



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 324 806**

② Número de solicitud: 200800220

⑤ Int. Cl.:

C08G 77/06 (2006.01)

C08F 283/12 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

H01S 3/16 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **29.01.2008**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **14.08.2009**

Fecha de la concesión: **18.05.2010**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **31.05.2010**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente:
31.05.2010

⑦ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

⑦ Inventor/es: **Costela González, Ángel;
García Ballesteros, Olga;
García-Moreno, Inmaculada;
Martín Torres, Virginia y
Sastre Muñoz, Roberto**

⑦ Agente: **Ungría López, Javier**

⑤ Título: **Copolímeros sililados con grupos silsesquioxano, su preparación y utilización como matrices láser de alta fotoestabilidad.**

⑤ Resumen:

Copolímeros sililados con grupos silsesquioxano, su preparación y utilización como matrices láser de alta fotoestabilidad.

La incorporación de los grupos silsesquioxano al copolímero se lleva a cabo a partir de monómeros con un número variable de dobles enlaces polimerizables por molécula de silsesquioxano, de uno hasta doce. Los copolímeros obtenidos, lineales y entrecruzados, presentan unas excelentes propiedades ópticas y altas fotoestabilidades, propiedades que les hacen especialmente aplicables como matrices sólidas para la fabricación de emisores de luz láser cuando a las mismas se les incorporan durante el proceso de su polimerización un colorante láser soluble en el medio de reacción y en el copolímero final obtenido. Los emisores láser así obtenidos presentan unas eficiencias superiores a las obtenidas con los colorantes comerciales, tanto en disolución líquida, como en otras matrices sólidas, siendo de destacar la alta fotoestabilidad que presentan estas matrices sililadas, incluso bajo condiciones extremas de trabajo.

ES 2 324 806 B1

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

DESCRIPCIÓN

Copolímeros sililados con grupos silsesquioxano, su preparación y utilización como matrices láser de alta fotoestabilidad.

5

Sector de la técnica

Uno de los sectores de aplicación y consumo de los polímeros sintéticos más significativo es el de la Óptica. Así, sus aplicaciones más comunes van desde la fabricación de componentes ópticos convencionales, como son lentes, redes de difracción, filtros, polarizadores, ..., y su puesta en servicio en gafas, de sol y correctoras, lentes de contacto, rígidas, blandas, permeables al oxígeno, permanentes y desechables, hasta las lentillas intraoculares, que por su biocompatibilidad representa un claro ejemplo de que su importancia va más allá de la de ser un simple material, por la función que los mismos cumplen. Ejemplos complementarios de otros desarrollos y aplicaciones más específicos los encontramos dentro de la Optoelectrónica, así como también dentro del campo de la Óptica, muchos de ellos basados en el comportamiento óptico no-lineal de determinados polímeros. Aunque inicialmente la utilización de los polímeros sintéticos en diversas aplicaciones dentro del campo de la Óptica estuvo impulsada, principalmente, por el bajo precio de estos materiales en comparación con los vidrios inorgánicos tradicionales, sin embargo, posteriormente, se fue ampliando su utilización y consumo en otras muchas aplicaciones debido, además, a toda una serie de ventajas sobre los vidrios inorgánicos; ventajas basadas en las propiedades intrínsecas de estos materiales, como son su bajo peso, su fácil mecanización y pulido, su mayor resistencia a la rotura, su baja temperatura de transformación, etc, etc.

Sin embargo, en comparación con los vidrios inorgánicos convencionales, sus principales desventajas radican, para determinadas aplicaciones, en su baja resistencia al rayado y su baja resistencia térmica. Tratando de mejorar estas dos propiedades de los polímeros sintéticos, así como otras propiedades relacionadas, se ha venido realizando un considerable esfuerzo investigador dirigido a modificar estructuralmente aquellos polímeros sintéticos que presentan unas adecuadas propiedades ópticas, principalmente: mediante copolimerización de diferentes monómeros; mediante entrecruzamiento de aquellos polímeros y copolímeros de probado interés por sus propiedades ópticas, así como por recubrimiento superficial o tratamiento superficial mediante radiaciones ultravioleta o por haces de electrones. Asimismo, se han desarrollado nuevos polímeros híbridos orgánico-inorgánicos, siguiendo un proceso sol-gel, tratando de aunar en un mismo material las propiedades de los polímeros orgánicos y los vidrios inorgánicos. Todos estos avances y desarrollos han permitido mejorar y ampliar considerablemente el número de aplicaciones de los polímeros sintéticos dentro del campo de la Óptica. Sin embargo, determinadas aplicaciones imponen unas exigencias aún mayores, principalmente en lo que respecta a sus propiedades térmicas; propiedades que los polímeros aún distan de poder alcanzar las de otros materiales convencionales, como son, además de los metales y las cerámicas, y específicamente en las aplicaciones ópticas, la de los vidrios inorgánicos.

Una característica de los polímeros sintéticos, relacionada con sus propiedades térmicas, 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. Es en esta última aplicación de los polímeros como matriz generadora de luz láser de colorantes en estado sólido, en donde la estabilidad térmica es el factor determinante de la posible utilización de estos materiales a escala industrial y comercial.

Centrándonos en esta última aplicación y con el objetivo de mejorar la baja conductividad térmica de los polímeros sintéticos en general, y más concretamente la de aquellos polímeros potencialmente utilizables en aplicaciones ópticas, hemos desarrollado una serie de nuevos polímeros mediante la incorporación en su estructura de sílice siguiendo diferentes estrategias. La elección de la sílice se ha basado en sus excelentes propiedades ópticas, su alta estabilidad térmica y, fundamentalmente, en su elevada conductividad térmica.

