



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 340**

51 Int. Cl.:

G02B 1/04 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

G02B 6/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02796764 .5**

86 Fecha de presentación : **23.12.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1576396**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.09.2005**

54 Título: **Guía de ondas ópticas fotocrómicas y procedimiento para la preparación de las mismas.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **Pirelli & C. S.p.A.**
Via Gaetano Negri, 10
20123 Milano, IT

72 Inventor/es: **Colombo, Marco;**
Zaopo, Antonio;
Dubitsky, Yuri, A.;
Zerbi, Giuseppe;
Bertarelli, Chiara y
Gallazzi, Maria, Carla

74 Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

ES 2 305 340 T3

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

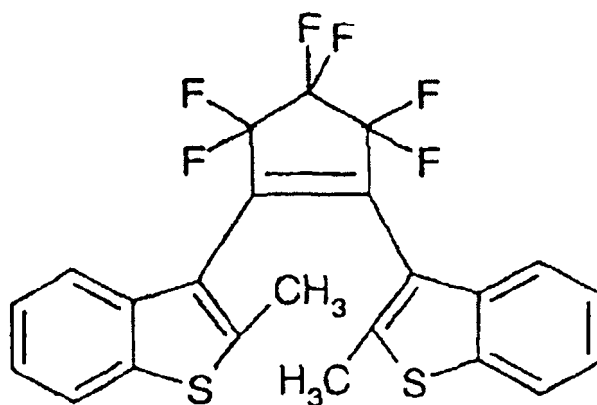
DESCRIPCIÓN

Guía de ondas ópticas fotocromicas y procedimiento para la preparación de las mismas.

La presente invención se refiere a guías de ondas ópticas que se basan en un polímero de diarileno fotocromico, y a un procedimiento para la preparación de las mismas.

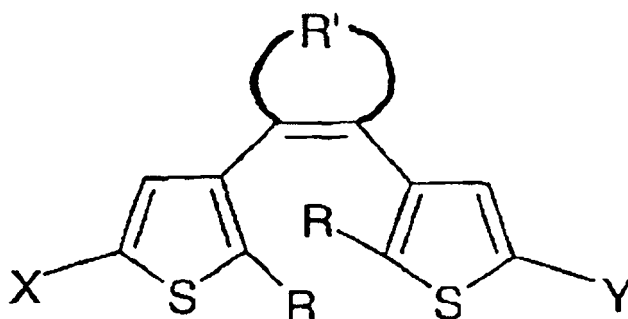
Tal como describe, por ejemplo, Yoshida *et al.*, en Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 95 (1996), 265-270, se han estudiado materiales para aplicaciones ópticas cuyo índice de refracción se puede cambiar. El cambio del índice de refracción Δn en compuestos fotocromicos orgánicos ha llevado a propuestas para su uso en algunos componentes de guías de onda óptica puesto que un cambio en el índice de refracción de una guía de onda óptica puede cambiar la fase de la luz señal. Además, el cambio reversible en el índice de refracción de compuestos fotocromicos permite que se pueda controlar el cambio de fase de la luz. Sin embargo, casi todos los compuestos fotocromicos orgánicos convencionales tienen una baja estabilidad térmica, y el cambio del índice de refracción causado por la irradiación de la luz resulta inestable a temperatura ambiente. Se han desarrollado compuestos fotocromicos irreversibles térmicamente, tales como derivados de 1,2-diarileno, y se ha descrito una buena duración en los ciclos de reacción fotocromica. Una vez cerrados, compuestos tales como los derivados de 1,2-diarileno, resultan estables térmicamente pero presentan fotocromismo reversible con una alta eficiencia de conversión.

La publicación citada anteriormente muestra el comportamiento de algunos compuestos, por ejemplo,



dispersados en PMMA (poli metacrilato de metilo) a concentraciones que varían desde 5 hasta 50% en peso frente a PMMA. Solamente a una concentración alta de compuesto (superior al 30% en peso) se obtiene un Δn de más del 10^{-3} .

La patente FR 2774998 (a nombre de la Ecole Polytechnique) se refiere a compuestos y polímeros de 1,2-ditienileno de fórmula general



donde X y Y pueden ser una función reactiva tal como COCl; R puede ser, de manera típica, CH₃, y R' puede ser un grupo cíclico, típicamente -CF₂CF₂CF₂-.

