

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G11B 7/246 (2006.01)

G11B 7/0065 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680049835.X

[43] 公开日 2009年1月21日

[11] 公开号 CN 101351844A

[22] 申请日 2006.10.17

[21] 申请号 200680049835.X

[30] 优先权

[32] 2005.10.27 [33] US [31] 11/260,806

[86] 国际申请 PCT/US2006/040440 2006.10.17

[87] 国际公布 WO2007/050354 英 2007.5.3

[85] 进入国家阶段日期 2008.6.27

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 克里斯托弗·G·厄尔本

尤金·P·博登 凯瑟琳·L·朗利

布赖恩·L·劳伦斯 史晓蕾

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴

权利要求书 5 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

制备全息数据存储制品的方法

[57] 摘要

提供了制备全息数据存储介质的方法。该方法包括：(a) 提供包含至少一种光化学活性染料的光学透明基底；和 (b) 在至少一种波长下照射光学透明基底，在该波长处光学透明基底的吸光度为约 0.1 - 1，以得到包含至少一种光学可读数据和至少一种光化学活性染料的光产物的改性的光学透明基底。所述至少一种波长的范围为约 300 纳米至约 800 纳米。所述光学透明基底的厚度至少为 100 微米且包含相应于光学透明基底的总重为约 0.1 - 约 10wt% 的光化学活性染料。

1. 制备全息数据存储介质的方法，包括：

(a) 提供包含至少一种光化学活性染料的光学透明基底；和

(b) 在至少一种波长下照射该光学透明基底，在该波长处该光学透明基底的吸光度为约 0.1-1，所述至少一种波长的范围为约 300 纳米至约 800 纳米，从而得到包含至少一种光学可读数据和至少一种光化学活性染料的光产物的改性的光学透明基底，

其中该光学透明基底的厚度至少为 100 微米且该光学透明基底包含相应于光学透明基底的总重为约 0.1-约 10 wt% 的光化学活性染料。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种光学可读数据包括至少一种体积元素，该体积元素的折射率和相应的所述光学透明基底的体积元素不同，所述体积元素的特征在于，其折射率相对于照射前相应的体积元素的折射率发生变化。

3. 权利要求 1 的方法，其中该数据存储介质以 M/# 测量的数据存储容量大于 0.5。

4. 权利要求 1 的方法，其中在该改性的光学透明基底中所述至少一种光产物被图案化，以提供所述至少一种光学可读数据。

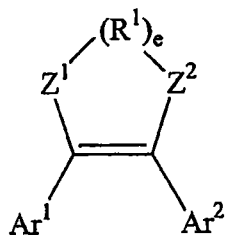
5. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种光化学活性染料包括邻位二芳基乙烯。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种光化学活性染料包括硝酮。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种光化学活性染料包括硝基均二苯乙烯。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种光化学活性染料包括由邻位二芳基乙烯衍生的光产物。

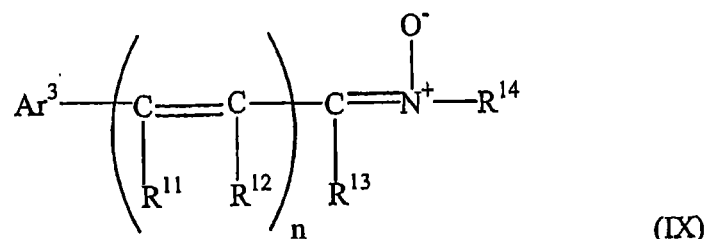
9. 权利要求 5 的方法，其中所述邻位二芳基乙烯具有结构(I)



(I)

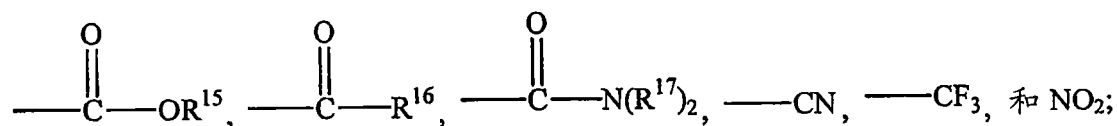
其中“e”为0或1；R¹为键、氧原子、取代的氮原子、硫原子、硒原子、二价 C₁-C₂₀ 脂族基团、卤代二价 C₁-C₂₀ 脂族基团、二价 C₃-C₂₀ 脂环族基团、卤代二价 C₁-C₂₀ 脂环族基团、或二价 C₂-C₃₀ 芳族基团；Ar¹和 Ar²各自独立地为 C₂-C₄₀ 芳族基团，或 C₂-C₄₀ 杂芳族基团；以及 Z¹和 Z²独立地为键、氢原子、一价 C₁-C₂₀ 脂族基团、二价 C₁-C₂₀ 脂族基团、一价 C₃-C₂₀ 脂环族基团、二价 C₃-C₂₀ 脂环族基团、一价 C₂-C₃₀ 芳族基团，或二价 C₂-C₃₀ 芳族基团。

10. 权利要求 6 的方法，其中所述硝酮包括具有结构(IX)的芳基硝酮：



其中 Ar³ 为芳族基团，R¹¹、R¹² 和 R¹³ 各自为氢原子、脂族基团、脂环族基团、或芳族基团；R¹⁴ 为脂族基团或芳族基团，“n”为 0-4 的整数。

11. 权利要求 10 的方法，其中 R¹⁴ 包括至少一个选自以下的吸电子取代基



其中 R¹⁵-R¹⁷ 独立地为 C₁-C₁₀ 脂族基团、C₃-C₁₀ 脂环族基团，或 C₂-C₁₀ 芳族基团。

12. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种光化学活性染料选自 4-二甲基氨基-2',4'-二硝基均二苯乙烯、4-二甲基氨基-4'-氰基-2'-硝基均二苯乙烯、4-羟基-2',4'-二硝基均二苯乙烯、4-甲氧基-2',4'-二硝基均二苯乙烯、α-(4-二乙氨基苯基)-N-苯基硝酮、α-(4-二乙氨基苯基)-N-(4-氯苯基)-硝酮、α-(4-二乙氨基苯基)-N-(3,4-二氯苯基)-硝酮、α-(4-二乙氨基苯基)-N-(4-乙氧羰基苯基)-硝酮、α-(4-二乙氨基苯基)-N-(4-乙酰基苯基)-硝酮、α-(4-二甲基氨基苯基)-N-(4-氰基苯基)-硝酮、α-(4-甲氧基苯基)-N-(4-氰基苯基)硝酮、α-(9-久洛尼定基)-N-苯基硝酮、α-(9-久洛尼定基)-N-(4-氯苯基)硝酮、α-(4-二甲基氨基)苯乙烯基-N-苯基硝酮、α-苯乙烯基-N-苯基硝酮、α-[2-(1,1-二苯基)乙烯

基)]-N-苯基硝酮、 α -[2-(1-苯基丙烯基)]-N-苯基硝酮，和 1,2-二{2-(4-甲氧基苯基)-5-甲基噻吩-4-基}-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯。

13. 权利要求 1 的方法，其中该光学透明基底包括热塑性聚合物、热固性聚合物，或热塑性聚合物和热固性聚合物的组合。

14. 权利要求 13 的方法，其中该热塑性聚合物选自聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酯、聚烯烃、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚醚、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚芳酯、聚芳砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚砜、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮、聚硅氧烷、聚氨酯、聚醚、聚亚芳基醚、聚醚酰胺、聚醚酯，或包含至少一种前述热塑性聚合物的组合。

15. 权利要求 13 的方法，其中该热固性聚合物选自环氧树脂热固性聚合物、酚醛树脂热固性聚合物、聚硅氧烷热固性聚合物、聚酯热固性聚合物、聚氨酯热固性聚合物、聚酰胺热固性聚合物、聚丙烯酸酯热固性聚合物、聚甲基丙烯酸酯热固性聚合物，或包含至少一种前述热固性聚合物的组合。

16. 权利要求 13 的方法，其中该热塑性聚合物包括含有衍生自双酚 A 的结构单元的聚碳酸酯。

17. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种光产物包括所述至少一种光化学活性染料的光分解产物。

18. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种光产物包括所述至少一种光化学活性染料的分子重排产物。

19. 光写入和读出的方法，包括：

用参考光束和具有数据的信号光束同时照射全息数据存储介质，将光化学活性染料部分转化为至少一种光产物并将信号光束中的数据以全息图的形式存储在全息数据存储介质中；该全息存储介质包括光学透明基底和至少一种光化学活性染料；该光学透明基底的厚度至少为 100 微米且该光学透明基底包含相应于该光学透明基底的总重为约 0.1-约 10 wt% 的光化学活性染料，以及在约 300 纳米至约 800 纳米范围内至少一种波长下的 UV-可见吸光度为约 0.1-1；和

用读出光束照射该全息存储介质并通过衍射光从全息图中读出所包含的数据。

20. 权利要求 19 的方法，其中该读出光束的波长从信号光束的波长移动 0 纳米至约 400 纳米。

21. 使用全息数据存储制品的方法，该方法包括以下步骤：

用具有第一波长的电磁能照射全息数据存储制品中的全息数据存储介质，该全息数据存储介质包括光学透明基底，所述光学透明基底至少 100 微米厚并包含相应于光学透明基底的总重约 0.1-约 10wt%的至少一种光化学活性染料，所述照射是在该光学透明基底的吸光度为约 0.1-1 的至少一种波长下进行的，且所述至少一种波长的范围为约 300 纳米至约 800 纳米；

形成改性的光学透明基底，其包括所述至少一种光化学活性染料的至少一种光产物，和至少一种以全息图形式存储的光学可读数据；和

用具有第二波长的电磁能照射制品中的全息数据存储介质，以读出该全息图。

22. 权利要求 21 的方法，其中第二波长从第一波长处移动 0 纳米至约 400 纳米。

23. 权利要求 21 的方法，其中第一波长不同于第二波长。

24. 权利要求 21 的方法，其中第一波长和第二波长相同。

25. 权利要求 21 的方法，其中所述至少一种光产物包括邻位二芳基乙烯、来源于邻位二芳基乙烯的光产物，氧氮杂环丙烷，或来源于氧氮杂环丙烷的分解产物。

26. 制备全息数据存储介质的方法，所述方法包括：

形成光学透明基底的膜，该基底包括至少一种光学透明的塑料材料，和至少一种光化学活性染料，其中所述光学透明基底至少 100 微米厚，并包含相应于光学透明基底的总重约 0.1-约 10wt%的光化学活性染料，以及在约 300 纳米至约 800 纳米范围内的至少一种波长处的 UV-可见吸光度为约 0.1-1。

27. 权利要求 26 的方法，其中所述光学透明基底的膜是通过模塑方法形成的。

28. 权利要求 26 的方法，其中所述光学透明基底的膜是通过旋转流延法形成的。

29. 权利要求 26 的方法，其中所述至少一种光学透明的塑料材料包括热塑性聚合物，热固性聚合物，或热塑性聚合物和热固性聚合物的组合。

30. 全息数据存储介质，包括：

光学透明基底，其包括至少一种光学透明的塑料材料，至少一种光化学活性染料，和它的至少一种光产物；

所述光学透明基底至少 100 微米厚，所述光化学活性染料在光学透明基底中存在的量相应于光学透明基底的总重为约 0.1-约 10wt%，所述光学透明基底在约 300 纳米至约 800 纳米范围内的至少一种波长处的 UV-可见吸光度为约 0.1-1；和所述至少一种光产物在光学透明基底内图案化，以提供包含在全息存储介质内的至少一种光学可读数据。

31. 权利要求 30 的全息数据存储介质，其中所述至少一种光产物是由在存储全息图形式的数据时所述至少一种光化学活性染料的光化学转化产生的。

制备全息数据存储制品的方法

背景

本发明涉及制备和使用全息数据存储制品的方法。此外，本发明涉及全息数据存储制品。

全息存储是数据以全息图(holograms)形式存储，该全息图是在光敏介质中由两束光的交叉产生的三维干涉图的图像。含有数字编码数据的信号光束和参考光束的叠加在介质体中形成干涉图，导致改变或调制介质折射率的化学反应。该调制用于将信号中的强度和相位信息记录为全息图。随后，通过将存储介质单独暴露于参考光束可以重新得到全息图，该参考光束和存储的全息图数据相互作用，产生与最初用于存储全息图像的信号光束成比例的重建的信号光束。因此，在全息数据存储中，数据经由三维干涉图存储在整个存储体积中。

无论何处各全息图均可以包含 1 至 1×10 或更高比特的数据。全息存储胜于以表面为基础的存储格式(包括 CD 和 DVD)的一个显著优势是，使用多路技术(multiplexing technique)，例如通过改变信号和/或参考光束的角度、波长或介质位置可以在光敏介质的相同体积中以叠加方式存储大量全息图。然而，开发可靠和经济可行的存储介质已经是实现全息存储作为可行技术的主要障碍。

早期的全息存储介质采用诸如掺杂或未掺杂铌酸锂(LiNbO_3)的无机光折射晶体，其中入射光引起折射率改变。这些折射率变化是由于光诱导电子的产生和该电子的随后捕获导致诱导的内部电场，该电场最终通过线性光电效应改变折射率。

然而， LiNbO_3 是昂贵的，呈现出相对差的效率，随时间衰退，并且为了观察任何显著的折射率变化需要厚的晶体。

更近的工作已导致对于因光诱导聚合反应过程而可以维持较大折射率变化的聚合物的发展。这些材料称为光聚合物，相比于 LiNbO_3 及其变型具有显著提高的光敏性和效率，在现有技术方法中，已经采用了“单一化学(single-chemistry)”体系，其中介质包括至少一种光活化可聚合液态单体或

低聚物、引发剂、惰性聚合物填料和任选感光剂的均匀混合物。由于该介质最初具有很大一部分单体或低聚物形式的混合物，它可以具有胶状稠度 (gel-like consistency)，这需要紫外(UV)固化步骤来提供形状和稳定性。不幸的是，UV 固化步骤会消耗大部分光活化单体或低聚物，使得可用于数据存储的光活化单体或低聚物显著较少。而且，即使在高度受控固化条件下，该 UV 固化步骤也常常导致聚合度变化，因此，介质样品的均匀性差。

已经开发了基于聚合物材料的染料掺杂数据存储材料。染料掺杂数据存储材料的灵敏性取决于染料的浓度，在记录波长下染料的吸收截面，光化学跃迁的量子效率，和单位染料密度的染料分子的折射率变化。然而，随着染料浓度和吸收截面的乘积增加，存储介质(例如，光数据存储光盘)变得不透明，这使得记录和读出复杂化。

因此，需要全息数据存储方法，由此使用光化学活性染料可以获得高体积数据存储容量，该光化学活性染料对电磁能(如不干扰染料主吸收峰的光)是有效和灵敏的。

发明内容

本发明公开了制备和使用全息数据存储介质的方法，其对于可靠地存储大量数据是有价值的。

在一个方面，本发明为制备全息数据存储介质的方法。该方法包括(a)提供包含至少一种光化学活性染料的光学透明基底；和(b)在至少一种波长下照射光学透明基底，在该波长处光学透明基底的吸光度为约 0.1-1，以得到包含至少一种光学可读数据和至少一种光化学活性染料的光产物的改性的光学透明基底。所述至少一种波长的范围为约 300 纳米至 800 纳米。所述光学透明基底的厚度至少为 100 微米且该光学透明基底包含相应于光学透明基底的总重为约 0.1-约 10 wt%的光化学活性染料。

在本发明的另一方面，提供了光写入和读出方法。该方法包括用参考光束和具有数据(或至少一种数据)的信号光束同时照射全息数据存储介质，将光化学活性染料部分转化为至少一种光产物并将信号光束中的数据以全息图的形式存储在全息数据存储介质中。该全息存储介质包括光学透明基底和至少一种光化学活性染料。该光学透明基底的厚度至少为 100 微米且该光学透明基底包含相应于光学透明基底的总重为约 0.1-约 10 wt%的光化