Estado de la técnica

60

Los láseres de colorante se utilizan hoy en día en muy diversos campos, tanto en el industrial como en el médico. A título de ejemplo, dentro del campo de la Medicina se utilizan cada vez más profusamente este tipo de láseres en diferentes tratamientos y terapias, incluida su reciente aplicación para la destrucción selectiva de tejidos cancerosos, en la denominada terapia fotodinámica, así como en la detección y diagnóstico de tumores. 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, como son: la necesidad de tener que emplear grandes volúmenes de disolventes orgánicos, algunos de los cuales son tóxicos, volátiles e inflamables; el tener que mantener un flujo constante y uniforme de estas disoluciones dentro de cavidad láser; el tener que renovar periódicamente esta disolución del colorante, al

65

degradarse el mismo durante su continuado uso, o bien sustituirla cuando se necesita cambiar la longitud de onda de emisión, así como otra serie de 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. Todos estos inconvenientes suponen unas serias limitaciones a su empleo intensivo, así como a su extensión a otras aplicaciones. Por ello, resulta de gran interés técnico poder disponer de láseres de colorante en estado sólido, ya que se evitan así dichos inconvenientes por las ventajas que conlleva dichos láseres sólidos sobre los láseres líquidos, ya que, además de ser mas compactos, de menor tamaño, mas ligeros, y por tanto mas manejables, permiten trabajar en ausencia total de disolventes, lo cual es de particular importancia en su uso clínico, al tiempo que exigen un mantenimiento mínimo, pudiéndose además cambiar el intervalo de emisión láser de una forma rápida y sencilla. Otras ventajas adicionales derivadas del empleo de un láser de colorante en el estado sólido, aunque no por ello menos importantes, son la libertad de diseño de la cavidad láser y su bajo precio.

Sobre la base de este evidente interés, se ha venido realizando un considerable esfuerzo investigador, a nivel internacional, dirigido tanto al estudio de los procesos foto físicos 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, que van desde 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. Academic Press, San Diego, CA, 2001).

Una de la direcciones de trabajo seguida 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 toda la serie de 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 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 modelos y colorantes 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 19990001540; A. Costela, I. García-Moreno, F. Amat-Guerri, M. Liras, R. Sastre, *Appl. Phys. B*, 76, 365, 2003, y M. Álvarez, F. Amat-Guerri, A. Costela, I. García-Moreno, M. Liras, R. Sastre, *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 foto físicas 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, R. Sastre, F. Amat-Guerri, M. Liras, F. López-Arbeloa, J. Bañuelos, I. López-Arbeloa, *J. Phys. Chem. A*, 108, 3315, 2004).

Posteriormente, tratando de mejorar las propiedades térmicas de estas matrices poliméricas, se desarrollaron también nuevos polímeros híbridos orgánico-inorgánicos, obtenidos por procedimientos de síntesis simultanea de polimerización-policondensación, que han permitido alcanzar aún mayores fotoestabilidades [Costela, A., García-Moreno, I., Gómez, C., García, O., Garrido, L. y Sastre, R., Highly efficient and stable doped hybrid organic-inorganic materials for solid-state dye lasers, *Chem. Phys. Lett.* 387: 496-501 (2004); Costela, A., García-Moreno, I., Gómez, C., García, O. y Sastre, R., Enhancement of laser properties of pyrromethene 567 dye incorporated into new organic-inorganic hybrid materials, *Chem. Phys. Lett.* 369: 656-661 (2003); Costela, A., García-Moreno, I., Gómez, C., García, O., y Sastre, R., Environment effects on the lasing photostability of Rhodamine 6G incorporated into organic-inorganic hybrid materials, *Appl. Phys. B* 78: 629-634 (2004); Costela, A., García-Moreno, I., García, O., del Agua, D. y Sastre, R., Structural influence of the inorganic network in the laser performance of dye-doped hybrid materials, *Appl. Phys. B* 80: 749-755 (2005); García-Moreno, I., Costela, A., Cuesta, A., García, O., del Agua, D. y Sastre, R., Synthesis, Structure, and Physical Properties of Hybrid Nanocomposites for Solid-State Dye Lasers, *J. Phys. Chem. B* 109: 21618-21626 (2005)]. Igualmente, tratando de mejorar aún mas la fotoestabilidad, al tiempo que 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 las apropiadas formulaciones de monómeros-colorante láser, para posteriormente ser polimerizadas *in situ*, de forma controlada, permitiendo así obtener unos materiales mas eficientes en su emisión láser y altamente fotoestables, principalmente cuando los polímeros obtenidos dentro de la matriz de sílice mesoporosa eran de naturaleza fluorada [Costela, A., García-Moreno, I., Gómez, C., García, O., Sastre, R., Roig, A., y Molins, E., Polymer-Filled Nanoporous Silica Aerogels as Hosts for Highly Stable Solid-State Dye Lasers, *J. Phys. Chem. B* 109: 4475-4480 (2005). 45; García, O., Sastre, R., del Agua, D., Costela, A., García-Moreno, I., and Roig, A., Efficient optical materials based on fluorinated-polymeric silica aerogels, *Chem. Phys. Lett.* 427: 375-378 (2006); Costela, A., García-

Moreno, I., del Agua, D., García, O. y Sastre, R., Highly photostable solid-state dye lasers based on silicon-modified organic matrices, *J. Appl. Phys.* **101**: 073110 (2007)].

