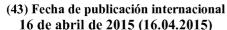
(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual

Oficina internacional







(10) Número de Publicación Internacional WO 2015/052356 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes: *G02B 21/00* (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2014/000049

(22) Fecha de presentación internacional:

27 de marzo de 2014 (27.03.2014)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201300973

10 de octubre de 2013 (10.10.2013) ES

- (71) Solicitante: UNIVERSIDAD DE CANTABRIA [ES/ES]; Pabellón de Gobierno, Avda. de los Castros s/n, E-39005 Santander (ES).
- (72) Inventores: BARREDA ARGÜESO, José Antonio; Departamento Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada., Facultad de Ciencias, Avda. de los Castros 48, E-39005 Santander (ES). RODRIGUEZ GONZÁLEZ, Fernando; Departamento Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada., Facultad de

- Ciencias, Avda. de los Castros 48, E-39005 Santander (ES)
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):

 ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Continúa en la página siguiente]

- (54) Title: MICROSCOPE FOR THE SPECTROSCOPIC CHARACTERISATION OF A SAMPLE
- (54) Título : MICROSCOPIO PARA LA CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE UNA MUESTRA

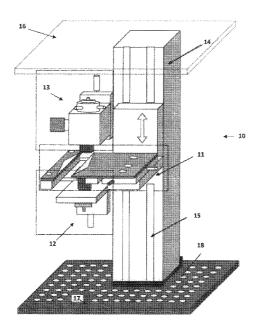


FIGURA 1

- (57) Abstract: The invention relates to a microscope (10) comprising a two-lens optical system for the spectroscopic characterisation of a sample having a surface area in the range varying from square micrometres to tens of square millimetres, and comprising a lighting system (12, 30) configured to illuminate the sample at a point having a diameter of between approximately 5 um and 30 um, and a focusing and detection system (13, 40) configured to capture the signal from the illuminated sample. The lighting system (12, 30) and the focusing and detection system (13, 40) are independent, are located on opposite sides of the sample, move independently in the three directions in space and are configured to allow any spectroscopic measurement, including absorption, of samples placed in difficult-to-access dispersive environments.
- (57) Resumen: Microscopio (10) con óptica de doble objetivo para la caracterización espectroscópica de una muestra cuya área está comprendida en el rango que va desde los micrómetros cuadrados hasta las décimas de milímetros cuadrados, que comprende un sistema de iluminación (12, 30) configurado para iluminar la muestra en un punto cuyo diámetro está comprendido entre aproximadamente 5 um y 30 um, y un sistema de enfoque

[Continúa en la página siguiente]





con reivindicaciones modificadas (Art. 19(1))

	11 0 2015/052550 111	
Publicada:		con univiral in a ciones modifica das (Aut. 10(1))

con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

MICROSCOPIO PARA LA CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE UNA MUESTRA

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención pertenece al campo de los microscopios para la caracterización espectroscópica de una muestra y, más concretamente, al de los microscopios para la caracterización espectroscópica de una muestra sometida a condiciones extremas, cuya área está comprendida en el rango que va desde los micrómetros cuadrados hasta las décimas de milímetros cuadrados.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Las medidas espectroscópicas son habitualmente utilizadas en diversas áreas científicas como la física, química, biología, geología y, en general, áreas relacionadas con la ciencia de materiales, donde constituyen una herramienta fundamental para su caracterización. Estas técnicas son muy útiles como sondas no destructivas, para la caracterización de materiales sometidos a diversas condiciones ambientales de presión, temperatura, campo magnético, etc. En tales condiciones, estas medidas, que se realizan por medio de espectrómetros, requieren la adaptación de dichos instrumentos a entornos de muestra extremos que en general emplean microscopios para su observación.

En el caso de los espectrómetros convencionales que operan con micromuestras, éstos incorporan un microscopio con un acoplamiento rígido que limita su flexibilidad. Sin embargo, las medidas espectroscópicas de micromuestras emplazadas en entornos complejos o de difícil acceso, tales como criostatos, celdas de presión, platinas calefactoras, cápsulas herméticas de vidrio, etc., requieren de una microscopía adecuada. Los entornos de muestra son en ocasiones voluminosos y su adaptación a un

microscopio convencional es compleja y, en la mayor parte de los casos, físicamente imposible, debido a la limitada distancia de trabajo de los objetivos y el espacio accesible de muestra.

Aunque diversos equipos de FTIR (equipos que utilizan Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier) incorporan microscopios con una óptica de reflexión (objetivos tipo Cassegrain) para focalización de luz y detección en modo de transmisión, tales dispositivos son rígidos y operan con distancias de trabajo muy limitadas para incorporar celdas o entornos de micromuestra con distancias de trabajo superiores a 2 cm.

En el caso de la técnica de absorción óptica, esta dificultad se ve acentuada para microscopios con óptica confocal ya que ésta resulta inapropiada, habida cuenta de la necesidad de disponer de un objetivo de iluminación y de un objetivo de detección a ambos lados de la muestra.

No obstante, los microscopios habituales emplean óptica confocal, ya que a pesar de que esta configuración no es adecuada para la absorción, y otras técnicas que precisen disponer de una óptica focalizada de transmisión (*forward scattering*), su uso es recomendado en técnicas espectroscópicas en configuración de retrodifusión (*back-scattering*) tales como Raman, Reflectancia, Fotoluminiscencia, etc. Los microscopios habituales ofrecen sistemas de visión convencionales con revolver de objetivos y un sistema de iluminación con lentes concentradoras que impiden la medida de Absorción con microfoco para la muestra (I) y entorno de referencia (I₀).

Estas limitaciones de los microscopios convencionales, bien por la configuración confocal, bien por la rigidez de diseño con objetivos anclados a posiciones fijas y escaso espacio de acceso de muestra, hacen imposible llevar a cabo determinadas experiencias que requieren la obtención de imagen y la sonda microscópica de espectroscopia simultáneamente. Es importante conocer el lugar donde se realiza la exploración (sondeo) y que sea reproducible; sin embargo, los sistemas de

caracterización espectroscópica comerciales actuales no proporcionan la imagen del área de exploración de la muestra y el espectro de forma simultánea.

Además, los microscopios convencionales operan con su eje óptico vertical o en una orientación próxima a ésta. Este diseño no permite emplear el microscopio en una configuración de eje óptico horizontal, configuración que resulta necesaria cuando el acceso óptico es únicamente a través de ventanas verticales. Ejemplos de esta problemática son el caso de criostatos de cabeza y ventanas verticales (como por ejemplo los de baño de helio o nitrógeno), cubetas o celdas líquidas con acceso óptico horizontal, etc.

Desde el punto de vista de la alta presión, la utilización de las denominadas celdas de yunque de diamante (o de otra gema como zafiro, moissonitas, etc.) constituyen la técnica más utilizada en estudios de alta presión, y la espectroscopia constituye una técnica esencial para la caracterización de la materia sometida a tales condiciones extremas. La realización de medidas espectroscópicas en las muestras micrométricas contenidas en este tipo de celdas está muy restringida por las dimensiones de las celdas. Además las celdas pueden ser asimétricas, lo que implica que las distancias de trabajo puedan variar a un lado y otro de la celda, y por tanto que los caminos ópticos para el sistema de iluminación y de detección sean diferentes (no equivalentes).

