



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119798564 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 11

(21) 申请号 202411919115.0

C08F 216/20 (2006.01)

(22) 申请日 2024.12.24

C08F 216/14 (2006.01)

(71) 申请人 珠海莫界科技有限公司

C08F 220/28 (2006.01)

地址 519000 广东省珠海市高新区唐家湾
镇金园一路6号6栋1层房屋

C08F 2/48 (2006.01)

(72) 发明人 郭斌 关健 马国庆 王兆民

(74) 专利代理机构 深圳市力道知识产权代理事
务所(普通合伙) 44507

专利代理师 郑丽杰

(51) Int. Cl.

C08F 283/10 (2006.01)

G03H 1/02 (2006.01)

G02B 5/18 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

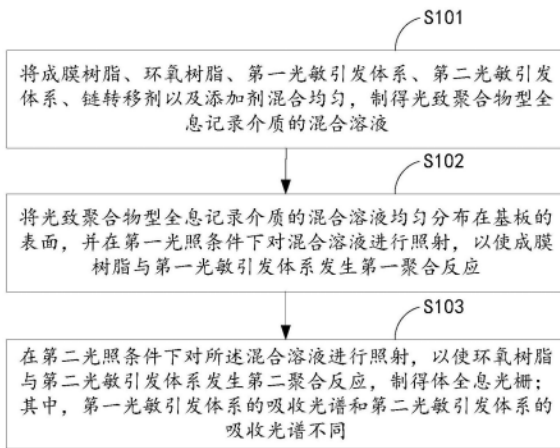
权利要求书3页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

光致聚合物型全息记录介质、光栅及其制备方法、设备

(57) 摘要

本申请公开了一种光致聚合物型全息记录介质、体全息光栅及其制备方法、全息设备,涉及全息材料技术领域。所述光致聚合物型全息记录介质包括:成膜树脂、环氧树脂、第一光敏引发体系、第二光敏引发体系、链转移剂以及添加剂;其中,所述成膜树脂在第一光照条件下、在所述第一光敏引发体系的作用下发生第一聚合反应,所述环氧树脂在第二光照下、在所述第二光敏引发体系的作用下发生第二聚合反应,所述第一光敏引发体系的吸收光谱和所述第二光敏引发体系的吸收光谱不同。本申请提供的光致聚合物型全息记录介质能够减少光致聚合物的成膜时间,并提高体全息光栅的生产效率。



1. 一种光致聚合物型全息记录介质,其特征在于,所述光致聚合物型全息记录介质包括:成膜树脂、环氧树脂、第一光敏引发体系、第二光敏引发体系、链转移剂以及添加剂;

其中,所述成膜树脂在第一光照条件下、在所述第一光敏引发体系的作用下发生第一聚合反应,所述环氧树脂在第二光照下、在所述第二光敏引发体系的作用下发生第二聚合反应,所述第一光敏引发体系的吸收光谱和所述第二光敏引发体系的吸收光谱不同。

2. 根据权利要求1所述的光致聚合物型全息记录介质,其特征在于,所述成膜树脂、所述环氧树脂、所述第一光敏引发体系、所述第二光敏引发体系、所述链转移剂以及所述添加剂的质量比为 $(10 \sim 60) : (30 \sim 70) : (0.1 \sim 4) : (0.1 \sim 4) : (0.1 \sim 3) : (0.1 \sim 7)$ 。

3. 根据权利要求1所述的光致聚合物型全息记录介质,其特征在于,所述成膜树脂为丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、烯丙基醚单体中的至少一种;

其中,所述丙烯酸酯单体、所述甲基丙烯酸酯单体和所述烯丙基醚单体的折射率小于1.5。

4. 根据权利要求3所述的光致聚合物型全息记录介质,其特征在于,所述丙烯酸酯单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十一酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸十三酯、丙烯酸十四酯、丙烯酸十五酯、丙烯酸十六酯、丙烯酸十七酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸 β -羧乙酯、丙烯酸乙酯- β -羧乙酯、丙烯酸丁酯- β -羧乙酯、丙烯酸辛酯- β -羧乙酯、丙烯酸十二酯- β -羧乙酯、丙烯酸十六酯- β -羧乙酯、丙烯酸环己酯- β -羧乙酯、丙烯酸苯酯- β -羧乙酯、丙烯酸四氢糠基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸- β -羧乙酯中的至少一种;

所述甲基丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸2-甲基丁酯、甲基丙烯酸3-甲基丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸庚酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸十一酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸十三酯、甲基丙烯酸十四酯、甲基丙烯酸十五酯、甲基丙烯酸十六酯、甲基丙烯酸十七酯、甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-丙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-丁氧基乙酯、甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯、甲基丙烯酸2-苄氧基乙酯中的至少一种;

所述烯丙基醚单体为烯丙基甲醚、烯丙基乙醚、烯丙基丙醚、烯丙基丁醚、烯丙基异丁醚、烯丙基戊醚、烯丙基己醚、烯丙基庚醚、烯丙基辛醚、烯丙基壬醚、烯丙基癸醚、烯丙基十一醚、烯丙基十二醚、烯丙基十三醚、烯丙基十四醚、烯丙基十五醚、烯丙基十六醚、烯丙基十七醚、烯丙基十八醚、烯丙基异冰片醚、烯丙基环己醚、烯丙基苯醚、烯丙基苄醚、烯丙基2-乙基己醚、烯丙基月桂醚、烯丙基硬脂醚、烯丙基2-羟基乙醚、烯丙基2-羟基丙醚、烯丙基2-甲氧基乙醚、烯丙基2-乙氧基乙醚、烯丙基2-丙氧基乙醚、烯丙基2-丁氧基乙醚、烯丙基2-苯氧基乙醚、烯丙基2-苄氧基乙醚、烯丙基四氢糠基醚、烯丙基四氢糠酸酯醚、烯丙基四氢呋喃醚、烯丙基- β -羧乙醚中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的光致聚合物型全息记录介质, 其特征在于, 所述环氧树脂的折射率大于1.5。

6. 根据权利要求5所述的光致聚合物型全息记录介质, 其特征在于, 所述环氧树脂为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、氢化双酚A型环氧树脂、丙三醇三缩水甘油醚、正丁基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、二缩水甘油酯、乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚、戊二醇二缩水甘油醚、丙三醇三缩水甘油醚、3,4-环氧环己烯甲基-3,4-环氧环己烯酸酯、聚乙二醇二缩水甘油醚、二缩水甘油醚、二乙二醇二缩水甘油醚、苄基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、糠基缩水甘油醚、2-联苯缩水甘油醚、季戊四醇缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、1,4-丁二醇缩水甘油醚、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚、2-乙氧基苯基缩水甘油醚、1,2-环己二醇二缩水甘油醚、四溴双酚A环氧树脂、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、对甲苯磺酸缩水甘油酯、丁酸缩水甘油酯、癸酸缩水甘油酯、辛酸缩水甘油酯、油酸缩水甘油酯、缩水甘油酯硬脂酸、月桂酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、叔碳酸缩水甘油酯、棕榈酸缩水甘油酯、亚麻酸缩水甘油酯、亚油酸缩水甘油酯、异氰尿酸三缩水甘油酯、六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、4-叔丁基苯甲酸缩水甘油酯、1-苄基-4-缩水甘油酯哌嗪、异氰尿(S,S,S)酸三缩水甘油酯、4,5-环氧四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、4-羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚、3-缩水甘油丙基(二甲氧基)甲基硅烷、三缩水甘油基氨基间甲酚、三缩水甘油基对氨基苯酚中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的光致聚合物型全息记录介质, 其特征在于, 所述第一光敏引发体系包括第一光引发剂, 所述第一光引发剂能够被可见光照射激活并引发所述成膜树脂发生第一聚合反应;

