[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08G 18/10
G11B 7/26 G03H 1/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02819860.3

[43] 公开日 2005 年 1 月 12 日

[11] 公开号 CN 1564834A

[22] 申请日 2002.8.7 [21] 申请号 02819860.3

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 7 [33] US [31] 60/310,225

[32] 2002. 5.16 [33] US [31] 10/146,115

[86] 国际申请 PCT/US2002/024926 2002.8.7

[87] 国际公布 WO2003/014178 英 2003.2.20

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.7

[71] 申请人 英法塞技术公司

地址 美国科罗拉多州

[72] 发明人 S·塞塔沙亚诺恩 M·施内斯

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 4 页 说明书 29 页

[54] 发明名称 用于快速大规模生产全息记录制品的方法和组合物

[57] 摘要

本文描述了包括方法和组合物在内的高性能全息记录制品的快速大规模生产。为了制备基于双组分聚氨酯基质体系的高性能全息记录制品，例如，多元醇和所有的添加剂必须基本不含水分。一旦将异氰酸酯与多元醇、包括催化剂和所有其它组分混合在一起，必须进行脱气以除去在混合过程中引入混合物的所有残存空气。脱气耗费时间，并且在所有的空气气泡都被从异氰酸酯－多元醇混合物中排出之前不能允许聚氨酯反应的进行。本发明的快速大规模生产克服了此类方法限制，从而可以进行高性能全息记录制品的大规模生产。

ISSN1008-4274

1、一种包含通过包含组分 1 和组分 2 的材料的聚合反应形成的聚合物基质和感光物质的光学制品，所述组分 1 包含 NCO－封端预聚物，所述组分 2 包含多元醇；

其中所述材料具有在将所述组分 1 和所述组分 2 混合之后 12 分钟内出现的放热峰。

2、根据权利要求 1 的光学制品，其中聚合反应选自聚氨酯形成反应、聚脲形成反应及其组合。

3、根据权利要求 1 的光学制品，其中所述组分 1 包含选自芳香族异氰酸酯、脂肪族异氰酸酯及其组合的物质。

4、根据权利要求 1 的光学制品，其中所述组分 1 包含选自芳香族二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯的衍生物及其组合的物质。

5、根据权利要求 1 的光学制品，其中所述多元醇包含聚环氧丙烷的多元醇。

6、根据权利要求 5 的光学制品，其中所述组分 2 还包含聚四亚甲基醚二醇。

7、根据权利要求 1 的光学制品，其中感光物质是感光单体。

8、根据权利要求 7 的光学制品，其中感光单体是丙烯酸酯单体。

9、根据权利要求 1 的光学制品，其中光学制品是厚度大于 200μm 且 Δn 为 3×10^{-3} 或更高的全息记录介质。

10、根据权利要求 1 的光学制品，其中光学制品是光波导。

11、根据权利要求 1 的光学制品，其中光学制品的写入所引起的收缩率小于 0.25％。

12、根据权利要求 1 的光学制品，其中光学制品是全息记录介质。

13、根据权利要求 1 的光学制品，其中所述材料具有在将所述组分 1 和所述组分 2 混合之后 5 分钟内出现的放热峰，并且所述材料在将所述组

分 1 和所述组分 2 混合之后 15 分钟内呈软凝胶态。

14、根据权利要求 1 的光学制品，其中所述材料具有在将所述组分 1 和所述组分 2 混合之后 3 分钟内出现的放热峰，并且所述材料在将所述组分 1 和所述组分 2 混合之后 5 分钟内呈软凝胶态。

15、一种包含通过包含组分 1 和组分 2 的材料的聚合反应形成的聚合物基质和感光物质的光学制品，所述组分 1 包含二环己基甲烷二异氰酸酯、通过二环己基甲烷二异氰酸酯和聚1,4-丁二醇的反应形成的NCO－封端预聚物、丁酸酯化羟基甲苯和 1,6-己二异氰酸酯的衍生物，所述组分 2 包含环氧丙烷的多元醇和聚四亚甲基醚的多元醇；

其中所述材料具有在将所述组分1和所述组分2混合之后12分钟内出现的放热峰。

16、一种包含通过包含组分 1 和组分 2 的材料的聚合反应形成的聚合物基质和感光物质的光学制品，所述组分 1 包含选自二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯和 1,6-己二异氰酸酯的衍生物的NCO－封端预聚物，所述组分 2 包含聚环氧丙烷的多元醇；

其中所述材料具有在将所述组分1和所述组分2混合之后12分钟内出现的放热峰。

17、一种用于生产光学制品的方法，该方法包括:

混合组分 1 和组分 2 以形成含有感光物质的材料；然后

使所述材料的成分发生反应，

其中所述组分 1 包含 NCO－封端预聚物，所述组分 2 包含多元醇，所述材料具有在将所述组分 1 和所述组分 2 混合之后 12 分钟内出现的放热峰。

18、根据权利要求 17 的方法，其中所述反应包括选自聚氨酯形成反应、聚脲形成反应、阳离子环氧聚合、阳离子乙烯基醚聚合、阳离子链烯基醚聚合、阳离子烯丙基醚聚合、阳离子缩烯酮聚合、环氧－胺逐步聚合、环氧－硫醇逐步聚合、不饱和酯－胺逐步聚合、不饱和酯－硫醇逐步聚合、

氢化硅烷化及其组合的聚合反应。

19、根据权利要求 17 的方法，其中所述组分 1 包含选自芳香族异氰酸酯、脂肪族异氰酸酯及其组合的物质。

20、根据权利要求 17 的方法，其中所述组分 1 包含选自芳香族二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯的衍生物及其组合的物质。

21、根据权利要求 17 的方法，其中所述多元醇包含聚环氧丙烷的多元醇。

22、根据权利要求 21 的方法，其中所述组分 2 还包含聚四亚甲基醚二醇。

23、根据权利要求 17 的方法，其中感光物质是感光单体。

24、根据权利要求 23 的方法，其中感光单体是丙烯酸酯单体。

25、根据权利要求 17 的方法，其中所述材料具有在将所述组分 1 和所述组分 2 混合之后 5 分钟内出现的放热峰，并且所述材料在将所述组分 1 和所述组分 2 混合之后 15 分钟内呈软凝胶态。

26、根据权利要求 17 的方法，其中所述材料具有在将所述组分 1 和所述组分 2 混合之后 3 分钟内出现的放热峰，并且所述材料在将所述组分 1 和所述组分 2 混合之后 5 分钟内呈软凝胶态。

27、一种用于生产光学制品的方法，该方法包括:

将感光物质和包含组分 1 和组分 2 的材料混合，所述组分 1 包含二环己基甲烷二异氰酸酯、通过二环己基甲烷二异氰酸酯和聚 1,4-丁二醇的反应形成的 NCO－封端预聚物、丁酸酯化羟基甲苯和 1,6-己二异氰酸酯的衍生物，并且所述组分 2 包含环氧丙烷的多元醇和聚四亚甲基醚的多元醇;和

使所述材料的成分发生反应;

其中所述材料具有在将所述组分 1 和所述组分 2 混合之后 12 分钟内出现的放热峰，并且所述材料在将所述组分 1 和所述组分 2 混合之后 30 分钟内呈软凝胶态。

28、一种用于生产光学制品的方法，该方法包括:

将感光物质和包含组分 1 和组分 2 的物质混合，所述组分 1 包含选自二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯和 1,6-己二异氰酸酯的衍生物的 NCO－封端预聚物，所述组分 2 包含聚环氧丙烷的多元醇；和

使所述材料的成分发生反应；

其中所述材料具有在将所述组分 1 和所述组分 2 混合之后 12 分钟内出现的放热峰，并且所述材料在将所述组分 1 和所述组分 2 混合之后 30 分钟内呈软凝胶态。

