran unidos covalentemente a un polímero (ES 009901540; A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, F. Amat-Guerri, M. Liras, R. Sastre, Efficient and highly photostable solid-state dye lasers based on modified dipyrromethene.BF₂ complexes incorporated into solid matrices of poly(methyl methacrylate), *Appl. Phys. B*, 76, 365, **2003**, y M. Álvarez, F. Amat-Guerri, A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, M. Liras, R. Sastre, Linear and crosslinked polymeric solid-state dye lasers based on 8-substituted alkyl analogs of Pyrromethene 567, *Appl. Phys. B*, 80, 993, **2005**). A continuación, incorporamos también en dicha posición 8 del anillo indacénico, solo un grupo p-fenilen-acetoxipolimetileno y un grupo p-fenilen-metacriloxipolimetileno, cuyas propiedades fotofísicas y su evaluación como láser demostraron que, tanto en disolución líquida saturada al aire, como en sus copolímeros sólidos con metacrilato de metilo, sus eficiencias en emisión láser y su fotoestabilidad eran mejoradas notablemente (I. García-Moreno, A. Costela, L. Campo, R. Sastre, F. Amat-Guerri, M. Liras, F. López-Arbeloa, J. Bañuelos, I. López-Arbeloa, 8-Phenyl-Substituted Dipyrromethene.BF₂ Complexes as Highly Efficient and Photostable Laser Dyes, *J. Phys. Chem. A*, 108, 3315, **2004**). Estas propiedades fueron nuevamente mejoradas incorporando en la posición 8 del anillo indacénico sustituyentes incorporando grupos difenileno y p-trifenileno (ES 200701763; M. Álvarez, A. Costela, I. García-Moreno, F. Amat-Guerri, M. Liras, R. Sastre, F. López Arbeloa, J. Buñuelos Prieto, I. López Arbeloa, Photophysical and Laser Emission Studies of 8-Polyphenylene-Substituted BODIPY Dyes in Liquid Solution

and in Solid Polymeric Matrices *Photochem. Photobiol. Sci.*, 7, 802, **2008**) así como por el doble anclaje covalente del colorante a la matriz, al reducir significativamente sus procesos de emisión no radiativos (I. García-Moreno, F. Amat-Guerri, M. Liras, A. Costela, L. Infantes, R. Sastre, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, I. López Arbeloa, Structural Changes in the BODIPY Dye PM567 Enhancing the Laser Action in Liquid and Solid Media, *Adv. Funct. Mater.* 17, 3088, **2007**).

Tratando de mejorar las propiedades térmicas de estas matrices poliméricas, se desarrollaron también nuevos polímeros híbridos orgánico-inorgánicos, obtenidos por procedimientos de síntesis simultánea de polimerización-policondensación, que han permitido alcanzar aún mayores fotoestabilidades (A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, O. García, L. Garrido, R. Sastre, Highly efficient and stable doped hybrid organic-inorganic materials for solid-state dye lasers, *Chem. Phys. Lett.* 387, 496, **2004**; A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, O. García, R. Sastre, Enhancement of laser properties of pyrromethene 567 dye incorporated into new organic-inorganic hybrid materials, *Chem. Phys. Lett.* 369, 656, **2003**; A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, O. García, R. Sastre, Environment effects on the lasing photostability of Rhodamine 6G incorporated into organic-inorganic hybrid materials, *Appl. Phys. B* 78, 629, **2004**; A. Costela, I. García-Moreno, O. García, D. del Agua, R. Sastre, Structural influence of the inorganic network in the laser performance of dye-doped hybrid materials, *Appl. Phys. B* 80, 749, **2005**; I. García-Moreno, A. Costela, A. Cuesta, O. García, D. del Agua, R. Sastre, Synthesis, Structure, and Physical Properties of Hybrid Nanocomposites for Solid-State Dye Lasers, *J. Phys. Chem. B* 109, 21618 **2005**; O. García, L. Garrido, R. Sastre, A. Costela, I. García-Moreno, Synthetic Strategies for Hybrid Materials to Improve Properties for Optoelectronic Applications, *Adv. Funct. Mater.* 18, 2017, **2008**). Tratando de reducir los tiempos y dificultad de síntesis de estos materiales híbridos

a la vez que se incrementa su reproducibilidad y sus propiedades termoópticas y mecánicas, se obtuvieron otros nuevos polímeros híbridos orgánico-inorgánicos partiendo de sílices mesoporosas o aerogeles, consistentes en redes tridimensionales de sílice de poro abierto de tamaño nanométrico, que se inundan con formulaciones de monómeros-colorante láser apropiadas, para posteriormente ser polimerizadas *in situ*, de forma controlada, permitiendo así obtener unos materiales altamente fotoestables, principalmente cuando los polímeros obtenidos dentro de la matriz de sílice mesoporosa eran de naturaleza fluorada (A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, O. García, R. Sastre, A. Roig, E. Molins, Polymer-Filled Nanoporous Silica Aerogels as Hosts for Highly Stable Solid-State Dye Lasers, *J. Phys. Chem B* 109, 4475, **2005**; O. García, R. Sastre, D. del Agua, A. Costela, I. García-Moreno, A. Roig, Efficient optical materials based on fluorinated-polymeric silica aerogels, *Chem. Phys. Lett.* 427, 375, **2006**).

La principal ventaja que aporta la incorporación de la sílice en estos materiales radica en la mejora sustancial de su conductividad térmica, que favorece la disipación del calor local liberado durante el proceso de excitación o bombeo del colorante, evitándose así, en gran extensión, la degradación térmica del colorante y, por tanto, alargándose el tiempo de vida en servicio del generador láser. No obstante, en ambas familias de estos polímeros híbridos orgánicos-inorgánicos, aunque la sílice se encuentra distribuida homogéneamente en el material final, los dominios de esta fase inorgánica pueden dar lugar a fenómenos indeseables en cuanto a su interferencia con la luz, así como a la segregación del colorante de dichos dominios, el cuál permanece disuelto únicamente en los dominios del polímero orgánico.

Por ello, y considerando además las dificultades de síntesis que presentan ambas familias de polímeros, nos planteamos para estas

aplicaciones la síntesis de nuevos polímeros en los que incorporamos la sílice a nivel molecular, con objeto de obtener materiales intrínsecamente más homogéneos para así poder obviar dichos inconvenientes y mejorar aún más su conductividad térmica y sus propiedades ópticas. Una aproximación consistió en utilizar compuestos orgánicos con átomos de silicio incorporados directamente a su estructura. De este modo, la matriz permanecería siendo orgánica, lo que significa plasticidad y un procedimiento más sencillo de síntesis, pero con mejores propiedades térmicas debido a la presencia de los átomos de silicio. Con esta aproximación conseguimos mantener la eficiencia en la emisión láser con un incremento notable de la estabilidad, con la emisión láser permaneciendo estable después de 700.000 pulsos de bombeo en la misma posición de la muestra a una velocidad de repetición de 30 Hz, con energía por pulso de bombeo de 3.5 mJ (A. Costela, I. García-Moreno, D. del Agua, O. García, R. Sastre, Highly photostable solid-state dye lasers based on silicon-modified organic matrices, *J. Appl. Phys.* 101, 073110, **2007**). Más recientemente, y siguiendo esta misma aproximación, hemos procedido a desarrollar materiales basados en copolímeros sililados con grupos silsesquioxano (ES 200800220; O. García, R. Sastre, I. García-Moreno, V. Martín, A. Costela, New laser hybrid materials based on POSS copolymers, *J. Phys. Chem. C*, 112, 14710, **2008**), donde la emisión láser aumenta todavía más su estabilidad y su eficiencia se incrementa significativamente, independientemente de la naturaleza del cromóforo utilizado. Con estos nuevos materiales fotosensibles se ha obtenido, pues, un componente universal que permite optimizar la acción láser de colorantes diferentes.