所述第二光敏引发体系包括光敏染料、第二光引发剂和第三光引发剂, 所述第二光引发剂和所述第三光引发剂能够在紫外光照射下引发所述环氧树脂发生第二聚合反应, 所述光敏染料在所述紫外光照射下可以通过能量传递的方式或者电子转移的方式激活所述第二光引发剂和所述第三光引发剂。

8. 根据权利要求7所述的光致聚合物型全息记录介质, 其特征在于, 所述光敏染料在400-410nm的波长范围内无光能吸收, 或, 所述光敏染料在400-410nm的波长范围内的吸光度低于 $100\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

9. 根据权利要求7所述的光致聚合物型全息记录介质, 其特征在于, 所述第一光引发剂为2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯、1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛烷二酮2-(0-苯甲酰肟)、1-(6-邻甲基苯甲酰基-N-乙基吡唑)-1-乙酮肟乙酯、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦中的至少一种;

所述第二光引发剂为2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉苯基)丁酮、2-(4-甲基苄基)-2-(二甲基氨基)-1-(4-吗啉苯基)-1-丁酮、1-羟基环己基苯基甲酮、2-羟基-2-甲基苯基丙烷-1-酮、对二甲氨基苯甲酸乙酯、苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酸锂盐、2,2-二甲氧基-苯基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮中的至少一种;

所述第三光引发剂为二芳基碘鎓盐或三芳基硫鎓盐;

所述光敏染料为新亚甲基蓝、硫堇、碱性黄、氯化频那醇、罗丹明6G、倍花青、乙基紫、维多利亚蓝R、天青石蓝、亚甲基蓝、Astrazon Orange G、Darrow红、吡咯红Y、碱性红29、喹哪啶红、结晶紫、乙基紫、亮绿、pyrilium I、天青A、结晶紫白腈、孔雀绿白腈中的至少一种。

10. 一种体全息光栅的制备方法,其特征在于,所述方法包括:

将成膜树脂、环氧树脂、第一光敏引发体系、第二光敏引发体系、链转移剂以及添加剂混合均匀,制得光致聚合物型全息记录介质的混合溶液;

将所述光致聚合物型全息记录介质的混合溶液均匀分布在基板的表面,并在第一光照条件下对所述混合溶液进行照射,以使所述成膜树脂与所述第一光敏引发体系发生第一聚合反应;

在第二光照条件下对所述混合溶液进行照射,以使所述环氧树脂与所述第二光敏引发体系发生第二聚合反应,制得体全息光栅;其中,所述第一光敏引发体系的吸收光谱和所述第二光敏引发体系的吸收光谱不同。

11. 一种体全息光栅,其特征在于,所述体全息光栅所采用的光致聚合物型全息记录介质包括权利要求1-9任一项所述的光致聚合物型全息记录介质,或通过如权利要求10所述的体全息光栅的制备方法制得。

12. 一种全息设备,其特征在于,所述全息设备包括权利要求11所述的体全息光栅。

光致聚合物型全息记录介质、光栅及其制备方法、设备

技术领域

[0001] 本申请涉及全息材料技术领域,尤其涉及一种光致聚合物型全息记录介质、体全息光栅及其制备方法、全息设备。

背景技术

[0002] 基于全息光波导系统的增强现实 (Augmented Reality, AR) 技术拥有巨大的应用潜力。全息光波导系统的核心光学元件是体全息光栅。而光致聚合物是制备体全息光栅的首选记录介质。

[0003] 相关技术中,光致聚合物分为挥发型光致聚合物和二阶反应型光致聚合物,挥发型光致聚合物在制备过程中是通过溶剂挥发成膜,溶剂挥发过程缓慢,用时较长,常温挥发往往需要几天时间,而二阶反应型光致聚合物需要在催化剂条件下进行聚合,然而反应时间往往也需要几天时间。

[0004] 虽然通过加热可以缩短这两种类型光致聚合物的制备时间,但仍然需要数小时才能制备得到产品,此外,加热还可能导致成膜树脂发生聚合,从而使制得的体全息光栅的光学性能降低。

[0005] 因此,现有的体全息光栅存在制备时间较长、生产效率以及光学性能较差较低的问题。

发明内容

[0006] 基于此,本申请提供一种光致聚合物型全息记录介质、体全息光栅及其制备方法、全息设备,能够减少光致聚合物的成膜时间,并提高体全息光栅的生产效率。

[0007] 第一方面,本申请提供一种光致聚合物型全息记录介质,所述光致聚合物型全息记录介质包括:成膜树脂、环氧树脂、第一光敏引发体系、第二光敏引发体系、链转移剂以及添加剂;

[0008] 其中,所述成膜树脂在第一光照条件下、在所述第一光敏引发体系的作用下发生第一聚合反应,所述环氧树脂在第二光照下、在所述第二光敏引发体系的作用下发生第二聚合反应,所述第一光敏引发体系的吸收光谱和所述第二光敏引发体系的吸收光谱不同。

[0009] 第二方面,本申请提供一种体全息光栅的制备方法,所述方法包括:

[0010] 将成膜树脂、环氧树脂、第一光敏引发体系、第二光敏引发体系、链转移剂以及添加剂混合均匀,制得光致聚合物型全息记录介质的混合溶液;

[0011] 将所述光致聚合物型全息记录介质的混合溶液均匀分布在基板的表面,并在第一光照条件下对所述混合溶液进行照射,以使所述成膜树脂与所述第一光敏引发体系发生第一聚合反应;

[0012] 在第二光照条件下对所述混合溶液进行照射,以使所述环氧树脂与所述第二光敏引发体系发生第二聚合反应,制得全息光栅;其中,所述第一光敏引发体系的吸收光谱和所述第二光敏引发体系的吸收光谱不同。

[0013] 第三方面,本申请提供一种体全息光栅,所述体全息光栅所采用的光致聚合物型全息记录介质包括上述所述的光致聚合物型全息记录介质,或通过如上述所述的体全息光栅的制备方法制得。