用于快速大规模生产全息记录制品的方法和组合物

相关申请

本申请要求2001年8月7日提交的、标题与本专利申请相同的美国临时申请60/310,225的优先权。

发明的领域

本发明涉及包括全息记录介质、尤其是用于全息存储系统或作为例如滤光器或光束控制器的组件有用的介质的光学制品。本发明尤其涉及高性能全息记录制品的快速大规模生产。

背景技术

信息存储设备和方法的开发者们一直致力于提高存储容量。作为这一开发工作的一部分，所谓的页面存储系统、尤其是全息系统已经被建议作为传统存储设备的替代物。

全息图以三维形式存储数据并且一次读取整页数据，也就是页面读取，这一点不同于以二维形式存储数据并且每次读取一条记录轨的光学CD盘。页面系统包含对整个二维表示（例如一页）的数据的存储和读取。典型地，记录光穿过表示数据的黑暗和透明区域的二维阵列，而全息系统以三维方式将页面的全息表示存储为印入存储介质中的、变化的折射率的图案。D. Psaltis等在《全息存储》("Holographic Memories")，《科学美国人》("Scientific American")1995年11月号对全息系统进行了一般性的论述，其公开的内容通过引用结合于此。全息存储的一种方法是描述于1998年2月17日授权的美国专利5,719,691中的相位相关多重全息术（phase correlation multiplex holography），以上专利公开的内容通过引用结合于

此。

记录全息图的优点是高密度（数千亿字节数据的存储量）、高速度（每秒十亿位或更高的传输速率）以及能够在100微秒或更短的时间内选择随机指定的数据单元的能力。这些优点源自三维记录和一次同时读取整页数据。

全息图是一种图案，也称为光栅，是当两束激光在其光学性质被相交的光束所改变时的光敏材料（light-sensitive material，LSM）上相互干扰时形成的。在数比特数据能够以这种方式刻印到LSM中之前，必须将它们在显示器（液晶显示（LCD）屏，便携式计算机中的液晶显示屏的缩小版）上表现成透明和不透明的方块的图案。其它设备（如反射式LCD或反射式可变形微镜设备）也可以被用于表示数据。例如，将蓝绿激光束照射穿过这种被称为页面的类似纵横字谜的图案，并通过透镜聚焦产生被称作信号光束的光束。当信号光束与被称为参考光束的另一束光在LSM中相遇时便生成了数据页的全息图。参考光束可以是平行的，这意味着它所有的光波都是同步的，波峰和波谷以一致的步调经过一个平面。这种波被称为平面波。参考光束也可以是球形光束，或经相位编码或以全息术领域公知的其它形式形成。信号光束和参考光束相遇产生的栅格被记录为LSM中不同折射率的图案。

记录了栅格之后，可以以全息的方式例如通过将参考光束以与其以前进入LSM产生全息图的角度相同的角度照射到LSM上重建页面。当参考光束通过LSM中的栅格时，参考光束以再现初始页的图像及其上所含信息的方式发生衍射。将重建的页面投影到检测器（例如一组感知明暗图案的电子光学检测器）上，由此一次读取该页上存储的所有信息。可以通过任何常规计算机对数据进行电子存储、访问或操作。

在相位相关多重全息术的一个实施方案中，参考光束通过相位掩模板（phase mask），并在记录介质中与已穿过代表数据的阵列的信号光束相交，由此在介质中形成全息图。为每个相继的数据页调整相位掩模板与参

考光束之间的空间关系，从而调制参考光束的相位并且让数据存储到介质中的重叠区域上。此后通过将参考光束以与数据储存过程中相同的相位调制通过初始储存位置从而使数据重建。也可以用体全息图作为无源光学组件来控制或调整照射到介质上的光线（例如滤光器或光束控制器（beam steerer））。提供折射率变化的写入过程也能形成例如波导的制品。

全息存储系统的容量部分受存储介质的限制。多年来出于研究目的铁掺杂的铌酸锂已经被作为存储介质。然而，铌酸锂是昂贵的，而且灵敏度差（$1J/cm^2$），折射率差别低（Δn 约为 10^{-4}），表现出损坏性读取（即，读取时图像被损坏）。因此，一直在寻找替代物，尤其在光敏聚合膜范围内的替代物。例如，参见 W. K. Smothers 等的《用于全息术的光聚合物》（"Photopolymers for holography"), SPIE OE/Laser Conference, 1212-03, 美国加利福尼亚洛杉矶（1990 年）。这篇文章中描述的材料包含含有液态单体材料（光活性单体）和光引发剂（其在曝光的条件下促进单体聚合）的光致成像体系，该光致成像体系处于对照射光线基本呈惰性的有机聚合物主体基质中。在将信息写入材料（通过使记录光通过代表数据的阵列的方式）期间，单体在曝光区域中聚合。由于聚合引起的单体浓度降低，来自材料暗处的非曝光区的单体扩散到曝光区。聚合以及所形成的浓度梯度引起折射率的变化，从而形成了表示数据的全息图。不幸地是，在含有光致成像体系的预形成基质材料的基底上的沉积需要使用溶剂，因而需要限定材料的厚度（例如不超过约 150μm）从而允许能够溶剂足够地蒸发以获得稳定的材料和减少空洞形成。在例如以上所述利用介质的三维空间的全息方法中，存储容量与介质的厚度成正比。因而，去除溶剂的需要制约了介质的存储容量。（通常将这种类型的全息术称作体全息术，因为其 Klein-Cook Q 参数大于 1 （参见 W. Klein 和 B. Cook, "超声波光学衍射的统一方法" ("Unified approach to ultrasonic light diffraction"), 《IEEE 声学和超声波学学报》 ("IEEE Transaction on Sonics and Ultrasonics"), SU-14, 1967, 123-134）。在体全息术中，介质的厚度通常大于条纹间隔）。

美国专利第6,013,454号及申请序列号08/698,142的申请也涉及一种在有机聚合物基质中的光致成像体系，上述文献所公开的内容通过参考引入本文。该申请尤其公开了通过从有机低聚物基质前体和光致成像体系的液态混合物得到的基质材料的原位聚合形成的记录介质。D. J. Lougnot 等，《纯粹和应用光学》（"Pure and Appl. Optics"）第 2 卷第 383 页(1993 年)讨论了一种相似类型但不引入低聚物的体系。由于这些基质材料的沉积一般需要很少甚至不需要溶剂，因此更厚的厚度（例如 200μm 和更厚）是可能的。然而，尽管此类方法得到了有用的结果，但是基质聚合物的前体与感光单体之间发生反应的可能性是存在的。这种反应会降低基质和聚合的感光单体之间的折射率差别，从而在一定程度上影响存储的全息图的强度。

因而，尽管在适用于全息存储系统的光记录介质的制作中已经取得了进步，但是仍然希望更进一步。尤其是希望快速生产高性能全息介质，这种高性能全息介质能够以相对较厚的层形成，例如大于 200μm，基本上能避免基质材料和感光单体之间的反应并且具有有用的全息特性。

发明概述

本关于高性能全息记录制品的发明是基于含有光致成像单体的热交联基质体系。这种体系的生产要求制品是低散射的、无泡沫的、光学平整的和厚度均一的，从而使制品具有高光学品质并且形成的制品具有所需要的动态范围和光敏性。

为满足这种光学品质要求，必须在所有组分的反应通过热或催化剂激活之前认真地去除其中的空气。另外，必须除去任何能产生作为副产物的气体的杂质，从而避免在固化的最终基质体系中形成气泡。