5 Todos estos resultados y desarrollos permiten obtener unos materiales suficientemente eficientes y estables como para poder ser utilizados, tanto a nivel industrial y comercial, como medios activos para la emisión de luz láser. 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. Sin embargo, en ambas familias de estos polímeros híbridos orgánico-
10 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 cual permanece disuelto únicamente en los dominios del polímero orgánico. Por ello, y considerando además las dificultades de síntesis de ambas familias de polímeros, nos planteamos para estas aplicaciones la síntesis de nuevos polímeros en los que hemos incorporado la sílice a nivel molecular, con objeto de
15 obtener materiales intrínsecamente más homogéneos para así poder obviar dichos inconvenientes y mejorar aún más su conductividad térmica y sus propiedades ópticas.

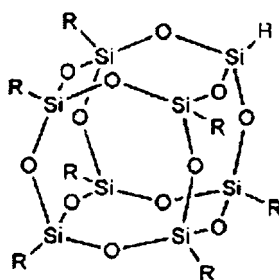
Descripción de la invención

20 La hidrólisis y posterior condensación de los silanos trifuncionales (trialcóxidos de silicio) conducen a la formación de agrupaciones poliédricas de fórmula general $(RSiO_{1,5})_n$, denominados *Silsesquioxanos*, también conocidos comercialmente con el nombre de POSS (del acrónimo en inglés de Poliedros Oligoméricos de Silsesquioxanos):

25

30

35

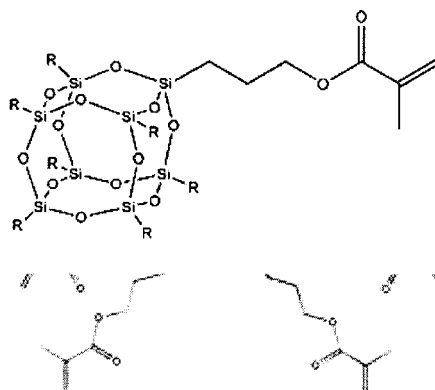


40 siendo R un sustituyente de naturaleza orgánica. Aunque en estos compuestos el silicio está coordinado con tres átomos de oxígeno, mientras que en la sílice dicha coordinación es cuádruple, por la similitud entre ambos se ha dado en considerar a los Silsesquioxanos como una sílice de estructura poliédrica o prismática.

45 Dadas las mejoras alcanzadas en la fotoestabilidad láser, anteriormente descritas, al incorporar sílice en la estructura polimérica de las matrices híbridas empleadas como emisores de luz láser, partimos de la hipótesis de que si la sílice se pudiese incorporar a nivel molecular, se podría alcanzar todo el potencial que puede aportar la sílice, con el objetivo principal de aumentar la conductividad térmica de la matriz y mejorar así su termo- y fotoestabilidad. Otras ventajas adicionales de gran interés, desde el punto de vista de otras aplicaciones potenciales de estos nuevos materiales dentro del campo de la Óptica, serían las derivadas de las propiedades que puede aportar también la presencia de esta forma de sílice en lo referente a su excelente transmisión de la luz ultravioleta-visible, índice de refracción, estabilidad, resistencia..., al tiempo que estos materiales pueden ser obtenidos a temperaturas próximas a temperatura ambiente, lo cual permite incorporar a su estructura compuestos orgánicos, que de otra forma no sería posible, teniendo en cuenta las elevadas temperaturas necesariamente empleadas en la síntesis y/o modificación, transformación y moldeo de la sílice; todo lo cual abre un abanico de nuevas posibilidades para las aplicaciones de estos materiales.

55 Puesto que la principal característica perseguida en la obtención de una matriz sólida como medio activo en la emisión láser de un colorante orgánico es su homogeneidad óptica, es requisito previo indispensable la solubilidad y compatibilidad de los monómeros a emplear. Por ello, la adecuada funcionalización del Silsesquioxano de partida es fundamental, con el fin de conseguir su total solubilidad en el comonómero o comonómeros seleccionados. Desde un punto de vista general y a la vez simplificado, la obtención de las matrices objeto de la presente invención, se basa en la copolimerización de diferentes monómeros, de los cuales al menos uno de ellos lleva como sustituyente del doble enlace polimerizable un grupo silsesquioxano (estructura I), o bien consiste en un silsesquioxano funcionalizado con un número variable de dobles enlaces polimerizables, superior a uno y hasta un máximo de ocho, diez o doce grupos polimerizables (estructura II):

65



Estructura II

en las que el sustituyente R de la estructura I, puede ser cualquier grupo orgánico alifático o aromático, seleccionado adecuadamente para favorecer su solubilidad y compatibilidad con otros monómeros orgánicos convencionales.

Aunque como grupo polimerizable del silsesquioxano se considera cualquier grupo insaturado, preferentemente los mejores resultados son los obtenidos con dobles enlaces vinílicos, acrílicos y metacrílicos, siendo estos dos últimos grupos insaturados con los que se han conseguido alcanzar las mejores propiedades ópticas. Asimismo, en lo que respecta a los comonómeros empleables en esta invención, los mejores resultados también se han obtenido con los monómeros acrílicos y metacrílicos, con uno a cuatro grupos insaturados por molécula de comonómero. La utilización de monómeros polifuncionales conduce a la obtención de polímeros entrecruzados con un grado de entrecruzamiento de extensión variable y dependiente de la proporción o concentración del monómero o monómeros polifuncionales empleados, así como del grado de funcionalidad de los mismos. Dado que la principal característica diferenciadora de los materiales objeto de la presente patente es la utilización y empleo de monómeros portadores de estructuras silsesquioxano I y II, la proporción o concentración de este tipo de monómeros es determinante de sus propiedades y comportamiento como matriz sólida de aquellos colorantes utilizables para la generación estimulada de luz láser. Aunque la proporción o concentración de los monómeros de silsesquioxano, con estructura I o II, puede variar dentro de amplios márgenes, sin embargo, hemos comprobado que los copolímeros con mejores propiedades láser se obtienen cuando su concentración se encuentra comprendida entre el 1 y el 50% en peso, respecto del volumen total de la mezcla de monómeros de partida.