Todos estos resultados y desarrollos permiten obtener unos materiales que son ya suficientemente eficientes y estables como para poder ser utilizados a nivel industrial y comercial, como medios activos para la emisión de luz láser. Basándonos en todos estos conocimientos y

resultados, consideramos de gran interés el desarrollo de un nuevo láser, objeto de la presente patente, con emisión multicromática finamente sintonizable, capaz de emitir a diferentes longitudes de onda dentro de la región verde-roja del espectro, con aplicaciones en Optoelectrónica y
5 Biofotónica.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

A la luz de los actuales conocimientos y desarrollos alcanzados en
10 el campo de los *láseres de colorante en estado sólido*, anteriormente descritos, resulta de gran interés aplicado el poder disponer de este tipo de láseres, con emisión sintonizable a diferentes longitudes de onda, según el colorante láser empleado.

15 Algunas de las aplicaciones más importantes de los láseres dependen principalmente de la longitud de onda de su emisión, razón por la cual es de gran interés y utilidad desarrollar un láser multicromático basado en estos materiales capaz de emitir luz láser sintonizable a diferentes longitudes de onda que cubran el intervalo verde-rojo del
20 espectro visible. Otras aplicaciones, por ejemplo en el campo de la espectroscopía, requieren que la radiación emitida sea de pequeña anchura espectral y finamente sintonizable.

El objeto principal de la presente invención es un laser de colorante
25 de estado sólido basado en los materiales anteriormente descritos que reúna ambos requisitos: emisión de radiación a diferentes longitudes de onda en la región verde-roja del espectro visible, que pueda ser generada con pequeña anchura espectral y sintonización fina. La duración temporal de los pulsos láser emitidos se puede acortar mediante la utilización en el
30 sistema láser desarrollado de absorbentes saturables basados en los mismos materiales responsables de la emisión láser, lo que proporciona

un grado ulterior de flexibilidad al sistema.

5

Materiales

El medio activo para la generación y emisión de radiación láser en el sistema al que se refiere la presente invención se caracteriza porque
10 comprende al menos un colorante incluido en una matriz sólida de al menos un polímero, emitiendo cada combinación colorante-matriz a una longitud de onda concreta dentro de la región verde-roja del espectro. Es decir, el medio activo comprenderá tantas combinaciones de un colorante con una matriz sólida como longitudes de onda sean seleccionadas para
15 la aplicación del láser.

Puesto que actualmente todavía no existe una matriz universal capaz de poder ser utilizada con cualquier colorante láser, es necesario, en primer lugar, adaptar y optimizar una matriz para cada colorante láser
20 elegido. Preferentemente, los polímeros que componen la matriz o matrices de la presente invención son seleccionados entre polímeros sintéticos lineales y entrecruzados. Más concretamente los polímeros son seleccionados entre los obtenidos a partir de los monómeros del grupo comprendido por: metacrilato de metilo, metacrilato de 2-hidroxietilo,
25 tetracrilato de pentaeritritol, metacrilato de trifluorometilo, triacrilato de pentaeritritol, acrilato de 2-hidroxietilo y metacrilato de trietoximetil-sililpropilo, y combinaciones de ellos. Y más concretamente todavía, cada una de las matrices sólidas presenta una composición seleccionada entre:
30 polimetacrilato de metilo; copolímero de metacrilato de hidroxietilo con metacrilato de metilo, entrecruzado con tetracrilato de pentaeritritol; copolímero de metacrilato de metilo con metacrilato de trifluorometilo;

copolímero de metacrilato de metilo con pentaeritritol triacrilato; polimetacrilato de 2-hidroxietilo; y copolímero de metacrilato de hidroxietilo con metacrilato de trietoximetil-silil-propilo. En su caso, las características de la emisión láser se terminan de optimizar mediante la
5 incorporación de nanopartículas de sílice basadas en monómeros silsexquioxanos.

La elección de los colorantes se llevó a cabo asegurando que, además de tener unas eficiencias y estabilidades apropiadas, la longitud
10 de onda de emisión cubra, al menos, el intervalo de 540 a 700 nm entre todos los colorantes elegidos. Preferentemente, los colorantes utilizados pertenecen a la familia de los pirrometenos, los perilenos, las rodaminas, los LDS o una combinación de ellos. Más preferentemente, los colorantes utilizados son seleccionados entre Pirrometeno 567, Pirrometeno 597,
15 Rodamina 6G, Perileno 240, Perileno 300, Sulforodamina B, Rodamina 640, LDS 698, LDS 722 y LDS 730.

El primer criterio para la selección de una matriz láser en estado sólido es que dicha matriz no presente absorción a las longitudes de onda
20 de absorción y emisión del colorante elegido, ni a la de bombeo o excitación. El segundo criterio, que es excluyente, es el de la solubilidad del colorante láser elegido en dicha matriz. Para ello, puede servir como guía el comprobar la solubilidad previa del colorante en el monómero o mezcla de monómeros, a la concentración adecuada para obtener una
25 absorción total a la(s) longitud(es) de onda de excitación o bombeo. A continuación, en el caso de conseguirse la solubilidad buscada, se trata la disolución del colorante en el monómero, o mezcla de monómeros, con ultrasonidos, para favorecer al máximo su solubilidad, y posteriormente se
30 ultrafiltra la disolución resultante, utilizando membranas de 0,2 micras, en previsión de que en el medio estén presente posibles impurezas sólidas. Posteriormente, se procede a la polimerización controlada de dicha

disolución, mediante la elección, en cada caso, de las condiciones experimentales mas adecuadas siguiendo los procedimientos, métodos y condiciones descritos en nuestras *Patentes españolas 2 161 152, 2001* y *ES 200800220, 2008*. Una vez obtenidas las matrices portadoras de los colorantes láser en las proporciones y concentraciones adecuadas, se
5 procede a su mecanizado y pulido, siguiendo los procedimientos habituales en el mecanizado de materiales, hasta alcanzar la forma y dimensiones geométricas deseadas, comprobándose, visual y espectroscópicamente, sí el colorante elegido es soluble igualmente en el
10 polímero o copolímero final obtenido.

Una vez cumplidos estos dos requisitos, se puede proceder a la correspondiente evaluación de sus propiedades láser y, cuando ello fuese necesario, también de sus propiedades fotofísicas, fotoquímicas, térmicas
15 y ópticas. Los principales parámetros láser que definen a un material utilizable como medio activo en la generación de luz láser son: su eficiencia de emisión o rendimiento; su fotoestabilidad o tiempo de vida en servicio y su sintonizabilidad o intervalo de longitudes de onda de emisión láser. Para la evaluación como medio activo para la generación
20 de radiación láser de los nuevos materiales se pueden utilizar diferentes montajes de los comúnmente empleados en los dispositivos láser conocidos, aunque en el presente caso se recomiendan los dos descritos en nuestra *Patente española 2 161 152, 2001*, así como las cavidades, sistema de bombeo y procedimientos detallados en la misma.

25

De entre todas las combinaciones de matrices y colorantes evaluados se eligieron solo aquellas con las que se obtuvieron mejores resultados para cubrir el intervalo de longitudes de onda en la región del espectro visible que abarca desde el verde hasta el rojo lejano.

30

En la figura 1 adjunta se muestran los espectros láser de algunas

de las nuevas matrices-colorante, y en donde se puede observar el solapamiento de dichas emisiones dentro de la zona de interés. En particular, en la gráfica se representa intensidad de láser frente a longitud de onda en el intervalo que va desde el verde hasta el rojo.

5

Estos materiales, una vez convenientemente pulidos y con la adecuada configuración geométrica, se introdujeron en una cavidad diseñada para poder excitar o bombear selectivamente cada una de estas matrices, utilizando a tal fin una fuente externa de luz policromática o monocromática, coherente o no-coherente.

10

De forma resumida, en la Tabla 1 adjunta, se recogen los principales parámetros láser de los materiales seleccionados preferentemente, bombeados transversalmente a 532 nm. En la Tabla 1 se especifican las concentraciones preferentes utilizadas para los colorantes y las combinaciones preferidas para la composición de las correspondientes matrices en las que se incorporan los colorantes.