Por otra parte, los yunques de diamante, zafiro u otras gemas utilizadas en las celdas de presión, son medios dieléctricos que presentan dispersión cromática y dependiendo de la geometría pueden desviar el haz de forma distinta para la iluminación y la detección. Este problema en general no se consigue paliar con los microscopios convencionales dada la rigidez mecánica de los objetivos tanto de iluminación como de detección, que impiden un posicionamiento de los objetivos fuera del eje óptico del microscopio. Este aspecto limita la realización de las medidas espectroscópicas en aquellas circunstancias en que los entornos de muestra requieran una focalización independiente.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

La presente invención trata de resolver los inconvenientes mencionados anteriormente mediante un microscopio para la caracterización espectroscópica de una muestra, estando el área de la muestra comprendido en el rango que va desde los micrómetros cuadrados hasta las décimas de milímetros cuadrados, que permite caracterizar espectroscópicamente cualquier material con características susceptibles de ser medidas espectroscópicamente, mediante técnicas de absorción, luminiscencia, espectroscopía resuelta en tiempo y espectroscopía Raman.

Concretamente, en un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un microscopio con óptica de doble objetivo para la caracterización espectroscópica de una muestra cuya área está comprendida en el rango que va desde los micrómetros cuadrados hasta las décimas de milímetros cuadrados, que comprende un sistema de iluminación configurado para iluminar la muestra en un punto cuyo diámetro está comprendido entre aproximadamente 5 µm y 30 µm, y un sistema de enfoque y detección configurado para recoger la señal procedente de la muestra iluminada.

El sistema de iluminación y el sistema de enfoque y detección son independientes, están situados en lados opuestos de la muestra, presentan movilidad independiente a lo largo de las tres direcciones del espacio y están configurados para permitir cualquier medida espectroscópica, incluyendo la absorción, de muestras emplazadas en entornos dispersivos y de dificil acceso.

En una posible realización, el microscopio comprende además un sistema portamuestras, situado entre el sistema de iluminación y el sistema de enfoque y detección, extraíble e independiente de ambos sistemas, con movilidad en los tres ejes, y configurado para fijar diferentes tipos de entornos de muestra, o la muestra directamente, entre dos plataformas comprendidas en dicho sistema portamuestras. Preferentemente, una de dichas plataformas es móvil y se desplaza por al menos dos guías.

En una posible realización, el sistema de iluminación comprende un objetivo de reflexión configurado para aprovechar la mayor cantidad de luz procedente de una fuente de luz y focalizarla sobre la muestra. Preferentemente, el sistema de iluminación comprende además un adaptador alineado con la parte anterior del objetivo de reflexión y configurado para permitir la utilización de diferentes fuentes de luz para iluminar la muestra.

En una posible realización, el sistema de enfoque y detección comprende un objetivo de reflexión configurado para recoger la luz procedente de la muestra iluminada y focalizarla en una fibra óptica.

En una posible realización, el sistema de enfoque y detección comprende una lámina semirreflectante, configurada para dividir el haz de luz procedente de la muestra, en dos haces de luz: un haz de luz reflejado y un haz de luz transmitido. Preferentemente, en la dirección de la luz reflejada se sitúa una cámara configurada para recibir y almacenar las imágenes procedentes del área de exploración de la muestra en tiempo real. Preferentemente, en la dirección de la luz transmitida se sitúa un adaptador de fibra óptica configurado para conectar la fibra óptica a cualquier dispositivo de caracterización espectroscópica.

En una posible realización, los sistemas que comprende el microscopio se encuentran acoplados a una columna configurada para permitir el anclaje de diversos elementos. Preferentemente, la columna comprende una placa base en cada uno de sus dos extremos, estando los planos de las placas bases situados perpendicularmente a la columna. Alternativamente, dicha columna comprende una placa base en uno de los dos extremos del dispositivo, estando el plano de la placa base situado perpendicularmente a la columna.

Preferentemente, dichas placas base presentan una pluralidad de orificios roscados.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica del mismo, y para complementar esta descripción, se acompaña como parte integrante de la misma, un juego de dibujos, cuyo carácter es ilustrativo y no limitativo. En estos dibujos:

La figura 1 muestra un esquema de un microscopio para la caracterización espectroscópica de una muestra, de acuerdo con una realización de la invención

La figura 2 muestra un esquema de un sistema portamuestras comprendido en el microscopio de la invención, de acuerdo con una realización de la invención.

La figura 3 muestra un esquema de un sistema de iluminación comprendido en el microscopio de la invención, de acuerdo con una realización de la invención.

La figura 4 muestra un esquema de un sistema enfoque-detección comprendido en el microscopio de la invención, de acuerdo con una realización de la invención.

La figura 5 muestra un esquema de una muestra situada en el interior de una celda de diamante.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

En este texto, el término "comprende" y sus variantes no deben entenderse en un sentido excluyente, es decir, estos términos no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos.

Además, los términos "aproximadamente", "sustancialmente", "alrededor de", "unos", etc. deben entenderse como indicando valores próximos a los que dichos términos acompañen, ya que por errores de cálculo o de medida, resulte imposible conseguir esos valores con total exactitud.

Además, se entiende por micromuestra una muestra de un material que presenta propiedades sensibles de ser caracterizadas espectroscópicamente, y cuya área de inspección está comprendida en el rango que va desde los micrómetros cuadrados hasta las décimas de milímetros cuadrados.

Además, se entiende por distancia de trabajo la distancia existente entre la parte posterior del objetivo de reflexión y la muestra que se quiere inspeccionar, cuando el sistema está focalizado.

Además, se entiende por orificio roscado un orificio cuyo interior presenta una espiral saliente que permite roscar diferentes elementos, tales como tornillos.

Además, se entiende por celda de presión de yunques de diamante (DAC, Diamond Anvil Cell) un dispositivo que permite la aplicación de altas presiones sobre muestras confinadas en su interior, en las cuales se realiza la espectroscopia óptica bajo presión. En general, el diseño básico de una "DAC" consiste en dos diamantes dispuestos en un sistema de yunques, proporcionando suficiente calidad visual como para permitir medidas espectroscópicas. La celda permite además una excelente observación directa bajo un microscopio y obtención de imágenes en tiempo real del estado en el que se encuentra la muestra. Entre ambos diamantes se encuentra ubicada una junta metálica, o gasket, en la que se realiza un orificio con el fin de albergar la muestra, reduciendo así el gradiente de presión y aumentando la estabilidad de la celda. El cilindro resultante es la cavidad donde se introduce la micromuestra, así como las bolas de rubí que actúan como sensores de presión y el medio necesario para establecer la presión hidrostática. La acción de unos tornillos permite comprimir los yunques entre sí, y aumentar la presión en el interior de la cavidad. Este dispositivo permite, a partir de cantidades microscópicas de una muestra, analizar tanto sólidos como líquidos.