此外，希望热交联基质体系的形成快速进行（优选少于 20 分钟）以能够大规模生产记录介质。

例如，为了制备基于双组分聚氨酯基质体系的高性能全息记录制品，多元醇和所有的添加剂必须基本上不含水分。一旦将包括催化剂和所有其

它组分的多元醇与异氰酸酯、混合在一起，必须进行脱气以除去所有在混合过程中引入混合物的被夹带空气。脱气耗费时间，并且在所有的空气气泡都从异氰酸酯－多元醇混合物中排出之前，不允许氨基甲酸酯的反应发生。这样，该方法限制了高性能全息记录制品的大规模生产。

多元醇选自聚丁二醇、聚己酸内酯以及聚环氧丙烷的二醇和三醇。优选的多元醇是分子量450至6000的聚环氧丙烷的三醇。所述多元醇优选不含水分。可以使用高温真空蒸馏处理或添加剂（例如水分净化剂）确保使用前多元醇中没有残留水分存在。

添加剂包括热稳定剂（例如丁酸酯化羟基甲苯（butyrated hydroxytoluene，BHT）、吩噻嗪、对苯二酚、对苯二酚的甲基醚）；还原剂（例如过氧化物、亚磷酸盐和羟基胺）；以及用于除去夹带的空气气泡的变形剂或除气剂。

可以使用锡催化剂。它们是二月桂酸二甲基锡、二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡及其它。

本发明构成了对先前的记录介质的改进。现有技术已经描述了热交联基质/光致成像单体体系，但并没有描述能快速制作它们的方法。

本发明对通过独立反应而聚合的基质前体（即一种或多种由其形成基质的化合物）和感光单体的使用基本避免了感光单体和基质前体在固化期间的交叉反应以及对随后的单体聚合的抑制。形成相容聚合物的基质前体和感光单体的使用基本避免了相分离。而原位形成也使所需厚度的介质的制造成为可能。基质前体的选择应当便于记录介质（即快速聚合的前体）的快速生产。另外，记录介质通过使用自动化混合系统制造，以进一步有利于记录介质的有效生产。

除记录介质之外，这些材料的特性也对形成各种光学制品（光学制品是依赖于折射率调制或折射率图案的形成或来控制或改变照射于其上的光的制品）有用，这些制品包括但不限于光学波导、光束控制器和光学滤光器。独立反应指：（a）以不同类型的反应中间体进行的反应（例如离子反

应对自由基反应），（b）在图案（例如全息图）的写入过程中，无论是基质聚合的中间体还是条件都不会引起感光单体官能团（即作为反应位点的感光单体上的单个或多个基团）的大量聚合（大量聚合指超过20%单体官能团发生聚合），和（c）无论是基质聚合的中间体还是条件都不会引起单体官能团的非聚合反应，这种非聚合反应引起单体官能团和基质之间的交叉反应，或者抑制此后的单体官能团的聚合。

在用于形成全息图的波长的90°光散射时，如果聚合物的混合物的特点在于Rayleigh比（$R_{90°}$）小于$7\times10^{-3}cm^{-1}$，就认为聚合物是相容的。Rayleigh比（R_θ）是常规已知的特性，其定义为当以单位光强的非偏振光照射介质时，θ方向单位体积上每球面度散射的能量，正如M. Kerker在圣地亚哥Academic Press出版于1969年的《光和其他电磁辐射的散射》（"The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation"）第38页中所述。Rayleigh比一般通过与具有已知Rayleigh比的参照材料的能量散射相比得到。被认为是可混合（例如根据常规测试，如具有单一玻璃转化转变温度）的聚合物、一般也是相容的。但是，相容的聚合物未必是可混合的。原位是指基质的固化在光致成像体系的存在下进行。得到了有用的光记录材料，即基质材料加上感光单体、光引发剂和/或其它添加剂，该材料能以大于200μm、更有利地以大于500μm的厚度成型，并且在泛光曝光下表现出光散射特性，使其Rayleigh比R_{90}小于7×10^{-3}。（泛光曝光指对整个光记录材料用适合促使遍及材料的感光单体基本完全聚合的波长的不相干光的曝光。）。

本发明的光学制品的形成包括混合基质前体和感光单体、固化混合物以原位形成基质等步骤。如前所述，固化期间聚合基质前体的反应独立于后来的写入图案（例如数据或波导形式）期间的聚合感光单体的反应，并且，除此之外，基质聚合物和由感光单体聚合产生的聚合物（此后称作光聚合物）是相互相容的。（当光记录材料显示至少约10^5Pa的弹性模量时，即可认为基质形成。固化意味着使基质前体反应，从而使基质在光记录材

料中提供该弹性模量)。本发明的光学制品包括三维交联的聚合物基质和一种或多种感光单体。至少一种感光单体除单体官能团之外还包含一种或多种在聚合物基质中基本上不存在的基团。(基本上不存在是指可能在感光单体中发现该基团，存在于光记录材料中的所有该基团的总量的不超过20%存在于(即共价键合于基质中)基质中)。所产生的主基质和单体之间的独立性提供了在全息介质中有用的记录特性和在波导中所需特性，例如能够形成对折射率的大调制而无需高浓度的感光单体。此外，可以不进行过去需要的无益的溶剂形成过程即形成本发明的材料。

与本发明的全息记录介质不同，利用由非独立反应聚合的基质前体和感光单体的介质在基质固化期间常常发生前体和感光单体的大量的交叉反应(例如固化后超过20%的单体发生反应或与基质相连)或者其它抑制感光单体聚合的反应。交叉反应趋向于不适当地减少基质和感光单体之间的折射率差别，并且能够影响随后的感光单体的聚合，而对单体聚合的抑制明显地影响全息图的写入过程。至于相容性，先前的工作都关注于基质聚合物中感光单体的相容性，而不是基质中所得到的光聚合物的相容性。然而，当光聚合物与基质聚合物不相容时，典型地，在全息图形成过程中会发生相分离。这种相分离可能导致提高反映在浑浊性或不透明度上的光散射，由此降低介质的品质和保真度(根据保真度能够恢复存储的数据)。

已经发明了一种快速大规模生产方法以制作具有聚合物基质和感光单体的相容性、可混合性性和其它前述优点的高性能全息记录制品。该方法和组合物如下所述。

通过随后的详细说明，本领域的技术人员将很容易理解本发明的其它优点，以下说明中仅通过对被认为能够实施本发明的最佳方式进行说明而列出和描述了本发明的优选实施方案。应该认识到，能够以其它或不同的方式实施本发明，并且对本发明的细节可以在各个明显的方面进行改进，而所有这些都没有偏离本发明。因此，应当将附图和说明书在本质上看作解释性的，而不是限制性的。

发明详述

本发明的光学制品（例如全息记录介质）的形成包括以下步骤：将基质前体和感光单体混合和将混合物固化以原位形成基质。基质前体和感光单体的选择使（a）固化期间基质前体聚合的反应独立于写入图案（例如数据）期间感光单体将被聚合的反应，和（b）基质聚合物和由感光单体聚合产生的聚合物（光聚合物）相互之间是相容的。如前所述，当光记录材料、即基质材料加上感光单体、光引发剂和/或其它添加剂显示至少约 10^5Pa、通常约 10^5Pa 到约 10^9Pa、有利地为约 10^6Pa 到约 10^8Pa 的弹性模量时，就可认为基质形成了。

基质聚合物和光聚合物的相容性倾向于防止组份的大尺度（>100nm）相分离，典型地，这种大尺度相分离导致不期望的浑浊性或不透明度。由独立反应聚合的感光单体和基质前体的使用提供了基本没有交叉反应的固化基质，即感光单体在基质固化期间基本保持惰性。另外，由于反应是独立的，不存在对此后的感光单体聚合的抑制作用。至少一种感光单体除单体官能团之外还包含一种或多种在聚合物基质中基本不存在的基团，即可在感光单体中发现一种基团，其在光记录介质中的总量的不超过20%存在于（即共价键合于）基质中。由于基质独立于感光单体，生成的光学制品能表现出所需要的折射率差别。