La iniciación del proceso de polimerización se puede llevar a cabo por los métodos y procedimientos convencionales empleados en la síntesis macromolecular; a saber: vía radicales libres o vía iónica, tanto térmicamente como fotoquímicamente o redox, en disolución, suspensión, emulsión, interfase, bloque o masa. Los mejores resultados obtenidos se han conseguido por polimerización en bloque mediante iniciación térmica vía radicales libres. Los iniciadores empleables para la generación de radicales libres son todos aquellos también comúnmente utilizados en los procesos de polimerización, siendo los más adecuados los de tipo peróxido e hidroperóxido, así como los azocompuestos alifáticos, habiendo sido con el iniciador azobis-isobutíronitrilo con el que mejores resultados se han obtenido, cuando el mismo se emplea a una concentración de entre el 0,1 y el 5% en peso, respecto de la mezcla de monómeros. Igualmente resulta aconsejable llevar a cabo la polimerización en atmósfera inerte, como puede ser bajo atmósfera de nitrógeno o argón, o bien a vacío (como mínimo a 15 Pa).

Una vez convenientemente disuelto el iniciador en la mezcla de monómeros, se le incorpora el colorante láser seleccionado de acuerdo a la longitud de onda de emisión láser que se desea. La concentración a emplear del colorante láser viene determinada específicamente por su coeficiente de absorción molar a la longitud de onda de excitación o bombeo, por su densidad óptica, por la configuración de la cavidad láser y por el tipo de bombeo, transversal o longitudinal, de dicha cavidad. Por ello, en cada caso, para cada colorante es necesario el llevar a cabo previamente la optimización de su concentración, de acuerdo a los parámetros indicados.

Un aspecto determinante y de vital importancia es el de la solubilidad del colorante láser, tanto en la mezcla inicial de los monómeros de partida, como en el polímero sólido final obtenido, ya que incluso una insolubilidad parcial del colorante conduce a la imposibilidad de generación de luz láser, o bien a un material con una baja estabilidad que excluye su empleo comercial para esta aplicación. A tal fin, es necesario e imprescindible el asegurar la total solubilidad previa del colorante en la mezcla inicial de monómeros, siendo pues necesario el elegir la naturaleza y proporciones de los monómeros de partida, así como emplear los métodos adecuados para asegurar y facilitar su total solubilidad, habiendo resultado ser de gran eficacia a tal fin el empleo de ultrasonidos. Una vez disuelto el colorante en la mezcla de monómeros, es aconsejable microfiltrar la disolución resultante con una membrana inerte de tamaño de poro de 0,2 micras o inferior, con el fin de eliminar las posibles trazas del colorante láser que no se hayan disuelto, así como otras posibles partículas e impurezas sólidas que pudieran existir en el medio.

ES 2 324 806 B1

La disolución final obtenida, una vez microfiltrada, se vierte en un molde con las dimensiones adecuadas para obtener, una vez llevada a cabo su polimerización, una pieza apta para ser mecanizada a la forma y dimensiones elegidas para su adaptación a la cavidad láser. El molde utilizado puede ser de cualquiera de los materiales comúnmente empleados en el moldeo por colada de un material plástico, debiendo tener especial cuidado en su elección con vista a facilitar el posterior desmoldeo de la pieza, una vez finalizado el proceso de polimerización.

Puesto que las propiedades láser del material final obtenido resultan ser igualmente dependientes de la homogeneidad óptica del mismo, es necesario el optimizar en cada caso las condiciones del proceso de polimerización con el fin de evitar las posibles diferencias de índice de refracción dentro del material, siguiendo los procedimientos, métodos y condiciones descritos en nuestra *ES 19990001540*.

Una vez obtenidas las matrices poliméricas portadoras de los colorantes láser en las proporciones y concentraciones adecuadas, se procede a su desmoldeo y mecanizado, siguiendo los procedimientos habituales en el mecanizado de materiales, hasta alcanzar la forma y dimensiones geométricas deseadas, así como un pulido posterior de dicha pieza hasta conseguir un acabado de calidad láser o, como mínimo, de calidad óptica.

Las propiedades físicas de los materiales obtenidos son función de la composición de los correspondientes copolímeros, siendo de destacar, para los fines perseguidos en la presente patente, el aumento que experimentan dos propiedades térmicas al aumentar la proporción o contenido en el copolímero en unidades silsesquioxano, como son la temperatura de transición vítrea y la conductividad térmica. Así, la temperatura de transición vítrea de los copolímeros de metacrilato de metilo con los monómeros de Silsesquioxano, se duplica al pasar del homopolímero (aprox. 100°C) a un copolímero con el 33% en peso/volumen del octametilmetacrilato de silsesquioxano (aprox. 190°C). Lo que es aún más importante, es el aumento que experimenta la conductividad térmica, que crece linealmente con el contenido de silsesquioxano en el copolímero, de acuerdo a los valores recogidos en la Tabla 1 adjunta.