Además, se entiende por contenedor o entorno de muestra el ambiente que rodea la muestra. Este entorno o contenedor puede ser simple (como por ejemplo el aire o un

vidrio sobre el que sitúa la muestra) o complejo (cuando la muestra se encuentra en el interior de un dispositivo, como por ejemplo una celda o un criostato).

Las características del microscopio de la invención, así como las ventajas derivadas de las mismas, podrán comprenderse mejor con la siguiente descripción, hecha con referencia a los dibujos antes enumerados.

Las siguientes realizaciones preferidas se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

A continuación se describe el microscopio para la caracterización espectroscópica de una micromuestra, de acuerdo con el esquema del mismo de la figura 1. El microscopio 10 de la invención permite caracterizar espectroscópicamente cualquier material con características susceptibles de ser medidas espectroscópicamente, mediante técnicas de absorción, luminiscencia, espectroscopía resuelta en tiempo y espectroscopía Raman. Ejemplos no limitativos de estos materiales son: aislantes, semiconductores, metálicos o moleculares, en cualquiera de sus estados.

El microscopio 10 de la invención comprende dos sistemas independientes y autónomos que permiten dotar al dispositivo de gran versatilidad: sistema de iluminación 12 y sistema de enfoque y detección 13. Además, preferentemente, el microscopio de la invención comprende un sistema portamuestras 11, independiente y autónomo de los otros dos sistemas.

La figura 1 muestra una realización particular del microscopio 10 de la invención, que comprende los tres sistemas: sistema portamuestras 11, sistema de iluminación 12 y sistema de enfoque y detección 13.

La gran ventaja de esta independencia es poder utilizar diversas fuentes para iluminar, poder realizar medidas sobre diferentes tipos de muestras contenidas en diversos entornos de muestra complejos, tales como celdas de alta presión, criostatos o platinas calefactoras sin las restricciones de los microespectrómetros convencionales, tener la posibilidad de utilizar diferentes tipos de espectrómetros y todo ello pudiendo ver al mismo tiempo la muestra analizada y su espectro en tiempo real.

Preferentemente, estos tres sistemas 11, 12, 13 se encuentran acoplados a una columna 14 que permite el anclaje de diversos elementos gracias a unos medios de sujeción y tornillería. Preferentemente, la columna 14 es ranurada, de aluminio y de sección cuadrada, y presenta al menos un carril 15 en cada uno de sus cuatro lados para mejorar el anclaje de los elementos necesarios, así como el movimiento de los mismos.

En una posible realización, la columna 14 presenta una placa base 16, 17 en cada uno de sus dos extremos. El plano de cada placa base 16, 17 está situado perpendicularmente a la columna 14 y tiene las dimensiones suficientes para aportar estabilidad al conjunto. Preferentemente, las placas base 16, 17 presentan una pluralidad de orificios roscados 18 en determinadas posiciones, que permite la ubicación de elementos auxiliares y el anclaje del microscopio 10 a una mesa óptica. En una posible realización, las placas base 16, 17 son de aluminio y de sección cuadrada.

Las dos placas base 16, 17, además de servir de base al dispositivo, permiten que el microscopio 10 pueda trabajar de forma vertical u horizontal. Es decir, gracias a las dos placas base 16, 17, el microscopio 10 tiene la flexibilidad suficiente para poder operar en posición horizontal -con el eje óptico paralelo a una mesa-, o en posición vertical -con el eje óptico perpendicular a una mesa-, manteniendo toda la operatividad del equipo. Esta característica es muy ventajosa para operar en entornos con accesos verticales u horizontales de una forma rápida y eficaz.

En otra posible realización, la columna 14 presenta una única placa base 17 en uno de

los dos extremos del dispositivo. Esta configuración es válida cuando se quiere trabajar con el microscopio en posición vertical.

A diferencia de los microscopios con óptica confocal, en los cuales el objetivo de iluminación y el objetivo de detección se encuentran en el mismo lado de la muestra, en el microscopio 10 de la invención el sistema de iluminación 12 y el sistema de enfoque y detección 13 se sitúan en lados opuestos de la muestra, lo que permite realizar, además de otras medidas espectroscópicas, la medida de la absorción óptica de la muestra, que requiere ser en transmisión. Por lo tanto, el sistema portamuestras 11 se sitúa entre el sistema de iluminación 12 y el sistema de enfoque y detección 13.

La figura 2 muestra una posible realización del sistema portamuestras 20 comprendido, preferentemente, en el microscopio de la invención.

Dicho sistema 20 comprende dos plataformas 21, 22, preferentemente rectangulares, cuyos dos lados enfrentados presentan cada uno un corte idéntico, preferentemente en forma de V, y más preferentemente en forma de U, siendo los dos cortes simétricos tal que cuando dichas dos plataformas 21, 22 se aproximan, sólo están en contacto en los extremos de dichos dos lados enfrentados. De esta forma, el entorno de la muestra (o la muestra directamente) queda fijado en el espacio existente entre las dos plataformas 21, 22. En una posible realización, las plataformas 21, 22 son de aluminio.

Preferentemente, una de las plataformas 21 es móvil y se desplaza por al menos dos guías 23, preferentemente de forma cilíndrica, que garantizan el alineamiento y enfrentamiento de las dos plataformas 21, 22 para anclar la muestra o el entorno de muestra.

En una posible realización, dichas guías 23 están insertadas en los laterales enfrentados de dos soportes 24, 25 que se encuentran situados debajo de las plataformas 21, 22 de tal forma que cada plataforma 21, 22 está unida a un único soporte 24, 25 gracias a unos medios de sujeción, tales como tornillos. En otra posible realización, los

soportes 24, 25 se encuentran situados encima de las plataformas. En una realización particular, las guías 23 son de aluminio.

Preferentemente, la otra plataforma 22 se encuentra unida a un microposicionador XY 28 que a su vez está unido a un soporte metálico 26 preferentemente en forma de "L" anclado a la columna 27. Este conjunto microposicionador XY 28 + soporte metálico 26 permite posicionar la muestra o el entorno de la muestra con precisión micrométrica en el plano XY, en cada uno de los dos ejes, fijando el sistema portamuestras 20 en una posición escogida de la columna 27. De esta forma, el microscopio se adapta a la muestra, y no la muestra al microscopio, como ocurre con los dispositivos comprendidos en el estado de la técnica. En otra posible realización, esta plataforma 22 se encuentra unida a un microposicionador XYZ anclado a la columna 27.

Este sistema portamuestras 20 permite medir todo tipo de cubetas, vasos de precipitados, platinas calefactoras, portaobjetos de vidrio, preparaciones de rocas y minerales o muestras microscópicas convencionales, además de utilizar diferentes tipos de celdas DAC o cápsulas PETRI; y todo ellos con diferentes dimensiones, debido a que el entorno de la muestra (o la muestra directamente) permanece anclada entre las dos plataformas, independientemente de su tamaño.