[0014] 本申请实施例提供一种光致聚合物型全息记录介质、体全息光栅及其制备方法、全息设备,该光致聚合物型全息记录介质包括成膜树脂、环氧树脂、第一光敏引发体系、第二光敏引发体系、链转移剂以及添加剂;其中,成膜树脂在第一光照条件下、在第一光敏引发体系的作用下发生第一聚合反应,环氧树脂在第二光照下、在第二光敏引发体系的作用下发生第二聚合反应,第一光敏引发体系的吸收光谱和第二光敏引发体系的吸收光谱不同。本申请提供的光致聚合物型全息记录介质包括两个不同的反应阶段,第一反应阶段可以通过光照使成膜树脂聚合成膜,第二反应阶段可以通过干涉曝光使阳离子开环聚合即可形成体全息光栅,由于两个反应阶段的反应速度都很快,因此可以极大地提高光致聚合物的成膜时间,光照2-10min即可成膜,并提高了体全息光栅的生产效率,同时由于第二反应阶段通过阳离子聚合快速形成体全息光栅,因此还使制得的体全息光栅具有高的感光灵敏度,且所需的曝光量小。

附图说明

[0015] 图1为本申请实施例提供的一种体全息光栅的制备方法的步骤流程图;

[0016] 图2为本申请实施例提供的一种样品1、样品3和样品5的衍射效率曲线示意图。

具体实施方式

[0017] 下面将结合本申请实施例中的附图,对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例,而不是全部实施例。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性的劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0018] 附图中所示的流程图仅是示例说明,不是必须包括所有的内容和操作/步骤,也不是必须按所描述的顺序执行。例如,有的操作/步骤还可以分解、组合或部分合并,因此实际执行的顺序有可能根据实际情况改变。

[0019] 在后续的描述中,使用用于表示元件的诸如“模块”、“部件”或“单元”的后缀仅为了有利于本申请的说明,其本身没有特有的意义。因此,“模块”、“部件”或“单元”可以混合地使用。

[0020] 相关技术中,挥发型光致聚合物在制备过程中是通过溶剂挥发成膜,该过程溶剂挥发缓慢,用时较长,常温挥发往往需要几天时间。而二阶反应型光致聚合物需要在催化剂条件下进行聚合,然而反应时间往往也需要几天时间。虽然通过加热可以缩短这两种类型光致聚合物的制备时间,但依然需要数小时才能制备得到产品。此外,加热还可能导致成膜树脂发生聚合,从而使制得的材料性能降低。

[0021] 为解决上述难题,本申请实施例提供一种光致聚合物型全息记录介质、体全息光栅及其制备方法、全息设备,该光致聚合物型全息记录介质的成膜时间短、生产效率高,还具有高的感光灵敏度,且所需的曝光量小。

[0022] 下面结合附图对本申请实施例进行详细说明。

[0023] 本申请实施例提供一种光致聚合物型全息记录介质,该光致聚合物型全息记录介质包括:成膜树脂、环氧树脂、第一光敏引发体系、第二光敏引发体系、链转移剂以及添加剂;其中,成膜树脂在第一光照条件下、在第一光敏引发体系的作用下发生第一聚合反应,环氧树脂在第二光照下、在第二光敏引发体系的作用下发生第二聚合反应,第一光敏引发体系的吸收光谱和第二光敏引发体系的吸收光谱不同。

[0024] 需要说明的是,光致聚合物型全息记录介质材料通常包含低折射率的成膜树脂和高折射率的书写单体,在本申请实施例中,环氧树脂相当于书写单体。

[0025] 环氧树脂是一种高分子聚合物,分子式为 $(C_{11}H_{12}O_3)_n$,是指分子中含有两个以上环氧基团的一类聚合物的总称;它是环氧氯丙烷与双酚A或多元醇的缩聚产物;由于环氧基的化学活性,可用多种含有活泼氢的化合物使其开环,固化交联生成网状结构。环氧树脂的折射率大于1.5。

[0026] 在本申请实施例中,第一光敏引发体系用于在第一光照条件下引发成膜树脂发生第一聚合反应。第二光敏引发体系用于在第二光照条件下引发环氧树脂的第二聚合反应。第一光敏引发体系的吸收光谱和第二光敏引发体系的吸收光谱不同,因此,在第一光照条件下成膜树脂会发生第一聚合反应,而环氧树脂不会发生第二聚合反应,在第二光照条件下环氧树脂发生第二聚合反应,而成膜树脂不会发生第一聚合反应。由此可以通过改变不同的光照条件,从而使成膜树脂和环氧树脂先后发生聚合反应,从而极大地提高光致聚合物的成膜时间,并提高了体全息光栅的生产效率,同时由于第二聚合反应是通过阳离子聚合快速形成体全息光栅,因此还使制得的体全息光栅具有高的感光灵敏度,且所需的曝光量小。

[0027] 在一些实施例中,成膜树脂、环氧树脂、第一光敏引发体系、第二光敏引发体系、链转移剂以及添加剂的质量比为 $(10 \sim 60) : (30 \sim 70) : (0.1 \sim 4) : (0.1 \sim 4) : (0.1 \sim 3) : (0.1 \sim 7)$ 。

[0028] 以下以重量份数为例对光致聚合物型全息记录介质中各个组分的原料进行说明。

[0029] 示例性的,成膜树脂可以为10份~60份,比如为10份、20份、40份、50份、60份。

[0030] 示例性的,环氧树脂可以为30份~70份,比如为30份、40份、50份、60份、70份。

[0031] 示例性的,第一光敏引发体系可以为0.1份~4份,比如为0.1份、1份、2.5份、3份、4份。

[0032] 示例性的,第二光敏引发体系可以为0.1份~4份,比如为0.1份、1份、2.5份、3份、4份。

[0033] 示例性的,链转移剂可以为0.1份~3份,比如为0.1份、1份、2份、2.5份、3份。

[0034] 示例性的,添加剂可以为0.1份~7份,比如为0.1份、1份、3份、5.5份、7份。

[0035] 可以理解的是,本申请通过合理控制各个组分的添加量,可实现各个组分充分协同作用,不发生因某种组分过多或过少而导致最终生成的光致聚合物型全息记录介质的全息性能变差,确保最终的光致聚合物型全息记录介质的综合全息性能较佳。

[0036] 示例性的,全息性能可以包括曝光量、衍射效率、灵敏度等光学性能参数。

[0037] 例如,通过将成膜树脂控制在10份~60份,并将第一光敏引发体系控制在0.1份~4份,可使成膜树脂在第一光照条件下、在第一光敏引发体系的作用下发生第一聚合反应成膜,从而为其他各组分提供支撑作用。

[0038] 例如,通过将环氧树脂在30份~70份,并将第二光敏引发体系控制在0.1份~4份,环氧树脂可形成书写单体,并具有较高的折射率,可使环氧树脂在第二光照条件下、在第二光敏引发体系的作用下发生第二聚合反应以形成具有折射率调制的体全息光栅。