如上所述，全息图、波导或其它光学制品的形成依赖于介质的曝光和未曝光区域之间的折射率差别（Δn），该差别至少部分归因于单体向曝光区域的扩散。由于在读取全息图时能提供改善了的信号强度和在波导中提供光波的有效限制，希望得到高折射率差别。本发明中提高折射率差别的一种方法是使用具有基团（被称为折射率差别基团）的感光单体，上述基团基本上不存在于基质中，并且显示出显著不同于基质的本体的折射率。例如，高差别可以通过使用主要含重原子和共轭双键（提供低折射率）浓度低的脂肪族或饱和脂环族基团的基质以及主要由芳香族或类似的高折射

率基团组成和感光单体得到。

基质是由基质前体经固化步骤原位形成的固体聚合物（固化是指引起前体反应以形成聚合基质的步骤）。前体可能是一种或多种单体、一种或多种低聚体、或单体和低聚体的混合物。另外，无论在单个前体分子还是在一组前体分子中，存在多于一种类型的前体官能团是可能的。（前体官能团是前体分子上的一个或多个在基质固化期间作为聚合反应位点的基团。）为促进与感光单体的混合，前体以在约-50℃至约 80℃的某些温度为液态为有利。有利地，基质聚合能在室温下进行。同样，有利地，聚合能在少于 5 分钟的时间内进行。光记录材料的玻璃化转变温度（T_g）以低至足以允许全息记录过程中感光单体的充分扩散和化学反应为有利。一般而言，T_g 不超过进行全息过程的温度之上 50℃，对典型的全息记录过程来说，这意味着 T_g 在约 80℃到约-130℃之间（以传统方法测量）。

本发明中被设计用以形成基质聚合物的聚合反应的实例包括：阳离子环氧聚合、阳离子乙烯基醚聚合、阳离子链烯基醚聚合、阳离子烷基醚聚合、阳离子乙烯酮缩二乙醇聚合、环氧－胺逐步聚合、环氧－硫醇逐步聚合、不饱和酯－胺逐步聚合（通过 Michael 加成）、不饱和酯－硫醇逐步聚合（通过 Michael 加成）乙烯基－氢化硅逐步聚合（氢化硅烷化）、异氰酸酯－羟基逐步聚合（聚氨酯的形成）和异氰酸酯－胺逐步聚合（聚脲的形成）。

适宜的催化剂可以进行或加速数种这样的反应。例如，通过使用基于 BF_3 的催化剂，可以在室温下快速进行阳离子环氧聚合，其它阳离子聚合在质子存在下进行，环氧－硫醇反应和 Michael 加成可被碱（例如胺）加速，氢化硅烷化在过渡金属（例如铂）催化剂的存在下快速进行，当使用锡催化剂时可以快速进行聚氨酯和聚脲的形成。倘若采取措施以防止感光单体在光生过程中聚合，则将光生催化剂用于基质的形成也是可能的。

一种高性能全息记录体系的配方包含下列组份：

NCO 封端预聚物	20 – 50 重量%
丙烯酸酯单体	1 – 15 重量%
光引发剂	0.2 – 3 重量%
多元醇	40 – 75 重量%
催化剂	0.1 – 3 重量%
添加剂	0.001 - 0.5 重量%

NCO 封端预聚物选自 NCO 重量%含量是 10 至 25 的二醇和二异氰酸酯的副产物。基于预聚物、未反应的二异氰酸酯和任选加入的净多异氰酸酯来确定 NCO 的含量以取得高性能的性质。优选基于芳香族二异氰酸酯的预聚物。然而，当 NCO 封端预聚物是基于脂肪族二异氰酸酯的时，NCO 重量%含量的 5 至 100%必须衍生自芳香族二异氰酸酯或脂肪族多异氰酸酯。芳香族二异氰酸酯优选（但仅不限于）二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）和甲苯二异氰酸酯（TDI）。优选的脂肪族多异氰酸酯是 1,6-己二异氰酸己酯（HDI）及其缩二脲、二异氰脲酸酯、脲二酮及其它衍生物。

感光单体是任何能够进行光引发聚合，并且，与基质材料结合，能够满足本发明对聚合反应和相容性的要求的任何一种或多种单体。适宜的感光单体包括那些通过自由基反应聚合的单体，例如含烯键式不饱和键的分子（例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酸胺、苯乙烯、取代苯乙烯、乙烯基萘、取代的乙烯基萘和其它乙烯基衍生物。可自由基共聚对体系（例如与马来酸酯相混合的乙烯基醚以及与烯烃相混合的硫醇体系）也是适宜的。也可以使用可阳离子聚合体系（例如乙烯基醚、链烯基醚、烷基醚、乙烯酮缩二乙醇和环氧化物。一种感光单体分子也可能含有多于一种单体官能团。如前所述，无论是为了改善记录介质中的读取质量还是为了在波导中的有效光线控制，本发明的制品中相对较高的折射率差别都是希望的。另外，以用少量单体官能团引起相对较大的折射率变化为有利，因为单体聚合通常会引起材料的收缩。

这种收缩对于从存储的全息图重获数据具有不利影响，并且也降低了波导设备的性能，如通过增加了传输损失或增强了其它性能偏差而降低了

性能。因而也期望降低必须聚合以得到必须的折射率差别的单体官能团的量。这种降低可以通过提高单体的分子体积与单体上官能团数量之间的比值来实现。这种提高可以通过将较大折射率差别基团和/或大量折射率差别基团至单体中来获得。例如，如果基质主要包含脂肪族或其它低折射率基团，并且单体是较高折射率物质（其较高折射率是苯环赋予的），那么相对于单体官能团的数量，分子体积可以通过掺入萘环而不是苯环（萘具有较大的体积）、或是掺入一种或多种另外的苯环来增加，而不增加单体官能团的数量。按照这种方式，以较大分子体积/单体官能团比例进行的单体给定体积部分的聚合将要求较少单体官能团的聚合，从而减少收缩。但是单体的所需体积部分仍然从未曝光的区域扩散到曝光的区域，以提供所需要的折射率。

然而，单体的分子体积不应当大到使扩散慢到低于可接受的速率的程度。扩散速率由包括扩散物质的尺寸、介质的粘度和分子间相互作用的因素控制。较大物质趋于更慢地扩散，但为了将扩散提高至可接受的水平，在某些情形下也可以降低粘度或者对存在的其它分子做出调整。根据此处的的描述，保证较大分子仍与基质的相容性也是很重要的。

对于含多折射率差别基团的单体，许多构造都是可能的。例如，可以使基团存在于线性低聚体的主链中或成为沿着低聚体链的取代基。另外，折射率差别基团作为枝化或树枝状低分子量聚合物的亚单元也是可能的。

优选的丙烯酸酯单体是单官能的。这些单体包括丙烯酸 2,4,6-三溴苯酯、五溴丙烯酸酯、丙烯酸异冰片基酯、丙烯酸苯基硫乙酯、丙烯酸四氢糠基酯、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、丙烯酸不对称二硫萘酯、丙烯酸 2-苯氧基乙酯及其类似物。

除感光单体外，典型地，光学制品还含有光引发剂（光引发剂和感光单体都作为总光致成像体系的组成部分）。当被暴露于相对少量记录光线下时，光引发剂化学引发单体的聚合，从而避免单体的直接光照引发聚合的需要。光引发剂通常应当提供引发感光具体单体的聚合的物质源。典型地，