Además el sistema portamuestras 20 es extraíble, de tal forma que, en el caso de que el microscopio de la invención comprenda dicho sistema, éste se puede retirar fácilmente de la columna 27. Esta extracción es necesaria cuando se realicen medidas de muestras en el interior de un elemento que debido a su rigidez y/o a su volumen no requiera la utilización del sistema portamuestras 20, como por ejemplo medidas a baja temperatura utilizando un criostato. En este caso, podemos realizar el alineamiento partiendo de dejar fija la muestra y utilizando directamente los sistemas de posicionamiento tanto del sistema de iluminación como del sistema de enfoque y detección.

La figura 3 muestra una posible realización del sistema de iluminación 30 comprendido en el microscopio de la invención. Preferentemente, este sistema 30 se sitúa por debajo de la muestra a caracterizar, iluminando de esta forma el lado inferior de la muestra.

El sistema de iluminación 30 comprende un objetivo de reflexión 31 que permite aprovechar la mayor cantidad de luz procedente de una fuente de luz, focalizándola en la muestra en un punto cuyo diámetro está comprendido entre aproximadamente 5 um y 30 um. Un experto en la materia entenderá que el valor adecuado de diámetro del punto sobre la muestra depende de diversos factores, como por ejemplo de las características del objetivo o de la fuente de luz.

La parte anterior del objetivo de reflexión 31a se encuentra preferentemente enroscada al orificio 32 de un soporte 33, siendo dicho soporte 33 preferentemente de aluminio y de sección cuadrada. En una posible realización, la parte anterior del objetivo de reflexión 31a y la superficie lateral del orificio 32 del soporte 33 presentan un roscado del tipo RMS que permite una perfecta adaptación concéntrica del objetivo 31 al soporte 33. Este roscado permite alinear el objetivo 31 respecto del sistema de iluminación 30 (fibra, LED,...) y corregir, mediante el propio sistema roscado, la desviación ocasionada por la apertura numérica de la fuente.

En el lado opuesto del orificio 32 del soporte 33 donde se encuentra el objetivo de reflexión 31, se enrosca un adaptador 34 para fibra óptica, LED o cualquier otro sistema de iluminación, lo que permite la utilización de diferentes fuentes de luz, de tal forma que el adaptador 34 y la parte anterior del objetivo de reflexión 31a se encuentren alineados a lo largo del eje central del orificio 32. Es importante que la posición del objetivo 31 con respecto al adaptador 34 quede fija, utilizando para ello los elementos que sean necesarios, tales como contraroscas

El conjunto objetivo de reflexión 31-soporte 33-adaptador 34 está montado sobre un microposicionador XYZ 35 anclado a su vez a la columna 36 central, permitiendo desplazar el sistema de iluminación 30 en cada uno de los tres ejes. De esta forma, una

vez alineado el sistema de iluminación 30 respecto del objetivo 31, todo el conjunto se mueve solidario mediante el microposicionador XYZ 35.

En el caso de entornos de muestra complejos, el tamaño del contenedor limita la aproximación del objetivo a la muestra, por lo que se requiere el uso de objetivos con largas distancias de trabajo, como por ejemplo distancias comprendidas entre aproximadamente 9mm y 25 mm lo que permite que el entorno de muestra pueda ser de entre 18 mm y 50 mm.

Este sistema de iluminación permite focalizar la luz en un punto determinado con gran precisión, lo que resulta fundamental en el caso de las medidas de absorción óptica, donde la focalización de la fuente de luz en un punto de la muestra y en su entorno es crítico.

La figura 4 muestra una posible realización del sistema de enfoque y detección 40 comprendido en el microscopio de la invención

El sistema de enfoque y detección 40 comprende un objetivo de reflexión 41 que permite recoger la luz procedente de la muestra iluminada y focalizarla en una fibra óptica. Preferentemente, el objetivo de reflexión del sistema de iluminación y el objetivo de reflexión 41 del sistema de enfoque y detección 40 presentan las mismas características, lo que permite un mejor aprovechamiento de la luz al tratarse de un sistema simétrico.

La parte anterior del objetivo de reflexión 41a se encuentra enroscada a un orificio roscado situado en una de las caras de un dispositivo 42. Preferentemente, el orificio roscado y la parte anterior del objetivo de reflexión 41a presentan la misma métrica RMS. Este dispositivo 42, además de servir de sujeción a diferentes elementos, presenta otra serie de ventajas como no permitir que entre suciedad al objetivo o evitar la entrada de luz del exterior. En una posible realización, el dispositivo 42 es de aluminio y con forma de cubo.

El dispositivo 42 comprende además en su cara opuesta, otro orificio unido a un microposicionador XY 44. En una posible realización el microposicionador XY 44 se encuentra atornillado al orificio. En otra posible realización el microposicionador XY 44 se encuentra roscado al orificio.

La misión del microposicionador XY 44 es corregir la desviación del haz de luz provocada por una lámina semirreflectante 45 situada en el interior del dispositivo 42. Dicha lámina semireflectante 45 está configurada para dividir el haz de luz incidente, procedente de la muestra a través del objetivo de reflexión 41, en dos haces de luz: un haz de luz reflejado y un haz de luz transmitido. De esta forma, es posible trabajar con la luz incidente, la luz reflejada y la luz transmitida en tiempo real. Esto tiene la ventaja de poder explorar un determinado área al mismo tiempo, pudiéndolo contemplar a través de una cámara 46 que permita recibir y almacenar las imágenes en tiempo real.

El haz reflejado se recoge en la cámara 46, que se encuentra anclada a un orifico situado en una de las caras del dispositivo 42, mediante un conjunto de elementos comerciales estándar, tales como tornillos, o mediante roscado, lo cual permite ajustar la distancia entre la cámara 46 y la lámina semireflectante 45. Un experto en la materia entenderá que esta abertura deberá estar situada en la dirección de la imagen reflejada por la lámina semireflectante 45.

En el interior del microposicionador XY 44 se sitúa concéntricamente un adaptador de fibra óptica 43 que permite la conexión de la fibra óptica a cualquier dispositivo de caracterización espectroscópica. La fibra óptica recoge el haz de luz transmitido procedente de la muestra y lo transmite hasta dicho dispositivo de caracterización, de tal forma que es posible realizar el análisis espectroscópico de la muestra.

Las características de este adaptador 43 se ajustan al dispositivo de caracterización espectroscópica. Esta versatilidad permite la utilización de diversos dispositivos de caracterización espectroscópica, simplemente cambiando el adaptador a la salida. Este

adaptador permite trabajar bien con una fibra simple, utilizando conectores de fibra (SMA, FC-PC ...) o con bundles de fibras.

Preferentemente, la lámina semireflectante 45, que es reemplazable, presenta un amplio rango espectral de trabajo, está optimizada de acuerdo a las exigencias espectroscópicas, y presenta una inclinación de 45° con respecto al eje del microscopio, de tal forma que parte de la luz que incide en la lámina se orienta hacia el microposicionador XYZ 44 y la parte restante hacia la cámara 46. Además, dicha lámina semireflectante 45 se encuentra unida a una de las caras interiores 47 sin orificios del dispositivo 42.