TABLA 1

Conductividad térmica de diferentes copolímeros de MMA con el octametacrilato de silsesquioxano (8MMAPOSS)

MATERIAL	Conductividad Térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Eficiencia Láser (%)	Estabilidad Láser* (%)
PM567 (1.5mM) MMA/8MMAPOSS (%p)			
5	0.2050	51.9	92.2
9	0.2064	60.0	92.3
14	0.2129	57.0	96.6
20	0.2203	55.0	93.3
33	0.2333	64.8	97.8
PMMA	0.1820	12.0	70.0

* Condiciones de Bombeo: Bombeo Transversal a 532nm, 10Hz, energía: 5mJ/pulso, durante 100.000 pulsos en una única posición.

Dicho aumento de conductividad térmica, conlleva un aumento en paralelo de su eficiencia de emisión láser, pasando de un 12% para polímero sin silsesquioxano a, por ejemplo, un 64,8% para el copolímero del 33% en silsesquioxano. Dicho valores son incluso superiores al de este mismo colorante, PM 567, en disolución líquida (aprox. 36%), que son las eficiencias máximas alcanzables en los actuales láseres comerciales de este colorante. Lo que aún es más importante, es el destacado aumento de su estabilidad bajo irradiación cuando se bombea transversalmente a 532 nm, con una frecuencia de 10 Hz y una energía de 5 mJ, condiciones bajo las cuales se mantiene su eficiencia de emisión, después de 100 000 disparos, a un nivel del 90 al 100% de su valor inicial. Dicha estabilidad se ha comprobado experimentalmente que también se mantiene incluso utilizando unas condiciones de bombeo más drásticas, como ha sido el empleo de frecuencias de 30 Hz, superando pues el comportamiento del colorante en disolución líquida, lo cual garantiza sobradamente la utilización comercial de estos nuevos materiales en la fabricación de láseres de colorante en estado sólido.

Para la evaluación como medio activo para la generación de radiación láser de estos nuevos materiales, objeto de la presente patente, 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 *ES 19990001540*, así como las cavidades, sistema de bombeo y procedimientos detallados en la misma.

Ejemplos de realización de la invención

Como ejemplos representativos, pero no limitativos, de los materiales objeto de esta patente, así como de sus propiedades, comportamiento y aplicación, a continuación se describe la obtención de estos copolímeros de Silsesquioxanos, así como la evaluación como emisores de luz láser de los copolímeros obtenidos.

Ejemplo 1

Obtención de copolímeros de Silsesquioxano

Tomando como referencia el colorante láser comercial Pirrometeno 567, se prepara una disolución 1,5 mM del mismo, en una mezcla de octametilmacrilato de silsesquioxano y metacrilato de metilo puro, en proporciones variables y comprendidas entre el 1 y el 50% peso/volumen en ambos monómeros (10 ml). A cada una de estas disoluciones se les añade el iniciador azobisisobutironitrilo (10 mg; 0,06 mmol), que se solubiliza mediante agitación y posterior tratamiento en un baño de ultrasonidos. A continuación dichas disoluciones se microfiltran con una membrana de 0,2 micras de tamaño de poro y se vierten sobre unos moldes cilíndricos de polipropileno de 12 cm de diámetro interior, dentro de los cuales la disolución resultante 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 habrán solidificado, subiéndose entonces la temperatura hasta los 50°C, temperatura a la cual se mantienen los moldes durante al menos 24 horas. A continuación, con objeto de destruir los restos del iniciador que no hubiesen reaccionado, se sube de nuevo la temperatura lentamente (50°C/día), hasta alcanzar los 80°C, manteniéndose en esta temperatura durante 2 horas mas, para a continuación enfriar lentamente ambos moldes hasta alcanzar la temperatura ambiente, con objeto de evitar la congelación de tensiones residuales que podrían afectar la calidad óptica del material obtenido, pudiéndose entonces desmoldear las piezas.

Ejemplo 2

Evaluación de los nuevos copolímeros como emisores de radiación láser

La evaluación láser de los materiales obtenidos siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo anterior, se llevó a cabo una vez convenientemente mecanizados y pulidos en la 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. El dispositivo empleado en dicha evaluación fue el descrito en la *ES 19990001540*.

En la Tabla 2 se presentan los valores de los parámetros láser: longitud de onda de emisión, eficiencia y estabilidad, de diferentes copolímeros obtenidos en función del contenido en el monómero octametilmacrilato de silsesquioxano, siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

ES 2 324 806 B1

TABLA 2

Parámetros láser de diferentes copolímeros de MMA en función del contenido en peso en el monómero octametacrilato de Silsesquioxano (8MMAPOSS)

MATERIAL (MMA/8MMAPOSS)	$\lambda_{em. max.}$ (nm)	Eficiencia _{max} (%)	Estabilidad Láser* (%)
5%p 8MMAPOSS	570.5	51.9	92.2
9.1%p 8MMAPOSS	565.5	60.0	92.3
13%p 8MMAPOSS	568.0	59.0	100.0
14.3%p 8MMAPOSS	568.5	57.0	96.6
20%p 8MMAPOSS	568.7	55.0	93.3
25%p 8MMAPOSS	565.5	58.7	93.5
30%p 8MMAPOSS	565.5	46.0	89.7
50%p 8MMAPOSS	571.5	47.7	80.2

Condiciones de Bombeo: Bombeo Transversal a 532nm, 10Hz, energía: 5mJ/pulso, durante 100.000 pulsos en una única posición.

Los valores obtenidos para las eficiencias láser se encuentran comprendidos entre el 46 y el 65%, con unas estabildades, después de su irradiación con 100.000 disparos a 532 nm con una energía 5mJ por disparo a 10 Hz. Dichos valores de eficiencia en su emisión láser son superiores incluso a las de este mismo colorante en disolución en etanol (aprox. 36%), al tiempo que su elevada fotoestabilidad les capacita para su implementación comercial como emisores de luz láser de colorante en el estado sólido.