学活性染料，以及在约 300 纳米至约 800 纳米范围内的至少一种波长下的 UV-可见吸光度为约 0.1-1。然后，用读出光束照射全息存储介质并通过衍射光从全息图中读出所包含的数据。在实施方案中，光化学活性染料转化为至少一种光产物，从而该数据存储介质包括染料和光产物，以提供产生全息图所需要的折射率差异。

在另一方面，本发明为使用全息数据存储制品的方法。该方法包括用具有第一波长的电磁能照射全息数据存储制品中的全息数据存储介质。该全息数据存储介质包括光学透明基底，该光学透明基底的厚度至少为 100 微米且该光学透明基底包含相应于光学透明基底的总重为约 0.1-约 10 wt% 的光化学活性染料。该照射是在约 300 纳米至 800 纳米范围中的至少一种波长下进行的，在该波长处光学透明基底的 UV-可见吸光度为约 0.1-1。形成改性的光学透明基底，该改性的光学透明基底包括至少一种光化学活性染料的至少一种光产物，和以全息图形式存储的至少一种光学可读数据。然后用具有第二波长的电磁能照射该改性的光学透明基底，以读出全息图。

在另一方面，本发明是制备全息数据存储介质的方法。该方法包括形成光学透明基底的膜，该光学透明基底包括光学透明的塑料材料和至少一种光化学活性染料，该至少一种光化学活性染料在约 300 纳米至约 800 纳米范围内的 UV-可见吸光度为约 0.1-1，所述膜的厚度至少为 100 微米；其中光学透明基底占光学透明基底的总重约 0.1-约 10 wt%。

在另一方面，本发明为全息数据存储介质。该全息数据存储介质包括光学透明基底，该光学透明基底包括至少一种光学透明的塑料材料，至少一种光化学活性染料，及其至少一种光产物。该至少一种光产物在光学透明基底内图案化，以提供包含在全息存储介质内的至少一种光学可读数据。该光学透明基底的厚度至少为 100 微米且包含相应于光学透明基底的总重为约 0.1-约 10 wt% 的光化学活性染料。该光学透明基底在约 300 纳米至约 800 纳米范围内的至少一种波长下的 UV-可见吸光度为约 0.1-1。

参考下面的详述会更容易地理解本发明的其他特征、方面和优点。

详细描述

参考 2005 年 6 月 23 日公布的美国专利申请 2005/0136333 (序号 10,742,461); 和 2004 年 9 月 30 日提交的序号为 10/954,779 的共同未决的申

请, 可以更加清楚地理解本发明的一些方面和本文使用的通用科学原理, 上述两个专利申请通过引用全文并入本文。

正如本文定义的, 术语 $M/\#$ 表示数据存储介质的容量, 且可以以多重全息图的总数量的函数关系测量, 该多重全息图可以在给定衍射效率、数据存储介质的体积元素(volumn element)处记录。 $M/\#$ 取决于多种参数, 例如折射率的变化(Δn)、介质厚度, 和染料浓度。在本发明中进一步描述这些术语。如方程(1)所示定义 $M/\#$:

$$M/\# = \sum_{i=1}^N \sqrt{\eta_i} \quad \text{方程式(1)}$$

其中 η_i 是第 i 个全息图的衍射效率, N 是记录的全息图的数量。用于测试样品在选择的波长(例如 532 纳米或 405 纳米)下的 $M/\#$ 测量的实验装置包括将测试样品定位在计算机控制的旋转台(rotary stage)上。旋转台具有高的角度分辨率, 例如约 0.0001 度。 $M/\#$ 测量包括两步: 记录和读出。在记录时, 在相同的样品上在同一位置记录多重平面波全息图。平面波全息图是因信号光束和参考光束产生的记录下来的干涉图案。信号光束和参考光束彼此相干。它们都是具有相同能量和光束尺寸的平面波, 在样品的相同位置射入, 并在相同方向偏振化。通过转动样品记录多重平面波全息图。两个相邻全息图之间的角度间隔为约 0.2 度。选择该间隔使得在多重记录其它全息图时, 它们与先前记录的全息图的冲突最小, 同时, 有效利用介质的全部容量。在 $M/\#$ 测量中每个全息图的记录时间通常相同。在读出时, 截断信号光束。使用参考光束和放大的光检测器测量衍射功率。通过转动样品在记录角度范围以约 0.004 度的步长测量衍射功率。用于读出的参考光束的功率通常比用于记录的光束的功率小约 2-3 个数量级。这使得读出时全息图的擦除最小化同时保留了可测量的衍射信号。由该衍射信号, 可以在全息图记录角度的衍射峰中识别所述多重全息图。然后使用方程式(2)计算第 i 个全息图的衍射效率 η_i :

$$\eta_i = \frac{P_{i, \text{衍射}}}{P_{\text{参考}}} \quad \text{方程式(2)}$$

其中 $P_{i, \text{衍射}}$ 是第 i 个全息图的衍射功率。然后使用全息图的衍射效率和方程式(1)计算 $M/\#$ 。因此, 可以使用全息平面波表征体系来测试数据存储材料的特性, 特别是多重全息图的特性。此外, 数据存储材料的特性还可以通过测量衍射效率来确定。

本文定义的术语“体积元素”是指光学透明基底或改性的光学透明基底整个体积的三维部分。

本文定义的术语“光学可读数据”可以理解为，由含有欲存储的数据的“全息图”的第一或改性的光学透明基底的一个或多个体积元素构成的。在整个体积元素中单个体积元素内的折射率可以保持恒定，如未曝光于电磁辐射的体积元素的情况，或者光化学活性染料在整个体积元素中反应程度相同的体积元素的情况。认为在全息数据写入过程中已曝光于电磁辐射的大多数体积元素将含有多重全息图案，如此该体积元素内的折射率将在整个体积元素上发生变化。在体积元素内的折射率在整个体积元素上发生变化的情况中，可以方便地将该体积元素当作具有“平均折射率”的体积元素，该“平均折射率”可以和照射前相应的体积元素的折射率进行比较。因此，在一种实施方案中，光学可读数据包括折射率不同于照射前光学透明基底相应体积元素的折射率的至少一种体积元素。通过以分级方式(连续正弦变化(continuous sinusoidal variations))而非不连续步骤，然后利用作为衍射光学元素的诱导变化，局部改变数据存储介质的折射率，从而实现数据存储。

存储全息图 (M/#)形式的数据的容量还直接与读出数据所用的波长下每单位染料密度的折射率变化($\Delta n/NO$)和在写入全息图形式的数据所用的给定波长处的吸收截面(σ)之比成正比。每单位染料密度的折射率变化是由照射前体积元素的折射率减去照射后同一体积元素的折射率的差值与染料分子的密度之比得到的。每单位染料密度的折射率变化的单位为(厘米)³。因此，在一种实施方案中，光学可读数据包括至少一种体积元素，其中该至少一种体积元素每单位染料密度的折射率变化和该至少一种光化学活性染料的吸收截面之比至少为约 10^{-5} ，以厘米为单位表示。

灵敏度(S)是使用一定量的光通量(light fluence) (F)记录的全息图的衍射效率的量度。光注量(F)是由光密度(I)和记录时间(t)的乘积得到的。在算术上，灵敏度通过方程式(3)给出，

$$S = \frac{\sqrt{\eta}}{I \cdot t \cdot L} \text{ (cm/J)} \quad \text{方程式(3)}$$

其中 I 是记录光束的密度，“t”是记录时间，L 是记录(或数据存储)介质(如，盘片)的厚度，以及 η 为衍射效率。衍射效率由方程式(4)给出，

$$\eta = \sin^2 \left(\frac{\pi \cdot \Delta n \cdot L}{\lambda \cdot \cos(\theta)} \right) \quad \text{方程式(4)}$$