Los materiales fotocromicos pueden estar constituidos por una matriz sólida y por moléculas fotocromicas unidas químicamente a dicha matriz. Se dice que el citado enlace químico evita problemas de separación de fase que tiene lugar cuando la molécula fotocromica se encuentra simplemente dispersa en el interior de la matriz del polímero.

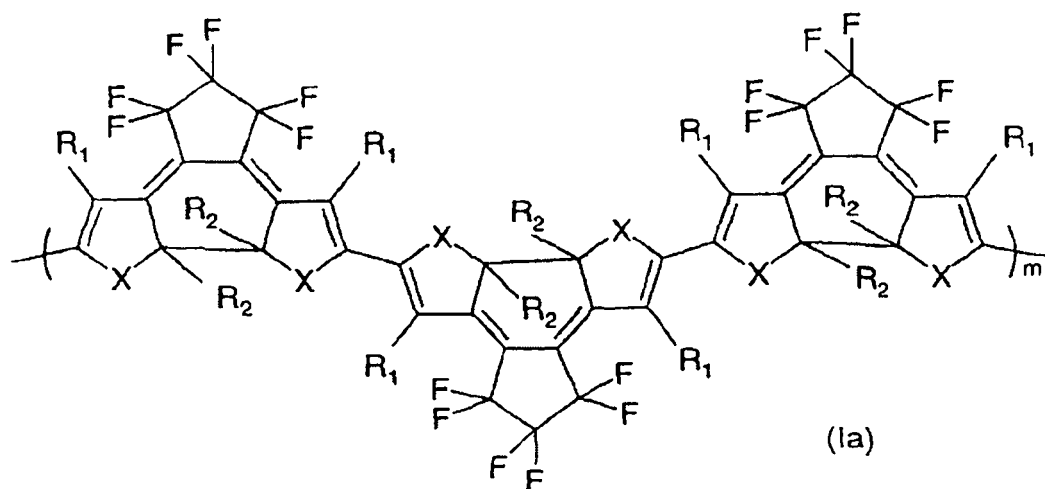
ES 2 305 340 T3

La patente JP 11202144 (en nombre de Hitachi Ltd) describe guías de onda de tipo X obtenidas mediante el uso de por lo menos dos clases de moléculas de diarileteno fotoactivas (reactivas a diferentes longitudes de onda) dispersadas en una matriz polimérica, tal como PMMA fluorado. La irradiación se efectúa a través de una máscara de exposición. También se conoce la conexión con fibras ópticas.

La patente JP 2000221351 (a nombre de Kyocera Corp.) se refiere a un acoplador X obtenido mediante derivados de diarileteno fotocromicos que contienen PMMA fluorado.

El solicitante comprobó que concentraciones bajas de un polímero de 1,2-diarileteno dispersado en una matriz proporciona una guía de onda óptica fotocromica con un cambio significativo del índice de refracción.

Por tanto, la presente invención se refiere a una guía de onda óptica que comprende una matriz y un paso óptico que incluye un polímero de diarileteno fotocromico que tiene la fórmula general (Ia)



donde

X es S, O, Se, Te, o N-R, donde R es hidrógeno o un grupo alquilo(C₁₋₁₂) lineal o ramificado;

R₁ es hidrógeno, un grupo alquilo(C₁₋₁₂) lineal o ramificado o un grupo alcoxi(C₁₋₁₂);

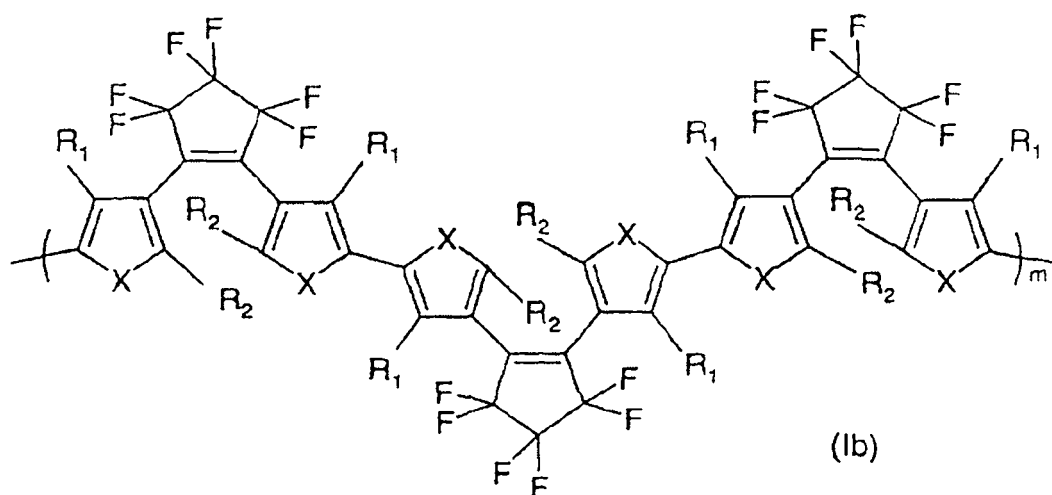
R₂ es un grupo alquilo(C₁₋₁₂) lineal o ramificado; y