基于光致成像体系的重量计 0.1 至 20 重量%的光引发剂就能给出所希望的结果。

多种本领域的技术人员已知的并可购得的光引发剂适用于本发明。优选使用对光谱的可见光部分、尤其是从常规激光光源得到的波长(例如 Ar^+（458，488，514nm）和 He-Cd 激光（442nm）的蓝绿线、倍频 YAG 激光（532nm）的绿线，以及 He-Ne（633nm）和 Kr^+激光（647 和 676nm）的红线）敏感的光引发剂。一种有利的自由基光引发剂是作为 CGI-784 购自 Ciba 得到的二(η-5-2,4-环戊二烯-1-基)二[2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基]钛。另一种需要共引发剂的可见光自由基光引发剂是作为 H-Nu 470 购自 Spectra Group Limited 得到的 5,7-二碘-3-丁氧基-6-荧光酮。染料－氢给予体体系的自由基光引发剂也是可以的。适宜染料的例子包括曙红、玫瑰红、赤藓红和亚甲蓝，适宜的氢给予体包括叔胺（例如 n-甲基二乙醇胺）。对于阳离子聚合单体，使用阳离子光引发剂（例如锍盐或碘鎓盐。这些阳离子光引发剂盐类主要吸收光谱中的紫外部分，并因而典型地用染料敏化以允许使用光谱的可见光部分。此外的可见光阳离子光引发剂的例子是作为 Irgacure 261 购自 Ciba 的(η_5-2,4-环戊二烯-1-基)(η_6-异丙基苯)-六氟磷酸亚铁。可以想象在光致成像体系中使用其它添加剂，例如具有相对高或低折射率的惰性扩散剂。

优选根据其对光源的敏感度选择光引发剂。例如 Irgacure 369、Irgacure 819 和 Irgacure 907 都适用于商业蓝激光系统。CGI-784 适用于绿激光系统，CB-650 适用于红激光系统。Irgacure 和 CGI 购自 Ciba，CB-650 购自 Spectra Group。

对于全息记录，基质以通过硫醇－环氧逐步聚合形成的聚合物为有利，以具有聚醚主链的、由硫醇－环氧逐步聚合形成的聚合物为更有利。聚醚主链提供了所希望的与几种有用感光单体、尤其乙烯基芳香族化合物的相容性。具体而言，已发现选自苯乙烯、溴代苯乙烯、二乙烯苯和 4-甲硫基-1-乙烯基萘（4-methylthio-1-vinylnaphthalene，MTVN）的感光单体对于

由硫醇－环氧逐步聚合形成、并且具有聚醚主链的聚合物有用。具有多于一种折射率差别基团并且对于这些聚醚基质聚合物有用的单体是 1-(3-(萘-1-基硫)丙硫基)-4-乙烯基萘。

为了独立进行，基质前体和感光单体的聚合反应的选择使得:（a）反应通过不同类型的反应中间体进行，（b）无论基质聚合的中间体还是基质聚合的条件都不会引起感光单体的官能团的大量聚合，和（c）无论基质聚合的中间体还是基质聚合的条件都不会引起单体官能团的非聚合反应，这种非聚合反应要么引起交叉反应（在单体官能团和基质之间进行），要么抑制此后的单体官能团聚合。依照（a）项，若基质通过离子中间体的使用进行聚合，则对感光单体的聚合适宜通过自由基反应。然而，依照（b）项，离子中间体不应引起感光单体官能团的大量聚合。例如，同样依照（b）项，必须认识到，典型地，光敏引发自由基基质聚合引起感光单体官能团的光敏引发阳离子的聚合。因此，如果都通过单一反应条件所驱动，两种除此之外独立的反应对于本发明是不独立的。例如，依照（c）项，当感光单体官能团在碱的存在下进行非聚合反应时，即使单体官能团的聚合通过独立反应进行，也不应当进行碱催化的基质聚合。一个具体的例子是碱催化的环氧－硫醇聚合不能与丙烯酸酯单体一起使用，因为尽管丙烯酸酯是通过自由基反应聚合的，丙烯酸酯将会在碱的催化下与硫醇反应，从而产生交叉反应。

以下表 1 举例说明了基质聚合反应和感光单体聚合能够独立进行的基质/感光单体组合的一些例子，以及其中的聚合相互干扰的一些例子。（水平方向上的是感光单体，垂直方向上的是基质聚合物。“X”表示基质聚合期间的交叉反应或单体聚合。“O”表示独立反应。“I”表示感光单体聚合被形成聚合物基质的试剂或反应试剂抑制，例如感光单体官能团被转变成非聚合基团，或者基质固化后存在的化学物质显著降低了单体官能团聚合的速度和产率。）

表 1

	（甲基）丙烯酸酯	苯乙烯衍生物	乙烯基醚	环氧
阳离子环氧	O	O	X	X
阳离子乙烯基醚	O	O	X	X
环氧（胺）	X	O	I	X
环氧（硫醇）	X	O	I	X
不饱和酯（胺）	X	O	I	X
不饱和酯（硫醇）	X	O	I	X
氢化硅烷化	X	X	X	O
聚氨酯生成	O	O	O	X

对于本发明，如果聚合物混合物在 90°光散射中的特性是 Rayleigh 比（$R_{90°}$）小于 $7\times10^{-3}cm^{-1}$，则认为这些聚合物是相容的。Rayleigh 比（R_θ）是常规已知的特性，其定义为当以单位光强的非偏振光照射介质时，θ 方向单位体积上每球面度散射的能量，正如 M. Kerker 在圣地亚哥 Academic Press 出版于 1969 年的《光和其他电磁辐射的散射》（“The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation”）中所述。用于测定的光源一般是在光谱的可见光部分具有波长的激光器。通常使用用于写入全息图的波长。散射的测定在经过泛光曝光的光学记录材料上进行。典型地通过光学检测器从入射光 90°处收集散射光。尽管不是必需的步骤，可以在这样的光学检测器之前设置一个其中心为激光波长的窄带滤波器阻挡荧光。典型地，Rayleigh 比通过与具有已知 Rayleigh 比的参照材料的散射能量相比得到。

典型地，被认为是可混合（例如依据常规试验例如具有单一玻璃化转变温度）的聚合物混合物也是相容的，即，可混合性性是相容性的子集。由此，标准可混合性的准则和表在选择相容的混合物中是有用的。然而，不可混合性的聚合物混合物依据上面的光散射检测为相容也是可能的。

如果聚合物混合物通过常规方法检测呈现单一的玻璃化转变温度 T_g，通常认为该混合物是可混合性的。典型地，不可混合性的混合物呈现出两

个对应于各个聚合物的 T_g 值的玻璃化转变温度。对 T_g 的测定最经常采用将 T_g 作为热流（典型地为纵坐标）阶跃的差示扫描量热法（DSC）进行。典型的报导的 T_g 是纵坐标到达了转变前后外推的基线之间的中点时的温度。也可以采用动态力学分析法（DMA）测定 T_g。DMA 测量材料的存储模量，该模量在玻璃化转变区域中下降若干数量级。在某些情况下，聚合物混合物各组分的 T_g 值彼此非常接近，此时，应当采用处理这种 T_g 重叠情形的常规方法，如 Brink 等在“焓松弛的多组分体系热表征”（The thermal characterization of multi-component system by enthalpy relaxation），《热化学学报》（“Thermochimica Acta”), 238 (1994)第 75 页中所讨论的那样。

具有可混合性的基质聚合物和光聚合物可通过几种方式进行选择。例如，已有几种关于可混合性聚合物的汇编出版物，例如 O. Olabisi 等，《聚合物－聚合物可混合性》(“Polymer-Polymer Miscibility”)，纽约 Academic Press 出版于 1979 年; L. M. Robeson, MMI, Press Symp. Ser., 2, 177, 1982; L. A. Utracki，《聚合物合金和共混物: 热力学和流变学》(“Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology”), 慕尼黑 Hanser Publishers 出版于 1989 年；以及 S. Krause，J. Brandrup 和 E. H. Immergut 编辑、纽约 Wiley Interscience 出版于 1989 年的《聚合物手册》(“Polymer Handbook”)第三版，第 VI347-370 页，其公开的内容通过引用结合于此。即使在这些参考文件中没有发现所感兴趣的特定聚合物，所说明的方法也能够通过使用对比样品确定光相容的记录材料。

