

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580041875.5

[51] Int. Cl.

G11B 7/241 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

G11B 7/245 (2006.01)

G11B 7/0065 (2006.01)

G03C 1/73 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 11 月 21 日

[11] 公开号 CN 101076860A

[22] 申请日 2005.12.8

[21] 申请号 200580041875.5

[30] 优先权

[32] 2004.12.9 [33] EP [31] 04029263.3

[86] 国际申请 PCT/EP2005/056612 2005.12.8

[87] 国际公布 WO2006/061419 英 2006.6.15

[85] 进入国家阶段日期 2007.6.6

[71] 申请人 弗劳恩霍弗应用技术研究院

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 J·施通佩 L·戈尔登贝格

O·库利科夫斯卡

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 8 页 说明书 15 页 附图 3 页

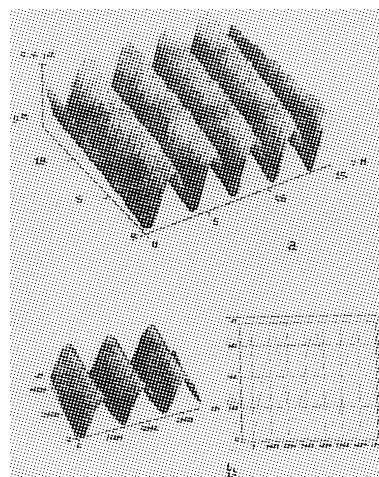
[54] 发明名称

光活性膜、其制备和用途、及通过照射所述膜制备表面浮雕和光学各向异性结构

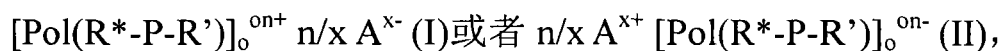
[57] 摘要

本发明涉及均匀的光活性膜，所述光活性膜由具有可以经历光反应的残基的聚电解质组成或者包含所述聚电解质，所述聚电解质主要包含根据通式(I)至(IV)中任一个的至少一种结构，即 $[\text{Pol}(\text{R}^* - \text{P} - \text{R}')]_o^{\text{on}+} \text{n/x A}^{\text{x}-}$ (I)、 $\text{n/x A}^{\text{x}+} [\text{Pol}(\text{R}^* - \text{P} - \text{R}')]_o^{\text{on}-}$ (II)、 $[\text{Pol}(\text{R}^{1*} - \text{Q} - \text{R}^{1'})]_o^{\text{on}+} \text{n/x A}^{\text{x}-}$ (III)、 $\text{n/x A}^{\text{x}+} [\text{Pol}(\text{R}^{1*} - \text{Q} - \text{R}^{1'})]_o^{\text{on}-}$ (IV)，其中 Pol 意指直链或支链化的聚合物链的重复单元，o 表示该聚合物链的重复单元数，并且 $(\text{R}^* - \text{P} - \text{R}')$ 和 $(\text{R}^{1*} - \text{Q} - \text{R}^{1'})$ 是重复单元 Pol 的荷 n 个正电荷或负电荷的侧链，其中 P 是能够光诱导 E/Z 异构化的基团，Q 是能够参与光致环加成、或者能够参与光诱导重排、或者参与所谓的 Photo-Fries 反应的基团，A 是荷相反电荷的阳离子

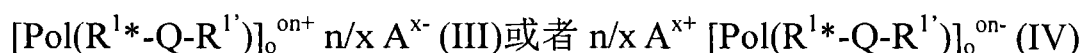
或阴离子，n 优选是 1 或 2，x 是 1 或 2，并且 o 至少是 2，条件是在一种聚电解质中，基团 $[\text{R} - \text{P} - \text{R}']$ 和/或 $[\text{R}^1 - \text{Q} - \text{R}^{1'}]$ 全都具有相同的符号。本发明还提供所述膜的制备、其用途和具有表面浮雕结构的本发明薄膜复制品的制备。



1. 一种由具有可以经历光反应的残基的聚电解质组成的或者包含所述聚电解质的材料的均匀的光活性膜, 所述光反应选自光异构化、光致环加成和光诱导的重排, 所述聚电解质主要包含根据通式 I 或 II:



和/或通式 III 或 IV:



中的至少一种结构或者基本上由根据通式 I 或 II 和/或通式 III 或 IV 中至少一种结构组成,

其中 Pol 意指直链或支链化的聚合物链的重复单元, o 表示所述聚电解质链的重复单元数, 并且(R*-P-R')和(R¹*-Q-R^{1'})是所述重复单元 Pol 的荷 n 个正电荷或负电荷的侧链,

其中 P 是能够光诱导 E/Z 异构化的基团,

R*选自任选取代的和/或官能化的含芳基的基团, 其与所述重复单元 Pol 和基团 P 结合,

R'选自任选取代的和/或官能化的含芳基的基团,

其中 R*和 R'中至少之一荷正电荷或负电荷,

Q 是能够参与光致环加成、或者能够参与光诱导的重排、或者参与所谓的 Photo-Fries 反应的基团,

R¹*选自任选取代的和/或官能化的具有接受电子的性质的基团, 并且与所述重复单元 Pol 和基团 Q 结合,

R^{1'}选自任选取代的和/或官能化的具有接受电子性质的基团, 或者包含至少一个芳基部分或者包含与 Q 一起形成芳环或者杂芳环的基团,

其中 R¹*和 R^{1'}至少之一荷正电荷或负电荷, 或者其中包含 R^{1'}和

Q 的环结构和/或其上面的取代基携带至少一个正电荷或负电荷,

A 是荷相反电荷的阳离子或阴离子,

n 是 1、2、3 或 4,

x 是 1 或 2, 并且

o 至少是 2,

条件是在一种聚电解质中, 基团 Pol 和/或[R-P-R']和/或[R¹-Q-R¹']全都具有相同的符号。

2. 根据权利要求 1 的膜, 其中所述结构(I)-(IV)具有如下通式:

$[\text{Pol}(\text{R}^*- \text{P}-\text{R}'^{n+})]_o \cdot n/x \text{ A}^{x-}$ (I')、或 $n/x \text{ A}^{x+} [\text{Pol}(\text{R}^*- \text{P}-\text{R}'^n)]_o$ (II')、或 $[\text{Pol}(\text{R}^{1*}-\text{Q}-\text{R}^{1'n+})]_o \cdot n/x \text{ A}^{x-}$ (III')、或 $n/x \text{ A}^{x+} [\text{Pol}(\text{R}^{1*}-\text{Q}-\text{R}^{1'n})]_o$ (IV')。

3. 根据权利要求 1 或 2 的膜, 其中通式(I)-(IV)中的基团 P 和基团 Q 选自 -N=N-、-CR²=CR^{2'}-、以及电子共轭体系中包含多于一个 -N=N-和/或-CR²=CR^{2'}-部分的基团, 其中 R²、R^{2'}独立地选自 H、CN 或 C₁-C₄ 烷基。

4. 根据权利要求 1-3 任何一项的膜, 其中在通式(I)或(II)中, R 的芳基部分, R 直接与基团 P 结合, 和/或其中在通式(III)或(IV)中, R¹和 R^{1'}选自直接与 Q 连接的芳基部分、以及-C(O)O-和-(CO)NR³基团, 其中 R³是 H 或者任选取代的烷基或芳基。