m = 4-100.

Preferiblemente, X es S, Se o Te, más preferiblemente es S.

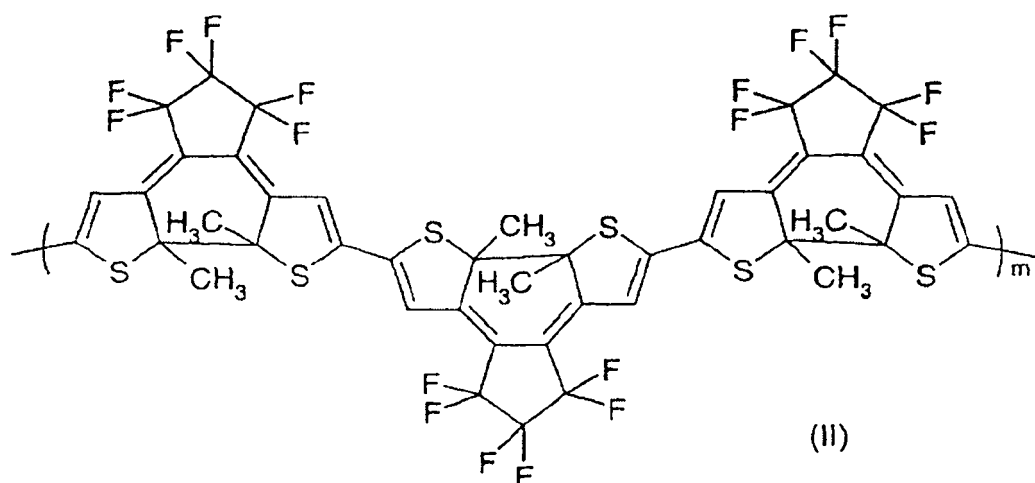
Preferiblemente, R₁ es hidrógeno o un grupo alquilo(C₁₋₃).

Preferiblemente, el paso óptico de la guía de onda de la invención está rodeado por una matriz que comprende un polímero de diarileteno fotocromico que tiene la fórmula general (Ib)



donde X, R₁, R₂ y m tienen los significados expresados para la fórmula (Ia).

Más preferiblemente, el polímero de diarileteno fotocrómico según la presente invención es



Preferiblemente, el polímero de diarileteno fotocrómico (I) se encuentra dispersado en la citada matriz.

Los materiales adecuados de la matriz se pueden seleccionar entre aquellos que son transparentes para los valores de longitud de onda usados en los sistemas de telecomunicación (1550 nm) y solubles en el mismo solvente que disuelve el polímero fotocrómico (Ia).

Los ejemplos de matriz útiles para la presente invención incluyen poliestireno, polimetilmetacrilato (PMMA), policarbonato, polisulfona, poliimida, PMMA fluorado o deuterado, y mezclas de los mismos.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una guía de onda óptica que comprende las etapas de:

- a) disolución de un polímero de diarileteno fotocrómico de fórmula (Ib) tal como se ha indicado anteriormente, en un solvente orgánico;
- b) mezcla de la disolución así obtenida y una matriz polimérica hasta la obtención de una dispersión;
- c) preparación de una película mediante el depósito de la citada dispersión sobre un sustrato;
- d) irradiación de dicha película para formar un paso óptico que comprende un polímero de diarileteno fotocrómico de fórmula (Ia), tal como se ha indicado anteriormente.