Una mejora significativa de las estabildades de aquellos copolímeros con mayor proporción en el monómero sililado se consiguió mediante un tratamiento de postpolimerización, consistente en mantener dichas muestras a una temperatura de 90°C durante al menos una semana, con objeto de activar los dobles enlaces remanentes que no hubiesen polimerizado, lo cual se refleja en unas mejoras de estabilidad del orden del 10%. Con objeto de contrastar las altas estabildades alcanzadas, se sometió al copolímero con un contenido en peso del silsesquioxano del 13% a una irradiación bajo condiciones más drásticas, empleando para ello una frecuencia de bombeo de 30 Hz, comprobando que aún después de 100.000 disparos se mantenía su eficiencia de emisión al 100%.

Por tanto, la utilización de los nuevos materiales como emisores de luz láser, objeto de la presente patente de invención, ha demostrado que los mismos presentan unos valores de eficiencia, sintonizabilidad y fotoestabilidad que les hacen viables para ser empleados como emisores de luz láser, mejorando sustancialmente a otras matrices poliméricas anteriormente descritas.

Ejemplo 3

Extensión del empleo de estas matrices a otros colorantes láseres

5 Con objeto de demostrar la aplicabilidad de estas matrices con cualquiera de los colorantes láseres utilizados comercialmente, se sintetizaron nuevos copolímeros con un contenido en octametilmetacrilato del 13% en peso, siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1, pero ahora adicionando a cada muestra de copolímero uno de los cinco colorantes láser comerciales más representativos: Pirrometeno 569, Rodamina 6G, Perileno Rojo y Cumarina 10 503, además del Pirrometeno 567. Las concentraciones de cada uno de ellos fueron elegidas de acuerdo a su coeficiente de absorción molar para alcanzar a 532 nm una densidad óptica óptima, con el fin de obtener en cada caso una eficiencia máxima bajo las condiciones experimentales de excitación o bombeo descritas en el ejemplo anterior. Los valores experimentales obtenidos se recogen en la Tabla 3 adjunta.

15

TABLA 3

Evaluación láser de diferentes colorantes al ser incorporados en el copolímero de MMA/8MMAPOSS-13 P

20

MATERIAL (MMA/8MMAPOSS-13%p)		$\lambda_{em. max}$ (nm)	Eficiencia _{ma} x. (%)	Estabilidad Láser (%)
Colorant e	Concentraci ón (M)			
PM567	$1,5 \times 10^{-3}$	568.0	51.9	89.7 ^a
PM597	$6,0 \times 10^{-4}$	583.3	62.5	100.0 ^a
Rh6G*	$1,0 \times 10^{-3}$	583.3	31.7	98.5 ^a
Perileno rojo	$4,9 \times 10^{-4}$	618.9	11.9	90.6 ^a
CU503**	$5,0 \times 10^{-3}$		24.4	37.0 ^b

55

*Rh6G en MMA/HEMA (1/1)/8MMAPOSS-13%p

**CU503 en MMA/HEMA (7/3)/8MMAPOSS-13%p

Condiciones de Bombeo Láser: ^aTransversal a 532nm;

60

10Hz; 5mJ/pulso durante 100.000pulsos

^bTransversal a 355nm; 1,5Hz;

2mJ/pulso durante 3.000pulsos

65

ES 2 324 806 B1

Estos resultados demuestran que, tanto las altas eficiencias láser alcanzadas, cuando el colorante está verdaderamente disuelto en las matrices sólidas de los copolímero con octametilmacrilato de silsesquioxano, son superiores o, como mínimo, iguales a las obtenidas con los mismos colorantes en disolución. En cuanto a las altas fotoestabilidades obtenidas, ponen de manifiesto que también estos materiales son utilizables con cualquier colorante láser, que sea soluble en las mismas, como emisores sólidos de luz láser.

Ejemplo 4

10 *Influencia de la funcionalidad de monómero portador del grupo Silsesquioxano*

Con objeto de ilustrar la influencia que tiene el número de dobles enlaces del monómero portador del grupo Silsesquioxano, se llevo a cabo la obtención de dos copolímeros con el monómero con un solo doble enlace metacrílico (estructura I) y otro con el monómero con ocho dobles enlaces metacrílicos (estructura II), ambos a la concentración del 13% respecto al volumen total de la mezcla de monómeros. Las condiciones de síntesis, concentración del colorante PM 567, así como su evaluación láser, fueron idénticas para ambas muestras y con las descritas en los ejemplos anteriores.

20 TABLA 4

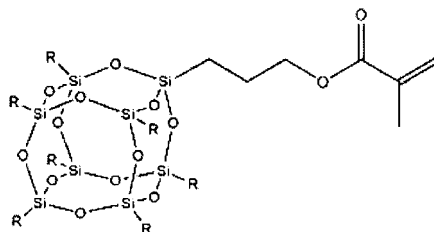
Comparación de los parámetros láser evaluados en función del número de grupos metacrílicos presentes en el monómero sililado (xMMAPOSS)

MATERIAL PM567 (1,5mM) MMA/xMMAPOSS	$\lambda_{em,max}$ (nm)	Eficiencia _{max} (%)	Estabilidad Láser (%)
13%p 1MMAPOSS	566.7	51.9	89.7
13%p 8MMAPOSS	568.0	59.0	100.0

Aunque los valores de eficiencia y estabilidad fueron ambos del mismo orden, los obtenidos para el copolímero de octametilmacrilato de Silsesquioxano fueron superiores en un 20 y en un 10%, respectivamente, respecto de los obtenidos con el monómero con solo un grupo metacrílico. Dichas diferencias son asignables al entrecruzamiento del copolímero obtenido con este monómero polifuncional, frente al copolímero lineal obtenido con el primer monómero.