15

TABLA 1

20

Colorante láser y Matriz polimérica*	Eficiencia láser (%)	λ emisión (nm)	Intervalo de sintonizabilidad d (nm)	Fotoestabilidad después de 100.000 pulsos (%)
Pirrometeno 567 [$1,5 \times 10^{-3}$ M] p(MMA + 8MMA POSS)	60	568	545-585	100
Pirrometeno 597 [6×10^{-4} M] P(MMA + 8MMAPOSS)	63	583	565-620	100

Rodamina 6G [4×10^{-4} M]				
cop(HEMA/MMA 1/1 + 8MMAPOSS)	42	576	557-605	98
Rodamina 640 [5×10^{-4} M]				
cop(HEMA/MMA 1/1 + 8MMAPOSS)	47	640	620-660	96
Sulforodamina B [4×10^{-4} M]				
cop(HEMA/MMA 1/1 + 8MMAPOSS)	43	608	575-645	100
Perileno Rojo [5×10^{-4} M]				
p(MMA + 8MMAPOSS)	27	618	605-655	100
LDS698 [4×10^{-4} M]				
P(HEMA+8MMAPOSS)	25	660	635-695	80
LDS 722 [4×10^{-4} M]				
p(HEMA +8MMAPOSS)	28	674	650-720	86
LDS 730 [8×10^{-4} M]				
p(HEMA + 8MMAPOSS)	21	730	690-750	100

* P(MMA) = polimetacrilato de metilo

* cop(HEMA/MMA 1/1) = copolímero de hidroxietil-metacrilato con metacrilato de metilo en proporción en volumen 1 a 1.

5 * p(HEMA) = polihidroxietil-metacrilato.

* 8MMAPOSS = en cada caso la matriz contiene una proporción en peso del 13% de octa(metacrilato de metilo)-silsesquioxano.

10 **Sistema láser**

La presente invención también se refiere a un sistema de radiación láser de colorante en estado sólido basado en los materiales descritos, con emisión sintonizable en la región verde-roja del espectro, que

comprende al menos los siguientes dispositivos:

- 5 - una cavidad, en la que se ubica el medio activo que comprende al menos un colorante incluido en una matriz sólida de al menos un polímero antes definido;
- una fuente de excitación-bombeo del medio activo; y
- un mecanismo sintonizador de longitud de onda.

10

Como fuente de luz de excitación o bombeo, se puede utilizar un emisor de luz coherente o no-coherente, ultravioleta o visible, monocromática o policromática, aunque preferentemente se debe emplear un láser de Nd: YAG, siendo conveniente utilizar su emisión, doblada en frecuencia, a 532 nm, con velocidades repetición de bombeo de entre 1Hz y 10 KHz, y energías comprendidas entre 0,1 y 50 milijulios.

15

La cavidad u oscilador, contiene la matriz con el colorante emisora láser con una configuración geométrica adecuada a uno de los dos tipos de bombeo posibles: transversal o longitudinal. A su vez, el oscilador puede ser dispersivo o no dispersivo.

20

En *bombeo transversal*, la configuración geométrica preferente del colorante-matriz, de entre todas las posibles, es un cilindro de 1 cm de altura y un diámetro de entre cuatro y 10 mm. Dicho cilindro debe de llevar una cara lateral plana y paralela a su eje de entre 1 y 6 mm. Tanto esa cara lateral como las bases del cilindro deben de estar pulidas, al menos, hasta calidad óptica.

25

Preferentemente, para la focalización transversal del haz de bombeo sobre la cara plano paralela al eje de la matriz se puede emplear un par de lentes cilíndricas, con el fin de conseguir un spot de irradiación

30

rectangular de 10 mm por entre 1 y 3 mm.

En las cavidades para *bombeo transversal no dispersivo* se utiliza un espejo convencional, de aluminio pulido, que llamaremos espejo trasero, como elemento reflectante, situándolo en paralelo, a unos 2 cm de una de las caras del cilindro, con el fin de minimizar las dimensiones de la cavidad. Esta cavidad se cierra con una ventana de vidrio, dispuesta paralelamente al espejo a una distancia de aproximadamente 1 cm de la otra cara de la muestra cilíndrica. En su caso, el papel de la ventana de vidrio puede ser ejercido por la propia cara de la muestra sólida más alejada del espejo trasero.

Por tanto, cuando el bombeo sobre las combinaciones de colorante-matriz sólida es transversal, la cavidad debe comprender al menos:

- un par de lentes cilíndricas para focalizar el haz de excitación-bombeo selectivamente sobre una de las combinaciones de colorante y matriz sólida;
- un espejo convencional de aluminio pulido como elemento reflectante; y
- una ventana de vidrio que cierra la cavidad, dispuesta paralelamente al espejo. En su caso, la cara de la muestra más alejada del espejo puede ejercer el papel de la ventana como elemento de cierre de la cavidad.

De este modo se genera radiación láser con una anchura espectral de unos pocos nanómetros.

En las cavidades para *bombeo transversal dispersivo* se incorporan elementos selectores de la longitud de onda dentro de la cavidad. En una configuración, conocida como *configuración con red de difracción a incidencia rasante* (Figuras 2a y 2b) se incorpora una red de difracción dentro de la cavidad, situada después de la muestra cilíndrica en una posición tal que la normal a la superficie de la red forme un ángulo de entre 87° y 89° con el eje definido por la normal a la superficie del espejo trasero (eje de la cavidad). La radiación que incide en la red de difracción procedente de la muestra según el eje de la cavidad, es dispersada por la red de difracción en sus diferentes órdenes. Un espejo totalmente reflectante, llamado espejo sintonizador, se dispone perpendicularmente a la dirección definida por el orden 1 de la red de difracción, de modo que retro-refleja la radiación láser que incide en el mismo dispersada por la red de difracción en su orden 1. En la llamada cavidad abierta (Figura 2a) el espejo trasero es totalmente reflectante, y la emisión láser se obtiene en la dirección correspondiente al orden cero de la red de difracción. En la cavidad cerrada (Figura 2b) la emisión láser se obtiene a través del espejo trasero, que transmite una fracción de la radiación láser que oscila dentro de la cavidad. Este espejo trasero puede ser bien un espejo con un recubrimiento parcialmente reflectante a la longitud de onda del laser, o bien un polarizador de Glan-Thompson con un recubrimiento antirreflectante en la superficie interna y uno parcialmente reflectante en la superficie externa.

Una segunda configuración es la conocida como *configuración con red de difracción en montaje de Littrow* (Figuras 3a y 3b). La cavidad consta de espejo trasero, muestra con el colorante, uno o dos prismas para expandir el haz y una red de difracción en montaje de Littrow, es decir, con la normal a la superficie de la red de difracción formando un ángulo tal que, en primer orden, la radiación incidente en la red se retro-refleja según el eje de la cavidad. Los prismas se utilizan para expandir el

haz de radiación e iluminar la mayor extensión posible de la red de difracción para mejorar la resolución espectral. El espejo trasero tiene las mismas características que en la configuración con la red de difracción en incidencia rasante. En estas cavidades dispersivas la radiación láser generada tiene una anchura espectral en el rango de las milésimas de nanometro.

En *bombeo longitudinal*, la configuración geométrica preferente de la matriz con el colorante, de entre todas las posibles, es un disco de espesor superior a 1 mm y de diámetro variable, preferentemente superior a los 10 mm. El bombeo o excitación de la muestra se produce según el eje de la cavidad, de modo que es co-linear con la emisión láser. Una lente esférica convencional focaliza el haz de bombeo sobre la muestra y dos espejos dicróicos forman la cavidad. El de entrada es transparente a la radiación de bombeo y totalmente reflectante a la radiación láser emitida por la muestra. El de salida es totalmente reflectante a la radiación de bombeo y parcialmente reflectante a la radiación láser emitida por la muestra.

La elección de la longitud de onda central de emisión de este sistema láser, dentro de la región verde-roja del espectro, se consigue mediante el empleo de los materiales descritos en la Tabla 1, seleccionando en cada caso el correspondiente colorante-matriz de acuerdo a la longitud de onda que se desea. Cuando las muestras se incorporan en una cavidad no dispersiva, la longitud de onda emitida por cada material permanece fija, al valor indicado en la tabla anterior. Utilizando una cavidad dispersiva, con cada muestra se cubren los rangos de sintonizabilidad indicados en la tabla.