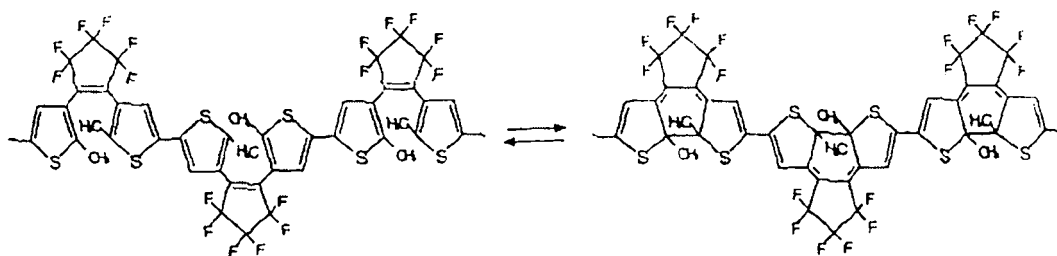
ES 2 305 340 T3

Los disolventes orgánicos preferidos para la disolución del polímero (Ib) (etapa a) son los disolventes clorados, p.e., tetracloroetano.

Preferiblemente, el polímero de diarileno fotocromico de la invención se disuelve en la citada matriz a una concentración no superior al 20% en peso. Preferiblemente, dicha concentración se encuentra en un margen entre aproximadamente 0,1% y aproximadamente 15% en peso. Todavía más preferiblemente, la concentración se encuentra entre aproximadamente 5 y aproximadamente 10% en peso.

Tal como se ha mencionado anteriormente, los polímeros de la invención pueden existir como dos isómeros estables (formas Ib abierta y la cerrada). Los citados polímeros pueden llevar a cabo reacciones fotocromicas tal como se muestra en el siguiente esquema para un polímero preferido (II).

La diferencia, o cambio, del índice de refracción Δn que existe entre



las dos formas anteriores hace que los polímeros de la invención sean adecuados para su uso como guías de onda útiles para dispositivos de telecomunicaciones, usando simplemente luz para escribir el paso óptico deseado (técnica de escritura directa). La diferencia del índice de refracción Δn entre la forma cerrada y la forma abierta de los polímeros de la invención (dispersados en la matriz de poliestireno) es mayor que 10^{-3} y permite una propagación monomodal a 1550 nm en secciones ópticas de algunos μm^2 , adecuada para la realización de dispositivos de telecomunicación y para la conexión a fibras ópticas.

De acuerdo con la invención, los citados polímeros de diarileno (Ib) se disuelven en un solvente adecuado, tal como, por ejemplo, tetracloroetano, y se dispersan de manera homogénea en una matriz polimérica adecuada, tal como, por ejemplo, poliestireno (polímero de tipo huésped). A continuación, se forman películas del material así obtenido, es decir, del polímero de diarileno dispersado en la matriz polimérica, sobre un sustrato adecuado, tal como vidrio BK7, y después se irradia para llevar a cabo la reacción fotocromica de ciclación, dando lugar a un canal de índice de refracción.

Esta etapa de irradiación se efectúa preferiblemente mediante un procedimiento denominado de “escritura directa”, empleando, p.e., un haz láser UV, sin el uso de máscaras u otras técnicas más complejas.

La presente invención se ilustra a continuación con más detalle, con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Preparación de 3,5-dibromo-2-metilfenol (1)

Se añade una solución de bromo (29 ml, 561 mmoles) en ácido acético (120 ml) a una solución de 2-metilfenol (25 g, 0,255 moles) en el mismo disolvente, y se agita y se enfría en un baño de hielo. La mezcla de reacción se guarda a 0-5°C durante una hora, a continuación durante 16 horas a temperatura ambiente y después se trata con agua. El aceite oscuro depositado en el fondo del recipiente se recoge y la fase acuosa se extrae con éter dietílico. Las fases orgánicas se lavan a continuación con $\text{H}_2\text{O}/\text{NaHCO}_3$ y se secan sobre Na_2SO_4 . Se evapora el disolvente y el aceite oscuro resultante se destila en vacío ($1,3 \times 10^{-1}$ mbar). Se recogen tres fracciones de líquido incoloro (50°C, 58°C, 75°C) y se analizan mediante cromatografía de gases. El rendimiento total del compuesto (1) es del 90%; la fracción destilada a 58°C tiene una pureza del 99% y se usa en las reacciones siguientes.

^1H -RMN (CDCl_3), δ (ppm): 6,86 (s, H aromático), 2,34 (s, CH_3).