[0039] 例如,将链转移剂控制在0.1份~3份,可使聚合物链长度控制在一定合理范围内,并有效防止聚合度过高,确保最终的全息记录介质具有所需的光学性能和衍射效率。

[0040] 例如,将添加剂控制在0.1份~7份,以添加剂为流平剂为例,可有效提升混合液的均匀性、改善流动性,并合理控制成本。

[0041] 在一些实施例中,成膜树脂为丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、烯丙基醚单体中的至少一种;其中,丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体和烯丙基醚单体的折射率小于1.5。

[0042] 示例性的,成膜树脂可以由丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体和烯丙基醚单体中的任意一项组成,也可以由丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体和烯丙基醚单体中的任意两项组成,还可以由丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体和烯丙基醚单体组成,在此不做具体限定。但是,由于丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体和烯丙基醚单体为成膜树脂,因此丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体和烯丙基醚单体的折射率均小于1.5。

[0043] 在一些实施例中,丙烯酸酯单体可以选用丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十一酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸十三酯、丙烯酸十四酯、丙烯酸十五酯、丙烯酸十六酯、丙烯酸十七酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸 β -羧乙酯、丙烯酸乙酯- β -羧乙酯、丙烯酸丁酯- β -羧乙酯、丙烯酸辛酯- β -羧乙酯、丙烯酸十二酯- β -羧乙酯、丙烯酸十六酯- β -羧乙酯、丙烯酸环己酯- β -羧乙酯、丙烯酸苯酯- β -羧乙酯、丙烯酸四氢糠基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸- β -羧乙酯中的一种或多种。

[0044] 在一些实施例中,甲基丙烯酸酯单体可以选用甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸2-甲基丁酯、甲基丙烯酸3-甲基丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸庚酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸十一酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸十三酯、甲基丙烯酸十四酯、甲基丙烯酸十五酯、甲基丙烯酸十六酯、甲基丙烯酸十七酯、甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-丙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-丁氧基乙酯、甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯、甲基丙烯酸2-苄氧基乙酯中的一种或多种。

[0045] 在一些实施例中,烯丙基醚单体可以选用烯丙基甲醚、烯丙基乙醚、烯丙基丙醚、烯丙基丁醚、烯丙基异丁醚、烯丙基戊醚、烯丙基己醚、烯丙基庚醚、烯丙基辛醚、烯丙基壬醚、烯丙基癸醚、烯丙基十一醚、烯丙基十二醚、烯丙基十三醚、烯丙基十四醚、烯丙基十五醚、烯丙基十六醚、烯丙基十七醚、烯丙基十八醚、烯丙基异冰片醚、烯丙基环己醚、烯丙基苯醚、烯丙基苄醚、烯丙基2-乙基己醚、烯丙基月桂醚、烯丙基硬脂醚、烯丙基2-羟基乙醚、烯丙基2-羟基丙醚、烯丙基2-甲氧基乙醚、烯丙基2-乙氧基乙醚、烯丙基2-丙氧基

乙酯醚、烯丙基2-丁氧基乙酯醚、烯丙基2-苯氧基乙酯醚、烯丙基2-苄氧基乙酯醚、烯丙基四氢糠基醚、烯丙基四氢糠酸酯醚、烯丙基四氢呋喃醚、烯丙基- β -羧乙酯醚中的一种或多种。

[0046] 在一些实施例中,环氧树脂的折射率大于1.5。

[0047] 优选地,环氧树脂的折射率一般大于1.55。

[0048] 在一些实施例中,环氧树脂可以选用双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、氢化双酚A型环氧树脂、丙三醇三缩水甘油醚、正丁基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、二缩水甘油酯、乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚、戊二醇二缩水甘油醚、丙三醇三缩水甘油醚、3,4-环氧环己烯甲基-3,4-环氧环己烯酸酯、聚乙二醇二缩水甘油醚、二缩水甘油醚、二乙二醇二缩水甘油醚、苄基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、糠基缩水甘油醚、2-联苯缩水甘油醚、季戊四醇缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、1,4-丁二醇缩水甘油醚、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚、2-乙氧基苯基缩水甘油醚、1,2-环己二醇二缩水甘油醚、四溴双酚A环氧树脂、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、对甲苯磺酸缩水甘油酯、丁酸缩水甘油酯、癸酸缩水甘油酯、辛酸缩水甘油酯、油酸缩水甘油酯、缩水甘油酯硬脂酸、月桂酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、叔碳酸缩水甘油酯、棕榈酸缩水甘油酯、亚麻酸缩水甘油酯、亚油酸缩水甘油酯、异氰尿酸三缩水甘油酯、六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、4-叔丁基苯甲酸缩水甘油酯、1-苄基-4-缩水甘油酯哌嗪、异氰尿(S,S,S)酸三缩水甘油酯、4,5-环氧四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、4-羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚、3-缩水甘油丙基(二甲氧基)甲基硅烷、三缩水甘油基氨基间甲酚、三缩水甘油基对氨基苯酚中的一种或多种。

[0049] 在一些实施例中,第一光敏引发体系包括第一光引发剂,第一光引发剂能够被可见光照射激活并引发成膜树脂发生第一聚合反应;第二光敏引发体系包括光敏染料、第二光引发剂和第三光引发剂,第二光引发剂和第三光引发剂能够在紫外光照射下引发所述环氧树脂发生第二聚合反应,光敏染料在紫外光照射下可以通过能量传递的方式或者电子转移的方式激活第二光引发剂和第三光引发剂。

[0050] 可见光可以是指电磁波谱中人眼可以感知的部分,可见光谱没有精确的范围;一般人的眼睛可以感知的电磁波的频率在380~750THz,波长在780~400nm之间,但还有一些人能够感知到频率大约在340~790THz,波长大约在880~380nm之间的电磁波。

[0051] 紫外光(Ultraviolet,UV)可以是指电磁波谱中频率为750THz~30PHz,对应真空中波长为400nm~10nm辐射的总称,不能引起人们的视觉。

[0052] 示例性的,光敏染料为光照下具有较高电子转移效率的染料,包括但不限于菁类染料、荧光素类染料、香豆素酮类染料、含氮芳杂环化合物、芳香族胺类化合物、苄叉环烷烃酮类化合物或这些化合物的任意比例混合物。

[0053] 示例性的,第一光引发剂为能够被可见光照射激活的光引发剂,第二光引发剂和第三光引发剂为能够被紫外光照射激活的光引发剂,第二光引发剂可以为自由基引发剂,第三光引发剂可以为能够引发环氧树脂中的阳离子开环聚合的紫外光引发剂。

[0054] 在一些实施例中,光敏染料在400-410nm的波长范围内无光能吸收,或,光敏染料在400-410nm的波长范围内的吸光度低于 $100\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