La selección de las muestras se puede realizar de forma manual o automática. En la primera opción, para sustituir manualmente el elemento

emisor colorante-matriz por otro, solo es necesario disponer dentro de la cavidad de un soporte adaptado a la configuración geométrica del elemento emisor colorante-matriz, de forma que se pueda sustituir fácilmente una pieza por otra y que dicho soporte no interfiera con la luz del haz de excitación o bombeo, ni con el haz de emisión de la pieza colorante-matriz. Para ello, puede servir cualquier fijación que cumpla este requisito, así como asegurar la reproducción de la posición al cambiar una pieza por otra, y así evitar la realineación después de cada operación de cambio o sustitución del elemento emisor. A título de ejemplo, en las Figuras 4a y 4b se muestra un soporte simple que se puede utilizar en la configuración de bombeo transversal.

En el caso de una configuración de bombeo longitudinal, la fijación más simple de la muestra puede ser una varilla que atraviese el disco por su centro geométrico.

Para el intercambio automático de las piezas láser se pueden utilizar diferentes mecanismos y automatismos de entre los de hoy en día disponibles en el campo de la Óptica. Para esta aplicación concreta, un dispositivo de tipo revolver o noria, sería el adecuado, alojando cada cilindro (bombeo transversal) o disco (bombeo longitudinal) de forma circular alrededor del eje central del dispositivo, tal como se muestra en las figuras 5a y 5b adjuntas.

Para cambiar una muestra por otra, solo hay que hacer girar el dispositivo de revolver o noria alrededor de su eje, hasta posicionar la nueva muestra de polímero colorante en la posición correcta dentro de la cavidad. La operación se puede automatizar utilizando un motor paso a paso que actúa de microposicionador, por lo que su uso y manipulación puede a su vez simplemente integrarse, por ejemplo, dentro del programa de control de frecuencia de disparos y de energía de salida del láser.

En todo lo anteriormente descrito, el elemento emisor permanece estático durante el proceso de excitación o bombeo. Sin embargo, una mejora sustancial en la duración del sistema láser, objeto de esta patente, se puede conseguir si el elemento emisor colorante-matriz se desplaza durante la operación de excitación. Dado que en el sistema estático la excitación y generación de la luz láser tiene lugar únicamente en un pequeño elemento de volumen, permaneciendo el resto del volumen total de la pieza completamente inalterado, por tanto, se puede aprovechar el resto del material activo por simple incorporación al sistema láser de un mecanismo dinámico que desplace la muestra, de forma controlada, durante el funcionamiento del sistema. Así, en una realización preferente, la fuente de excitación-bombeo se desplaza durante la etapa de excitación, manteniendo fijo el medio activo. En otra realización preferida, el medio activo se desplaza vertical u horizontalmente durante la etapa de excitación-bombeo, manteniendo fija la fuente de excitación.

En el caso de las muestras en forma de disco (bombeo longitudinal), por simple giro del eje que las soporta, con regulación de su velocidad de giro en proporcionalidad con la frecuencia o velocidad de bombeo del láser de excitación. Si se considera necesario o conveniente, aprovechar toda la superficie activa del disco, también se puede hacer un barrido mediante un escáner del haz del láser de bombeo, que movería el haz en una posición por vuelta, en un desplazamiento de barrido del haz desde el interior del disco hacia su exterior y viceversa, hasta que tras el uso continuo del láser la eficiencia o rendimiento de esa pieza alcanzase un valor mínimo.

En el caso de las muestras de forma cilíndrica (bombeo transversal), se puede igualmente hacer un barrido con el haz del láser de bombeo de la cara lateral de la muestra, que permanecería estática, o

bien se le hace girar a la muestra cilíndrica sobre su eje central, a la velocidad adecuada y proporcional a la frecuencia del haz de excitación, que en este caso permanecería estático.

5 Un diseño que permite obtener emisión múltiple, en varios haces láser, para aplicaciones de multiplexado, consiste en utilizar una lente con varios focos para conseguir focalización múltiple del haz de bombeo sobre la muestra. Una lente con tres focos definiría tres zonas irradiadas en la muestra, lo que originaría emisión láser en tres haces diferenciados
10 (Figura 6).

15 **Aplicaciones**

 Como se ha descrito anteriormente, en el apartado del Estado de la Técnica, la utilización de láseres de colorante en el campo de la Medicina ha permitido el desarrollo de nuevas terapias innovadoras. Una de las
20 principales razones, aunque entre otras muchas, por las que la utilización del láser ha alcanzado un notable éxito en sus aplicaciones médicas, radica en el efecto selectivo de la longitud de onda, para cada aplicación en concreto. Los láseres de colorante son especialmente adecuados para proporcionar diferentes longitudes de onda. No obstante, como también se
25 expuso en el apartado del Estado de la Técnica, el uso de los láseres de colorante usuales, de estado líquido, en un entorno médico o industrial presenta muchos inconvenientes debido a la complejidad y riesgos inherentes para la salud que conlleva la utilización de colorantes en fase líquida. La alternativa aquí propuesta, dirigida a resolver esta limitación, y
30 objeto de la presente Patente de Invención, permite seleccionar la longitud de onda deseada dentro del intervalo de longitudes de onda del espectro

visible, de forma manual o automática, para su directa aplicación, mediante la utilización de materiales dopados con colorantes en fase sólida.

5 Una de las aplicaciones que demuestra la versatilidad de este nuevo sistema láser es la de la Terapia Fotodinámica. La Terapia Fotodinámica es un procedimiento no invasivo, o mínimamente invasivo, que utiliza sustancias fotosensibilizadoras que, una vez administradas al paciente, son retenidas selectivamente en el tejido enfermo y pueden ser
10 activadas bajo irradiación con luz visible intensa para ocasionar la destrucción fotoquímica selectiva de las células enfermas. Generalmente, la sustancia fotosensibilizadora se activa mediante el uso de luz con longitud de onda adecuada que genera una reacción fotodinámica citotóxica mediada por oxígeno singlete. Por tanto, los láseres de
15 colorante con su capacidad para generar longitudes de onda específicas dentro del espectro visible, son especialmente adecuados para esta aplicación.

 Para esta aplicación se usa el láser de colorante en estado sólido
20 con la cavidad para bombeo transversal no dispersivo, puesto que no es necesario que la radiación láser sea especialmente estrecha en anchura de banda. El *modus operandi* consiste, en primer lugar, en seleccionar el elemento emisor que emita a la longitud de onda a la que absorbe el fotosensibilizador utilizado en el tratamiento. Así, por ejemplo, algunos
25 fotosensibilizadores usuales son Photofrin, que absorbe a 630 nm, ALA, que absorbe a 635 nm o diferentes porfirinas, que absorben en torno a 652 nm. Una vez colocado el elemento emisor láser dentro de la cavidad, de forma manual o bien mecánicamente, la luz láser se conduce hasta la zona que va a ser tratada por medio de sistemas de fibras ópticas.

30

 En aplicaciones a espectroscopía se utiliza el láser de colorante en

estado sólido con la cavidad dispersiva. La técnica conocida como fluorescencia inducida por láser (denotada con el acrónimo LIF, correspondiente al nombre de la técnica en inglés) se basa en el hecho de que las especies fluorescentes pueden absorber luz a una frecuencia y luego reemitirla (emitir fluorescencia) a una frecuencia diferente, más baja. Este procedimiento se utiliza para estudiar la estructura de las moléculas o para detección selectiva de especies. Es importante que la longitud de onda de excitación se seleccione de modo que sea fuertemente absorbida por la especie que se irradia. Es en este aspecto donde el láser de colorante en estado sólido con cavidad dispersiva presenta una gran ventaja competitiva por su flexibilidad, que le permite sintonizar la radiación emitida exactamente a la transición de la especie bajo estudio que se pretende excitar. Además, la pequeña anchura de banda espectral que genera la cavidad dispersiva permite discriminar la excitación entre niveles de la especie irradiada muy próximos entre sí. Esta especificidad es de la mayor importancia en campos como, por ejemplo, la detección y medida cuantitativa de concentraciones de polutantes y especies gaseosas en la atmósfera.