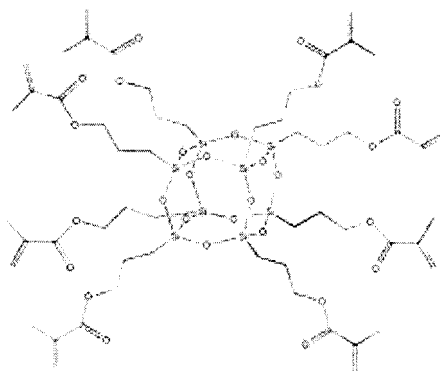
REIVINDICACIONES

1. Copolímeros lineales sililados con grupos silsesquioxano, **caracterizados** porque al menos uno de los comonómeros empleados en su obtención lleva como sustituyente de su doble enlace polimerizable un grupo Silsesquioxano (estructura I):



en donde R son hidrógenos o cualquier grupo orgánico, alifático o aromático.

2. Copolímeros entrecruzados sililados con grupos silsesquioxano, **caracterizados** porque al menos uno de los comonómeros empleados en su obtención tiene un grupo Silsesquioxano funcionalizado con un número variable de dobles enlaces polimerizables, superior a uno y hasta un máximo de ocho grupos por molécula (estructura II):



3. Copolímeros entrecruzados sililados con grupos silsesquioxano, lineales o entrecruzados, según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizados** además porque los dobles enlaces de los monómeros portadores del grupo Silsesquioxano, así como los de sus comonómeros, puede ser cualquier doble enlace polimerizable en un número variable, de uno a ocho, aunque preferentemente los mejores resultados son los obtenidos con dobles enlaces vinílicos, acrílicos y metacrílicos, siendo estos dos últimos grupos insaturados con los que se han conseguido alcanzar las mejores propiedades ópticas.

4. Copolímeros sililados con grupos silsesquioxano, según las reivindicaciones 1, 2 y 3, **caracterizados** porque la concentración de monómeros de silsesquioxano con estructura I o II varía dentro de amplios márgenes, si bien los copolímeros con mejores propiedades láser se obtienen cuando su concentración se encuentra entre 1 y 50% en peso, respecto del volumen de la mezcla total de monómeros de partida.

5. Procedimiento de obtención de los copolímeros sililados con grupos silsesquioxano según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por realizar la polimerización en bloque mediante iniciación térmica vía radicales libres; utilizando como iniciador, los de tipo peróxido e hidroperóxido, así como los azocompuestos alifáticos, preferentemente el azobis-isobutironitrilo, a una concentración de entre el 0,1 y el 5% en peso, respecto de la mezcla de monómeros.

6. Utilización de los anteriores copolímeros sililados, según reivindicaciones 1 a 5, en aquellas aplicaciones ópticas donde se requieran materiales poliméricos con buenas propiedades ópticas, alta fotoestabilidad, así como mayor estabilidad y conductividad térmica que las de los polímeros comerciales convencionales.

7. Utilización de los anteriores copolímeros sililados con grupos silsesquioxano, según las reivindicaciones 1 a 6, en aplicaciones en las que la estabilidad térmica es determinante, tal como su utilización para la obtención de matrices emisoras de luz láser de colorantes de alta eficiencia y estabilidad, cuando a dichas matrices sólidas se les incorpora, antes o durante su polimerización, cualquier colorante láser, siempre que los mismos sean solubles en la mezcla inicial de monómeros y en el polímero final obtenido.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 324 806

② Nº de solicitud: 200800220

③ Fecha de presentación de la solicitud: 29.01.2008

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	J. XIAO et al., "Copolymers of MMA and polyhedral oligosilsesquioxanes (POSS) with thermal property enhancements", Polymer Preprints, 2002, vol. 43, nº 1, página 504-505.	1,3-5
X	V. CASTELVETRO et al., "Hybrid nanocomposite films from mono- and multi-functional POSS copolyacrylates in miniemulsion", Macromol. Rapid Commun., 2006, vol. 27, nº 8, páginas 619-625.	1-5
X	G. LI et al., "Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: A review", J. Inorg. Organomet. Polymers, 2001, vol. 11, nº 3, páginas 123-154, ver páginas 127-131, 133-135.	1,3,5
X	J. D. LICHTENHAN et al., "Linear hybrid polymer building blocks: Methacrylate-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane monomers and polymers", Macromolecules, 1995, vol. 28, nº 24 páginas 8435-8437.	1,5
X	US 5484867 A (J. D. LICHTENHAN et al.) 16.01.1996, columna 7, línea 53 - columna 8, línea 12; reivindicaciones; ejemplo 2.	1,5
X	JP 2004354547 A (KANAI SHIN GIJUTSU KEN., OLYMPUS OPTICAL CO.) 16.12.2004 (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 22.04.2009]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 200509, Nº de acceso: 2005-076532.	6
X	A. COSTELA et al., "Highly photostable solid- state dye lasers based on silicon-modified organic matrices", J. Appl. Phys., 2007, vol. 101, páginas 073110(1)-073110(11).	7

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 29.07.2009	Examinador E. Dávila Muro	Página 1/5
---	-------------------------------------	----------------------

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C08G 77/06 (2006.01)

C08F 283/12 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

H01S 3/16 (2006.01)

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

C08G, C08F, 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,CAPLUS,PAJ

OPINIÓN ESCRITA

Nº de solicitud: 200800220

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.07.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	7	SÍ
	Reivindicaciones	1-6	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones		SÍ
	Reivindicaciones	1-7	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 ha sido publicada.