Preferentemente, dicha cara 47 presenta en su exterior, al menos dos guías cilíndricas 48 que permiten retirar la lámina semireflectante 45 del interior del dispositivo 42, de tal forma que toda la luz incidente procedente de la muestra sea trasmitida directamente a la fibra óptica 43. Esta configuración es conveniente en los casos en que se requiera analizar el 100% de la luz transmitida por la muestra.

Preferentemente, este sistema de enfoque y detección 40 está situado sobre un microposicionador XYZ 49 anclado a la columna central 50, permitiendo desplazar el sistema de enfoque y detección 40 en altura y en el plano XY.

Ejemplo

A continuación se muestra un ejemplo concreto de realización de la invención y los resultados obtenidos.

El microscopio comprende tres sistemas independientes y autónomos: sistema portamuestras, sistema de iluminación y sistema de enfoque y detección.

Estos tres sistemas se encuentran acoplados a una columna ranurada de 500 milímetros de longitud y 100×100 mm² de sección, lo que permite realizar medidas contemplando

diferentes configuraciones. Esta columna es de aluminio y de sección cuadrada, y presenta dos carriles en cada una de sus cuatro caras rectangulares para permitir el anclaje de los diferentes elementos del microscopio, así como el movimiento de los mismos.

La columna está atornillada en su extremo inferior a una placa de base cuadrada, de dimensiones 300×300 mm². La placa base es de aluminio y presenta una pluralidad de orificios roscados, lo que permite la ubicación de elementos auxiliares y el anclaje del microscopio a una mesa óptica.

El sistema portamuestras se sitúa entre el sistema de iluminación y el sistema de enfoque y detección, permitiendo además de medidas de excitación y luminiscencia, la realización de medidas de absorción óptica sobre la muestra. Este sistema portamuestras es extraíble y comprende dos plataformas rectangulares de aluminio, cuyos dos lados enfrentados presentan cada uno un corte idéntico en forma de V, siendo los dos cortes simétricos tal que cuando dichas dos plataformas se aproximan, sólo están en contacto en los extremos de dichos dos lados enfrentados. De esta forma, el entorno de la muestra (o la muestra directamente) queda fijado en el espacio existente entre las dos plataformas.

Una de las plataformas es móvil y se desplaza por dos guías de forma cilíndrica, que garantizan el alineamiento y enfrentamiento de las dos plataformas para anclar entornos de muestras o muestras de un tamaño de hasta 100 milímetros de diámetro o lado.

Estas guías cilíndricas se encuentran insertadas en los laterales enfrentados de dos soportes que se sitúan debajo de las dos plataformas, de tal forma que cada plataforma está unida, gracias a unos tornillos, a un único soporte

La otra plataforma se encuentra unida a un microposicionador XY que a su vez está unido a un soporte metálico en forma de "L" anclado a la columna ranurada. Este conjunto microposicionador XY + soporte metálico permite posicionar la muestra o el

entorno de la muestra con precisión micrométrica en el plano XY con un recorrido de 25 milímetros en cada uno de los dos ejes, fijando el sistema portamuestras en una posición escogida de la columna.

El sistema de iluminación comprende un objetivo de reflexión 25×/0.4NA UV-VIS, con distancia de trabajo de 14.5 milímetros. La parte anterior de este objetivo de reflexión se encuentra enroscada al orificio de un soporte de aluminio de sección cuadrada. El objetivo de reflexión y la superficie lateral del orificio del soporte presentan un roscado de tipo RMS que permite una perfecta adaptación concéntrica del objetivo al soporte.

En el lado opuesto del orificio del soporte de aluminio donde se enrosca el objetivo de reflexión, se enrosca un adaptador para fibra óptica de tal forma que el adaptador y la parte anterior del objetivo de reflexión se encuentren alineados a lo largo del eje central del orificio.

El conjunto objetivo de reflexión-soporte-adaptador está montado sobre un microposicionador XYZ anclado a su vez a la columna central, permitiendo desplazar el sistema de iluminación en altura y en el plano XY con un recorrido de 25 milímetros en cada uno de los tres ejes.

El sistema de enfoque y detección comprende un objetivo de reflexión 25×/0.4NA UV-VIS, con distancia de trabajo de 14.5 milímetros, que permite recoger la luz procedente de la muestra iluminada y focalizarla en una fibra óptica.

La parte anterior de este objetivo de reflexión se encuentra enroscada a un orificio roscado situado en una de las caras de un cubo de aluminio de 60 mm de arista. El orificio roscado y la parte anterior del objetivo de reflexión presentan la misma métrica RMS. El cubo de aluminio comprende además en su cara opuesta, otro orificio de 25,4 milímetros de diámetro, atornillado a un microposicionador XY de forma cilíndrica y de 30 milímetros de diámetro.

En el interior del cubo de aluminio se sitúa una lámina semirreflectante, configurada para dividir el haz de luz incidente, procedente de la muestra a través del objetivo de reflexión, en dos haces de luz: un haz de luz reflejado y un haz de luz transmitido. El haz reflejado se recoge en una cámara anclada a un orifico situado en una de las caras del cubo de aluminio, mediante tornillos.

En el interior del microposicionador XY se sitúa concéntricamente un adaptador de fibra óptica SMA que permite la conexión de la fibra óptica a cualquier dispositivo de caracterización espectroscópica. La fibra óptica recoge el haz de luz transmitido procedente de la muestra y lo transmite hasta dicho dispositivo de caracterización, de tal forma que es posible realizar el análisis espectroscópico de la muestra.

La lámina semireflectante es del tipo Round Beamsplitter, está optimizada para los rangos del ultravioleta y el visible, operativa en un amplio rango espectral (400-700 nm), UVFS, de 12.5 milímetros de diámetro y presenta una relación de haz reflejadotransmitido de 50%-50%.

Esta lámina semireflectante está adherida a la cara oblicua de una pieza prismática, de aluminio y de base triangular, que se encuentra situada en el interior del cubo de aluminio. En una de las caras de la pieza prismática, se ha mecanizado un orificio cilíndrico de 9 milímetros de diámetro, con su eje paralelo y perpendicular a las dos caras ortogonales del prisma. La pieza está orientada de forma que el eje del orificio es paralelo al eje óptico del microscopio, lo que proporciona una inclinación de la lámina de 45° con respecto al eje del microscopio.

Esta pieza prismática está unida a una de las caras interiores sin orificios del cubo de aluminio. Dicha cara presenta en su exterior cuatro guías cilíndricas que permiten retirar la lámina semireflectante del interior del cubo de aluminio, de tal forma que toda la luz incidente procedente de la muestra sea trasmitida directamente a la fibra óptica.

Una de las caras del cubo de aluminio se encuentra atornillada a un microposicionador XYZ anclado a la columna central, permitiendo desplazar el sistema de enfoque y detección en altura y en el plano XY, con un recorrido de 25 milímetros en cada uno de los tres ejes.

La figura 5 muestra el esquema de una muestra situada en el interior de una celda DAC sobre la que se realizan medidas de absorción óptica con el microscopio de la invención. La celda DAC es del tipo Boehler-Almax y utiliza diamantes de culata de 0.35 mm. La cavidad hidrostática donde está emplazada la muestra y los sensores de presión (bolas de rubí de $10~\mu m$ de diámetro) es de forma cilíndrica con un diámetro de 0.1~mm y una altura de $40~\mu m$.