[0055] 通过控制光敏染料在400-410nm的波长范围内无光能吸收或在400-410nm的波长范围内的吸光度低于 $100\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$,能够使得光敏染料在可见光照射下不会激活第二光引发剂和第三光引发剂,并在紫外光照射下才会激活第二光引发剂和第三光引发剂。而且由于控制光敏染料在400-410nm的波长范围内的吸光度低于 $100\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$,即使光敏染料在可见光照射下会激活第二光引发剂和第三光引发剂,也不会大量激活第二光引发剂和第三光引发剂,从而引发阳离子开环聚合反应。

[0056] 在一些实施例中,第一光引发剂可以选用2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯、1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛烷二酮2-(0-苯甲酰肟)、1-(6-邻甲基苯甲酰基-N-乙基吡唑)-1-乙酮肟乙酯、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦中的一种或多种。

[0057] 在一些实施例中,第二光引发剂可以选用2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉苯基)丁酮、2-(4-甲基苄基)-2-(二甲基氨基)-1-(4-吗啉苯基)-1-丁酮、1-羟基环己基苯基甲酮、2-羟基-2-甲基苯基丙烷-1-酮、对二甲氨基苯甲酸乙酯、苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酸锂盐、2,2-二甲氧基-苯基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮中的一种或多种。

[0058] 在一些实施例中,第三光引发剂可以选用二芳基碘鎓盐或三芳基硫鎓盐中的一种或多种。

[0059] 示例性的,二芳基碘鎓盐包括但不限于二芳基碘鎓四氟硼酸盐、二芳基碘鎓六氟磷酸盐、二芳基碘鎓三氟甲磺酸盐、二苯基碘鎓盐、二萘基碘鎓盐、联苯基碘鎓盐、苯基萘基碘鎓盐、二(4-甲基苯基)碘鎓盐、二(4-氯苯基)碘鎓盐、二(4-溴苯基)碘鎓盐、二(4-甲氧基苯基)碘鎓盐、二(4-乙氧基苯基)碘鎓盐、二(4-硝基苯基)碘鎓盐、二(4-氨基苯基)碘鎓盐、二(4-羟基苯基)碘鎓盐、二(4-羧基苯基)碘鎓盐、二(3-甲基苯基)碘鎓盐、二(3-氯苯基)碘鎓盐、二(2-甲基苯基)碘鎓盐、二(2-氯苯基)碘鎓盐、二(2-硝基苯基)碘鎓盐、二(苄基)碘鎓盐、二(α -萘基)碘鎓盐、二(β -萘基)碘鎓盐等。

[0060] 示例性的,三芳基硫鎓盐包括但不限于三苯基硫鎓六氟磷酸盐、三苯基硫鎓四氟硼酸盐、三苯基硫鎓三氟甲磺酸盐、4-氯苯基二苯基硫鎓六氟磷酸盐、3-硝基苯基二苯基硫鎓六氟磷酸盐、4-乙酰胺基苯基二苯基硫鎓六氟磷酸盐、3-苯甲酰基苯基二苯基硫鎓六氟磷酸盐、4-甲苯基二苯基硫鎓六氟磷酸盐等。

[0061] 在一些实施例中,光敏染料可以选用新亚甲基蓝、硫堇、碱性黄、氯化频那醇、罗丹明6G、倍花青、乙基紫、维多利亚蓝R、天青石蓝、亚甲基蓝、Astrazon Orange G、Darrow红、吡咯红Y、碱性红29、喹哪啶红、结晶紫、乙基紫、亮绿、pyrilium I、天青A、结晶紫白腈、孔雀绿白腈中的一种或多种。

[0062] 在一些实施例中,链转移剂为硫醇类化合物,包括但不限于十二烷基硫醇、巯基乙醇、己硫醇、苯乙硫醇、5-(4-吡啶基)-1,3,4-噁二唑-2-硫醇、4-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇中的一种或多种。控制一定量的链转移剂可使聚合物链长度控制在一定合理范围内,并有效防止聚合度过高,确保最终的全息记录介质具有所需的光学性能和衍射效率。

[0063] 在一些实施例中,添加剂包括消泡剂、流平剂、增塑剂、紫外线吸收剂、光稳定剂和抗氧剂中的一种或多种。

[0064] 示例性的,当添加剂中包括消泡剂时,以光致聚合物型全息记录介质的总质量计,

消泡剂的含量不超过3%。

[0065] 示例性的,当添加剂中包括流平剂时,以光致聚合物型全息记录介质的总质量计,流平剂的含量不超过3%。

[0066] 示例性的,当添加剂中包括增塑剂时,以光致聚合物型全息记录介质的总质量计,增塑剂的含量不超过3%。

[0067] 示例性的,当添加剂中包括紫外线吸收剂时,以光致聚合物型全息记录介质的总质量计,紫外线吸收剂的含量不超过3%。

[0068] 示例性的,当添加剂中包括光稳定剂时,以光致聚合物型全息记录介质的总质量计,光稳定剂的含量不超过3%。

[0069] 示例性的,当添加剂中包括抗氧剂时,以光致聚合物型全息记录介质的总质量计,抗氧剂的含量不超过3%。

[0070] 示例性的,消泡剂为有机硅消泡剂,例如毕克公司生产的BYK-011、BYK-012、BYK-014、BYK-023、BYK-051N、BYK-085、BYK-1610、BYK-1707、BYK-1740、BYK-1760,道康宁公司生产的DC65、AFE-7820或这些消泡剂的任意比例混合物。

[0071] 示例性的,流平剂为有机硅表面助剂,例如毕克公司生产的BYK-302、BYK-306、BYK-307、BYK-327、BYK-329、BYK-333、BYK-356、BYK-358、BYK-378、BYK-3455、BYK-3566或这些表面助剂的任意比例混合物。

[0072] 示例性的,增塑剂为甲苯、二甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甘油、邻苯二甲酸酯或这些化合物的任意比例混合物。

[0073] 示例性的,紫外线吸收剂包括但不限于2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-6-(1,1-二甲基乙基)-4-甲基苯酚、N-(2-乙氧基苯基)-N'-(2-乙苯基)-乙二酰胺、2-(2H-苯并三氮唑-2-基)对甲苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二特戊基苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚或这些吸收剂的任意比例混合物。

[0074] 示例性的,光稳定剂包括但不限于光稳定剂944、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、光稳定剂622或这些稳定剂的任意比例混合物。

[0075] 示例性的,抗氧剂包括但不限于Irganox 1010、Irganox 168、Irganox 1076、Irganox 1098、Irganox MD1024、Irganox 1035、巴斯夫液体抗氧剂1135、Irganox B225、Irganox PS800 (DLTP)、Irganox B900、Irganox 3114、Irganox 245、Irganox B215、Irganox PS-802FL、Irganox Borchors Ascini@Special、Irganox Borchors Ascini@P或这些抗氧剂的任意比例混合物。