Ejemplo 2

Preparación del ácido 4-bromo-5-metil-2-tienilborónico (2)

En un recipiente de 500 ml, a -78°C, se agita una solución del compuesto obtenido en el ejemplo 1 (26,37 g, 103 mmoles) en 150 ml de éter dietílico anhidro. A continuación, se gotea lentamente 42 ml de butil litio (2,5 M en hexano) y, después de 30 minutos, se añaden 38 ml de $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ destilado. Al cabo de una hora se sube la temperatura y la reacción se para a temperatura ambiente por adición de $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ 1,2 N, con el fin de disolver las sales de litio, y se

ES 2 305 340 T3

extrae con éter dietílico. Una vez evaporado el disolvente se obtiene un sólido amarillo, el cual, después de lavado con pentano, da lugar al compuesto (2) deseado con un rendimiento del 63%.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3), δ (ppm): 7,43 (s, H aromático), 4,31 (s, $\text{B}(\text{OH})_2$), 2,44 (s, CH_3).

5

Ejemplo 3

Preparación de 4,4'-dibromo-5,5'-dimetil-2,2'-bistiofeno (3)

10 a) En un recipiente de 250 ml se colocan 8,86 g del compuesto (1) (34,6 mmoles) y paladio tetrakis fosfina, bajo atmósfera de argon, en 100 ml de dimetoxi etano desgasificado. Se añaden, en secuencia rápida, ácido borónico del ejemplo (2) (7,3 g, 33 mmoles) y NaHCO_3 1N (54 ml). La mezcla de reacción se refluxe durante 4 horas, la solución resultante se extrae con éter dietílico y la fase orgánica se seca sobre Na_2SO_4 . Después de la evaporación del disolvente, el producto se purifica mediante cromatografía (gel de sílice, éter de petróleo) para dar lugar a 3,4 g de sólido blanco (3) con un rendimiento del 28%.

15

b) En un recipiente de 500 ml se agita, a -78°C bajo atmósfera inerte, una solución del compuesto (1) (25 g, 97,6 mmoles) en 200 ml de éter dietílico anhidro. A continuación, se añade gota a gota, butil litio (1,85 M en hexano, 54,6 ml). Después de una hora se añade CuCl_2 (14,6 g, 108 mmoles) y la mezcla se deja reaccionar a -78°C durante 1 hora y después durante 16 horas a temperatura ambiente. A continuación, se detiene la reacción por adición de agua y se filtra. La fase orgánica se seca sobre Na_2SO_4 y se evapora el disolvente para dar lugar a un sólido amarillo brillante, que se purifica mediante cromatografía (gel de sílice, éter de petróleo). Se obtiene un sólido blanco (3) con un rendimiento del 72%.

20

25 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3), δ (ppm): 6,91 (s, H_3 H_3'), 2,4 (s, CH_3).

Ejemplo 4

Preparación de poli-1,2-bis-(2-metil-3-tienil)-perfluorociclopenteno de fórmula (I)

30

Una solución de butil litio en hexano (2,5 M, 3 ml) se añade gota a gota a una solución del compuesto del ejemplo 3 (1,5 g, 4,26 mmoles) en THF anhidro (100 ml) a -78°C . Después de una hora, se añade 1,2-perfluorociclopenteno (0,58 ml) a la solución en agitación. La mezcla de reacción se agita durante 18 horas a temperatura ambiente, a continuación se trata con $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ y se extrae con éter etílico. La fase orgánica obtenida se seca sobre Na_2SO_4 , se evapora el solvente, se recoge el producto y se lava con pentano para obtener 0,750 g de un sólido amarillo brillante con un rendimiento del 47%.

35

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3), δ (ppm): 7,08 (s, H aromático), 1,99 (s, CH_3).

Ejemplo 5

40

Se disuelve el polímero de diarileteno fotocrómico del ejemplo 4 en tetracloroetano (Aldrich, 98%) y, a continuación, se añade poliestireno comercial (Aldrich, $\text{PM}=230000$, $\text{Tg}=94^\circ\text{C}$) en pequeñas porciones, hasta obtener una homogeneización completa. Con el fin de facilitar la disolución de la matriz polimérica, se mantiene la solución en agitación y suave calentamiento durante varias horas. La concentración final de poliestireno en tetracloroetano es de 9,4% en peso, y la concentración del cromóforo polimérico (I) en la matriz es de 8,8% en peso. La solución resultante se filtra sobre filtro de PTFE (diámetro de los poros: $0,45\text{ }\mu\text{m}$) y se desgasifica bajo vacío. Todas las etapas anteriores se llevan a cabo protegiendo la solución fotocrómica de la luz.