5. 根据权利要求 1-3 任何一项的膜, 其中所述聚电解质的侧链选自单偶氮基团、双偶氮基团、三偶氮基团, 并且优选选自偶氮苯基团、双偶氮苯基团、三偶氮苯基团, 并且进一步选自均二苯乙烯基团、肉桂酸酯基团、亚胺类、蒽基团、香豆素基团、查耳酮基团、二丙烯酸对苯撑酯或者二丙烯酰胺、胸腺嘧啶衍生物、胞嘧啶衍生物、部花

青类/螺吡喃类和包含马来酸酐的基团。

6. 根据权利要求 1-5 任何一项的膜，其中 R^* 或 R^{1*} 借助碳-碳键，或者通过醚、酯、胺、酰胺、脲、胍，或者亚磺酰氨基与单体单元 Pol 结合。

7. 根据权利要求 1-6 任何一项的膜，其包含至少一种添加剂，所述添加剂对材料的性质进行改性，所述添加剂优选选自有机聚合物、具有成膜能力的化合物、增塑剂、液晶和与如权利要求 1 中定义的化合物不同的感光化合物。

8. 根据权利要求 7 的膜，所述膜材料还包含单体感光分子，其能够通过用光照射或者通过热处理诱导而经历聚合或者提供交联。

9. 根据前述权利要求任何一项的膜，其中从例如水-醇溶液的环境友好溶剂中进行成膜。

10. 根据前述权利要求任何一项的膜，其中由所述材料和可溶于有机溶剂但不溶于水-醇溶液的附加聚合物材料来制备膜的叠层，从而允许通过所述附加聚合物材料来层合取向的表面浮雕结构，所述的附加聚合物材料用于保护所述的活性层，并且基于具有不同功能的材料制备多功能的叠层。

11. 根据前述权利要求任何一项的膜，其作为层布置在基底上或者以自支撑膜的形式存在，所述膜任选地被图案化。

12. 根据前述权利要求任何一项的膜，其中所述膜的优选选自折

射、吸收、双折射、二向色性或旋光性中的至少一种光学性质在用光照射时改变。

13. 根据权利要求 12 的膜，其中所述变化的光学性质

- a. 在所述材料中是均匀的，或者
- b. 在所述材料或者其限制区域内是变化的。

14. 根据权利要求 13 变体(b)的膜，其中在一维中、二维中或三维中调制光学性质，包括在与所述膜平面垂直的方向、在所述膜平面内的任何方向或者沿着向所述膜平面倾斜的轴的方向调制。

15. 根据前述权利要求任何一项的膜，其中将所述膜放在基底上或者所述膜是自支撑膜，其至少一个自由面表现出光诱导的浮雕结构。

16. 根据权利要求 15 的膜，其中所述浮雕结构是在一维中或二维中的高度被调制的规则图案。

17. 根据权利要求 12-16 的膜，其中所述光学性质的诱导变化或/和所述诱导的浮雕结构是

- a. 可逆的，或者是
- b. 不可逆的。

18. 根据权利要求 17 变体(a)的膜，其中当在低于玻璃化转变温度或分解温度下在日光下保存时，所述光学性质和/或所述浮雕结构的变化是稳定的。

19. 根据权利要求 17 变体(a)和权利要求 18 的膜, 其中所述光学性质和/或所述浮雕结构的变化周期性地用光诱导并用光或热擦除。

20. 制备根据权利要求 1-11 任何一项的膜的方法, 其包括溶解基本上由如权利要求 1 定义的根据通式 I、II、III 或 IV 中的至少一种结构组成的聚电解质或者主要包含如权利要求 1 定义的根据通式 I、II、III 或 IV 中的至少一种结构的聚电解质, 以及将所述溶液以连续膜的形式或者以预先设计的图案流延、旋涂、刮刀涂布或者喷墨印刷到基底上, 其中将所述材料作为化学均匀的混合物施用于整个所述膜或者图案化层。

21. 制备根据权利要求 13 变体(a)的材料的方法, 其包括如权利要求 20 所述制备膜, 并且用均匀的光场照射所述膜或其一部分。

22. 制备根据权利要求 13 变体(b)和权利要求 14 的材料的方法, 其包括如权利要求 20 所述制备膜, 并且用由掩模或者至少两束交叉相干光束的干扰图案提供的不均匀的光场照射所述膜或其一部分。

23. 根据权利要求 21 或 22 的方法, 其中改变照射光束的波长、照射时间、数量和/或至少一个照射光束的偏振、强度、入射角来控制诱导的光学各向异性的方向、值和/或调制类型。

24. 根据权利要求 22 或 23 的方法, 其还包括改变所述掩模间隔或所述干涉图案的周期, 从而控制光学各向异性的空间调制。

25. 制备根据权利要求 15 和 16 的材料的方法, 包括如权利要求 20 所述制备膜, 以及优选通过掩模使用聚焦光束、用近场、或者用

至少两束交叉相干光束的干扰图案不均匀地照射所述膜。

26. 制备根据权利要求 15 和 16 的材料的方法，包括如权利要求 25 所述制备膜，以及通过使用根据权利要求 25 的方法连续照射而进一步改变已经雕刻了的结构(校正或改写)。

27. 根据权利要求 25 或 26 的方法，其中优选使用与所需分布的傅里叶分量相应的干扰图案，通过多步(连续的)照射来制备具有复杂(非矩形和非正弦)分布的结构。

28. 根据权利要求 25 或 26 的方法，其中通过多步(连续的)照射，优选使所述材料的位置、照射条件和/或所述干扰图案不同来制备复杂的多维结构。

29. 制备根据权利要求 17 变体(a)或 18 的材料的方法，其包括如权利要求 21-28 所述可供选择地制备膜，以及通过用光均匀地照射所述膜或者其一部分或/和通过对所述膜加热来擦除所述诱导的变化。

30. 根据权利要求 29 的方法，其中改变擦除光束的波长、照射时间、偏振、强度、入射角和/或加热的温度、速度、时间来控制擦除的速度和程度以及材料的最终状态。

31. 如权利要求 1-19 任何一项所述的膜用作感光介质、光学元件、功能表面和/或模板的用途。

32. 如权利要求 17-19 所述的膜的用途，其中作为用于光学或光/热开关的元件时，光诱导的性质是可逆的，所述材料优选通过根据

权利要求 29 或 30 的方法来制备。

33. 如权利要求 17 变化(a)和 19 所述的膜的用途, 其中作为实时全息或光学信息处理的介质时, 光诱导的性质是可逆的。

34. 根据权利要求 31 的用途, 其中所述光学元件优选选自衍射元件、偏振元件、聚焦元件或者所述元件的任意组合。

35. 根据权利要求 31 的用途, 其中所述感光介质是用于不可逆的或可逆的光学数据存储的介质。

36. 根据权利要求 35 的用途, 其中可以通过照射或加热消除写入的信息, 然后可以进行另一次写入循环。

37. 根据权利要求 31 的用途, 其中所述模板表面是复制另一种材料的表面或者用于使液晶取向、颗粒自组织的支配表面。

38. 根据权利要求 31 的用途, 其中所述功能表面是确定所述材料的化学、力学、光学性质的表面, 所述性质优选选自湿润/去湿润、硬度、反射比和散射。

39. 制备表面浮雕结构复制品的方法, 其包括下面的步骤:

a. 使用如在权利要求 25-28 任何一项中所述的方法制备根据权利要求 15 和 16 任何一项的膜(“第一材料”)来在其上面获得表面浮雕结构;

b. 用选自有机和无机-有机聚合物和/或金属的第二材料覆盖所述浮雕结构或其一部分;