其中 λ 是记录介质中的光波长, θ 是介质中的记录角度, Δn 是记录方法产生的光栅的折射率对比, 其中染料分子经历光化学转化。

吸收截面是原子或分子在特定波长下吸收光的能力的量度, 且以平方厘米/分子为单位测量。它通常用 $\sigma(\lambda)$ 表示, 并受制于用于光学薄样品的比耳-朗伯定律, 如方程式(5)所示,

$$\sigma(\lambda) = \ln(10) \cdot \frac{\text{吸光度}(\lambda)}{N_0 \cdot L} \text{ (cm}^2\text{)} \quad \text{方程式(5)}$$

其中 N_0 为每立方厘米的分子浓度, L 为样品厚度, 以厘米计。

量子效率(QE)是给定波长下每个被吸收的光子的光化学跃迁几率的量度。因此, 它给出了完成给定光化学转变(也称为漂白过程)所用的入射光的效率的量度。QE 由方程式(6)得到,

$$QE = \frac{hc/\lambda}{\sigma \cdot F_0} \quad \text{方程式(6)}$$

其中“h”是普朗克常数, “c”是光速, $\sigma(\lambda)$ 是波长 λ 处的吸收截面, F_0 是漂白通量(bleaching fluence)。参数 F_0 由光密度(I)和表征漂白过程的时间常数(τ)的乘积得到。

用于光学透明基底或光学透明的塑料材料的术语“光学透明的”意味着它们的吸光度小于 1, 即在约 300 至 800 纳米范围内的至少一种波长下, 至少 10% 的入射光透过材料。

本文定义的术语“光学透明基底”是指光学透明的塑料材料和至少一种光化学活性染料的组合, 其吸光度小于 1, 即在约 300 至 800 纳米的范围内的至少一种波长下, 至少 10% 的入射光透过材料。

本文定义的术语“光学透明的塑料材料”意味着该塑料材料的吸光度小于 1, 即在约 300 至 800 纳米的范围内的至少一种波长下, 至少 10% 的入射光透过该材料。

本文使用的术语“脂族基团”是指指化合价至少为 1 且由直链或支化原子排列构成的非环状的有机基团。脂族基团定义为包含至少一个碳原子。构成所述脂族基团的原子排列可包括杂原子如氮、硫、硅、硒和氧, 或可只由碳和氢组成。为了方便起见, 作为“非环状的直链或支化原子排列”的一部分, 本文定义术语“脂族基团”包括大范围的官能团如烷基、烯基、炔基、

卤代烷基、共轭二烯基、醇基、醚基、醛基、酮基、羧基、酰基(例如羧酸衍生物如酯和酰胺)、胺基、硝基等。例如, 4-甲基戊-1-基是包含甲基的 C₆ 脂族基团, 甲基是为烷基的官能团。同样地, 4-硝基丁-1-基上是包含硝基的 C₄ 脂族基团, 硝基是官能团。脂族基团可为包含一个或多个可以相同或不同的卤原子的卤代烷基。卤原子包括例如氟、氯、溴和碘。包括一个或多个卤原子的脂族基团包括卤代烷基三氟甲基、一溴二氟甲基、一氯二氟甲基、六氟亚异丙基、氯甲基、二氟亚乙烯基、三氯甲基、溴二氯甲基、溴甲基、2-溴三亚甲基(如-CH₂CHBrCH₂-)等。脂族基团的其它实例包括烯丙基、氨基羰基(即-CONH₂)、羰基、2,2-二氰基亚异丙基(即-CH₂C(CN)₂CH₂-)、甲基(即-CH₃)、亚甲基(即-CH₂-)、乙基、乙烯基、甲酰基(即-CHO)、己基、六亚甲基、羟甲基(即-CH₂OH)、巯基甲基(即-CH₂SH)、甲基硫代(即-SCH₃)、甲基硫代甲基(即-CH₂SCH₃)、甲氧基、甲氧基羰基(即-CH₃OCO-)、硝基甲基(即-CH₂NO₂)、硫代羰基、三甲基甲硅烷基(即(CH₃)₃Si-)、叔丁基二甲基甲硅烷基、3-三甲氧基甲硅烷基丙基(即(CH₃O)₃SiCH₂CH₂CH₂-)、乙烯基、亚乙烯基等。作为其它实例, C₁-C₁₀ 脂族基团包含至少一个但不超过 10 个碳原子。甲基(即 CH₃-)是 C₁ 脂族基团的实例。癸基(即 CH₃(CH₂)₉-)是 C₁₀ 脂族基团的实例。

本文使用的术语“芳族基团”是指化合价至少为 1 且包含至少一个芳基的原子排列。该化合价至少为 1 且包含至少一个芳基的原子排列可包括杂原子如氮、硫、硒、硅和氧, 或可只由碳和氢组成。本文使用的术语“芳族基团”包括但不限于苯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、萘基、亚苯基与联苯基。本文使用的芳族基团包含至少一个芳基。所述芳基总是为具有 4n+2 个“离域”电子的环状结构, 其中“n”是等于 1 或更大的整数, 如苯基(n=1)、噻吩基(n=1)、呋喃基(n=1)、萘基(n=2)、蒽基(n=2)、蒎基(n=3)等所示的。所述芳族基团也可包括非芳族部分。例如, 苜基是包含苯环(芳基)和亚甲基(非芳族部分)的芳族基团。同样地, 四氢萘基是包含稠合到非芳族部分-(CH₂)₄-上的芳基(C₆H₃)的芳族基团。为了方便起见, 这里将术语“芳族基团”定义为包括大范围的官能团如烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代芳族基团、共轭二烯基、醇基、醚基、醛基、酮基、羧基、酰基(例如羧酸衍生物如酯和酰胺)、胺基、硝基等。例如, 4-甲基苯基是包含甲基的 C₇ 芳族基团, 甲基是为烷基的官能团。同样地, 2-硝基苯基是包含硝基的 C₆ 芳族基团, 硝基

为官能团。芳族基团包括卤化芳族基团如 4-三氟甲基苯基、六氟亚异丙基双(4-苯-1-基氧基)(即 $\text{-OPhC}(\text{CF}_3)_2\text{PhO-}$)、4-氯甲基苯-1-基、3-三氟乙烯基-2-噻吩基、3-三氯甲基苯-1-基(即 $3\text{-CCl}_3\text{Ph-}$)、4-(3-溴丙-1-基)苯-1-基(即 $4\text{-BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph-}$)等。芳族基团的其它实例包括 4-烯丙氧基苯-1-氧基、4-氨基苯-1-基(即 $4\text{-H}_2\text{NPh-}$)、3-氨基羰基苯-1-基(即 $\text{NH}_2\text{COPh-}$)、4-苯甲酰基苯-1-基、二氰基亚甲基双(4-苯-1-基氧基)(即 $\text{-OPhC}(\text{CN})_2\text{PhO-}$)、3-甲基苯-1-基、亚甲基双(4-苯-基氧基)(即 $\text{-OPhCH}_2\text{PhO-}$)、2-乙基苯-1-基、苯基乙烯基、3-甲酰基-2-噻吩基、2-己基-5-咪喃基、六亚甲基-1,6-双(4-苯-1-基氧基)(即 $\text{-OPh}(\text{CH}_2)_6\text{PhO-}$)、4-羟基甲基苯-1-基(即 $4\text{-HOCH}_2\text{Ph-}$)、4-巯基甲基苯-1-基(即 $4\text{-HSCH}_2\text{Ph-}$)、4-甲基硫代苯-1-基(即 $4\text{-CH}_3\text{SPh-}$)、3-甲氧基苯-1-基、2-甲氧基羰基苯-1-基氧基(即甲基水杨基)、2-硝基甲基苯-1-基(即 $2\text{-NO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$)、3-三甲基甲硅烷基苯-1-基、4-叔丁基二甲基甲硅烷基苯-1-基、4-乙烯基苯-1-基、亚乙烯基双(苯基)等。所述术语“ $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 芳族基团”包括包含至少 3 个但不超过 10 个碳原子的芳族基团。所述芳族基团 1-咪唑基($\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{-}$)表示 C_3 芳族基团。苜基($\text{C}_7\text{H}_7\text{-}$)表示 C_7 芳族基团。