分子间相互作用（其典型地促进可混合性）方面的考虑可以进一步帮助确定可混合性或可相容混合物。例如，众所周知，聚苯乙烯和聚甲基乙烯基醚因为甲基醚基团与苯环之间的相互吸引作用而可互溶。因此，可以通过在一种聚合物中使用甲基醚基团并且在另一种聚合物中使用苯基基团的方式促进两种聚合物的可混合性合性或至少相容性。已经证明，可以通过加入能提供离子间相互作用的适当官能团的方法来使不能混合的聚合物

能够互相混合。（参见 Z. L. Zhou 和 A. Eisenberg，《聚合物科学杂志，聚合物物理版》("J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed."), 21(4), 595, 1983; R. Murali 和 A. Eisenberg，《聚合物科学杂志，聚合物物理版》 ("J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed."), 26(7), 1385, 1988; 和 A. Natansohn 等，《高分子化学，高分子论文集》("Makromol. Chem., Macromol. Symp."), 16, 175, 1988）。例如，聚异戊二烯和聚苯乙烯不能混合。然而，当聚异戊二烯被部分磺化（5%）并且将 4-乙烯基吡啶与聚苯乙烯共聚时，这两种官能化的聚合物可相互混合。可以设想到磺化基团和吡啶基团之间的离子相互作用（质子转移）是使混合物可相互混合的驱动力。类似地，正常情况下不能混合的聚苯乙烯和聚丙烯酸乙酯在将苯乙烯轻度磺化后便可相互混合。（参见 R. E. Taylor-Smith 和 R. A. Register，《高分子》("Macromolecules"), 26, 2802, 1993。)也已经使用电荷转移使原本不能混合的聚合物能够相互混合。例如，已经证明，尽管聚丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸甲酯不能混合，在所用给予体和接受体的使用量合适的条件下，前者与丙烯酸(N-乙基咔唑-3-基)甲酯（电子给予体）发生共聚得到的共聚物以及后者与甲基丙烯酸 2-[(3,5-二硝基苯甲酰基)氧]乙酯（电子接受体）发生共聚得到的共聚物的混合物是可混合的。（参见 M. C. Piton 和 A. Natansohn，《高分子》("Macromolecules"), 28, 15, 1995）。使用相应的给予体－接受体共聚单体也可以使聚（甲基丙烯酸甲酯）和聚苯乙烯互相混合（参见 M. C. Piton 和 A. Natansohn，《高分子》("Macromolecules"), 28, 1605, 1995）。

存在多种评价聚合物的可混合性或相容性的实验方法，如最近 A. Hale 和 H. Bair，《聚合物材料的热分析》（"Thermal Characterization of Polymeric Materials"）第二版，Academic Press，1997，第 4 章－ "聚合物混合物与嵌段共聚物"（"Polymer blends and Block Copolymers"）。例如，在光学方法的领域中，不透明性通常是指两相物质，而透明通常是指相容体系。其它的评价可混合性的方法包括中子散射、红外光谱（IR）、核磁共振（NMR）、X－射线散射和衍射、荧光、Brillouin 散射、熔融滴

定、量热以及化学发光。例如，参见 L. Robeson，出处同上；S. Krause, Chemtracts - Macromol. Chem., 2, 367, 1991a; D. Vessely，M. J. Folkes 和 P. S. Hope 编辑、格拉斯哥 Blackie Academic and Professional 出版的《聚合物混合物和合金》（"Polymer Blends and Alloys"）第 103 - 125 页；M. M. Coleman 等，《聚合物混合物的特定相互作用和可混合性》("Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends")，美国宾夕法尼亚兰开斯特的 Technomic Publishing 出版于 1991 年；A. Garton，《聚合物混合物、复合物和表面的红外光谱》("Infrared Spectroscopy of Polymer Blends, Composites and Surfaces")，美国纽约 Hanser 出版于 1992 年；L. W. Kelts 等，《高分子》("Macromolecules"), 26, 2941, 1993 以及 J. L. White 和 P. A. Mirau，《高分子》("Macromolecules"), 26, 3049, 1993; J. L. White 和 P. A. Mirau，《高分子》("Macromolecules"), 27, 1648, 1994; 以及 C. A. Cruz 等，《高分子》("Macromolecules"), 12, 726, 1979；以及 C. J. Landry 等，《高分子》("Macromolecules"), 26, 35, 1993。

也已经通过将反应基团引入聚合物基质来促进原本不相容的聚合物的相容性，其中在全息记录步骤的过程中这些基团能够与感光单体反应。由此，一些感光单体将在记录的过程中被接枝到基质上。如果有足够的这样的接枝，可能防止或减少记录期间的相分离。然而，如果接枝基团和单体的折射率相对近似，过多的接枝（例如超过 30%的单体接枝到基质上）将会趋向于不需要地降低折射率差别。

通过以使全息读写成为可能的方式充分担载光记录材料来形成本发明的全息记录介质。典型地，介质的制造包括使用例如用于容纳混合物的密封圈将基质前体/光致成像体系的混合物沉积在两块板之间。典型地，板是玻璃板，但也使用其它对用于写入数据的辐射透明的材料，例如塑料（聚碳酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯）。可以在板之间使用隔板来保持所希望的记录基质的厚度。在基质固化的过程中，材料中的收缩可能在板中产生应力，这种应力改变板的平行度和/或间距，从而对介质的光学特性产生不利影

响。为减少这种影响，将板放置在包括能响应平行度和/或间距的变化而进行调整的支架（例如真空夹盘）的设备中是有用的。这种设备中，可以使用常规干涉测量法对固化期间的平行度进行实时监测，并进行任何必要的调整。例如在序列号为 08/867,563 的美国专利申请中对这种方法进行了描述，其公开的内容通过引用并入本文。本发明的光记录材料可以通过其它方式担载。例如，可以想到在基质固化之前将基质前体/光致成像体系混合物沉积到基片（例如纳米多孔玻璃材料（如 Vycor））的孔中。也可以设想使用更常规的聚合物加工方法，例如闭式模成形或片材挤出。还可以设想分层介质，即包含多层基片（例如玻璃）的介质，而光记录材料层沉积在基片之间。

本发明的介质能用于例如前述的全息系统中。全息介质中可存储信息的量与光记录材料的折射率差别 Δn 和光记录材料的的厚度 d 的乘积成比例。（折射率差别，Δn 是已为公知的，并被定义为写入了平面波体全息图的材料的折射率中正弦曲线变化的振幅。折射率以 $n(x)=n_0+\cos(K_x)$变化，其中 n(x)是空间变化的折射率，x 是位置矢量，K 是光栅波矢量，n_0 是介质的折射率基线。参见例如 P. Hariharan,《光学全息术：原理、方法和应用》(“Optical Holography: Principles, Techniques, and Applications”), 剑桥 Cambridge University Press 出版于 1991 年, 第 44 页）。典型地，材料的 Δn 从记录在介质上的单个或多组体全息图的衍射效率计算得到。Δn 是写入之前与介质相联系的，但在记录之后可以通过所实施的测量进行观察。本发明的光记录材料的 Δ 以 3×10^{-3} 或更高为有利。

其它光学制品的实例包括光束滤波器、光束控制器或偏转器和光耦合器（例如，参见 L. Solymar 和 D. Cooke,《体全息术和体光栅》(“Volume Holography and Volume Gratings“)，Academic Press 出版于 1981 年，第 315-327 页，其公开的内容通过引用结合于此）。光束滤波器将入射激光束中以特定角度穿行的部分从其余光束中分离出来。具体而言地，稠密传输全息图的 Bragg 选择性能够选择性地衍射沿着特定角度入射的光线，而沿