Un segundo ejemplo de aplicación del láser de colorante en estado sólido con cavidad dispersiva es la espectroscopía Raman resonante. La espectroscopía Raman se basa en la dispersión inelástica de un haz de fotones que inciden en el medio bajo estudio. En este proceso inelástico los fotones absorbidos se reemiten con menor energía. La diferencia en energía entre los fotones absorbidos y reemitidos corresponde a la energía necesaria para excitar las moléculas del medio a un modo vibracional por encima del nivel de partida. En la espectroscopía Raman resonante se ilumina la especie a estudiar con radiación láser de pequeña anchura de línea y se ajusta la longitud de onda del láser de modo que la energía de la luz dispersada coincide con la de una transición de la especie bajo estudio. Por tanto, en esta técnica es determinante el

disponer de radiación sintonizable de pequeña anchura de línea, tal como la que proporciona el láser de colorante en estado sólido con cavidad dispersiva.

5 Los mismos materiales utilizados como medio activo en el láser de colorante en estado sólido, se pueden utilizar como absorbentes saturables para acortar la duración temporal de los pulsos emitidos por los sistemas láser anteriormente descritos. La implementación de esta aplicación se consigue incorporando en la cavidad láser un elemento con
10 geometría de disco o paralelepípedo de 1 o 2 mm de espesor. Este elemento está constituido por una matriz sólida basada en los materiales anteriormente descritos (copolímeros orgánicos, híbridos o incorporando silicio) con colorantes adecuados, tales como pirrometeno 597, rodamina
15 sólido a la longitud de onda de la emisión del láser en estado sólido esté comprendida entre 1 y 5. De este modo se puede estrechar la duración de los pulsos emitidos por el láser de colorante en estado sólido hasta la región del subnanosegundo.

20

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

Como ejemplos representativos, pero no limitativos, de los materiales objeto de esta patente, a continuación se describen algunos ejemplos sobre
25 su obtención y propiedades, así como de los dispositivos específicamente desarrollados para su utilización como láseres de colorante en estado sólido, y su evaluación y aplicación.

30

Ejemplo 1

Síntesis de Polímeros y Copolímeros (Matrices sólidas).

De entre todos los colorantes láser conocidos hoy en día, se seleccionan, en un primer paso, todos aquellos comerciales de interés, en función de su longitud de onda de emisión, de su eficiencia o rendimiento en la emisión de luz láser, y de su fotoestabilidad.

Una vez seleccionado un colorante láser concreto, se preparan disoluciones del mismo de entre 0,5 y 2 mM en un monómero o en mezclas de dos o tres de los monómeros elegidos en proporciones variables. En su caso, uno de estos monómeros puede ser uno de los sililados con grupos silsesquioxano, tal como el 8MMAPOSS (octa(metacrilato de metilo)-silsesquioxano), que se añade en una proporción del 13% en peso. Una vez asegurada la solubilidad del colorante en la mezcla de monómeros, se toman 20 ml de esta disolución. A cada una de estas disoluciones se les añade el iniciador azobisisobutironitrilo (20 mg; 0,12 mmol), que a su vez se solubiliza mediante agitación y posterior tratamiento en un baño de ultrasonidos. A continuación, dichas disoluciones se microfiltran, primero con una membrana de 0,45 micras y seguidamente con otra de 0,2 micras de tamaño de poro. Las disoluciones resultantes se vierten sobre unos moldes cilíndricos de polipropileno de diámetro interior comprendido entre 10 y 25 mm, dentro de los cuales se desoxigena mediante borboteo de argón o nitrógeno puros, sumergiendo en dichas disoluciones un capilar durante unos diez minutos. Los moldes se cierran y sellan bajo atmósfera inerte y se mantiene a 40 °C durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, las disoluciones iniciales habrán solidificado, subiéndose entonces la temperatura hasta los 45° durante un día. A continuación se incrementa la temperatura hasta los 50°C y luego, con objeto de destruir los restos del iniciador que no hubiesen reaccionado, así como el aumentar el grado de conversión final, se sube la temperatura hasta 80°C durante un período de un día. Finalmente, la temperatura se reduce lentamente (5°C/día) hasta alcanzar la temperatura ambiente, con objeto de evitar la congelación de tensiones residuales que podrían afectar la calidad

óptica del material obtenido, procediéndose entonces a desmoldear las piezas.

5 **Ejemplo 2**

Evaluación de los nuevos materiales finales como emisores de radiación láser.

10 La evaluación láser de los materiales obtenidos según el procedimiento descrito en el ejemplo anterior, se llevó a cabo una vez convenientemente mecanizados y pulidos en la forma geométrica deseada de acuerdo al diseño de la cavidad láser que se desea utilizar. A título de ejemplo, se puede emplear para dicha evaluación láser alguno de los dispositivos anteriormente descritos, o bien el dispositivo descrito en la
15 patente *ES 009901540*, conformando entonces los materiales aquí obtenidos en forma de cilindros de 1cm de altura y 1 cm de diámetro, con un corte paralelo a su eje, con objeto de obtener una superficie plano lateral.

20 De entre todos los materiales evaluados se eligieron aquellos cuyos valores de eficiencia y estabilidad fueron los mas altos de entre todos los ensayados para cada longitud de onda, buscando al mismo tiempo que haya un solapamiento entre sus emisiones, dentro de la región espectral de interés.

25

En la Tabla 1 se presentan algunos de los materiales desarrollados, así como los correspondientes valores de sus parámetros láser: eficiencia, longitud de onda de emisión, intervalo de emisión y fotoestabilidad, obtenidos siguiendo el procedimiento descrito en el
30 ejemplo 1.

TABLA 1.

Parámetros láser de los materiales seleccionados. Condiciones de Bombeo: Bombeo Transversal a 532nm, 10Hz; energía: 5mJ/pulso, durante 100.000 pulsos en la misma posición.

5

Colorante láser y Matriz polimérica*	Eficiencia láser (%)	λ emisión (nm)	Intervalo de sintonizabilidad d (nm)	Fotoestabilidad después de 100.000 pulsos (%)
Pirrometeno 567 [$1,5 \times 10^{-3}$ M]	60	568	545-585	100
p(MMA + 8MMA POSS)				
Pirrometeno 597 [6×10^{-4} M]	63	583	565-620	100
P(MMA + 8MMAPOSS)				
Rodamina 6G [4×10^{-4} M]				
cop(HEMA/MMA 1/1 + 8MMAPOSS)	42	576	557-605	98
Rodamina 640 [5×10^{-4} M]				
cop(HEMA/MMA 1/1 + 8MMAPOSS)	47	640	620-660	96
Sulforodamina B [4×10^{-4} M]				
cop(HEMA/MMA 1/1 + 8MMAPOSS)	43	608	575-645	100
Perileno Rojo [5×10^{-4} M]				
p(MMA + 8MMAPOSS)	27	618	605-655	100
LDS698 [4×10^{-4} M]				
P(HEMA+8MMAPOSS)	25	660	635-695	80
LDS 722 [4×10^{-4} M]				
p(HEMA + 8MMAPOSS)	28	674	650-720	86

LDS 730 [8×10^{-4} M]	21	730	690-750	100
p(HEMA + 8MMAPOSS)				

- * P(MMA) = polimetacrilato de metilo
- * cop(HEMA/MMA 1/1) = copolímero de hidroxietil-metacrilato con metacrilato de metilo en proporción en volumen 1 a 1.
- 5 * p(HEMA) = polihidroxietil-metacrilato.
- * 8MMAPOSS: 8MMAPOSS: en cada caso la matriz contiene una proporción en peso del 13% de octa(metacrilato de metilo)-silsesquioxano

10 Los resultados obtenidos de eficiencia, sintonizabilidad y fotoestabilidad demuestran la viabilidad de utilización de estos nuevos materiales como emisores de luz láser, objeto de la presente patente de invención.