本文使用的术语“脂环族基团”用来指定化合价至少为 1 且为环状但不为芳族的原子排列的基团。本文定义的“脂环族基团”不包含芳基。“脂环族基团”可包含一个或多个非环部分。例如，环己基甲基($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{-}$)是包含环己基环(其原子排列为环状但不为芳族)和亚甲基(非环部分)的脂环族基团。所述脂环族基团可包括杂原子如氮、硫、硒、硅和氧，或可只由碳和氢组成。为了方便起见，本文限定术语“脂环族基团”包括大范围的官能团如烷基、烯基、炔基、卤代烷基、共轭二烯基、醇基、醚基、醛基、酮基、羧基、酰基(例如羧酸衍生物如酯和酰胺)、胺基、硝基等。例如，4-甲基环戊-1-基是包含甲基的 C_6 脂环族基团，甲基是为烷基的官能团。同样地，2-硝基环丁-1-基是包含硝基的 C_4 脂环族基团，硝基为官能团。脂环族基团可包含一个或多个可相同或不同的卤原子。卤原子包括如氟、氯、溴和碘。包含一个或多个卤原子的脂环族基团包括 2-三氟甲基环己-1-基、4-溴二氟甲基环辛-1-基、2-氯二氟甲基环己-1-基、六氟亚异丙基-2,2-双(环己-4-基)(即 $\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-}$)、2-氯甲基环己-1-基、3-二氟亚甲基环己-1-基、4-三氟甲基环己-1-基氧基、4-溴二氟甲基环己-1-基硫代、2-溴甲基环戊-1-基、2-溴丙基环己-1-基氧基(即 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-}$)等。脂环族基团的其它实例包

括 4-烯丙氧基环己-1-基、4-氨基环己-1-基(即 $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{10}-$)、4-氨基羰基环戊-1-基(即 $\text{NH}_2\text{COC}_5\text{H}_8-$)、4-乙酰氧基环己-1-基、2,2-二氰基亚异丙基双(环己-4-基氧基)(即 $-\text{OC}_6\text{H}_{10}\text{C}(\text{CN})_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}-$)、3-甲基环己-1-基、亚甲基双(环己-4-基氧基)(即 $-\text{OC}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}-$)、1-乙基环丁-1-基、环丙基乙烯基、3-甲酰基-2-四氢呋喃基、2-己基-5-四氢呋喃基、六亚甲基-1,6-双(环己-4-基氧基)(即 $-\text{OC}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_2)_6\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}-$)、4-羟基甲基环己-1-基(即 $4-\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-$)、4-巯基甲基环己-1-基(即 $4-\text{HSCH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-$)、4-甲基硫代环己-1-基(即 $4-\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_{10}-$)、4-甲氧基环己-1-基、2-甲氧基羰基环己-1-基氧基(即 $2-\text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_{10}\text{O}-$)、4-硝基甲基环己-1-基(即 $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-$)、3-三甲基甲硅烷基环己-1-基、2-叔丁基二甲基甲硅烷基环戊-1-基、4-三甲氧基甲硅烷基乙基环己烯-1-基(如 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-$)、4-乙烯基环己-1-基、亚乙烯基双(环己基)等。术语“ $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 脂环族基团”包括包含至少 3 个但不超过 10 个碳原子的脂环族基团。脂环族基团 2-四氢呋喃基($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}-$)表示 C_4 脂环族基团。环己基甲基($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2-$)表示 C_7 脂环族基团。

本发明提供了在全息数据存储和获取中使用光数据存储的方法。这些全息存储介质包括光学透明基底，该光学透明基底包含光学透明的塑料材料和至少一种光化学活性染料。所述光化学活性染料具有期望的光学性能如相对较低的吸收截面，同时具有相对高的折射率变化和/或相对高的量子效率。高量子效率还带来较高的灵敏度，因为灵敏度直接与量子效率和折射率变化(定义为 Δn)的乘积成正比。将数据以全息图的形式写入包含光化学染料的光学透明基底归因于该染料在写入波长处经历了光化学转化，从而产生包括至少一种光学可读数据的改性的光学透明基底。染料掺杂数据存储材料的灵敏度取决于染料的浓度(N_0)、染料在记录波长下的吸收截面、光化学跃迁的量子效率 QE 、和单位染料密度的染料分子的折射率变化($\Delta n_0/N_0$)。然而，随着染料浓度和吸收截面的乘积增加，盘片变得不透明，这使得记录和读出都复杂化。因此，为获得高 $M/\#$ 所关注的染料是那些在写入数据所用的波长下经历部分光化学转换同时具有高折射率变化和高量子效率的材料，所述波长从染料的主 UV-可见吸收峰中除去。

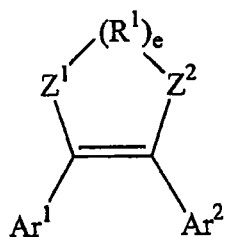
可以将光化学活性染料描述为具有光吸收共振的染料分子，其特征在于，与最大吸收峰关联的中心波长和小于 500 纳米(下文简称为“nm”)的谱宽(半峰全宽，FWHM)。此外，该光化学活性染料分子在曝光于波长在吸收

范围内的光时，经历部分光诱导的化学反应，从而形成至少一种光产物。该反应可以是光分解反应，如氧化、还原、或断键形成较小的组成、或分子重排如 σ 迁移重排、或加成反应包括周环环加成。因此，在一种实施方案中，实现全息图形式的数据存储，其中在该改性的光学透明基底内光产物被图案化(例如，以分级的形式)，从而提供至少一种光学可读数据。

根据几个特征选择和利用光化学活性染料(下文有时称为“染料”)，所述特征包括：在曝光时染料折射率变化的能力，光使其发生折射率变化的效率，和染料显示最大吸收时的波长与用于存储和/或读出数据的所需波长之间的间距(separation)。光化学活性染料的选择取决于许多因素，如全息存储介质的灵敏度(S)、光化学活性染料的浓度(N_0)、染料在记录波长处的吸收截面(σ)、染料光化学转化的量子效率(QE)、和每单位染料密度的折射率变化(即 $\Delta n/N_0$)。在这些因素中，QE、 $\Delta n/N_0$ 和 σ 是影响灵敏度(S)，还有信息存储容量(M/#)的更为重要的因素。优选的光化学活性染料是那些表现出高的每单位染料密度的折射率变化($\Delta n/N_0$)(如前面说明的)，在光化学转化步骤中具有高量子效率，和在用于光化学转化的电磁辐射波长下具有低吸收截面的染料。

光化学活性染料是能够通过电磁辐射写入和读出的一种物质。期望采用可以使用光化辐射(即，波长为约 300 nm 至约 1,100 nm 的辐射)写入(用信号光束)和读出(用读出光束)的染料。完成写入和读出的波长为约 300 nm 至约 800 nm。在一种实施方案中，在约 400 nm 至约 600 nm 的波长下完成写入和读出。在另一实施方案中，在约 400 - 约 550 纳米的波长下完成写入和读出。在又一实施方案中，使读出波长和写入波长偏移 0 nm 至约 400 nm。完成写入和读出的示例性波长为约 405 纳米和约 532 纳米。在实施方案中，光化学活性染料为邻位二芳基乙烯(vicinal diaryethene)。在另一实施方案中，该光化学活性染料为来源于邻位二芳基乙烯的光产物。在又一实施方案中，该光化学活性染料为硝酮。在又一实施方案中，该光化学活性染料为硝基均二苯乙烯。也可以使用包含选自以下的两种或多种物质的任意组合：邻位二芳基乙烯、硝酮、来源于邻位二芳基乙烯的光产物和硝基均二苯乙烯。