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	Polymer Preprints, 2002, vol. 43, nº 1, página 504-505	2002
D02	Macromol. Rapid Commun., 2006, vol. 27, nº 8, páginas 619-625	2006
D03	J. Inorg. Organomet. Polymers, 2001, vol. 11, nº 3, páginas 123-154	2001
D04	Macromolecules, 1995, vol. 28, nº 24, páginas 8435-8437	1995
D05	US 5484867 A	1996
D06	JP 2004354547 A	2004
D07	J. Appl. Phys., 2007, vol. 101, páginas 073110(1)-073110(11)	2007

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

La invención se refiere a unos copolímeros lineales y entrecruzados sililados con grupos silsesquioxanos (POSS) en los que uno de los comonómeros utilizados contiene un grupo silsesquioxano funcionalizado con uno o varios dobles enlaces polimerizables de tipo vinílico, acrílico y metacrílico (estructuras I y II). Los comonómeros con los que se polimerizan son también de tipo vinílico, acrílico y metacrílico. La invención también se refiere a la obtención de dichos copolímeros sililados y a su utilización en aplicaciones ópticas y, en particular, en la obtención de matrices para láseres de colorantes.

El documento D01 divulga la preparación de copolímeros de metacrilato de metilo (MMA) y oligosilsesquioxanos polihédricos (POSS) funcionalizados con un resto metacrilato y sustituyentes R=fenilo (ver compuesto 1), mediante copolimerización a 60°C en proporciones variables de ambos comonómeros y utilizando azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador (ver página 504 y Tabla 1). El compuesto 1 se corresponde exactamente con la estructura I del monómero que se utiliza en los copolímeros de la invención.

El documento D02 describe la copolimerización de monómeros metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de butilo (BA) con monómeros POSS mono- y octafuncionalizados con restos 3-metacrililoiloxipropilo (ver POSSm1 y POSSm8, figura 1), mediante polimerización radicalica en emulsión y miniemulsión, utilizando persulfato potásico o AIBN como iniciadores. Se obtienen copolímeros latex híbridos de POSS y monómeros (met)acrilato. Los compuestos POSSm1 y POSSm8 se corresponden exactamente con las estructuras I y II de la invención.

El documento D03 divulga la síntesis y propiedades de homopolímeros y copolímeros con estructuras híbridas orgánica-inorgánica que contienen oligómeros polihédricos silsesquioxanos (POSS). Se utilizan monómeros POSS mono y multifuncionales que contienen diversos sustituyentes, entre ellos, metacrilato, vinilo, norbornilo, estirilo o epoxi (ver esquemas 2 y 3).

En particular, se describen polímeros y copolímeros obtenidos a partir de monómeros POSS sustituidos con un grupo propilmetacrilato y R=ciclopentilo, ciclohexilo (ver esquema 5a, compuestos 9-13) mediante polimerización radicalica utilizando AIBN como iniciador. Estos monómeros POSS mono y polifuncionales se pueden incorporar químicamente a distintos tipos de resinas (ver esquema 10, compuesto 39). Los compuestos 9 y 10 se corresponden exactamente con la estructura I de la reivindicación 1.

El documento D04 describe la síntesis de monómeros POSS funcionalizados con un sustituyente metacrilato y sustituyentes alquilo no reactivos de tipo R=ciclopentilo o ciclohexilo (ver esquema 1, compuestos 3 y 4), así como los homo y copolímeros lineales híbridos de diferente composición obtenidos a partir de los mismos (esquemas 1 y 2, compuestos 5,6 y7). Los compuestos 3 y 4 también se corresponden con la estructura I de la reivindicación 1.

El documento D05 describe la preparación de POSS sustituidos con diferentes grupos reactivos y la síntesis de homopolímeros y copolímeros que los contienen mediante polimerización radicalica con AIBN o peróxidos orgánicos (ver columna 6, líneas 30-67, columna 7, líneas 1-7, líneas 53-67, columna 8, líneas 1-12, ejemplo 2).

Hoja adicional

El documento D06 divulga un material compuesto híbrido orgánico-inorgánico que se utiliza para la fabricación de elementos ópticos, el cual está formado a partir de monómeros y/o oligómeros de POSS con sustituyentes (met)acrilato.

En consecuencia, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1-6 no presenta novedad ni actividad inventiva respecto a lo divulgado en los documentos D01-D06 y no satisface el criterio establecido en los arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986.

El documento D07 divulga el uso de matrices poliméricas que incorporan átomos de Si en su estructura para la obtención de matrices emisoras de luz láser de colorantes, en particular matrices basadas en copolímeros y terpolímeros de monómeros metacrílicos con monómeros que contienen Si, como 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPMA).

Resultaría obvio para un experto en la materia, sobre todo cuando se va a obtener el mismo resultado (matrices para láseres de colorantes que tengan una estabilidad térmica mejorada) emplear un copolímero de naturaleza híbrida orgánica-inorgánica con átomos de Si incorporados en la estructura en forma de POSS como el descrito en la invención, como matriz sólida para láseres de colorantes que sea alternativa a la descrita en D07. Por lo tanto, el objeto de la invención según la reivindicación 7 se considera que no implica actividad inventiva y no satisface el criterio establecido en el art. 8.1 LP 11/1986.