Para obtener el espectro de absorción de una muestra a alta presión, se introduce la muestra, preferentemente de forma plano-paralela de tamaño aproximado de $0.05 \times 0.05 \times 0.02~\text{mm}^3$, en la cavidad hidrostática. El tamaño de la muestra es muy importante, ya que tiene que ser mayor que el spot de luz, a fin de garantizar que todo el haz pase a través de la muestra, pero a su vez debe dejar espacio libre dentro de la cavidad, de tal forma que sea posible obtener la señal de referencia (I₀). La cavidad cilíndrica se rellena finalmente con parafina como medio hidrostático y se aplica una presión.

A continuación la celda DAC se sitúa en el sistema portamuestras, fijando su posición en el espacio existente entre las dos plataformas. Este anclaje permite posicionar la celda en el mismo punto del plano XY de forma repetitiva tras diferentes operaciones de extracción—posicionamiento. La posición de la muestra puede optimizarse con el microposicionador del portamuestras para un correcto centrado de la misma.

Una vez colocada y centrada la celda en el portamuestras, se focaliza la luz del sistema de iluminación dentro de la cavidad hidrostática a través del objetivo de reflexión con ayuda del microposicionador XYZ. El spot de luz de 20 µm de

diámetro se sitúa en una región libre de muestra de la cavidad para la obtención del espectro de referencia (I_0) o sobre la muestra para la obtención del espectro de muestra (I). En ambos casos la ubicación del spot se realiza con la imagen proporcionada por la cámara. La luz transmitida se recoge a través de la fibra óptica acoplada a un espectrómetro para su análisis. A partir de las intensidades de luz en función de la longitud de onda, $I(\lambda)$ e $I_0(\lambda)$, se obtiene el espectro de absorción a través de la fórmula:

$$A(\lambda) = \log \frac{[I_0(\lambda) - I_{bck}(\lambda)]}{[I(\lambda) - I_{bck}(\lambda)]}$$

Siendo $A(\lambda)$ la absorbancia a la longitud de de onda λ , e $I_{bck}(\lambda)$ la intensidad de oscuridad obtenida focalizando un punto opaco de la cavidad.

REIVINDICACIONES

- 1. Microscopio (10) con óptica de doble objetivo para la caracterización espectroscópica de una muestra cuya área está comprendida en el rango que va desde los micrómetros cuadrados hasta las décimas de milímetros cuadrados, que comprende un sistema de iluminación (12, 30) configurado para iluminar la muestra en un punto cuyo diámetro está comprendido entre aproximadamente 5 μm y 30 μm, y un sistema de enfoque y detección (13, 40) configurado para recoger la señal procedente de la muestra iluminada, estando el microscopio caracterizado por que el sistema de iluminación (12, 30) y el sistema de enfoque y detección (13, 40) son independientes, están situados en lados opuestos de la muestra, presentan movilidad independiente a lo largo de las tres direcciones del espacio y están configurados para permitir cualquier medida espectroscópica, incluyendo la absorción, de muestras emplazadas en entornos dispersivos y de difícil acceso.
- 2. El microscopio de la reivindicación 1, que comprende además un sistema portamuestras (11, 20), situado entre el sistema de iluminación (12, 30) y el sistema de enfoque y detección (13, 40), extraíble e independiente de ambos sistemas (12, 30, 13, 40), con movilidad en los tres ejes, y configurado para fijar diferentes tipos de muestras, o entornos de muestra, entre dos plataformas (21, 22) comprendidas en dicho sistema portamuestras (11, 20).
- 3. El microscopio de la reivindicación 2, donde una de dichas plataformas (21) es móvil y se desplaza por al menos dos guías (23).
- 4. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el sistema de iluminación (12, 30) comprende un objetivo de reflexión (31) configurado para aprovechar la mayor cantidad de luz procedente de una fuente de luz y focalizarla sobre la muestra.

- 5. El microscopio de la reivindicación 4, donde el sistema de iluminación (12, 30) comprende además un adaptador (34) alineado con la parte anterior del objetivo de reflexión (31a) y configurado para permitir la utilización de diferentes fuentes de luz para iluminar la muestra.
- 6. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el sistema de enfoque y detección (13, 40) comprende un objetivo de reflexión (41) configurado para recoger la luz procedente de la muestra iluminada y focalizarla en una fibra óptica.
- 7. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el sistema de enfoque y detección (13, 40) comprende una lámina semirreflectante (45), configurada para dividir el haz de luz procedente de la muestra, en dos haces de luz: un haz de luz reflejado y un haz de luz transmitido.
- 8. El microscopio de la reivindicación 7, donde en la dirección de la luz reflejada se sitúa una cámara (46) configurada para recibir y almacenar las imágenes procedentes del área de exploración de la muestra en tiempo real.
- 9. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones 7 ó 8, donde en la dirección de la luz transmitida se sitúa un adaptador de fibra óptica (43) configurado para conectar la fibra óptica a cualquier dispositivo de caracterización espectroscópica.
- 10. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los sistemas que comprende el microscopio se encuentran acoplados a una columna (14, 27, 36, 50) configurada para permitir el anclaje de diversos elementos.
- 11. El microscopio de la reivindicación 10, donde dicha columna (14, 27, 36, 50) comprende una placa base (16, 17) en cada uno de sus dos extremos, estando los planos de las placas bases (16, 17) situados perpendicularmente a la columna (14, 27, 36, 50).

- 12. El microscopio de la reivindicación 10, donde dicha columna (14, 27, 36, 50) comprende una placa base (17) en uno de los dos extremos del dispositivo, estando el plano de la placa base (17) situado perpendicularmente a la columna.
- 13. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, donde dichas placas base (16, 17) presentan una pluralidad de orificios roscados (18).

REIVINDICACIONES MODIFICADAS recibidas por la oficina Internacional el 04 Agosto 2014 (04.08.2014)

1. Microscopio (10) con óptica de doble objetivo para la caracterización espectroscópica de una muestra cuya área está comprendida en el rango que va desde los micrómetros cuadrados hasta las décimas de milímetros cuadrados, que comprende un sistema de iluminación (12, 30) configurado para iluminar la muestra en un punto cuyo diámetro está comprendido entre aproximadamente 5 μm y 30 μm, y un sistema de enfoque y detección (13, 40) configurado para recoger la señal procedente de la muestra iluminada, estando el microscopio caracterizado por que:

10

5

- el sistema de iluminación (12, 30) y el sistema de enfoque y detección (13, 40) son independientes, están situados en lados opuestos de la muestra, presentan movilidad independiente a lo largo de las tres direcciones del espacio y están configurados para permitir cualquier medida espectroscópica, incluyendo la absorción, de muestras emplazadas en entornos dispersivos y de difícil acceso;

15

- comprende además un sistema portamuestras (11, 20), situado entre el sistema de iluminación (12, 30) y el sistema de enfoque y detección (13, 40), extraíble e independiente de ambos sistemas (12, 30, 13, 40), con movilidad en los tres ejes, y configurado para fijar diferentes tipos de muestras, o entornos de muestra, entre dos plataformas (21, 22) comprendidas en dicho sistema portamuestras (11, 20).