- c. 如果需要，固化或者硬化所述第二材料；
- d. 将所述第二材料从所述第一材料的表面浮雕光栅分离来获得(负性)复制品，及任选地
- e. 如果要从所述表面浮雕结构获得一个以上的复制品，重复步骤(b)-(d)。

40. 制备原始表面浮雕结构的复制副本的方法，其包括下面的步骤：

- a. 使用如在权利要求 25-28 任何一项中所述的方法制备根据权利要求 15 和 16 任何一项的材料(“第一材料”)来在其上面获得表面浮雕结构；
- b. 用选自有机和无机-有机聚合物和/或金属的第二材料覆盖所述浮雕结构或其一部分；
- c. 如果需要，固化或者硬化所述第二材料；
- d. 将所述第二材料从所述第一材料的表面浮雕光栅分离、或者用适当的溶剂洗去所述第一材料来获得(负性)复制品，
- e. 用选自有机和无机-有机聚合物和/或金属的第三材料覆盖所述复制品的负性浮雕结构，
- f. 如果需要，固化或者硬化所述第三材料；
- g. 将所述第三材料从所述第二材料的表面浮雕光栅分离，获得所述原始表面浮雕结构的(正性)复制的复制品，及
- h. 如果要从所述表面浮雕结构获得一个以上的复制副本，重复步骤(e)-(g)。

光活性膜、其制备和用途、及通过照射所述膜 制备表面浮雕和光学各向异性结构

技术领域

本发明总的来说涉及具有独特光化学性质的新型成膜材料。从该新型材料可以容易地制备非散射的光学透明膜。它们允许在其中通过光诱导产生光学各向异性(光诱导的二向色性和双折射)和拓扑表面结构,例如表面浮雕光栅(surface relief grating, SRG)。所述材料包含具有感光性的侧基的荷电聚合物或者由所述荷电聚合物组成,所述感光性的侧基在照射时在材料中能够经历 E/Z 异构化或者参与光诱导的环加成或者参与光诱导的重排反应或者参与能够产生光学各向异性的其它反应。所述材料优选在固体基底上或者在两个这种基底之间容易从水/醇或有机溶剂中成膜。

背景技术

已知在侧链或主链中包含偶氮苯或其它光活性部分例如均二苯乙烯、肉桂酸酯、香豆素的无定形的和液晶聚合物可以用来通过光取向诱导各向异性(K.Ichimura, Chem. Rev. 2000, 100, 1847; A. Natansohn 等, Chem. Rev. 2002, 102, 4139; V. Shibaev 等, Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 729-836; X. Jiang 等, WO 98/36298)。还已知偶氮苯衍生物当暴露于梯度光场下时能够形成 SRG(A. Natansohn 等, 同上)。

包含不同类型偶氮苯的材料已用于产生光学各向异性和/或 SRG。在一种方法(“客体-主体”体系)中,通过混合光致变色的偶氮苯衍生物,例如 4-[4-N-正己基-N-甲氨基-苯基偶氮]-苯甲酸或者改性的直接红 1 偶氮染料与容易获得的作为基质的聚合物 PMMA 来实现

(J. Si 等, APPL. PHYS. LETT. 80, 2000, 359; C. Fiorini 等, Synthetic Metals 115 (2000), 121-125)。但是, 由于染料-聚合物分离引起低的染料载量, 观察到的效果是非常弱的。用专门合成的染料可以观察到在聚合物基质中较高载量的光致变色材料, 所述染料避免染料-聚合物分离(C. Fiorini 等, 见上)。但是在这类体系中, 光诱导的二向色性是不稳定的, 并且 SRG 形成不是有效的(不超过 50 nm 深)。只在向可商购的直接红 1 中引入非常高-Tg 的聚(醚酮)时才诱导相对稳定的双折射。用后者体系是否可以产生 SRG 尚不清楚。此类材料用来记录取向的全息图。通过将聚合物材料化学结合到偶氮染料化合物已经获得更好的结果。所述材料的特征在于在光活性单元和聚合物骨架之间有共价键。除了观察的结果比“客体-主体”系方法中好得多以外, 这类聚合物材料一般具有良好的成膜性质。但是, 必须使用环境不友好的有机溶剂。通常, 聚合物的溶解性是难以克服的问题。需要专门的合成来从可商购的化学试剂制备这类功能聚合物, 因此它们是昂贵的。另外, 所述聚合物的纯化也是个困难的问题。

最近, 已经发现了能够形成玻璃态膜的专门合成的单体偶氮苯衍生物(V. Chigrinov 等, 1106 • SID 02 DIGEST; V.A. Konovalov 等, EURODISPLAY 2002, 529; W.C.Yip 等, Displays, 22, 2001, 27)。在这些低分子量形成玻璃的化合物膜中, 通过用线性偏振光照射诱导光学各向异性。

另外, 已经使用逐层(LBL)浸渍方法来获得用于光诱导取向和形成 SRG 的膜(例如参见 A. M.-K. Park 等, Langmuir 2002, 18, 4532; Ziegler 等, Colloids and Surfaces, A 198-200 (2002), 777-784; V. Zucolotto 等, Polymer 44 (2003), 6129-6133)。在这些体系中, 使用容易获得的具有至少两个离子性基团的聚电解质和低分子量偶氮染料、包含双头基双亲分子的偶氮苯、用偶氮苯基团共价取代的紫罗烯或聚电解质。在典型的方法中, 将基底分别在阳离子聚电解质例如聚

DADMAC 和含偶氮苯的阴离子化合物的水溶液中交替浸渍大约 10-20 分钟。每次浸渍在基底表面上形成典型厚度大约为 1 nm 的单层。多次重复该过程产生多层膜。需要大约 150 层来获得合理厚度的所得层。可以制备直至 700 层的膜。可以产生振幅(amplitude)达到 120-140 nm 的 SRG, 其中可以观察到偶氮苯部分的光诱导取向。所述过程是繁重且耗时的。另外, 为了雕刻深的 SRG 需要相当厚的膜, 并且难以获得这种膜。

已经使用了在聚合物骨架和光致变色化合物间使用 H-键的另一种途径(E.B. Barmatov 等, Polymer Science, Ser. A, Vol 43 (3), 2001, 285)。按照这种方式, 获得能够光取向的膜。

在这些概念中, 各组分通过库仑吸引或者 H-键彼此结合。相似的吸引在溶液中荷相反电荷的离子性部分之间是可以的。已经研究了稀溶液中聚电解质与染料的相互作用(W. Dawydoff 等, Acta Polym. 1991, 42, 592)。最近, 作为固体材料制造出聚电解质与另一种荷相反电荷的含重氮磺酸部分的聚电解质的复合物(A.F. Thunemann 等, Macromolecules 1999, 32, 7414; 2000, 33, 5665)。还没有研究这些材料的分子光化学和随后光诱导的物理过程例如光取向或光诱导的扩散。