45

Se preparan películas depositando la solución anterior sobre sustrato de vidrio BK7 mediante recubrimiento por giro, usando un aparato Karl Suss RC8 (Karl Suss Francia-Francia). Las condiciones de trabajo son: 1500 rpm, 3000 rpm/s, 10 s. Las películas obtenidas se dejan secar a temperatura ambiente.

50

Las propiedades ópticas de las películas se miden con un Metricon Prism Coupler 2010 (Metricon Corporation-Pennington, NJ-USA). El índice de refracción de la película irradiada con UV (forma cerrada del cromóforo en poliestireno) es de 1,5672, mientras que en la película no irradiada es de 1,5648. Por tanto, la diferencia del índice de refracción entre las dos formas del cromóforo es de $2,4 \cdot 10^{-3}$ a 1550 nm.

55

Usando los datos registrados con Metricon, se proyecta una guía de onda mediante un software (soporte lógico) de onda F convencional, versión IV (Centro de Investigación en Nanoelectrónica, Departamento de Electrónica y Electr. Ing., Universidad de Glasgow, Escocia, G.B.). En una película de $3\text{ }\mu\text{m}$ de grosor sobre un sustrato de vidrio BK7, se obtiene un canal de $3\text{ }\mu\text{m}$ de ancho (forma cerrada del polímero I) usando un haz laser de UV. La pauta de la guía de onda se forma moviendo ya sea el sustrato o bien la fuente del haz (mientras el otro permanece estacionario) de tal manera que el haz dirigido o el haz focalizado contacte solamente las regiones predeterminadas deseadas de la capa del polímero. Estas técnicas de haz dirigido o focalizado se conocen dentro de la técnica como procedimientos de "escritura directa". Se ha usado un procedimiento de "escritura directa", tal como se ha descrito anteriormente, para la preparación de la guía de onda, focalizando un haz de radiación UV de $3\text{ }\mu\text{m}$, producido mediante laser excimer de 248 nm a 20 pulsos/seg, 300 mJ/pulso, a través de fibra óptica de cuarzo sobre una película no irradiada de $3\text{ }\mu\text{m}$ de

60

65

ES 2 305 340 T3

grosor. La fibra óptica se conecta mediante un dispositivo de “escritura directa” fabricado por el cliente, controlado mediante microscopio óptico. La guía está rodeada por polímero de forma abierta y aire.

5 Referencias citadas en la descripción

Esta lista de referencias citadas por el solicitante se incluye solamente para la conveniencia del lector. No forma parte del documento de la patente Europea. Aunque se ha tenido sumo cuidado en la compilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO declina toda responsabilidad en este aspecto.

10

Documentos que son patentes y que se citan en la descripción

- FR 2774998 [0004]

15

- JP 11202144 B [0006]

- JP 2000221351 B [0007]

Literatura diferente de patentes citada en la descripción

20

- YOSHIDA *et al.*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1996, vol. 95, 265-270 [0002].

25

30

35

40

45

50

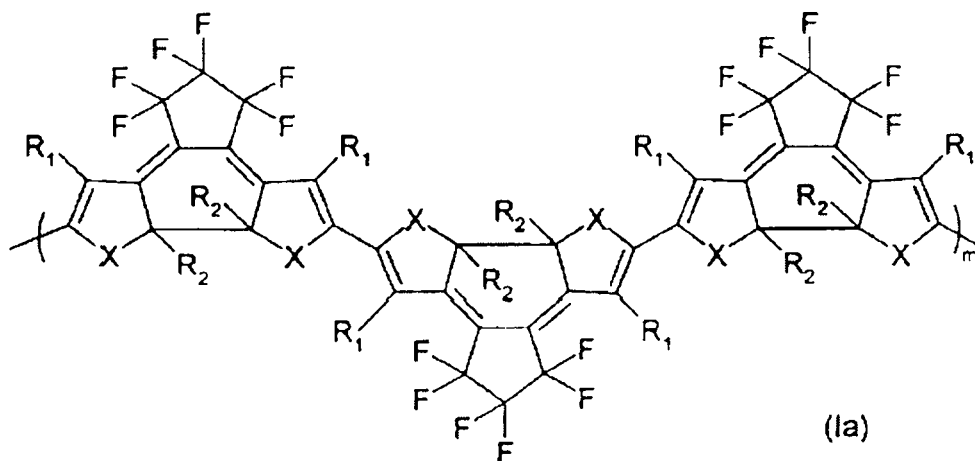
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una guía de onda óptica que comprende una matriz y un paso óptico que incluye un polímero de diarileteno fotocrómico que tiene la fórmula general (Ia):



en la que

X es S, O, Se, Te, o N-R, donde R es hidrógeno o un grupo alquilo (C_{1-12}) lineal o ramificado;