[0076] 在一些实施例中,光致聚合物型全息记录介质还可以包括溶剂,溶剂占光致聚合物型全息记录介质的重量百分比小于或等于3份。

[0077] 在具体实施例中,溶剂可以选自二氯甲烷、乙酸乙酯、石油醚、正己烷、甲苯、二甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、乙醚、戊烷、丙酮、二氯乙烷、氯仿、甲醇、四氢呋喃、三氯乙烷、四氯化碳、乙醇、丁酮、苯、环己烷、乙腈、异丙醇、乙二醇二甲醚、丙腈、庚烷、吡啶、丁醇、乙二醇-甲醚、辛烷、乙酸丁酯、氯苯、乙二醇-乙醚、环己酮、二甲基亚砷中的至少一种。这些溶剂与其他各个组分相容性好,使各个组分充分被溶解,且溶剂便于后续干燥去除。

[0078] 下面描述本申请提供的一种体全息光栅的制备方法的制备方法。

[0079] 如图1所示,本申请实施例还提供一种体全息光栅的制备方法,包括以下步骤:

[0080] S101、将成膜树脂、环氧树脂、第一光敏引发体系、第二光敏引发体系、链转移剂以及添加剂混合均匀,制得光致聚合物型全息记录介质的混合溶液;

[0081] S102、将光致聚合物型全息记录介质的混合溶液均匀分布在基板的表面,并在第一光照条件下对混合溶液进行照射,以使成膜树脂与第一光敏引发体系发生第一聚合反应;

[0082] S103、在第二光照条件下对混合溶液进行照射,以使环氧树脂与第二光敏引发体系发生第二聚合反应,制得全息光栅;其中,第一光敏引发体系的吸收光谱和第二光敏引发体系的吸收光谱不同。

[0083] 需要说明的是,成膜树脂、环氧树脂、第一光敏引发体系、第二光敏引发体系、链转移剂以及添加剂的相关实施例可参考上述实施例,在此不做重复赘述。

[0084] 示例性的,将光致聚合物型全息记录介质的所有组分混合均匀后,通过滤膜过滤后制得光致聚合物型全息记录介质的混合溶液,通过喷墨打印、刮涂、旋涂等方式将混合溶液均匀分布在基板的表面,并在405nm LED灯(5-100mW/cm²)下照射2-10min(第一光照条件),引发成膜树脂与第一光敏引发体系发生第一聚合反应,制得一层光致聚合物薄膜。利用两束光相干曝光,曝光结束后通过紫外光(第二光照条件)照射光致聚合物薄膜使阳离子开环聚合,聚合完成后即可制得全息光栅。

[0085] 本申请实施例提供的光致聚合物型全息记录介质的光聚合反应速度快,仅需光照2-10min即可成膜,从而显著缩短了光致聚合物的成膜时间,且制得的光致聚合物型全息记录介质感光灵敏度大于100cm²/mJ,仅需低于30mJ/cm²的曝光量即可制得衍射效率高于95%的透射式/反射式体全息光栅。

[0086] 由上可知,本申请提出的光致聚合物型全息记录介质的制备方法,制备步骤少、操作简单、条件易于实施、成膜时间较短的光致聚合物型全息记录介质。

[0087] 本申请实施例还提供一种体全息光栅,所述体全息光栅所采用的光致聚合物型全息记录介质包括上述任一实施例所述的光致聚合物型全息记录介质或通过上述任一实施例所述的体全息光栅的制备方法制得。

[0088] 由上可知,本申请提出的体全息光栅的成膜时间短、生产效率较高,还具有高的感光灵敏度,灵敏度大于100cm²/mJ,同时所需的曝光量小,仅需低于30mJ/cm²的曝光量即可制得衍射效率高于95%的透射式/反射式体全息光栅。

[0089] 本申请实施例提供一种体全息光波导,所述体全息光波导包括如上所述的体全息光栅。

[0090] 本申请实施例提供一种全息设备,所述全息设备包括如上所述的体全息光波导。

[0091] 以下结合具体实施例对本发明的光致聚合物型全息记录介质及体全息光栅进行说明。

[0092] 实施例1

[0093] 本实施例中,光致聚合物型全息记录介质1-1包括如下重量份数的各个组分的原料:

[0094] 第一组分:成膜树脂25份,成膜树脂包括丙烯酸酯单体,丙烯酸酯单体为丙烯酸甲

酯25份。

[0095] 第二组分:环氧树脂40份;环氧树脂为双酚A型环氧树脂。

[0096] 第三组分:第一光敏引发体系3份;第一光敏引发体系包括第一光引发剂,第一光引发剂为2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯。

[0097] 第四组分:第二光敏引发体系2份;第二光敏引发体系包括第二光引发剂、第三光引发剂和光敏染料,其中第二光引发剂为2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮0.3份,第三光引发剂为二芳基碘鎓四氟硼酸盐0.3份,光敏染料为氯化频那醇1.4份。

[0098] 第五组分:链转移剂0.3份;链转移剂为巯基乙醇0.3份。

[0099] 第六组分:添加剂3份。添加剂包含消泡剂和流平剂,其中消泡剂选用1.5份的BYK-011、流平剂选用1.5份的BYK-302。

[0100] 实施例2

[0101] 本实施例中,光致聚合物型全息记录介质1-2包括如下重量份数的各个组分的原料:

[0102] 第一组分:成膜树脂30份,成膜树脂包括丙烯酸酯单体和甲基丙烯酸酯单体,丙烯酸酯单体为丙烯酸丙酯10份,甲基丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸乙酯20份。

[0103] 第二组分:环氧树脂45份;环氧树脂为丙三醇三缩水甘油醚。

[0104] 第三组分:第一光敏引发体系2.5份;第一光敏引发体系包括第一光引发剂,第一光引发剂为1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛烷二酮2-(0-苯甲酰肟)。

[0105] 第四组分:第二光敏引发体系2.5份;第二光敏引发体系包括第二光引发剂、第三光引发剂和光敏染料,其中第二光引发剂为2,2-二甲氧基-苯基苯乙酮0.5份,第三光引发剂为二(4-甲氧基苯基)碘鎓盐0.5份,光敏染料为乙基紫1.5份。

[0106] 第五组分:链转移剂1份;链转移剂为十二烷基硫醇1份。

[0107] 第六组分:添加剂6份。添加剂包含消泡剂、流平剂、增塑剂、紫外线吸收剂、光稳定剂和抗氧剂,其中消泡剂BYK-085取1份、流平剂BYK-329取1份、增塑剂邻苯二甲酸酯取1份、紫外线吸收剂2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮取1份、光稳定剂944取1份、抗氧剂Irganox 1010取1份。

[0108] 实施例3

[0109] 本实施例中,光致聚合物型全息记录介质1-3包括如下重量份数的各个组分的原料:

[0110] 第一组分:成膜树脂35份,成膜树脂包括甲基丙烯酸酯单体和烯丙基醚单体,甲基丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸十一酯20份,烯丙基醚单体为烯丙基乙醚15份。