总之, 在过去几年间已经发展了多种使用光致变色偶氮苯染料的光化学性质的化学体系。此类组合物可以成膜, 这就允许在其中引入光学各向异性和/或产生表面浮雕结构。但是, 尽管广泛研究了有效且容易获得的组合物, 但它们全部与上述概括的某些缺点相关。

发明内容

本发明人发现具有下面化学性质的材料可以用作既具有高效率诱导光学各向异性和表面浮雕结构又具有材料制备简单性的光活性膜材料或其一部分。所述材料包含具有感光性的荷电侧基的聚合物或由所述聚合物组成, 所述侧基能够经历 E/Z 异构化或者参与光诱导的

环加成或者参与光诱导的重排反应等。可以添加其它组分，例如增塑剂、常规的有机低聚物或聚合物、其它感光化合物、染料、或者液晶化合物来对制品的性质和膜的性质(膜的柔韧性、亲水/疏水性质等)进行改性。所述材料容易从水/醇或有机溶剂中在固体基底上成膜。在用光照射时，可以在这些膜中诱导光学各向异性和/或表面浮雕结构。

适用于本发明的感光聚合物是其荷电侧链能够经历主要选自光异构化、光致环加成反应和光诱导的重排中的光反应的聚电解质。如果它们能够经历光异构化，聚合物主要包含根据通式 I 或 II 的结构或基本上由通式 I 或 II 的结构组成： $[\text{Pol}(\text{R}^*-\text{P}-\text{R}')]_o^{\text{on}+} \text{no/x A}^{\text{x}-}$ (I)、或者 $\text{no/x A}^{\text{x}+} [\text{Pol}(\text{R}^*-\text{P}-\text{R}')]_o^{\text{on}-}$ (II)，

其中 Pol 意指聚电解质的直链或支链化的聚合物链的重复单元，o 表示聚电解质中重复单元数，并且 $(\text{R}^*-\text{P}-\text{R}')$ 和 $(\text{R}^{1*}-\text{Q}-\text{R}^{1'})$ 是重复单元 Pol 的荷 n 个正电荷或负电荷的侧链，

其中 P 是能够经历光诱导的 E/Z 异构化的基团，

R^* 选自任选取代的和/或官能化的含芳基的基团，其与重复单元 Pol 和基团 P 结合，

R' 选自任选取代的和/或官能化的含芳基的基团，其中 R^* 和 R' 至少之一荷正电荷或负电荷，

A 是荷相反电荷的阳离子或阴离子，

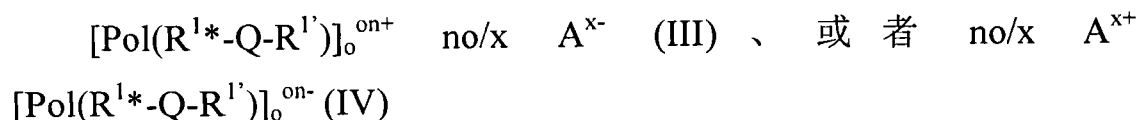
n 优选是 1 或 2，更优选 1，但是在特定情况中可以更高(3 或 4)，

x 是 1 或 2，并且

o 至少是 2，优选介于 2 和 1000 之间，但是可以更高。

优选地，P 是偶氮基团 $-\text{N}=\text{N}-$ ，或者包含多于一个这种基团。但是，本发明不局限于包含一个或更多个偶氮基团的通式 I 或 II 的化合物。例如，P 可以是 $-\text{C}=\text{N}-$ 或者 $-\text{C}=\text{C}-$ 。优选在任意所述情况中至少一个，或者优选两个芳基部分直接与基团 P 连接。

如果聚电解质侧链能够经历光致环加成或光诱导的重排, 聚合物主要包含根据通式 III 或 IV 的结构或基本上由通式 III 或 IV 的结构组成:



其中

Q 是能够参与光致环加成, 优选(2+2)加成或(4+4)加成, 或者能够参与光诱导的重排, 优选螺吡喃到部花青类的重排, 或者所谓的 Photo-Fries 反应的基团,

$\text{R}^{\text{l}*}$ 选自任选取代的和/或官能化的具有接受电子性质的基团, 并且与重复单元 Pol 和基团 Q 结合,

$\text{R}^{\text{l}'}$ 选自任选取代的和/或官能化的具有接受电子性质的基团, 或者包含至少一个芳基部分或者包含与 Q 一起形成芳环或者杂芳环的基团,

其中 $\text{R}^{\text{l}*}$ 和 $\text{R}^{\text{l}'}$ 至少之一荷正电荷或负电荷, 或者其中包含 $\text{R}^{\text{l}'}$ 和 Q 的环结构和/或其上面的取代基将携带至少一个正电荷或负电荷,

并且 A、n 和 x 如上面通式(I)和(II)中的定义。

在光致环加成是(2+2)加成的情况中, Q 优选包含 -C=C- 或 -C=N- 键, 并且更优选包含基团 - $\text{CR}^2=\text{CR}^{2'}$ - 或 - $\text{CR}^2=\text{N}$ -, 其中 R^2 和 $\text{R}^{2'}$ 独立地选自 H 或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 基团。优选地, Q 是共轭的 $\text{p}\pi$ -电子体系的一部分。各种化合物的实例有肉桂酸酯类、亚胺类、均二苯乙烯、查耳酮类、或者二丙烯酸对苯撑酯类或酰胺类, 其中 R^{l} 和 $\text{R}^{\text{l}'}$ 至少之一是任选取代的或者官能化的苯基或者其它芳基或者杂芳环, 并且另一个是任选取代的或者官能化的苯基或者其它芳基或者杂芳环或者羧酸酯或碳酰胺基团或苯羰基残基。所有所述基团或残基都可以被取代或者被官能化, 并且 R^{l} 和 $\text{R}^{\text{l}'}$ 至少之一必须携带至少一个正电荷或负电荷。可选地, Q 可以是碳环或杂环优选是芳香环, 例如在香豆素中、在胸

腺嘧啶(thymin)或者胞嘧啶衍生物中或者在马来(maleinic acid)酸酐衍生物中的一部分-C=C-。根据上面的定义, R^I 和 $R^{I'}$ 在此情况中与 Q 一起稠合成环结构。该环结构的一个或多个原子, 或者可选地与该环结构连接的取代基各自可以携带至少一个正电荷或负电荷。另外, 此类化合物如果携带至少一个正电荷或负电荷, 此类化合物将落在本发明的范围内。

在特殊情况中, 当光致环加成不是(2+2)环加成时, Q 可以在其骨架中包含更多原子, 并且例如可以是可在芳香体系内稠合的芳香 C_6 环, 或者可以具有适当的残基, 至少所述残基中的一个携带相应的电荷。一个实例是蒽衍生物。已知蒽经历(4+4)环加成, 从而碳原子 9 和 10 将与相邻的原子形成桥, 导致形成三明治状二聚体结构。