示例性的一类邻位二芳基乙烯化合物可以由通用结构(I)表示，



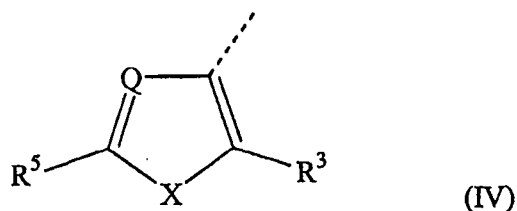
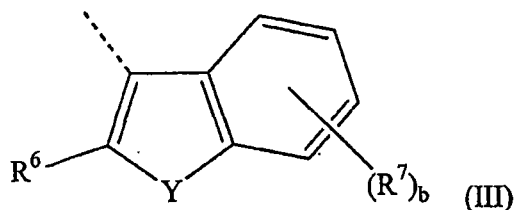
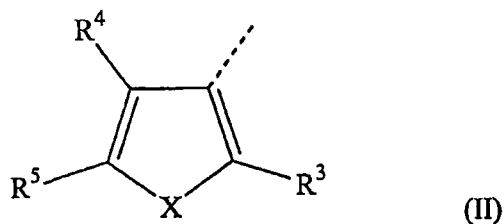
(I)

其中“e”为0或1；R¹为键、氧原子、取代的氮原子、硫原子、硒原子、二价 C₁-C₂₀ 脂族基团、卤代二价 C₁-C₂₀ 脂族基团、二价 C₃-C₂₀ 脂环族基团、卤代二价 C₁-C₂₀ 脂环族基团或二价 C₂-C₃₀ 芳族基团；Ar¹ 和 Ar² 各自独立地为 C₂-C₄₀ 芳族基团或 C₂-C₄₀ 杂芳基；Z¹ 和 Z² 独立地为键、氢原子、一价 C₁-C₂₀ 脂族基团、二价 C₁-C₂₀ 脂族基团、一价 C₃-C₂₀ 脂环族基团、二价 C₃-C₂₀ 脂环族基团、一价 C₂-C₃₀ 芳族基团或二价 C₂-C₃₀ 芳族基团。下表表示了包括由式 I 表示的化学种类的各邻位二芳基乙烯化合物。应注意，在表中列出的示例性结构中，各个芳族基团 Ar¹ 和 Ar² 相同，同样基团 Z¹ 和 Z² 相同。本领域技术人员将认识到，Ar¹ 在结构上可以和 Ar² 不同，Z¹ 在结构上可以和 Z² 不同，以及这些物质包含在通用结构 I 内且也在本发明的范围内。

实例	R ¹	"e"	Ar ¹ & Ar ²	Z ¹ & Z ²
I-1		1		键
I-2		1		键
I-3		1		键
I-4		1		键
I-5	---	0		CF ₃
I-6		1		键
I-7		1		键

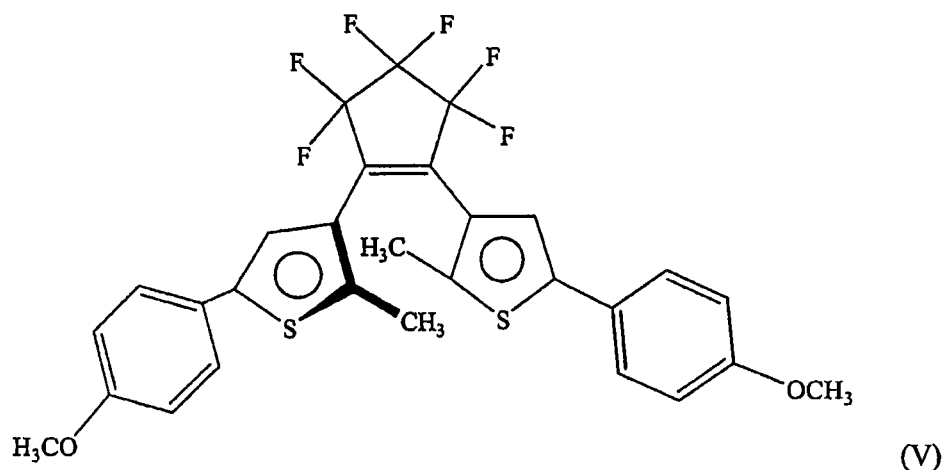
在另一实施方案中，e 为 0，且 Z¹ 和 Z² 为 C₁-C₅ 烷基、C₁-C₅ 全氟烷基或 CN。在又一实施方案中，e 为 1，且 Z¹ 和 Z² 独立地为 CH₂、CF₂ 或 C=O。在另一实施方案中，Ar¹ 和 Ar² 各自独立地为选自以下的芳族基团：苯基、萸基、菲基、吡啶基、吡嗪基、1H-phenalenyl 和萘基，任选被一个或多个取代基取代，其中所述取代基各自独立地为 C₁-C₃ 烷基，C₁-C₃ 全氟烷基，C₁-C₃

烷氧基或氟。在又一实施方案中， Ar^1 和 Ar^2 的至少一个包括选自结构(II)、(III)和(IV)的芳族部分，



其中 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 为氢、卤原子、硝基、氰基、 C_1 - C_{10} 脂族基团、 C_3 - C_{10} 脂环族基团或 C_2 - C_{10} 芳族基团； R^7 各自独立地为卤原子、硝基、氰基、 C_1 - C_{10} 脂族基团、 C_3 - C_{10} 脂环族基团或 C_2 - C_{10} 芳族基团；“b”为 0-4 的整数且包括 0 和 4；X 和 Y 选自硫、硒、氧、NH 和氮，被 C_1 - C_{10} 脂族基团、 C_3 - C_{10} 脂环族基团或 C_2 - C_{10} 芳族基团取代；Q 为 CH 或 N。在一种实施方案中， R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 的至少一个选自氢、氟、氯、溴、 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 全氟烷基、氰基、苯基、吡啶基、异噁唑基、 $-CHC(CN)_2$ 。

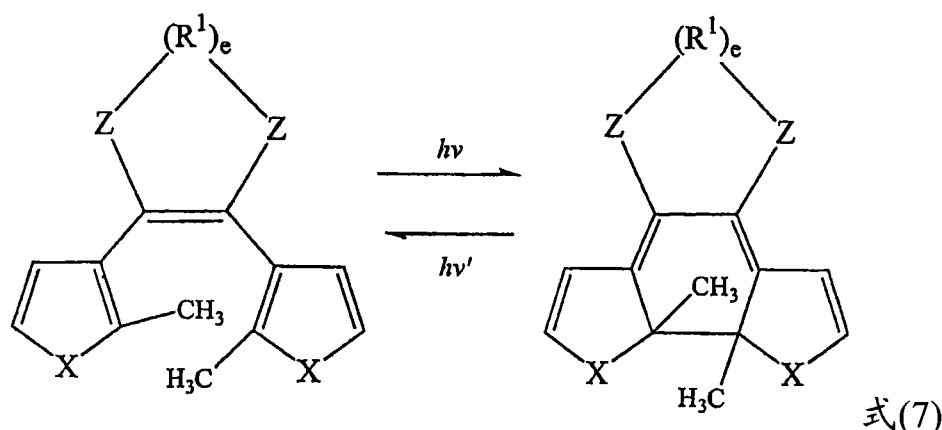
如前所述，优选的光化学活性染料是那些表现出高折射率变化，在光化学转化步骤中具有高量子效率，和在用于光化学转化的电磁辐射波长下具有低吸收截面的染料。该合适的光化学活性染料的一个这样的实例为邻位二芳基乙烯 (V)，



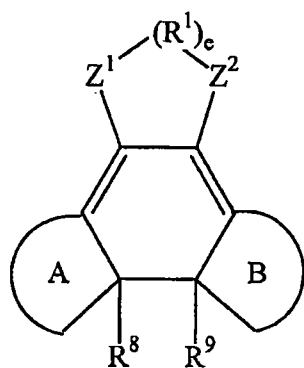
其可以命名为 1,2-双{2-(4-甲氧基苯基)-5-甲基噻吩-4-基}-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯。化合物(V)在约 1-约 600 纳米显示有 UV 吸收,在该波长发生分子内环化,环化步骤具有约 0.8 的高 QE。邻位二芳基乙烯(V)也由上表中的实例 1-1 表示,其中,参考通用结构 I, R^1 为全氟三亚甲基,“e”为 1, Z^1 和 Z^2 各自为键,以及 Ar^1 和 Ar^2 各自为 2-(4-甲氧基苯基)-5-甲基噻吩-4-基部分。