其它角度穿行的光线无偏转地通过全息图。(参见例如 J. E. Ludman 等，“激光束的非常密集全息非空间过滤”(“Very thick holographic nonspatial filtering of laser beams”)，《光学工程》(“Optical Engineering”)第 36 卷第 6 期第 1700 页(1997)，其公开的内容通过引用结合于此)。光束控制器是偏转以 Bragg 角入射的光的全息图。典型地，光耦合器是将光线从光源偏转向到目标的光束偏转器的组合体。这些制品，典型地被称为全息光学元件，如以上针对数据存储的讨论，是通过在在记录介质上将特定的光学干涉图案成像来形成。用于这些全息光学元件的介质能够通过此处论述的用于记录介质或波导的方法来形成。

如前所述，此处所讨论的材料的原则不仅适用于全息图的形成，而且也适用于例如波导的光学传输设备的形成。聚合物光学波导已经在例如 B. L. Booth 在 L. A. Hornak 编辑、Marcel Dekker, Inc.出版于 1992 年的《用于光波集成光路的聚合物，技术和应用》 (“Polymers for Lightwave and Integrated Optics ,Technology and Applications”) 中的《光学互连聚合物》(“Optical Interconnection Polymers”)、美国专利第 5,292,620 和 5,219,710 号中讨论，其公开的内容通过引用结合与此)。本质上，以所需要的波导图案照射本发明的记录材料以提供波导图案和周围(覆层)材料之间的折射率差别。例如，可以通过聚焦的激光或通过使用带有非聚焦光源的掩模板进行曝光。单层通常以这种方式曝光以提供波导图案，并加上附加层使完成覆层，由此完成波导的制备。该方法描述于例如 Booth，出处同上，第 235-36 页以及美国专利第 5，292，620 号的第 5 和第 6 栏中。本发明的一个好处是，通过使用常规的模制方法，可以在基质固化前将基质/光致成像体系混合物模制成多种形状。例如，可将基质/光致成像体系混合物模制成脊状波导，然后将折射率图案写入模制结构中。这样可以容易地形成例如 Bragg 光栅的结构。本发明的这个特性拓宽了可以这种聚合波导的应用领域。

通过以下具有旨在举例说明的实施例对本发明作进一步阐明。

实施例和对比例

为制作高性能记录制品，首先必须将 NCO 封端预聚物和多元醇反应以形成基质，该基质中存在保持未反应的丙烯酸酯单体。

由于NCO封端的预聚物和多元醇的反应是二元体系，在装入Posiratio双组分计量、混合和分送机（购自 Liquid Control Corp.）的一个存贮槽之前，将 NCO 封端预聚物、丙烯酸酯单体、光引发剂和热稳定剂预溶解以形成均匀溶液。将多元醇、锡催化剂和其它添加剂预混合并装入另一个存贮槽。对每个存贮槽进行脱气，按照 Liquid Control 概述的程序调整源于存贮槽的物质的分送至需要的量。

通过对将液体从两个存贮槽同时计量加入螺旋元件静态混合器进行二组分的精确、准确的混合，并且不夹带气泡。

为形成全息记录制品，将所需量的充分混合的溶液分送到平行板之一承载的底基片的内表面上。使由另一块平行板承载的上基片与溶液接触并且使其与底板保持预先设定的间距（方法见 1999 年 8 月 3 日公开的美国专利第 5,932,045 号的描述，其公开的内容通过引用并入此处）。为保证生产的制品光学平整，保持整个结构直到溶液固化。

高性能全息记录制品的特点在于低收缩、动态范围和灵敏度。低收缩保证记录的全息图无劣化和待恢复的全息数据的总保真度。要求低于 0.2% 的低收缩。全息记录介质的动态范围典型地由参数 M/#表征，该参数是对一个公共体积中能存储多少给定平均散射效率的全息图的度量。参数 M/# 由介质的折射率差别和厚度决定。M/#的典型的值是 1.5 或更好。光敏性由消耗介质的动态范围所需的总曝光时间来表征。光敏性可以在 25 到 120 秒之间。

对记录引起的收缩、M/#/200μm 以及光敏性的测定在 1998 年 9 月 7 日的出版的《应用物理通讯》(“Applied Physics Letters”)第 73 卷第 10 期第 1337-1339 页中有详细描述，其公开的内容通过引用结合于此。使一系

列平面波全息图角度多重化进入记录介质产生了这些测量结果。用于记录和恢复多重全息图的倍频二极管泵浦 Nd:YAG 激光经空间滤波和校准（通过使用透镜实现）产生平面波光源。该光线被偏振光束分光器和半波板分成两束并且在样品处以 44°的外角相交。每束光的功率是 2mW，光点直径是 4mm。每幅全息图以预先设定的曝光时间写入。记录后，将材料置于黑暗中 20 分钟，然后以经滤波后仅发射大于 530nm 波长的光的氙灯进行泛光固化。

对比例 1

制备含 89.25 重量%丙烯酸苯氧基乙酯（感光单体）、10.11 重量%二丙烯酸乙氧基化双酚-A 酯（感光单体）、0.5 重量% Ciba CGI-784（以上已定义的）（光引发剂）和 0.14 重量%的二月桂酸二丁锡（形成基质的催化剂）的溶液。将 0.0904g 该溶液加入到含有 0.2784g 二异氰酸酯封端聚丙二醇（MW=2471）（基质前体）和 0.05g α,ω-二羟基聚丙二醇（MW=425）（基质前体）的管形瓶中。混合物充分混合后在室温下避光聚合过夜。该聚合是异氰酸酯基团与羟基基团聚合形成具有溶解的丙烯酸酯单体的聚氨酯的步骤。混合物对肉眼是清澈透明的。在强钨光下曝光（该曝光引发丙烯酸酯单体的聚合），物质变成牛奶的白色，这表明聚氨酯基质和丙烯酸酯聚合物不相容。

查阅上文提到的 Krause 发表的聚合物可混合性表表明聚氨酯与 Saran®（一种氯化的聚合物）相互混合并因此相容。

对比例 2

下列对比例使用 Posiratio 双组分计量、混合和分送器（购自 Liquid Control Corp）实施。将各组分中的产物预溶解并混合得到均匀溶液，然后将两种溶液送进机器上相应的存贮槽 A 和 B。对每个存贮槽进行脱气。按照 Liquid Control 概述的程序调整源于存贮槽的物质的分送至需要的

量。

通过对将液体从两个存贮槽同时计量加入螺旋元件静态混合器进行二组分的精确、准确的混合，并且不夹带气泡。将形成的混合物（其总重量由每一组分计量得到）分送到小锡碟上进行下列观察:

（a） 开始放热

（b） 放热峰值

（c） 软凝胶

（d） 制作完成

（e） 收缩

（f） 动态范围，M/#/200μm

（g） 灵敏度，写入80%样品的秒数。

将上述性能测定如下:

开始放热，即分送在碟上的材料的温度开始升高的时间，它表明反应的开始，并通过插入分送在碟上的材料中的热电偶或温度计来测量。

放热峰值通过监测热电偶或温度计的温度达到峰值的时间来记录。

软凝胶状态通过指压分送在碟上的材料来监测。软凝胶状态是指分送在碟上的材料表面不粘手并且当碟子垂直倾斜时不会流动，但指压仍会使之变形的状态。

固化也通过指压分送在碟上的材料来测定。指压不能使分送在碟上的材料变形时即发生了固化。

收缩（主要发生在介质的厚度上）通过测量多角化全息图的Bragg失谐（读取角度的变化）来测定。材料的物理收缩和Bragg失谐之间的数量关系在上述的参考文献（即 1998 年 9 月 7 日出版的《应用物理通讯》("Applied Physics Letters")第 73 卷第 10 期的第 1337-1339 页）中有详细描述，