具有结构(I)至(IV)的聚合物的每个侧链可以具有多于一个感光基团。例如, 所述聚合物的侧链可以包括二偶氮苯或三偶氮苯基团以及二丙烯酸酯化合物, 例如二丙烯酸对苯撑酯。

如果 R^* 、 R' 、 R^{I*} 和/或 $R^{I'}$ 是芳基或含芳基的基团, 它可以是或者可以包含碳环或杂环。任选地, 该环可以稠合为芳香体系, 例如萘或蒽体系。此外, 环可以由一个或多个取代基取代或官能化。

在上面给出的定义中, 术语“官能化的”应该意指由给分子赋予附加功能性的取代基取代, 所述取代基为例如携带电荷的取代基像 SO_3H 基团, 或者可以提供聚合或加聚能力的取代基, 例如 S-H 基团、或者可聚合的-C=C-基团。术语“取代的”应该意指任意其它的取代基。

上面定义的化合物可以以任意可用种类的盐, 例如铵或钠盐、氯化物、硫酸盐等使用, 或者它们可以是酸性的或者碱性的化合物, 例如羧酸、磺酸、胺、或者带羟基的化合物等, 它们能够与荷相反电荷的聚电解质反应, 产生各自的离子性复合物。如上述所概括, 它们可以荷正电荷或负电荷, 并具有一个或多个电荷。

Pol 例如可以选自任选取代的聚亚烃基单元, 优选 C_2-C_6 聚亚烃基单元, 例如亚乙基单元 $-CH_2-CH_2-$, 其中与碳键合的氢原子之一被 R^* 或 R^{1*} 取代。作为替代, Pol 可以包含亚烷基氧化物或亚烷基胺或者由亚烷基氧化物或亚烷基胺组成, 所述亚烷基氧化物或亚烷基胺优选为 C_2-C_6 亚烷基氧化物或亚烷基胺, 例如 $-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH_2-NH-$, 其中与 C 或 N 键合的氢原子之一由 R^* 或 R^{1*} 取代。 R^* 或 R^{1*} 借助碳-碳键, 而且通过醚、酯、胺、酰胺、脲、胍或者亚磺酰氨基或者相当的基团与 Pol 结合。借助亚磺酰氨基团连接是优选的; 其取向使得氨基与 Pol 结合是最优选的。在上述 Pol 的实例中, 其自身是不带电的, 这意味着电荷分别在 (R^*-P-R') 或 $(R^{1*}-Q-R^{1'})$ 上。然后, 所述结构可以定义为:

$[Pol(R^*-P-R'^{n+})]_0 \text{ no/x } A^{x-} \text{ (I')}$ 、或 $\text{no/x } A^{x+} [Pol(R^*-P-R'^{n-})]_0 \text{ (II')}$ 、
或 $[Pol(R^{1*}-Q-R^{1'n+})]_0 \text{ no/x } A^{x-} \text{ (III')}$ 、或 $\text{no/x } A^{x+} [Pol(R^{1*}-Q-R^{1'n-})]_0 \text{ (IV')}$

可选地, 单元 Pol 自身带电, 例如可以具有烷基磺酸盐基团或者烷基铵基团等, 而基团 (R^*-P-R') 和 $(R^{1*}-Q-R^{1'})$ 分别也是带电或不带电的。

与上述结构(I)-(IV)结合使用的表达“基本上组成”应该意指所述结构构成聚电解质的主体。当然, 在聚合物开始及结束处不能存在单元 $[Pol(R^*-P-R')^n]$ 或者任意其它的上述单元(I)-(IV), 并且应当理解的是所述单元具有附加取代基, 大多数情况中是氢, 或者最终是与 Pol 结合的烷基(例如 C_1-C_4)。本发明的聚电解质可以是均聚物, 即包含连续的 Pol 单元。可选地, 它可以由共聚物(统计或者接枝共聚物)组成。就此而言, 表达“主要包含”应该意指“Pol”单元链可以被间断和/或不多于一半的单元(以重量和/或数量计)可以被其它 2-结合基团, 例如不具有任何上面定义的 P 或包含 Y 的、感光侧链、或者其它共聚合单元的, 不具有或者具有其它官能团或非功能基团例如碳酸或酯基团、烯键不饱和基团等的 Pol 单元取代。在其它情况中, 一个

或多个单元 $[\text{Pol}(\text{R}^*-\text{P}-\text{R}')^{n+}]$ 或者任意其它的上述单元(Ia)-(IVa)可以由三价单元取代,从而获得支链化的第二电解质。

为了获得本发明的材料,在适当的溶剂中溶解如上定义的感光聚电解质。因为聚电解质是离子性的,所以它通常在质子性和极性溶剂中,大多数情况中在水或者低级醇或者两者混合物中是可溶的。所述溶液优选是非常浓的,通常直至饱和。可以在成膜之前的任意阶段酌情加入添加剂。可以在任何阶段将它们添加到溶液中或者添加到本发明的聚电解质中。添加剂例如可以是有机聚合物、具有成膜能力的化合物、增塑剂、液晶和/或其它,例如单体、低分子量感光化合物。

根据本发明的聚电解质由于其离子性特性而是相当稳定的。具体地说,与不是离子性特性的相当的材料相比,它在更大程度上抵抗热的影响。此类材料一般在更低的温度下软化。

在本发明的具体实施例中,本发明的材料包括感光聚电解质,以及一种或更多优选在结构化后可以经历或提供膜交联的附加组分。这些组分可以选自附加有机单体,它们能够与聚电解质的特定基团结合,形成桥和/或有机网络。在一个实施例中,这种组分选自能够经历光聚合或光交联的单体感光分子。优选地,光聚合或交联的条件应该是使用与如上所述用来“记录”(形成SRG)的波长不同的波长。在另一个实施例中,该组分对热固化或聚合是敏感的/在热处理时提供桥或者交联网络。

取决于溶剂,可以使用任何传统的成膜技术如旋涂或流延、刮刀等在仅一个步骤中在基底上制备均匀的膜。另外,使用例如水/醇介质还容易利用喷墨印刷来产生图案化的膜。在膜已经沉积在基底上或者各自的基层上后,使其干燥,优选在室温下,例如在空气中干燥。

膜的厚度可以在宽的范围内变化,取决于所需的应用。例如,膜厚可以介于10 nm至50 μm 之间,典型地介于200 nm至5 μm 之间。如果需要,可以在基底和本发明的感光材料膜之间和/或作为该膜上

表面上的一层或多层覆盖层来沉积附加层。

根据本发明的光活性材料由于在聚电解质中存在可以经历光诱导的 E/Z 异构化和/或光致环加成反应、或者光诱导的重排反应的基团而是感光性的。在用偏振的光化性光均匀照射下，在由这种材料制成的膜内诱导光学各向异性。取决于材料组成、处理和照射条件，所述光学各向异性可以是稳定的、不稳定的或者是可擦除的，总结如下。在不均匀的照射下，可以实现光学各向异性的调制和膜表面的变形。最令人惊奇的是，后者过程与已知的作为形成表面浮雕光栅最有效的包含偶氮苯的官能化聚合物所报道的同样有效或者甚至更有效。就此而言，本发明的材料是对直至现在使用的共价结合的聚合物体系的可行的替代选择。