15

Ejemplo 3

Sistema láser con selector de longitud de onda

20

Dicho sistema láser consta de los elementos y dispositivos que se describen a continuación.

25 Como fuente de luz de excitación o bombeo, se utiliza un láser de Nd:YAG, con emisión, doblada en frecuencia, a 532 nm, velocidades repetición de bombeo de entre 1Hz y 10 KHz, y energías comprendidas entre 0,1 y 50 milijulios.

Como cavidad, para *bombeo transversal*, se utiliza una

configuración del colorante-matriz consistente en un cilindro de 1 cm de altura y un diámetro de entre cuatro y 10 mm. Dicho cilindro debe de llevar una cara lateral plana y de 10X4 mm. Tanto esa cara lateral como las bases del cilindro deben de estar pulidas hasta calidad óptica. Para la focalización transversal del haz de bombeo sobre la cara plano paralela al eje de la matriz se empleó un par de lentes cilíndricas, que permiten obtener un área de irradiación de 10 mm por entre 1 y 3 mm.

Cuando la cavidad es no dispersiva, se utiliza un espejo convencional, de aluminio pulido, como elemento reflectante, situándolo en paralelo, a unos 2 cm de una de las caras del cilindro y una ventana de vidrio, dispuesta paralelamente al espejo a una distancia de aproximadamente 1 cm de la otra cara de la muestra cilíndrica.

La elección de la longitud de onda central de emisión de este sistema láser, dentro de la región verde-roja del espectro, se consigue mediante el empleo de los materiales descritos en la Tabla 1, seleccionando en cada caso el correspondiente colorante-matriz de acuerdo a la longitud de onda que se desea. A tal fin, dicha selección se puede realizar de forma manual o automática.

Para sustituir manualmente el elemento emisor colorante-matriz por otro, solo es necesario colocarlo dentro de la cavidad, en un soporte adaptado a su configuración geométrica a modo de contra-molde, que asegure su fijación y la reproducción de la posición al cambiar una pieza por otra (Figuras 4a y 4b).

Para el intercambio mecánico de dichos elementos se utiliza un dispositivo de tipo revolver o noria, en donde se alojan diferentes cilindros colorante-matriz, tal como se muestra en la figura 5 (b).

Para cambiar una muestra por otra, solo hay que hacer girar el dispositivo de revolver o noria alrededor de su eje, hasta posicionar la nueva muestra de polímero colorante en la posición correcta dentro de la cavidad. Esta operación se puede automatizar utilizando un motor paso a
5 paso que actúa de microposicionador, por lo que su uso y manipulación puede a su vez simplemente integrarse, por ejemplo, dentro del programa de control de frecuencia de disparos y de energía de salida del láser.

Con este dispositivo, se puede seleccionar la longitud de onda
10 central deseada, de acuerdo a las emisiones de los cilindros colorante-matriz disponibles.

Cuando se desea obtener emisión sintonizable de pequeña anchura espectral, se utiliza una cavidad dispersiva, según el esquema presentado en
15 la figura 2. La muestra se coloca entre el espejo trasero y la red de difracción, a 3 cm de cada uno de estos elementos. El espejo trasero es de aluminio, totalmente reflectante y de 1 cm de diámetro. La red de difracción es hológráfica, de 1200 líneas/mm y tiene unas dimensiones de 5 cm x 1 cm. El espejo sintonizador se coloca a 5 cm de la red de difracción, es de aluminio
20 totalmente reflectante y tiene unas dimensiones de 5 cm x 1 cm. La emisión láser ocurre en la dirección correspondiente al orden cero de la red de difracción. Situando una muestra con un colorante determinado dentro de la cavidad, se obtiene emisión láser con una anchura de línea en el rango de las milésimas de nanometro, sintonizable sobre 30-40 nm, dependiendo del
25 colorante, tal como se muestra en la Figura 1.

Ejemplo 4

**Umbral de daño de los nuevos materiales para su utilización como
30 absorbentes saturables.**

Cuando los nuevos materiales se incorporan dentro de la cavidad láser para su utilización como absorbentes saturables para acortar la duración temporal de los pulsos emitidos, deben soportar las elevadas intensidades típicas de la radiación láser oscilando dentro de la cavidad.

5 La capacidad de dichos materiales para soportar altas intensidades se investigó sometiéndolos a pulsos de 60 y 160 femtosegundos (fs), a las longitudes de onda de 800 y 400 nm, a velocidades de repetición de hasta 1 kilohertzio (kHz), y con energías comprendidas entre 30 microjulios y 1,4 milijulios. Las muestras eran transparentes a 800 nm y tenían densidades

10 ópticas en el rango 0,8 a 3,7 a 400 nm.

Con bombeo a 800 nm con pulsos de 60 fs y velocidad de repetición de 1 kHz, una muestra de PM567 no experimenta daños a intensidades inferiores a 80 GW/cm². Cuando se utiliza rodamina 640 o

15 PM597 a intensidades por debajo de 80 GW/cm² (gigavatios por centímetro cuadrado) no se produce daño, pero la radiación transmitida aparece focalizada, indicando la existencia de fenómenos no lineales. En la rodamina 640 la radiación se transmite uniformemente, mientras que en el PM597 lo hace en haces discretos. A 84 GW/cm² comienza a generarse

20 luz blanca en el PM597, clara indicación de que a estas intensidades dominan los fenómenos no lineales. En la rodamina 640 no aparece daño hasta una intensidad de 100 GW/cm².

Utilizando radiación de 400 nm en pulsos de 60 fs a una velocidad

25 de repetición de 1 kHz, una muestra de PM597 con densidad óptica de 3,7 no se daña hasta una intensidad incidente de 21 GW/cm². Esta misma intensidad no daña una muestra de rodamina 640 con densidad óptica de 0.8. Puesto que en todas las cavidades que se utilizan en el láser de colorante en estado sólido objeto de esta patente las intensidades de la

30 radiación son muy inferiores (no superiores a 6 GW/cm²), queda demostrada la capacidad de los nuevos materiales para ser utilizados en

aplicaciones de acortamiento de pulsos.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5

Figura 1. Espectros láser de algunas de las combinaciones colorante-matriz sólida desarrolladas en la presente invención que conforman un medio activo para la generación de luz láser.

10

Figuras 2a y b. Cavity láser sintonizable en configuración con red de difracción a incidencia rasante: (a) cavity abierta; (b) cavity cerrada.

15

Figura 3a y b. Cavity láser sintonizable en configuración con red de difracción en montaje de Littrow: (a) cavity con un prisma; (b) cavity con dos prismas.

20

Figuras 4a y b. Soporte simple para la sujeción de las muestras láser e intercambio manual de las mismas en la configuración de bombeo transversal.

25

Figuras 5a y b. Diseño de un dispositivo tipo revólver o noria para el intercambio automático de muestras: (a) portamuestras para bombeo longitudinal; (b) portamuestras para bombeo transversal.

30

Figura 6. Esquema representando la focalización múltiple del haz de bombeo sobre la muestra para el caso de una lente con tres focos, definiendo tres zonas de irradiación y emisión láser en tres haces diferenciados.

REIVINDICACIONES

5 **1.** Sistema de radiación láser de colorante en estado sólido, caracterizado porque emite radiación láser sintonizable, discreta o continuamente, en la región verde-roja del espectro electromagnético, y que comprende al menos los siguientes elementos:

- una cavidad en la que se ubica un medio activo que comprende al menos un colorante incluido en una matriz sólida de al menos un polímero.
- 10 - una fuente de excitación-bombeo del medio activo, y
- un mecanismo sintonizador de longitud de onda.

15 **2.** Sistema de radiación láser según la reivindicación 1, donde la fuente de excitación-bombeo comprende al menos un emisor de luz que posee las características a), b), c) y d), siendo cada una de ellas seleccionadas entre las dos opciones dadas:

- a) ultravioleta y visible;
- b) monocromática y policromática;
- c) coherente y no-coherente; y
- 20 d) continua y pulsada.