[0111] 第二组分:环氧树脂42份;环氧树脂为正丁基缩水甘油醚。

[0112] 第三组分:第一光敏引发体系3.5份;第一光敏引发体系包括第一光引发剂,第一光引发剂为1-(6-邻甲基苯甲酰基-N-乙基吡唑)-1-乙酮肟乙酯。

[0113] 第四组分:第二光敏引发体系2份;第二光敏引发体系包括第二光引发剂、第三光引发剂和光敏染料,其中第二光引发剂为苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酸锂盐0.8份,第三光引发剂为二(4-氨基苯基)碘鎓盐0.7份,光敏染料为天青石蓝0.5份。

[0114] 第五组分:链转移剂1份;链转移剂为己硫醇1份。

[0115] 第六组分:添加剂5份。添加剂包含消泡剂、流平剂、增塑剂、紫外线吸收剂、光稳定

剂和抗氧剂,其中消泡剂BYK-1610取0.8份、流平剂BYK-333取1份、增塑剂二甲基乙酰胺取0.8份、紫外线吸收剂2-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-6-(1,1-二甲基乙基)-4-甲基苯酚取0.5份、光稳定剂双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯取1份、抗氧剂Irganox 168取0.9份。

[0116] 实施例4

[0117] 本实施例中,光致聚合物型全息记录介质1-4包括如下重量份数的各个组分的原料:

[0118] 第一组分:成膜树脂45份,成膜树脂包括丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、烯丙基醚单体,丙烯酸酯单体为丙烯酸十七酯15份,甲基丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸己酯15份,烯丙基醚单体为烯丙基异冰片醚15份。

[0119] 第二组分:环氧树脂40份;环氧树脂为乙二醇二缩水甘油醚。

[0120] 第三组分:第一光敏引发体系2.8份;第一光敏引发体系包括第一光引发剂,第一光引发剂为(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦。

[0121] 第四组分:第二光敏引发体系2.5份;第二光敏引发体系包括第二光引发剂、第三光引发剂和光敏染料,其中第二光引发剂为对二甲氨基苯甲酸乙酯1份,第三光引发剂为三苯基硫鎓六氟磷酸盐1份,光敏染料为亚甲基蓝0.5份。

[0122] 第五组分:链转移剂1份;链转移剂为5-(4-吡啶基)-1,3,4-噁二唑-2-硫醇1份。

[0123] 第六组分:添加剂5.5份。添加剂包含消泡剂、流平剂、增塑剂、紫外线吸收剂、光稳定剂和抗氧剂,其中消泡剂BYK-1707取1份、流平剂BYK-356取0.8份、增塑剂甘油取1份、紫外线吸收剂N-(2-乙氧基苯基)-N'-(2-乙苯基)-乙二酰胺取1份、光稳定剂622取0.8份、抗氧剂Irganox 1076取0.9份。

[0124] 实施例5

[0125] 本实施例中,光致聚合物型全息记录介质1-5包括如下重量份数的各个组分的原料:

[0126] 第一组分:成膜树脂50份,成膜树脂包括丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、烯丙基醚单体,丙烯酸酯单体为丙烯酸苄酯20份,甲基丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸十六酯15份,烯丙基醚单体为烯丙基十七醚15份。

[0127] 第二组分:环氧树脂35份;环氧树脂为戊二醇二缩水甘油醚。

[0128] 第三组分:第一光敏引发体系2.2份;第一光敏引发体系包括第一光引发剂,第一光引发剂为苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦。

[0129] 第四组分:第二光敏引发体系3.5份;第二光敏引发体系包括第二光引发剂、第三光引发剂和光敏染料,其中第二光引发剂为对2-羟基-2-甲基苯基丙烷-1-酮0.8份,第三光引发剂为三苯基硫鎓三氟甲磺酸盐0.8份,光敏染料为吡咯红Y1.9份。

[0130] 第五组分:链转移剂1.2份;链转移剂为4-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇1.2份。

[0131] 第六组分:添加剂4.5份。添加剂包含消泡剂、流平剂、增塑剂、紫外线吸收剂、光稳定剂和抗氧剂,其中消泡剂BYK-1740取0.5份、流平剂BYK-358取0.8份、增塑剂甘油取0.5份、紫外线吸收剂2-(2H-苯并三唑-2)-4,6-二(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚取1份、光稳定剂622取0.8份、抗氧剂Irganox MD1024取0.9份。

[0132] 实施例6

[0133] 本实施例中,光致聚合物型全息记录介质1-6包括如下重量份数的各个组分的原料:

[0134] 第一组分:成膜树脂42份,成膜树脂包括丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、烯丙基醚单体,丙烯酸酯单体为丙烯酸环己酯18份,甲基丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸环己酯17份,烯丙基醚单体为烯丙基2-甲氧基乙酯醚7份。

[0135] 第二组分:环氧树脂46份;环氧树脂为亚油酸缩水甘油酯。

[0136] 第三组分:第一光敏引发体系1.5份;第一光敏引发体系包括第一光引发剂,第一光引发剂为苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦。

[0137] 第四组分:第二光敏引发体系2.6份;第二光敏引发体系包括第二光引发剂、第三光引发剂和光敏染料,其中第二光引发剂为2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯0.7份,第三光引发剂为二(2-氯苯基)碘鎓盐0.9份,光敏染料为喹哪啶红1份。

[0138] 第五组分:链转移剂0.9份;链转移剂为己硫醇0.9份。

[0139] 第六组分:添加剂4份。添加剂包含消泡剂、流平剂、增塑剂、紫外线吸收剂、光稳定剂和抗氧剂,其中消泡剂BYK-1760取0.6份、流平剂BYK-378取0.8份、增塑剂邻苯二甲酸酯取0.6份、紫外线吸收剂2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二特戊基苯酚取0.7份、光稳定剂622取0.8份、抗氧剂Irganox PS-802FL取0.5份。

[0140] 实施例7

[0141] 本实施例中,光致聚合物型全息记录介质1-7包括如下重量份数的各个组分的原料:

[0142] 第一组分:成膜树脂38份,成膜树脂包括丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、烯丙基醚单体,丙烯酸酯单体为丙烯酸丁酯- β -羧乙酯12份,甲基丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸2-丙氧基乙酯14份,烯丙基醚单体为烯丙基四氢呋喃醚12份。

[0143] 第二组分:环氧树脂47份;环氧树脂为4-羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚。

[0144] 第三组分:第一光敏引发体系1份;第一光敏引发体系包括第一光引发剂,第一光引发剂为1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛烷二酮2-(0-苯甲酰肼)。

[0145] 第四组分:第二光敏引发体系2.2份;第二光敏引发体系包括第二光引发剂、第三光引发剂和光敏染料,其中第二光引发剂为2-苕基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉苯基)丁酮0.8份,第三光引发剂为二(2-硝基苯基)碘鎓盐0.9份,光敏染料为乙基紫0.5份。