如上所述，可以以不同的方式光学改变所建议的材料的性质。如果用偏振光均匀地照射，膜变成各向异性的，即意味着诱导双折射和/或二向色性。这是由于在偏振照射时材料光异构化的稳态中的光取向过程引起的。例如，如果材料包含经历 E/Z 异构化的基团，光照射将导致此类基团的取向。在光致环加成或者其它光反应的情况中，将观察到光反应产物的角度选择性的光分解或者角度选择性的形成。

如此诱导的光学各向异性可以弛豫回来、用热或者用光照射擦除，或者可以是稳定的。例如，因为 Z 异构体弛豫回热力学稳定的 E 异构体，基于 E/Z 异构化的诱导取向可以是稳定的、可以经历弛豫 (relaxation)、或者可以通过热方法或者光化学方法擦除。因此，偶氮苯体系的光学各向异性只被临时诱导(而用其形成的表面浮雕光栅是长期稳定的，参见下面)。但是，由于光致环加成引起的光学各向异性和表面光栅因为反应是不可逆的而保持稳定。光学各向异性的稳定性还可以通过使用允许进一步固化或交联，例如通过在膜中形成有机网络的材料来实现。在此情况下，当在诱导所述各向异性后固化该材料时，光诱导的光学各向异性可以“冷冻(frozen)”在材料中。

如果可能，可以通过调节温度和/或照射/擦除光的参数来控制诱导和弛豫过程的速度。如此，可以产生多种可以是永久性的或者光可开关的薄膜偏振元件，如偏振器或延迟器。这种材料中双折射或二向色性的光诱导变化还可以有效地用于光数据存储，并且如果可逆可以用于光处理。

如果用不均匀的光场，即其中照射光的强度和/或偏振是空间调制的光场照射膜，相应地通过膜调整诱导的各向异性。一个此类实例是通过掩模照射。按照这种方式，可以制造像素薄膜偏振元件。另一个实例是用干扰图案照射，即全息照射。按照这种方式，可以实现多种以透射或反射模式操作的全息光学元件(如偏振射光束分光器或者偏振鉴别器)。

另外，通过用偏振光不均匀地照射(全息、掩模或近场曝光)，可以在由本发明的材料制成的膜的自由表面上产生表面浮雕结构。表面浮雕结构可以是在 E/Z 光异构化反应时或者在光致环加成或光诱导的重排反应(例如由于成环引起的收缩)时光诱导的传质的结果。

如果不均匀地照射由本发明的材料制成的膜，可以随着不均匀的光学各向异性的产生观察到表面浮雕结构(表面浮雕光栅，SRG)的形成。但是，如果需要或者希望，可以通过两个基底之间照射膜来抑制 SRG 的形成。在表面浮雕结构的可逆性和不可逆性方面，上面对于发生光学各向异性所总结的同样适用。

产生的浮雕结构的侧向尺寸从数十纳米(在用近场照射的情况中)直至通过全息照射提供的数微米的尺寸。此处正表明形成浮雕的效率与对于偶氮苯官能化的聚合物所报道的值是可比的(首先实现了 0.6 μm 的调制深度，还不是最优化的试验)。图 1 中显示了写在本发明材料中，以及为了比较写在现有技术的侧链偶氮苯聚合物中的 SRG 的原子力显微镜(AFM)图像。

如果选择允许可逆地形成表面浮雕结构的材料，由于记录过程的

可逆性,所述材料应用具有独特的可行性。一旦已经记录了浮雕结构,浮雕结构可以被再次重写。这就允许通过叠加它们的简单分量来记录复杂的表面结构。如此,例如通过连续记录简单的一维结构可以实现多维结构;通过连续记录傅里叶分量可以形成具有非正弦分布的光栅或者任何记录的结构可以以指定的方式被校正。过程可逆性的另一个优点是膜可以多次使用。非常大量的无疲劳的写入循环是可以的。另一方面,如果如上所述用具有添加剂的材料产生最后的浮雕结构,例如通过热或者通过全面曝光(flood exposure)(整个膜曝光)可以“冷冻”或者固定最后的浮雕结构,从而获得交联等并且避免破坏所得的浮雕结构。

按照这种方式,可以产生多种浮雕全息元件,像衍射光栅、光束耦合器、多束复用器(multiplexer)、分光器或者转向器、菲涅耳透镜等。结构化膜(特别是光栅)的应用不只局限于光学元件。可以使用一步全光学结构化表面作为颗粒自组织的模板,作为液晶取向的支配表面,作为具有改性的湿润/去湿润性质的表面、或者作为抗反射层。

如果已经根据本发明制备出表面浮雕结构,可以使用广泛的不同材料来复制这种结构。可以进行一次或者多次复制。复制品(replica)可以用作复制的模板。用来复制的材料在本领域是已知的。实例有聚硅氧烷,例如聚二甲基硅氧烷。可以制备此类材料作为具有足够低粘度的树脂来填充 SRG 的精细结构,并且可以在复制后干燥或者固化以产生稳定的材料。其它的实例有聚丙烯酸酯树脂、聚氨酯、烯-硫醇(ene-thiol)组合物或者金属(例如从金属溶液借助电化学沉积)。如果需要,可以使用适当的溶剂从复制品中洗掉初始的表面浮雕结构。

本发明的材料特别具有下面的优点:它们可以从容易获得的不昂贵的商业材料,即可商购的具有离子性基团的聚电解质和光致变色衍生物制备。在它们的制备、以及在所述材料和体系的组成(多组分体系)方面是十分灵活的。可以使用环境友好的水/醇介质作为溶剂。因

为在像水和/或醇介质的质子溶剂中制备复合物和配制品，所以可以容易地在聚合物或者其它(例如无机)的基底上制备膜，或者结合在常用于聚合物膜制造的有机溶剂中不稳定，但是允许从水/醇介质形成另一层的其它聚合物层制备膜。使用水/醇溶剂还容易利用喷墨印刷。在使用其它聚合物或者非聚合物材料复制 SRG 和其它拓扑表面结构的情况下，可以用溶剂洗掉具有光诱导结构的初始感光膜。使用新型材料可以制备各向异性膜和表面浮雕光栅结构而不用昂贵的合成和纯化光致变色聚合物，其中光致变色单元必须共价连接到聚合物骨架上。另外，由于所用材料的离子性特性，所述膜和从该膜制成的产品，例如 SRG 至少在直至大约 150-200℃下是热稳定的。

由于它们优越的化学和物理(光学、力学)性质，本发明的材料可以用在广泛的技术领域中，并且特别是在技术性和其它光学、数据存储和通讯领域中。例如，所述材料可以用作感光介质、光学元件、功能表面和/或模板。所述元件例如可以是衍射元件、偏振元件、聚焦元件或者此类元件的组合。如果它们光诱导的性质是可逆的，它们可以用作光学或者光/热开关(switching)的元件或者用在光学或者光/热开关的元件中。在此情况下，优选通过在权利要求 27 或 28 中要求的方法制备所述材料。此外，如果光诱导的性质是可逆的，它可以用作实时全息或光学信息处理的介质。可选地，感光介质可以是用于不可逆的或可逆的光学数据存储的介质。如果数据存储是可逆的，如果需要随后通过照射或者加热可以清除信息，然后可以进行另一次写入循环。在其它应用中，使用所述材料作为模板，其中模板表面是复制其它材料的表面或者液晶取向、颗粒自组织的支配表面。所述表面可以确定材料的化学、力学和/或光学性质，优选选自湿润/去湿润、硬度、反射比和散射。