25 **3.** Sistema de radiación láser según la reivindicación 2, donde la fuente de excitación-bombeo comprende al menos un emisor de luz visible, monocromática, coherente y pulsada.

30 **4.** Sistema de radiación láser según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la fuente de excitación-bombeo se desplaza durante la etapa de excitación, manteniendo fijo el medio activo.

35 **5.** Sistema de radiación láser según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el medio activo se desplaza vertical u

horizontalmente o rota durante la etapa de excitación bombeo, manteniendo fija la fuente de excitación.

5 **6.** Sistema de radiación láser según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende una cavidad no dispersiva que a su vez comprende:

- un par de lentes cilíndricas para focalizar el haz de excitación-bombeo selectivamente sobre una de las combinaciones de colorante y matriz sólida;
- 10 - un espejo de aluminio; y
- una ventana de vidrio que cierra la cavidad, dispuesta paralelamente al espejo,

cuando el bombeo sobre las combinaciones de colorante-matriz sólida es transversal.

15

7. Sistema de radiación láser según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende una cavidad dispersiva que a su vez comprende:

- un par de lentes cilíndricas para focalizar el haz de excitación-bombeo selectivamente sobre una de las combinaciones de colorante y matriz sólida;
- 20 - un espejo de aluminio, dispuesto paralelamente a las caras de la muestra, y perpendicular al eje de la cavidad definido por la perpendicular a las caras planas de la muestra;
- 25 - una red de difracción, preferentemente holográfica, dispuesta de modo que la muestra con el colorante queda situada entre el espejo trasero y la red de difracción, que forma un ángulo de entre 87° y 89° con el eje de la cavidad; y
- 30 - un espejo de aluminio, llamado espejo sintonizador, que se dispone perpendicularmente a la dirección definida por el orden 1 de la red de difracción,

cuando el bombeo sobre las combinaciones de colorante-matriz sólida es transversal.

5 **8.** Sistema de radiación láser según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende una cavidad dispersiva que a su vez comprende:

- un par de lentes cilíndricas para focalizar el haz de excitación-bombeo selectivamente sobre una de las combinaciones de colorante y matriz sólida;
- 10 - un espejo dicroico, parcialmente transparente a la radiación emitida por el colorante en matriz sólida, dispuesto paralelamente a las caras de la muestra, y perpendicular al eje de la cavidad definido por la perpendicular a las caras planas de la muestra;
- 15 - una red de difracción, preferentemente holográfica, situada de modo que la muestra con el colorante queda situada entre el espejo dicroico y la red de difracción, que forma un ángulo de entre 87° y 89° con el eje de la cavidad; y
- 20 - un espejo de aluminio, llamado espejo sintonizador, que se dispone perpendicularmente a la dirección definida por el orden 1 de la red de difracción,

cuando el bombeo sobre las combinaciones de colorante-matriz sólida es transversal.

25 **9.** Sistema de radiación láser según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende una cavidad dispersiva que a su vez comprende:

- un par de lentes cilíndricas para focalizar el haz de excitación-bombeo selectivamente sobre una de las combinaciones de colorante y matriz sólida;
- 30 - un espejo dicroico, parcialmente transparente a la radiación emitida por el colorante en matriz sólida, dispuesto paralelamente a las

caras de la muestra, y perpendicular al eje de la cavidad definido por la perpendicular a las caras planas de la muestra;

- uno o dos prismas situados de modo que la muestra con el colorante queda situada entre el espejo dicroico y los prismas, que se disponen de modo que actúan como expansores del haz láser; y
- una red de difracción, preferentemente holográfica, colocada a continuación de los prismas en montaje de Littrow, esto es, colocada de modo que, en primer orden, retro-refleja la radiación incidente en la misma,

cuando el bombeo sobre las combinaciones de colorante-matriz sólida es transversal.

10. Sistema de radiación láser según la reivindicación 1, donde la cavidad comprende además:

- una lente esférica para focalizar el haz de excitación-bombeo selectivamente sobre una de las combinaciones de colorante y matriz sólida; y
- dos espejos dicroicos,

cuando el bombeo sobre las combinaciones de colorante-matriz sólida es longitudinal.

11. Sistema de radiación láser según la reivindicación 1, donde el mecanismo sintonizador de longitud de onda es un intercambiador de las muestras matriz sólida-colorante que comprende un soporte ubicado dentro de la cavidad, con forma de disco o cilindro giratorio, que está atravesado por una varilla en su centro geométrico, y aloja alrededor de dicho eje central del disco o cilindro las combinaciones colorante-matriz sólida, a modo de dispositivo tipo revolver o noria.

30

5 **12.** Medio activo para la generación y emisión de luz láser en un sistema de radiación láser descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde dicho medio comprende al menos un colorante incluido en una matriz sólida de al menos un polímero.

10 **13.** Medio activo según la reivindicación 12, donde los polímeros que componen la matriz sólida se seleccionan entre polímeros sintéticos lineales y entrecruzados.

15 **14.** Medio activo según una cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 13, donde los polímeros se seleccionan de entre los obtenidos a partir de los monómeros del grupo comprendido por: metacrilato de metilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, tetracrilato de pentaeritritol, metacrilato de trifluorometilo, pentaeritritol triacrilato, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de trietoximetil-silil-propilo, monómeros sililados con grupos silsesquioxano y combinaciones de ellos.

20 **15.** Medio activo según la reivindicación 12, donde la matriz sólida tiene una composición seleccionada entre: polimetacrilato de metilo; copolímero de metacrilato de hidroxietilo con metacrilato de metilo, entrecruzado con tetracrilato de pentaeritritol; copolímero de metacrilato de metilo con metacrilato de trifluorometilo; copolímero de metacrilato de metilo con pentaeritritol triacrilato; polimetacrilato de 2-hidroxietilo; 25 copolímero de metacrilato de hidroxietilo con metacrilato de trietoximetil-silil-propilo; copolímeros de monómeros del grupo seleccionado según la reivindicación 10 con octa(metacrilato de metilo)-silsesquioxano, y copolímeros de monómeros del grupo seleccionado según la reivindicación 10 con otros monómeros silsesquioxano.

30

5 **16.** Medio activo según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, donde el colorante pertenece a la familia de los pirrometenos, rodaminas, perilenos, LDS, o cualquier otro colorante con emisión en la región verde-roja del espectro, o una combinación de ellos.

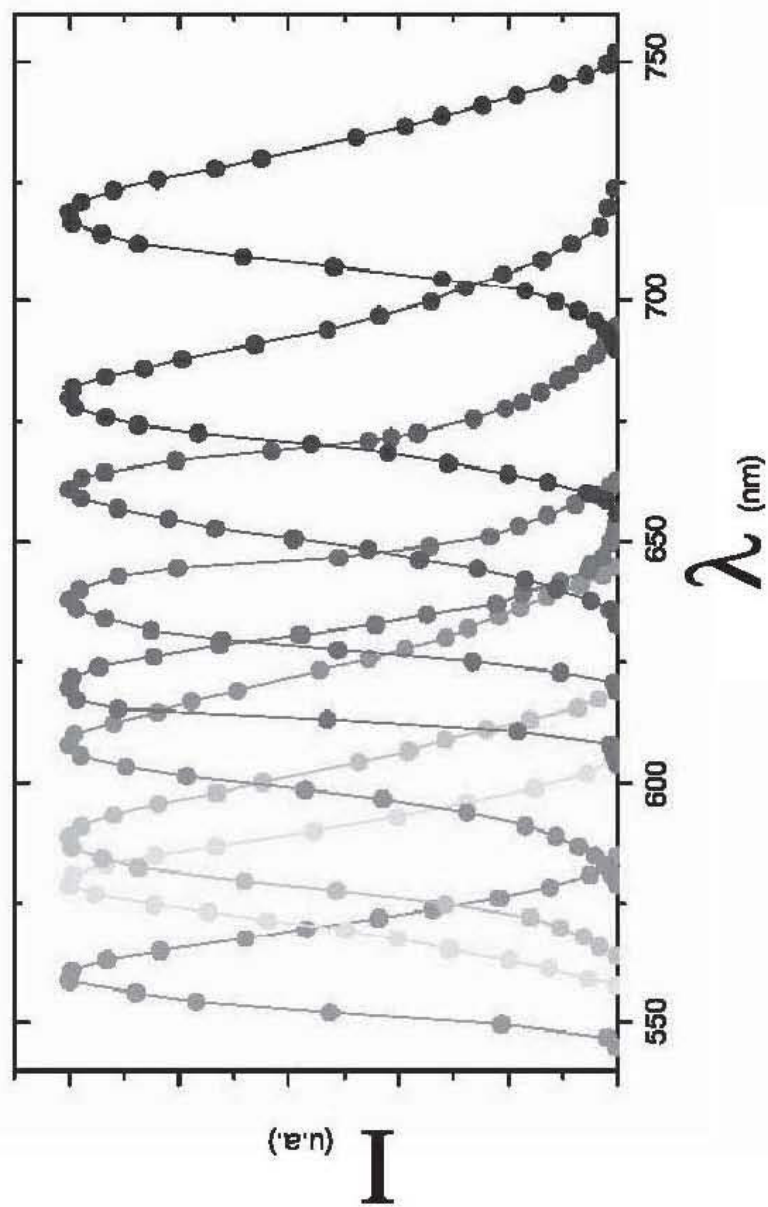
10 **17.** Medio activo según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16 donde, para bombeo transversal, la matriz sólida es un cilindro de 1 cm. de altura y un diámetro de entre 4 y 10 mm., con una cara lateral plana, paralela a su eje, de entre 1 a 6 mm. y pulida hasta obtener calidad óptica.