[0146] 第五组分:链转移剂0.9份;链转移剂为苯乙硫醇0.9份。

[0147] 第六组分:添加剂3.5份。添加剂包含消泡剂、流平剂、增塑剂、紫外线吸收剂、光稳定剂和抗氧剂,其中消泡剂BYK-012取0.6份、流平剂BYK-3455取0.5份、增塑剂邻苯二甲酸酯取0.7份、紫外线吸收剂2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚取0.6份、光稳定剂944取0.6份、抗氧剂Irganox245取0.5份。

[0148] 实施例8

[0149] 本实施例中,利用实施例1-7提供的光致聚合物型全息记录介质制备体全息光栅。

[0150] 对比例

[0151] 本实施例中,利用相关技术提供的光致聚合物型全息记录介质制备体全息光栅。

[0152] 试验例

[0153] 测试实施例1-7和对比例的体全息记录介质记录光栅后光栅的稳定性,结果如表1。

[0154] 测试方法包括以下步骤:

[0155] 光栅制备:分别用633nm、457nm、532nm波长的固体激光器作为光源,经扩束器、分束器和半波片后得到两束光强相同直径为8mm的光束。两光束相交于制备的全息记录介质内进行曝光,光强度为 $3\text{mW}/\text{cm}^2$ 。检测光源采用不与记录介质发生反应的785nm波长固体激光器,检测光从Bragg角入射到曝光区,通过光电检测器对透射光和衍射光进行实时监测,并通过公式(1)计算得出光致聚合物型全息记录介质的单光栅衍射效率(η)。

$$\eta = \frac{I_d}{I_d + I_t} \quad (1)$$

[0156]
$$S = \frac{1}{d} \frac{d\sqrt{\eta}}{dE} \quad (2)$$

$$S = \frac{\sqrt{\eta_{\max}}}{\Delta E} \quad (3)$$

[0157] 式中, η 为衍射效率, I_d 为衍射光, I_t 为透射光, S 为感光灵敏度, E 为曝光能量, ΔE 为达到最高衍射效率时的曝光能量。

[0158] 表1

样品	全息性能参数(样品厚度均是10微米)		
	曝光量 (mJ/cm^2)	衍射效率 (%)	灵敏度 (cm/mJ)
样品1	15.01	96.20	65.33
样品2	15.48	95.39	63.09
样品3	13.91	97.66	71.03
样品4	18.52	95.62	52.80
样品5	11.83	97.92	83.67
样品6	15.81	97.44	62.45
样品7	17.60	95.94	55.66

[0160] 需要说明的是,样品1-样品7均为实施例1-7提供的的光致聚合物型全息记录介质制得的样品。

[0161] 表2

样品	制备时间
样品1	20min
样品2	15min
样品3	10min
样品4	17min
样品5	16min
样品6	15min
样品7	25min
样品8	3天

[0163] 需要说明的是,样品1-样品7均为实施例1-7提供的的光致聚合物型全息记录介质制得的样品,样品8为对比例(即现有技术)提供的光致聚合物型全息记录介质制得的样品。

[0164] 综上所述,参考表1、表2以及图2,本发明实施例的光致聚合物型全息记录介质成膜时间短,生产效率较高,且生产效率远远高于对比例,同时本发明实施例的光致聚合物型全息记录介质还具有高的感光灵敏度,同时所需的曝光量小,仅需低于 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量即可制得衍射效率高于95%的透射式/反射式体全息光栅。

[0165] 应当理解,在本申请说明书中所使用的术语仅仅是出于描述特定实施例的目的而并不意在限制本申请。

[0166] 还应当理解,在本申请说明书和所附权利要求书中使用的术语“和/或”是指相关列出的项中的一个或多个的任何组合以及所有可能组合,并且包括这些组合。

[0167] 以上所述,仅为本申请的具体实施例,但本申请的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内,可轻易想到各种等效的修改或替换,这些修改或替换都应涵盖在本申请的保护范围之内。因此,本申请的保护范围应以权利要求的保护范围为准。

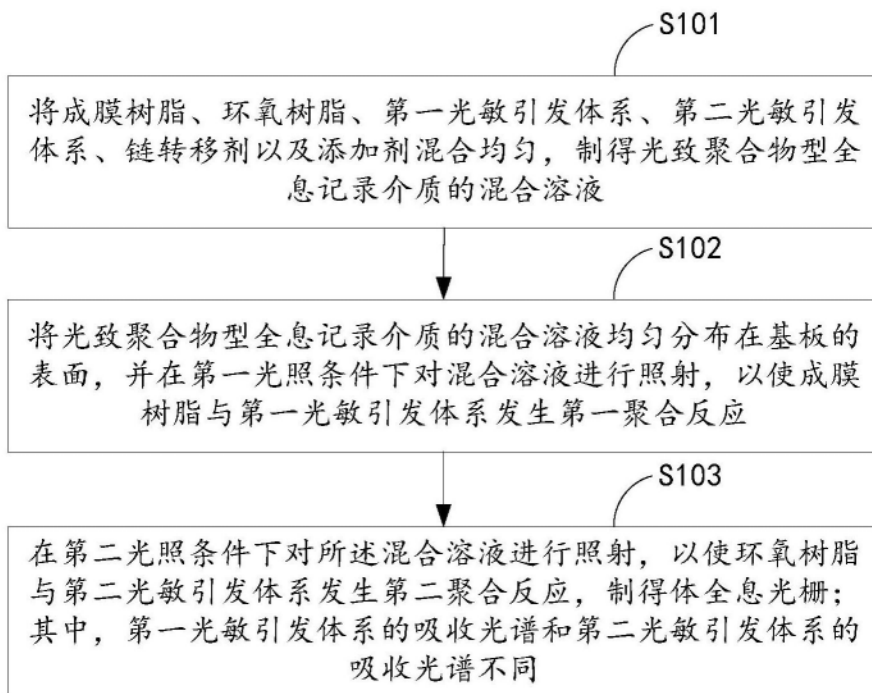


图1

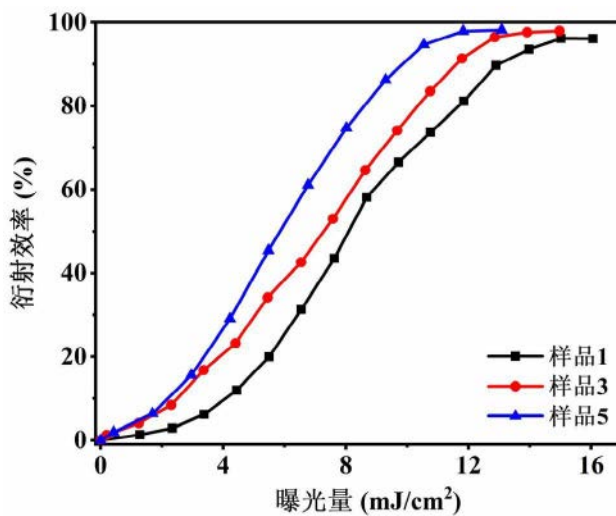


图2