20

2. El microscopio de la reivindicación 1, donde una de dichas plataformas (21) es móvil y se desplaza por al menos dos guías (23).

25

3. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el sistema de iluminación (12, 30) comprende un objetivo de reflexión (31) configurado para aprovechar la mayor cantidad de luz procedente de una fuente de luz y focalizarla sobre la muestra.

30

4. El microscopio de la reivindicación 3, donde el sistema de iluminación (12, 30) comprende además un adaptador (34) alineado con la parte anterior del objetivo de reflexión (31a) y configurado para permitir la utilización de diferentes fuentes de luz para iluminar la muestra.

5

5. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el sistema de enfoque y detección (13, 40) comprende un objetivo de reflexión (41) configurado para recoger la luz procedente de la muestra iluminada y focalizarla en una fibra óptica.

10

6. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el sistema de enfoque y detección (13, 40) comprende una lámina semirreflectante (45), configurada para dividir el haz de luz procedente de la muestra, en dos haces de luz: un haz de luz reflejado y un haz de luz transmitido.

15

7. El microscopio de la reivindicación 6, donde en la dirección de la luz reflejada se sitúa una cámara (46) configurada para recibir y almacenar las imágenes procedentes del área de exploración de la muestra en tiempo real.

20

8. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, donde en la dirección de la luz transmitida se sitúa un adaptador de fibra óptica (43) configurado para conectar la fibra óptica a cualquier dispositivo de caracterización espectroscópica.

9. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los sistemas que comprende el microscopio se encuentran acoplados a una columna (14, 27, 36, 50) configurada para permitir el anclaje de diversos elementos.

25

10. El microscopio de la reivindicación 9, donde dicha columna (14, 27, 36, 50) comprende una placa base (16, 17) en cada uno de sus dos extremos, estando los planos de las placas bases (16, 17) situados perpendicularmente a la columna (14, 27, 36, 50).

30

11. El microscopio de la reivindicación 9, donde dicha columna (14, 27, 36, 50) comprende una placa base (17) en uno de los dos extremos del dispositivo, estando el plano de la placa base (17) situado perpendicularmente a la columna.

5 12. El microscopio de cualquiera de las reivindicaciones 10 ó 11, donde dichas placas base (16, 17) presentan una pluralidad de orificios roscados (18).

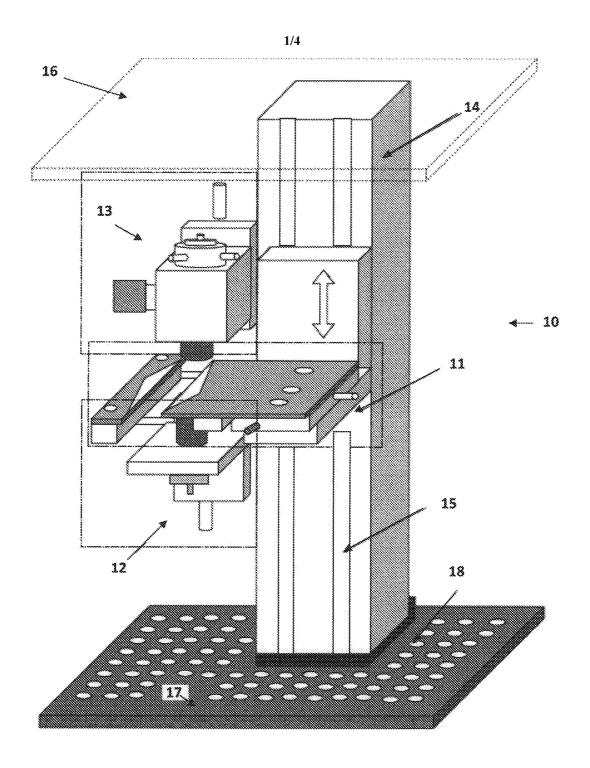


FIGURA 1

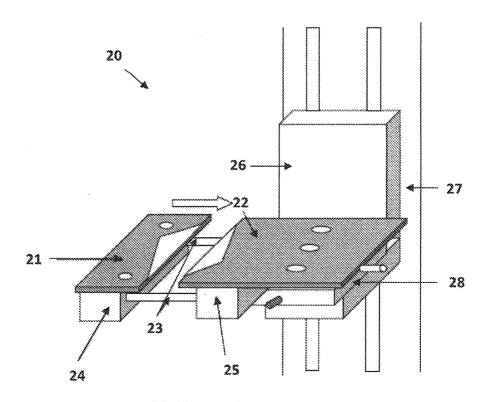


FIGURA 2

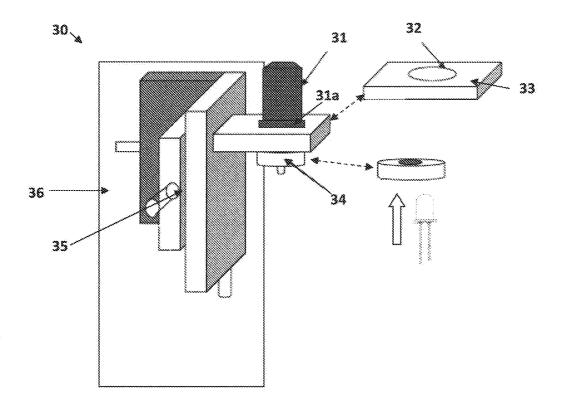


FIGURA 3

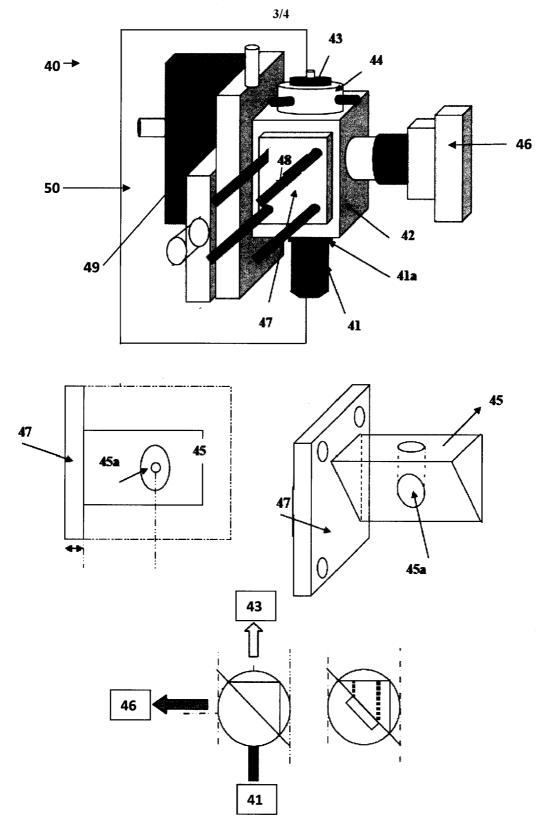
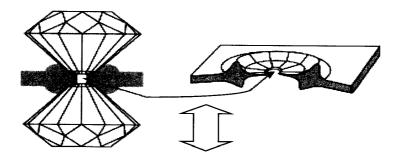
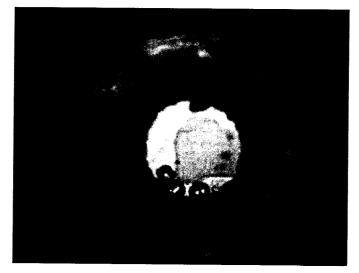