可以用作光化学活性染料合适邻位二芳基乙烯的其他实例包括二芳基全氟环戊烯、二芳基马来酸酐、二芳基马来酰亚胺,或包含至少一种上述二芳基乙烯的组合。可以使用本领域已知的方法制备邻位二芳基乙烯。

邻位二芳基乙烯可以在光化辐射(即,可以发生光化学反应的辐射)如光的存在下进行反应。在一种实施方案中,根据下面的式(7),示例性的邻位二芳基乙烯在光($h\nu$)存在下可以经历可逆的环化反应,

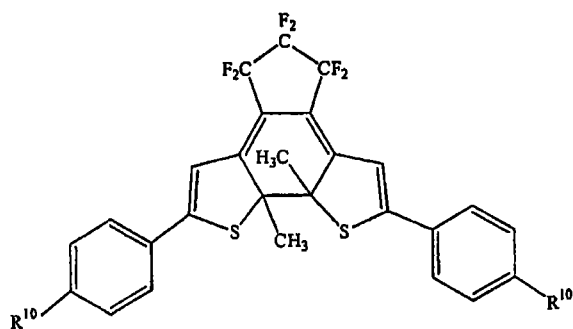


其中 X、Z、 R^1 和 e 具有上述含义。可利用环化反应来产生全息图。利用辐射实现环化反应或相反的开环反应,可以产生全息图。因此,在一种实施方案中,可以使用来源于邻位二芳基乙烯的光产物作为光化学活性染料。该来源于邻位二芳基乙烯的光产物可以由式(VI)表示,

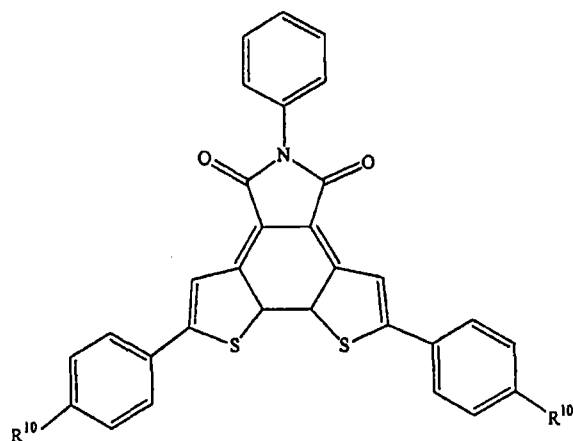


(VI)

其中 Z^1 、 Z^2 、 R^1 和 e 具有如式(I) 邻位二芳基乙烯所述的含义，A 和 B 是稠合环， R^8 和 R^9 各自独立地为氢原子、脂族基团、脂环族基团或芳族基团。稠合环 A 和 B 的一个或两个可以包括不含杂原子的碳环。在另一实施方案中，稠合环 A 和 B 可包括一个或多个选自氧、氮和硫的杂原子。落入式(VI)范围内的化合物的非限制性实例包括化合物(VII)和(VIII)



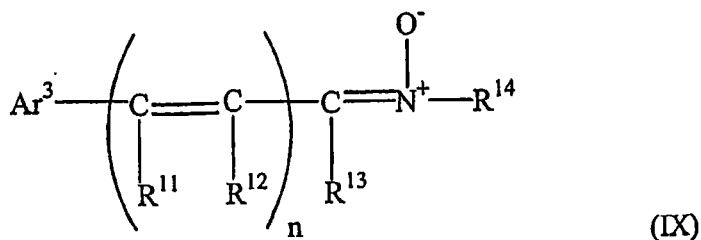
(VII)



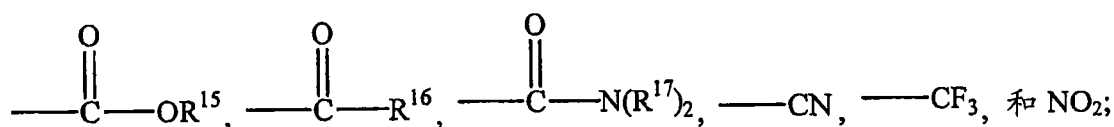
(VIII)

其中 R^{10} 各自独立地为氢原子、甲氧基或三氟甲基。

还可以使用硝酮作为制备全息数据存储介质的光化学活性染料。示例性的硝酮一般包括由结构(IX)表示的芳基硝酮结构，



其中 Ar^3 为芳族基团, R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自为氢原子、脂族基团、脂环族基团或芳族基团; R^{14} 为脂族基团(例如, 异丙基)或芳族基团, “n” 为 0-4 的整数。在一种实施方案中, 基团 R^{14} 包括选自以下的一个或多个吸电子取代基



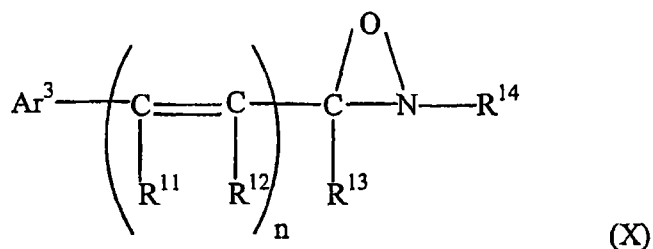
其中 R^{15} - R^{17} 独立地为 C_1 - C_{10} 脂族基团、 C_3 - C_{10} 脂环族基团或 C_2 - C_{10} 芳族基团。

如结构(IX)中看到的, 硝酮可以为 α -芳基-N-芳基硝酮或其共轭类似物, 其中该共轭介于芳基和 α -碳原子之间。 α -芳基常常被二烷基氨基取代, 其中所述烷基含有 1-约 4 个碳原子。合适的硝酮的非限制性实例包括 α -(4-二乙氨基苯基)-N-苯基硝酮、 α -(4-二乙氨基苯基)-N-(4-氯苯基)-硝酮、 α -(4-二乙氨基苯基)-N-(3,4-二氯苯基)-硝酮、 α -(4-二乙氨基苯基)-N-(4-乙氧羰基苯基)-硝酮、 α -(4-二乙氨基苯基)-N-(4-乙酰基苯基)-硝酮、 α -(4-二甲基氨基苯基)-N-(4-氰基苯基)-硝酮、 α -(4-甲氧基苯基)-N-(4-氰基苯基)硝酮、 α -(9-久洛尼定基)-N-苯基硝酮、 α -(9-久洛尼定基)-N-(4-氯苯基)硝酮、 α -(4-二甲基氨基)苯乙烯基-N-苯基硝酮、 α -苯乙烯基-N-苯基硝酮、 α -[2-(1,1-二苯基乙烯基)]-N-苯基硝酮、 α -[2-(1-苯基丙烯基)]-N-苯基硝酮, 或包含至少一种前述硝酮的组合。

在另一实施方案中, 光化学活性染料为硝基均二苯乙烯化合物。硝基均二苯乙烯实例为 4-二甲基氨基-2',4'-二硝基均二苯乙烯、4-二甲基氨基-4'-氰基-2'-硝基均二苯乙烯、4-羟基-2',4'-二硝基均二苯乙烯, 等等。硝基均二苯乙烯可以为顺式异构体、反式异构体、或顺式异构体和反式异构体的混合物。因此, 可用于制备全息数据存储介质的光化学活性染料包括选自以下物质中的至少一种: 4-二甲基氨基-2',4'-二硝基均二苯乙烯、4-二甲基氨基-4'-氰基-2'-硝基均二苯乙烯、4-羟基-2',4'-二硝基均二苯乙烯、4-甲氧基-2',4'-

二硝基均二苯乙烯、 α -(4-二乙氨基苯基)-N-苯基硝酮、 α -(4-二乙氨基苯基)-N-(4-氯苯基)-硝酮、 α -(4-二乙氨基苯基)-N-(3,4-二氯苯基)-硝酮、 α -(4-二乙氨基苯基)-N-(4-乙氧羰基苯基)-硝酮、 α -(4-二乙氨基苯基)-N-(4-乙酰基苯基)-硝酮、 α -(4-二甲基氨基苯基)-N-(4-氰基苯基)-硝酮、 α -(4-甲氧基苯基)-N-(4-氰基苯基)硝酮、 α -(9-久洛尼定基)-N-苯基硝酮、 α -(9-久洛尼定基)-N-(4-氯苯基)硝酮、 α -[2-(1,1-二苯基乙烯基)]-N-苯基硝酮和 α -[2-(1-苯基丙烯基)]-N-苯基硝酮。