15 **18.** Medio activo según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16 donde, para bombeo longitudinal, cada una de las combinaciones seleccionadas tiene la configuración de un disco de espesor superior a 1 mm. y de diámetro variable.

20

25

30



λ (nm)
FIG. 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 200931179

22 Fecha de presentación de la solicitud: 16.12.2009

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

5 Int. Cl.: **H01S3/16** (2006.01)
C09B69/10 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	GARCÍA-MORENO I. et al. "Efficient red-edge materials photosensitized by Rhodamine 640", The journal of physical chemistry, USA, 06.08.2009, vol. 113, nº 31, páginas 10611-10618.	1-5,12-16
X	GARCÍA-MORENO I. et al. "Materials for a reliable solid-state dye laser at the red spectral edge", Advanced Functional Materials, Alemania, 24.08.2009, vol. 19, nº 16, páginas 2547-2552.	1-5,12-17
A		6-11,18
A	CHEN D Y e t a l. "Solid-state lasers based on copolymers of methyl methacrylate and 2-hydroxyethyl acrylate doped with pyrromethene 567 dye", Laser Physics, Rusia, 2009, vol. 19, nº 5, páginas 939-942.	1-5,12-16
A	ES 2310482 B1 (CSIC) 01.01.2009, reivindicaciones 1-6.	1-5,12-16
A	ES 2161152 B1 (CSIC) 16.11.2001, reivindicaciones 1-8.	1-5,12-16
A	ES 2096531 B1 (CSIC) 01.03.1997, reivindicaciones 1-7.	1-5,12-16
A	HONG ZHI et al. "Tunable solid-state dye laser with narrow linewidth operation", Chinese Physics Letters, 02.2001, vol. 18, nº 2, páginas 225-227.	1-18
A	WO 9949543 A1 (REVEO INC.) 30.09.1999, todo el documento.	1-18
A	GB 2255854 A (GEC-Marconi Ltd.) 18.11.1992, todo el documento.	1-18

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
04.10.2012

Examinador
A. Cárdenas Villar

Página
1/4

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

H01S, C09B

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, NPL, INSPEC, BIOSIS, MEDLINE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 04.10.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1 - 18	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 6 - 11, 18	SI
	Reivindicaciones 1 - 5, 12 - 17	NO

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	GARCÍA-MORENO I. et al. "Efficient red-edge materials photosensitized by Rhodamine 640", The Journal of physical chemistry, USA, 06.08.2009, vol. 113, nº 31, páginas 10611-10618.	
D02	GARCÍA-MORENO I. et al. "Materials for a reliable solid-state dye laser at the red spectral edge", Advanced Functional Materials, Alemania, 24.08.2009, vol. 19, nº 16, páginas 2547-2552.	
D03	CHEN D Y et al. "Solid-state lasers based on copolymers of methyl methacrylate and 2-hydroxyethyl acrylate doped with pyromethene 567 dye", Laser Physics, Rusia, 2009, vol. 19, nº 5, páginas 939-942.	
D04	ES 2310482 B1 (CSIC)	01.01.2009
D05	ES 2161152 B1 (CSIC)	16.11.2001
D06	ES 2096531 B1 (CSIC)	01.03.1997
D07	HONG ZHI et al. "Tunable solid-state dye laser with narrow linewidth operation", Chinese Physics Letters, 02.2001, vol. 18, nº 2, páginas 225-227.	
D08	WO 9949543 A1 (REVEO INC.)	30.09.1999
D09	GB 2255854 A (GEC-Marconi Ltd.)	18.11.1992

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

La solicitud de patente en estudio tiene una reivindicación independiente, la nº 1, que se refiere a un sistema láser de colorante en estado sólido, sintonizable, para emisión de radiación en la región verde-roja, que está constituido por una cavidad con un medio activo que comprende un colorante en una matriz sólida polimérica.

Las reivindicaciones dependientes 2 – 11 se refieren a las características técnicas de los elementos constitutivos del sistema mientras que las reivindicaciones dependientes 12 – 18 se refieren específicamente a las características del medio activo.

Tal y como aparecen redactadas actualmente las reivindicaciones la actividad inventiva de la solicitud en estudio (en sus reivindicaciones 1 – 5, 12 – 17) se ve afectada por los documentos D01 – D02 según lo especificado en el artículo 8 de la Ley de Patentes.

Efectivamente, en ambos documentos se describen con detalle materiales y su uso como medio activo en matrices poliméricas para su utilización en la cavidad de un sistema sintonizable láser de colorante en estado sólido para la emisión de radiación en un rango del espectro visible, específicamente el rojo.

En concreto el documento D01 describe un medio activo para la generación y emisión de luz láser en un sistema de radiación láser de colorante en estado sólido y, más concretamente, la aplicación de la Rodamina 640 como material colorante incorporado en matrices poliméricas en este tipo de sistemas (afectando a las reivindicaciones 1-5, 12, 16 de la solicitud en estudio). Se hace referencia al uso de matrices con polímeros sintéticos lineales y entrecruzados (reivindicación 13). Los primeros fueron obtenidos por la copolimerización de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) con diferentes proporciones volumétricas de metacrilato de metilo (MMA) y el monómero siliado metacrilato de trietoximetil-silil-propilo. Las matrices entrecruzadas se obtuvieron por la copolimerización de HEMA con diversos monómeros como, entre otros, el pentaeritritol triacrilato - PETA - (reivindicaciones 14, 15).

El documento D02 también se refiere al empleo de materiales específicos para poder ampliar al rojo el rango del espectro sintonizable en sistemas láser de colorante de estado sólido y describe con detalle el uso de colorantes pertenecientes a las familias de rodaminas y LDS. Igual que en el documento citado anteriormente, aquí también se describe específicamente la composición de la matriz sólida y la utilización, entre otros, de polímeros obtenidos a partir de monómeros del grupo MMA, HEMA, PETA. En este documento, además, aparece representado un prototipo de sistema láser de colorante de estado sólido mencionándose sus dimensiones y algunas de sus partes constitutivas (incluyendo lente cilíndrica y espejo de aluminio). Asimismo se detalla la configuración de los materiales utilizados para la matriz sólida, que se preparan en forma cilíndrica con una superficie lateral plana y pulida y con unas dimensiones determinadas (reivindicación 17 de la solicitud en estudio).

Los documentos D03 – D08 describen diferentes aspectos del estado de la técnica tanto en lo referente al medio activo (colorantes y matrices sólidas poliméricas) como a configuraciones de los sistemas láser de colorante en estado sólido.