FIGURA 4

4/4





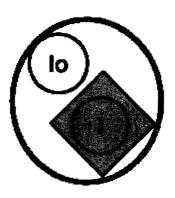


FIGURA 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/000049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B21/00 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B, G01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/090360 A2 (PRESIDENT AND FELOWS OF	1, 4-6, 10
	HARVARD COLLEGE) 20.06.2013, abstract; page	1, 1 0, 10
	1, line 27 - page 2, line 10; page 5,	
	lines 2-12; page 5, line 19 - page 6,	
	line 9; page 8, line 12 - page 9, line	
	15; page 9, line 30 - page 10, line 31;	
	page 12, line 19 - page 13, line 9; page 13, line 26 - page 14, line 21; page	
Y	27, line 26 - page 28, line 7; figures	7-9
	1A and 1B.	
X	US 5278413 A (YAMAGUCHI, T. ET AL.) 11.01.1994,	1, 4-6, 10
	abstract; column 2, lines 24-47; column 3, lines 22-63; column 4, line 52 - column	
Y	5, line 23; figures 1 and 2.	7-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.			See patent family annex.	
*	Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.			priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the	
"E"	earlier document but published on or after the international filing date		invention	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)			document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"O"	document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the	
"P"	document published prior to the international filing date bu later than the priority date claimed		document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
	1	"&"	document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the international search report	
16/07/2014			(18/07/2014)	
Name	e and mailing address of the ISA/		Authorized officer	
	~		Ó. González Peñalba	
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS				
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)				
Facsimile No.: 91 349 53 04			Telephone No. 91 3495475	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/000049

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
A	GB 2195467 A (AIRE SCIENTIFIC LIMITED) 07.04.1988, the whole document.	1-10	
A	US 2010/0231922 A1 (HESS, H. ET AL.) 16.09.2010.	-	

International application No. INTERNATIONAL SEARCH REPORT PCT/ES2014/000049 Information on patent family members Patent document cited Publication Patent family Publication in the search report date member(s) date WO2013090360 A2 20.06.2013 **NONE** US5278413 A 11.01.1994 DE4200869 A1 23.07.1992 DE4200869 C2 03.02.1994 JPH04242145 A 28.08.1992 JPH0797078B B2 18.10.1995 GB2195467 A 07.04.1988 NONE ---------------US2010231922 A1 16.09.2010 JP2013156631 A 15.08.2013 14.07.2011 US2011170200 A1 US8780442 B2 15.07.2014 EP2299260 A2 23.03.2011 EP2299260 A3 02.11.2011 JP2011059100 A 24.03.2011 JP5399322B B2 29.01.2014 US7924432 B2 12.04.2011 WO2008080032 A2 03.07.2008 WO2008080032 A3 21.08.2008 JP2010515084 A 06.05.2010 JP5495790B B2 21.05.2014 EP2052204 A2 29.04.2009 US2008158551 A1 03.07.2008 US7916304 B2 29.03.2011

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/000049

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD G02B21/00 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación) G02B, G01B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, INSPEC

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	WO 2013/090360 A2 (PRESIDENT AND FELOWS OF HARVARD COLLEGE) 20.06.2013, resumen; página 1, línea 27 - página 2, línea 10; página 5,	1, 4-6, 10
	líneas 2-12; página 5, línea 19 - página 6, línea 9; página 8, línea 12 - página 9, línea 15; página 9, línea 30 - página 10, línea 31; página 12, línea 19 - página 13, línea 9; página 13, línea 26 - página 14, línea 21; página	
Y	27, línea 26 - página 28, línea 7; figuras 1A y 1B.	7-9
X	US 5278413 A (YAMAGUCHI, T. ET AL.) 11.01.1994, resumen; columna 2, líneas 24-47; columna 3, líneas 22-63; columna 4, línea 52 - columna	1, 4-6, 10
Y	5, línea 23; figuras 1 y 2.	7-9

X _E	En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos		Los documentos de familias de patentes se indican en el
			anexo
*	Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de
"A"	documento que define el estado general de la técnica no		presentación internacional o de prioridad que no pertenece al
	considerado como particularmente relevante.		estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir
"E"	solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.		la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"L"	documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación	"X"	documento particularmente relevante; la invención
	de prioridad o que se cita para determinar la fecha de		reivindicada no puede considerarse nueva o que implique
	publicación de otra cita o por una razón especial (como la		una actividad inventiva por referencia al documento
	indicada).	113.711	aisladamente considerado.
"O"	documento que se refiere a una divulgación oral, a una	"Y"	documento particularmente relevante; la invención
l	utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u
"P"	documento publicado antes de la fecha de presentación		otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación
	internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		resulta evidente para un experto en la materia.
	rerymarcada.	"&"	
Fech	a en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internaciona	1.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
	07/2014		18 de julio de 2014 (18/07/2014)
Nom	bre y dirección postal de la Administración encargada de la		Funcionario autorizado
búsqueda internacional			Ó. González Peñalba
	OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS		
	o de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)		
	e fax: 91 349 53 04		N° de teléfono 91 3495475
Form	nulario PCT/ISA/210 (segunda hoja) (Julio 2009)		

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2014/000049

C (Continu	ación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELE	
lategoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	GB 2195467 A (AIRE SCIENTIFIC LIMITED) 07.04.1988, todo el documento.	1-10
A	US 2010/0231922 A1 (HESS, H. ET AL.) 16.09.2010.	-

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL Solicitud internacional nº PCT/ES2014/000049 Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes Miembro(s) de la Documento de patente citado Fecha de Fecha de Publicación en el informe de búsqueda familia de patentes Publicación WO2013090360 A2 20.06.2013 **NINGUNO** US5278413 A 11.01.1994 DE4200869 A1 23.07.1992 DE4200869 C2 03.02.1994 JPH04242145 A 28.08.1992 JPH0797078B B2 18.10.1995 GB2195467 A 07.04.1988 **NINGUNO** .---------------US2010231922 A1 16.09.2010 JP2013156631 A 15.08.2013 US2011170200 A1 14.07.2011 US8780442 B2 15.07.2014 EP2299260 A2 23.03.2011 EP2299260 A3 02.11.2011 JP2011059100 A 24.03.2011 JP5399322B B2 29.01.2014 12.04.2011 US7924432 B2 WO2008080032 A2 03.07.2008 WO2008080032 A3 21.08.2008 JP2010515084 A 06.05.2010 JP5495790B B2 21.05.2014 EP2052204 A2 29.04.2009 US2008158551 A1 03.07.2008 US7916304 B2 29.03.2011