定义 M/#为记录材料的动态范围。在将曝光时间设置为消耗基质中所有的感光材料的条件下通过使一系列全息图多重化来测量 M/#。M/#被定

义为所有的多重全息图散射效率的平方根之和。因为 M/#取决于介质的厚度，所以实施例中所列的数值被都修证至 200μm 厚。

光敏性通过达到记录介质的总 M/#的 80%所需的累计曝光时间来测量。材料的光敏性越高，达到总 M/#的 80%所需的累计曝光时间越短。

对比例 2 中组合物的配方和分送在碟上的材料的特性列于表 2 中。通过对将液体从两个存贮槽同时计量加入螺旋元件静态混合器进行二组分的精确、准确的混合，并且不夹带气泡。将得到的混合物((其总重量由每一组分计量得到))分送到两块平行的 3"×3"的透明玻璃片之间，观察下列时间用于比较:

开始放热所需的时间，其被定义为温度从 24℃升高到 30℃所需的时间。

放热至峰值所需的时间。

软凝胶时间，在软凝胶状态下，两片玻璃片还能彼此滑脱。

制作完成的时间，此时混合物是固态并且两片玻璃片不能彼此滑脱。

表 2

组分 1，槽 A	Baytech WE-180	415.7gm
	三溴苯基丙烯酸酯	38.0gm
	CGI-784	8.44gm
	BHT	210gm
组分 2，槽 B	聚环氧丙烷三醇	577gm
	叔丁基过氧化物	310μl
	二月桂酸二丁基锡	10.4gm
制品的制作		
测得的组分 1，槽 A 的量		10.0gm
测得的组分 2，槽 B 的量		13.0gm
开始放热（温度从 24℃升至 30℃）		5min
放热至峰值的时间		15min
放热峰值的温度		39.8C
软凝胶		35min
制作完成		3 小时
收缩率		0.1%
动态范围，M/#/200μm		2.4
灵敏度，写入 80%样本的秒数		25

1） Baytech WE-180，购自 Bayer，二环己基甲烷二异氰酸酯和基于二环己基甲烷二异氰酸酯和聚丁二醇的 NCO-封端预聚物的 50/50 混合物。

2） 聚环氧丙烷三醇的分子量为 1000。

实施例 1

除利用下列成分得到下表 3 所示的性能以外，按照对比例 2 的过程制得实施例 1 的样品并进行评价。

表 3

组分 1，槽 A	Baytech WE-180	200gm
	Mondur ML	200gm
	三溴苯基丙烯酸酯	44.93gm
	CGI-784	9.84gm
	BHT	254mg
组分 2，槽 B	聚环氧丙烷三醇	807gm
	叔丁基过氧化物	310μl
	二月桂酸二丁基锡	12.5gm
制品的制作		
测得的组分 1，槽 A 的量		10.0gm
测得的组分 2，槽 B 的量		18.0gm
开始放热（温度从 24℃升至 30℃）		1min
放热至峰值的时间		2min
放热峰值的温度		71℃
软凝胶		3min
制作完成		17min
收缩率		0.12%
动态范围，M/#/200μm		1.8
灵敏度，写入 80%样本的秒数		67

Mondur ML 是购自 Bayer 的液态二苯基甲烷二异氰酸酯。

实施例 2

除利用下列成分得到下表 4 所示的性能之外，按照对比例 2 的过程制得实施例 2 的样品并进行评价。

表 4

组分 1, 槽 A	Baytech WE-180	200gm
	Mondur ML	200gm
	Mondur TD	44.4gm
	五溴丙烯酸酯	76.48gm
	CGI-784	11.93gm
	BHT	223mg
组分 2, 槽 B	聚环氧丙烷三醇	996.5gm
	叔丁基过氧化物	474μl
	二月桂酸二丁基锡	11.2gm
制品的制作		
测得的组分 1, 槽 A 的量		10.0gm
测得的组分 2, 槽 B 的量		18.4gm
开始放热（温度从 24℃升至 30℃）		1min
放热至峰值的时间		2min
放热峰值的温度		63℃
软凝胶		3min
制作完成		15min
收缩率		0.1%
动态范围，M/#/200μm		2.1
灵敏度，写入 80%样本的秒数		85

Mondur TD 是购自 Bayer 的甲苯二异氰酸酯（TDI）。

实施例 3

除利用下列成分得到下表 5 所示的性能之外，按照对比例 2 的过程制得实施例 3 的样品并进行评价。

表 5

组分 1, 槽 A	Baytech MP-160	400.0gm
	Mondur TD	60.0gm
	三溴苯基丙烯酸酯	64.22gm
	CGI-784	10.0gm
	BHT	210mg
组分 2, 槽 B	聚环氧丙烷三醇	750.0gm
	叔丁基过氧化物	398μl
	二月桂酸二丁基锡	10.2gm
制品的制作		
测得的组分 1, 槽 A 的量		10.0gm
测得的组分 2, 槽 B 的量		18.7gm
开始放热（温度从 24℃升至 30℃）		0.5min
放热至峰值的时间		1min
放热至峰值的温度		56℃
软凝胶		2min
制作完成		15min
收缩率		0.1%
动态范围，M/#/200μm		1.8
灵敏度，写入 80%样本的秒数		94

Baytech MP-160（购自 Bayer）是基于二苯基甲烷二异氰酸酯和聚丙烯醚乙二醇的 NCO－封端预聚物。

实施例 4

除利用下列成分得到下表 6 所示的性能外，按照对比例 2 的过程制得实施例 2 的样品并进行评价。

表 6

组分 1, 槽 A	Baytech WE-180	180gm
	Desmodur N3200	120gm
	三溴丙烯酸酯	33.9gm
	BHT	188mg
组分 2, 槽 B	聚环氧丙烷三醇	300gm
	PMEG	306gm
	CGI 784	7.425gm
	叔丁基过氧化物	2.9ml
	二月桂酸二丁基锡	9.47gm
制品的制作		
测得的组分 1, 槽 A 的量		1.13gm
测得的组分 2, 槽 B 的量		2.0gm
开始放热（温度从 24℃升至 30℃）		1min
放热至峰值的时间		5min
放热峰值的温度		47℃
软凝胶		8min
制作完成		17min
收缩率		0.09%
动态范围，M/#/200μm		2.15
灵敏度，写入 80%样本的秒数		26

Desmodur N3200 是购自 Bayer 的 HDI 的缩二脲衍生物。

PMEG 1000 是分子量为 1000 的聚四亚甲基醚二醇。

聚环氧丙烷三醇的分子量为 1500。

提出以上的描述是为了能够使本领域的技术人员做出并使用本发明，并且在具体应用及其要求的条件下提供的。优选实施方案的各种改变对本领域的技术人员来说将会是显而易见的，并且在此定义的一般原则可应用于其它实施方案和应用而不偏离本发明的精神实质和范围。因此，本发明不是仅限于所示的实施方案，而是与本文所公开的原理和特征相一致的最宽范围。

本文公开了几个数值范围限定。本领域的技术人员将会认识到，所公开的数值范围必然支持所公开的数值范围内的任何范围，即使在说明中没有逐字指明精确范围的限制，因为本发明可以在整个所公开的数值范围内实施。支持相反的意见将会“让形式胜于物质”并且允许书面说明要求对申请过程中范围可能缩小的权利要求进行截取，而这仅仅是因为申请人在本文中进行了广泛的公开而在申请过程中可能缩小权利要求的范围。最后，在本文中将本申请所提到的专利和出版物的全部公开内容通过引用结合于此。