附图说明

图 1 是写入本发明的材料中(图 1a, 实施例 1)和聚((4-(4-三氟甲基苯基偶氮苯基-4-氧)丁基)甲基丙烯酸酯)-共聚((2-(4-氰基二苯基-4-氧)乙基)甲基丙烯酸酯)(图 1b, 实施例 2)中的 SRG 的 AFM 图像。

图 2 显示了在交替照射下两个状态之间开关的透射的探测光束的正交偏振分量的强度(对图 1b 中实施例 2 材料的测量)。

图 3 是相同材料在 500 nm 下的吸收对偏振角度的极坐标图。

图 4 显示了在向所述材料中写入 SRG 期间衍射的探测光束的动力学。

图 5 显示了根据实施例 3 雕刻的取向光栅的总 DE(探测光束的不同偏振)和浮雕振幅。

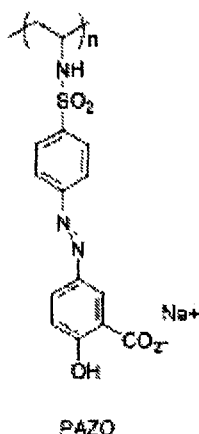
下面, 将进一步举例说明本发明。

具体实施方式

实施例 1

“记录”

通过在室温下在密闭室中的玻璃基底上流延 30 mg 聚{1-[4-(3-羧基-4-羟基苯基偶氮)苯亚磺酰氨基]-1,2-乙烷二基, 钠盐}(PAZO)(Aldrich)在 1 ml MeOH 中的溶液来制备大约 2.5 μm 厚的膜。在空气中室温干燥 20 h 后, 通过两束偏振面与入射平面成 $\pm 45^\circ$ 的线性正交偏振束形成的干扰图案照射该膜 2 h。照射波长是 488 nm, 并且光束间的角是大约 12° , 导致 2.3 μm 的周期。干扰光束的强度等于 250 mW/cm^2 , 照射时间是 40 min。记录的 SRG 的 1 级衍射效率测量为 35%, 图 4 中显示了记录的动力学。图 1a 中显示了 AFM 图像。



实施例 2

“光诱导的各向异性”

通过在室温下在密闭室中的玻璃基底上流延 30 mg 聚{1-[4-(3-羧基-4-羟基苯基偶氮)苯亚磺酰氨基]-1,2-乙烷二基, 钠盐}(PAZO)(Aldrich)在 1 ml MeOH 中的溶液来制备大约 2.5 μm 厚的膜。在空气中室温干燥 20 h 后, 通过 488 nm 和 250 mW/cm^2 的线性偏振光照射该膜 1 h。诱导的双折射是稳定的, 但是可以通过正确偏振的光擦除并且在任何其它方向再次诱导(图 2)。由偏振 UV-Vis 光谱研究光诱导的各向异性(图 3, 极坐标图)。已经发现光学二向色性的值在 500 nm 下为 $D=0.19$ 。

实施例 3

取向光栅记录

通过在室温下在密闭室中的玻璃基底上流延 30 mg 聚{1-[4-(3-羧基-4-羟基苯基偶氮)苯亚磺酰氨基]-1,2-乙烷二基, 钠盐}(PAZO)(Aldrich)在 1 ml MeOH 中的溶液来制备大约 2.5 μm 厚的膜。在空气中室温干燥 20 h 后, 用通过两束圆形正交偏振光束形成的干扰图案照射该膜 20 min。照射波长是 488 nm, 并且光束间的角是大约 12° , 导致 2.3 μm 的周期。干扰光束的强度等于 250 mW/cm^2 。测量记录的 SRG 的总衍射效率达到 55%(参考图 5)。