R₁ es hidrógeno, un grupo alquilo (C_{1-12}) lineal o ramificado o un grupo alcoxi (C_{1-12});

R₂ es un grupo alquilo (C_{1-12}) lineal o ramificado; y

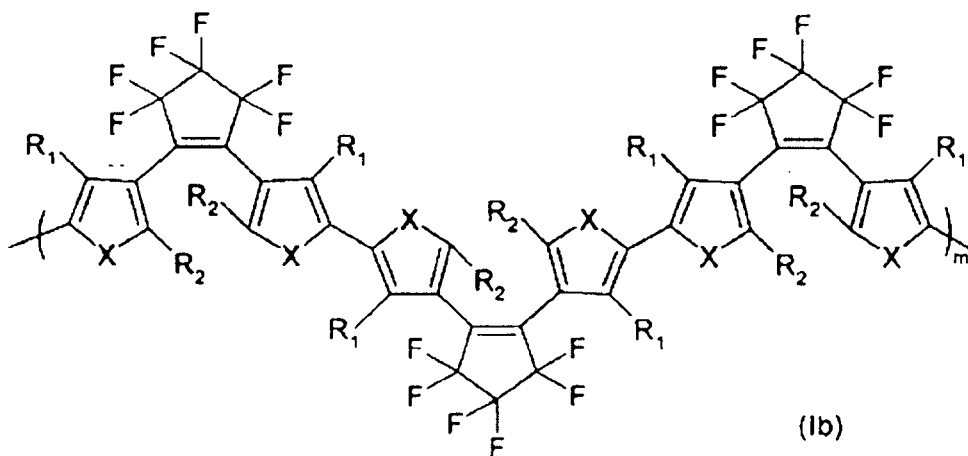
m = 4-100.

2. Guía de onda óptica según la reivindicación 1 en la que X es S, Se o Te.

3. Guía de onda óptica según la reivindicación 2 en la que X es S.

4. Guía de onda óptica según la reivindicación 1 en la que R₁ es hidrógeno o un grupo alquilo (C_{1-3}).

5. Guía de onda óptica según la reivindicación 1 en la que el paso óptico está rodeado por una matriz que comprende un polímero de diarileteno fotocrómico que tiene la fórmula general (Ib)



en donde X, R₁, R₂ y m tienen el significado según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

6. Guía de onda óptica según la reivindicación 1 en la que el citado polímero de diarileteno fotocrómico se encuentra disperso en la citada matriz.

ES 2 305 340 T3

7. Guía de onda óptica según la reivindicación 1 en la que la citada matriz se selecciona entre poliestireno, polimetilmetacrilato (PMMA), policarbonato, polisulfona, poliimida, PMMA fluorado o deuterado, y mezclas de los mismos.

8. Procedimiento para la preparación de una guía de onda óptica que comprende las etapas de

a) disolución de un polímero de diarileteno fotocromico de fórmula (Ib) tal como las reivindicaciones precedentes, en un solvente orgánico;

b) mezcla de la disolución así obtenida y una matriz polimérica hasta la obtención de una dispersión;

c) preparación de una película mediante el depósito de la citada dispersión sobre un sustrato;

d) irradiación de dicha película, para formar un paso óptico que comprende un polímero de diarileteno fotocromico de fórmula (Ia) tal como se ha indicado en las reivindicaciones precedentes.

9. Procedimiento según la reivindicación 8 en el que el solvente orgánico es un solvente clorado.

10. Procedimiento según la reivindicación 8 en el que el polímero de diarileteno fotocromico de la invención se disuelve en la citada matriz a una concentración no superior al 20% en peso.

11. Procedimiento según la reivindicación 10 en el que dicha concentración va desde 0,1% hasta 15% en peso.

12. Procedimiento según la reivindicación 11 en el que la concentración va desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 10% en peso.