图5显示了用于在实施例3中雕刻的取向光栅的总DE(探测光束的不同偏振)和浮雕振幅。

实施例4

取向光栅的稳定性

按照实施例3写入取向光栅5 min。在弛豫后光栅只损失40% DE。在100℃下退火1 h不会导致DE的任何损失。

实施例5

表面浮雕光栅稳定性。

按照实施例1写入SRG。在大约200℃的温度下具有雕刻SRG的膜的退火不会改变光栅的深度。在200℃下加热至少6 h期间没有观察到明显的DE降低。

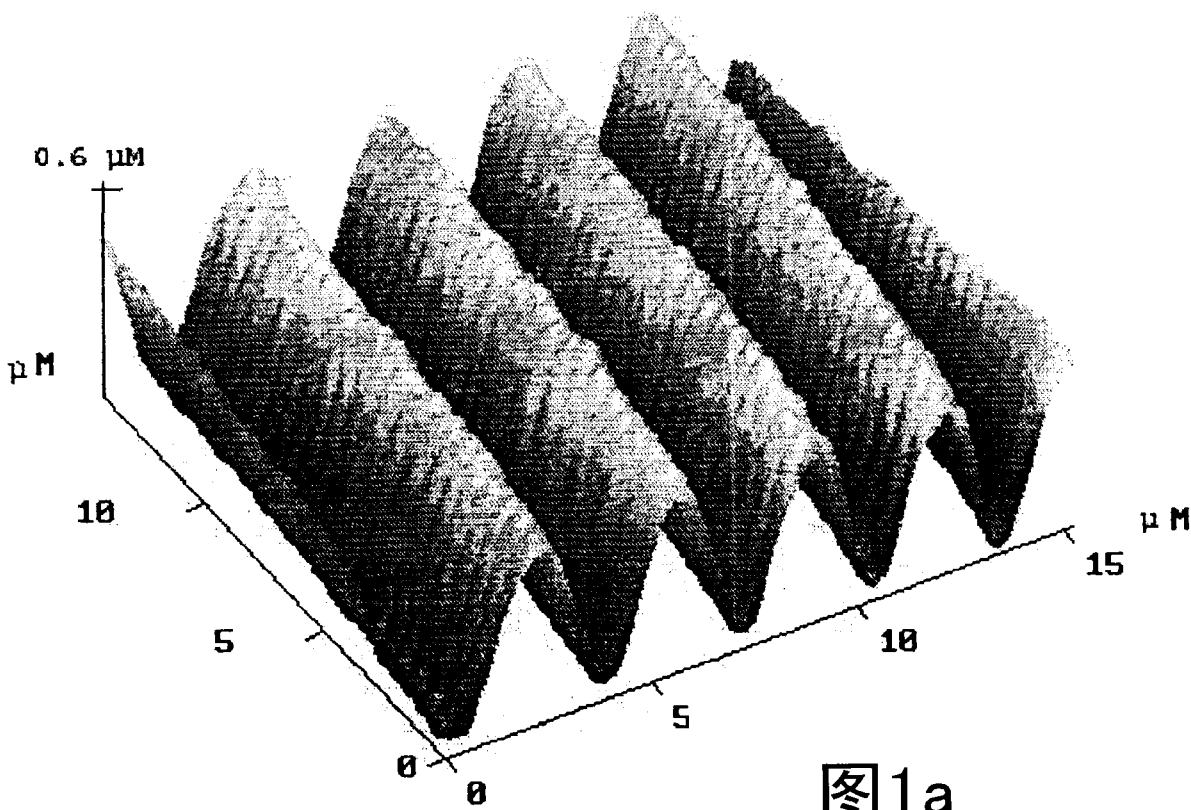


图1a

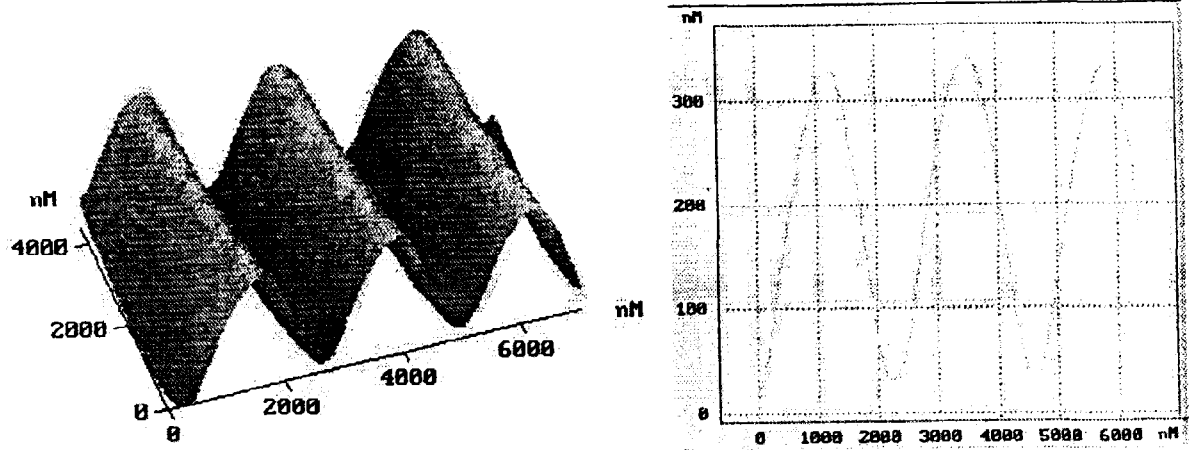


图1b

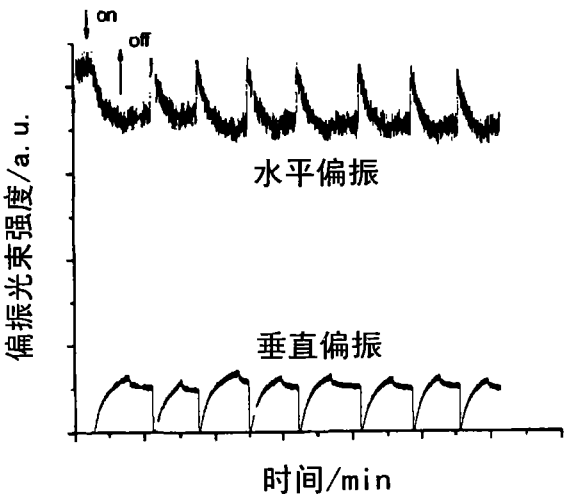


图2

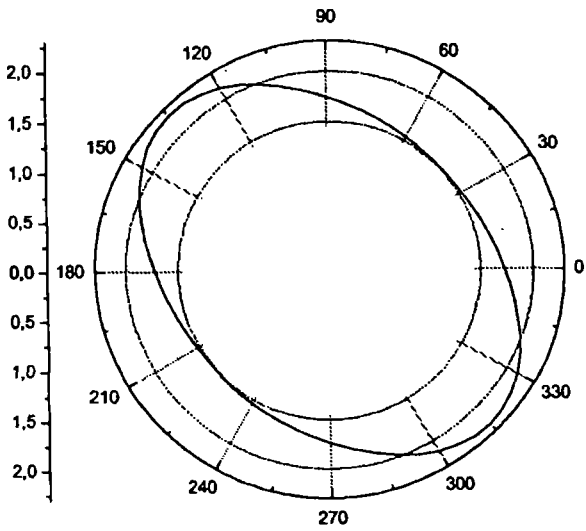


图3

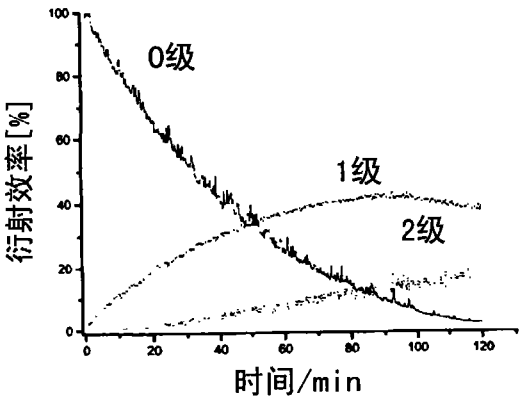


图4

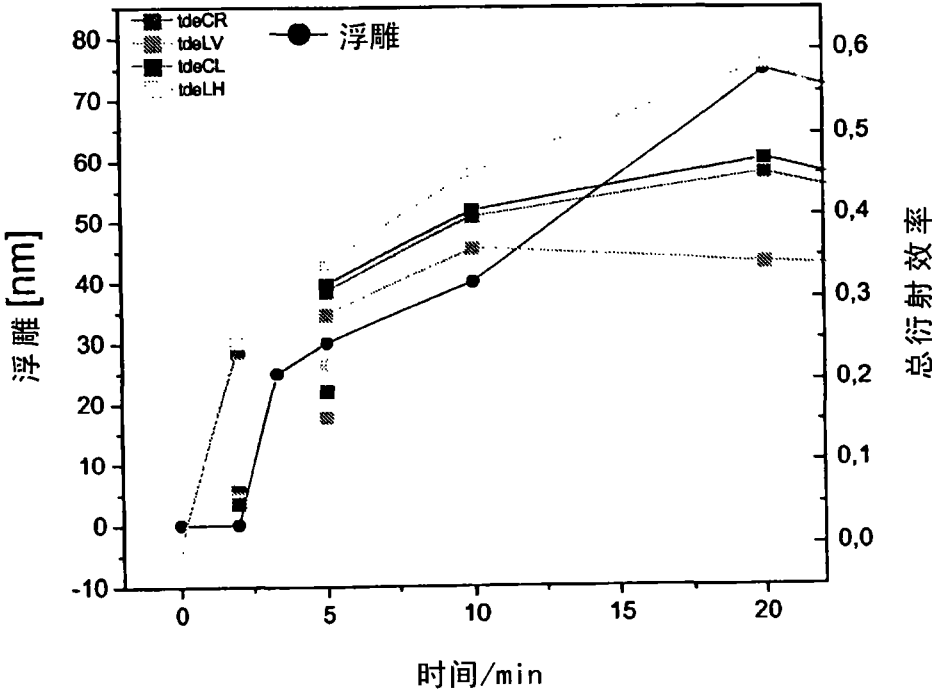


图5