在曝光于电磁辐射时，硝酮经历单分子环化反应得到结构(X)所示的氧氮杂环丙烷(oxaziridine)，



其中 Ar^3 、 R^{11} - R^{14} 和 n 具有如上面结构(IX)所述的相同含义。

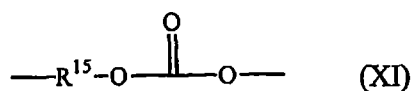
在一实施方案中，光化学活性染料的用量为约 0.1-约 10wt%，在另一实施方案中，用量为约 1wt%至约 4wt%，在又一实施方案中，用量为约 4wt%至约 7wt%，基于光学透明基底的总重。

制备全息数据存储介质所用的光学透明的塑料材料包括具有充分光学品质(如在关注的波长下具有低散射、低双折射和可忽略的损失)的任何塑料材料，从而使得全息存储材料中的数据是可读的。可以使用有机聚合物材料，例如低聚物，聚合物，树状高分子，离聚物，共聚物如嵌段共聚物、无规共聚物、接枝共聚物、星型嵌段共聚物，等等，或者包含至少一种前述聚合物的组合。可以使用热塑性聚合物或热固性聚合物。适宜的热塑性聚合物的实例包括聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酰胺、聚酯、聚烯烃、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚醚、聚酰胺酰亚胺、聚芳酯、聚芳砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚砜、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮、聚硅氧烷、聚氨酯、聚亚芳基醚、聚醚、聚醚酰胺、聚醚酯等，或包含至少一种前述热塑性聚合物的组合。合适的热塑性聚合物的一些更可行的实例包括但不限于，无定形或半结晶热塑性聚合物和聚合物共混物，如：聚氯乙烯、线型或环状聚烯烃、氯化聚乙烯、聚丙烯等；氯化聚砜、ABS 树脂、氯化聚苯乙烯、间同立构和无规立构聚苯乙烯、聚环己基乙烯、苯乙

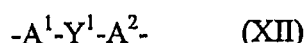
烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物等；聚丁二烯、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)，甲基丙烯酸甲酯-聚酰亚胺共聚物；聚丙烯腈、聚缩醛、聚苯醚，包括但不限于衍生自 2,6-二甲基苯酚的那些，以及和 2,3,6-三甲基苯酚的共聚物，等等；乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙酸乙烯酯、乙烯-四氟乙烯共聚物、芳族聚酯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯和聚偏二氯乙烯。

在一些实施方案中，在本发明公开的方法中用作基底的热塑性聚合物是由聚碳酸酯制成。该聚碳酸酯可以是芳族聚碳酸酯、脂族聚碳酸酯、或同时包含芳族结构单元和脂族结构单元的聚碳酸酯。

本文使用的术语“聚碳酸酯”包括具有结构(XI)的结构单元的组分

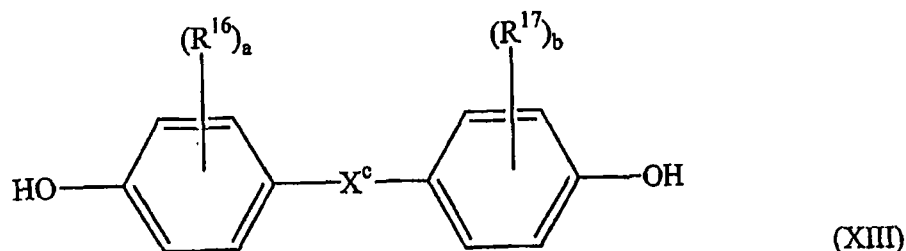


其中 R^{15} 为脂族基团、芳族基团或脂环族基团，在一种实施方案中，所述聚碳酸酯包括结构(XII)的结构单元：

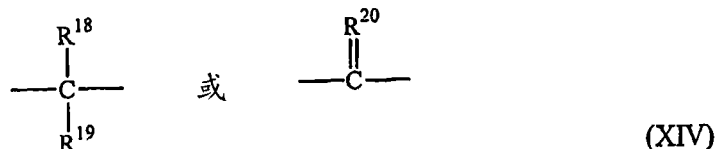


其中 A^1 和 A^2 各自为单环二价芳族基团， Y^1 是具有隔开 A^1 和 A^2 的 0 个、1 个或两个原子的桥连基团。在示例性实施方案中，一个原子隔 A^1 和 A^2 。这种类型的基团的说明性的、非限制性实例为 —O— 、 —S— 、 —S(O)— 、 $\text{—S(O)}_2\text{—}$ 、 —C(O)— 、亚甲基、环己基-亚甲基、2-亚乙基、亚异丙基、亚新戊基、亚环己基、亚环十五烷基、亚环十二烷基、亚金刚烷基，等等。这类双酚化合物的一些实例是双(羟基芳基)醚如 4,4'-二羟基二苯基醚、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基苯基醚等；双(羟基二芳基)硫化物如 4,4'-二羟基二苯基硫化物、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基硫化物等；双(羟基二芳基)亚砷如 4,4'-二羟基二苯基亚砷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基亚砷等；双(羟基二芳基)砷如 4,4'-二羟基二苯基砷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基砷等；或包含至少一种前述双酚化合物的组合。在另一实施方案中，0 个原子隔开 A^1 和 A^2 ，说明性实例为双酚。桥连基团 Y^1 可以是烃基，例如亚甲基、亚环己基或亚异丙基、或芳基桥连基团。

可以使用本领域已知的任何二羟基芳族化合物来制备聚碳酸酯。二羟基芳族化合物的实例包括具有通式结构(XIII)的化合物，



其中 R^{16} 和 R^{17} 各自独立地表示卤原子、或脂族基团、芳族基团、或脂环族基团； a 和 b 各自独立地为 0-4 的整数； X^c 表示结构(XIV)的基团之一，



其中 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地表示氢原子、或脂族基团、芳族基团、或脂环族基团；和 R^{20} 为二价烃基。合适的二羟基芳族化合物的一些说明性的非限制性实例包括二元酚和二羟基-取代芳烃如美国专利 4,217,438 中以名称或结构(通式或具体式)公开的那些。优选包含衍生自双酚 A 的结构单元的聚碳酸酯，因为它们相对便宜且容易购得。这类可由结构(XIII)表示的双酚化合物的具体实例的非排他性列举包括如下化合物：1,1-双(4-羟基苯基)甲烷；1,1-双(4-羟基苯基)乙烷；2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(下文称"双酚 A"或"BPA")；2,2-双(4-羟基苯基)丁烷；2,2-双(4-羟基苯基)辛烷；1,1-双(4-羟基苯基)丙烷；1,1-双(4-羟基苯基)正-丁烷；双(4-羟基苯基)苯基甲烷；2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷(下文为"DMBPA")；1,1-双(4-羟基-叔丁基苯基)丙烷；双(羟基芳基)烷烃如 2,2-双(4-羟基-3-溴苯基)丙烷；1,1-双(4-羟基苯基)环戊烷；9,9'-双(4-羟基苯基)芴；9,9'-双(4-羟基-3-甲基苯基)芴；4,4'-双酚；和双(羟基芳基)环烷烃如 1,1-双(4-羟基苯基)环己烷和 1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷(下文称"DMBPC")；等等，以及包括至少一种前述双酚化合物的组合。

可以通过本领域已知的任何方法制备聚碳酸酯。支化的聚碳酸酯，以及线型聚碳酸酯和支化聚碳酸酯的共混物也是有用的。优选的聚碳酸酯是基于双酚 A 的。优选地，该聚碳酸酯的重均分子量为约 5,000 至约 100,000 原子质量单位，更优选为约 10,000 至约 65,000 原子质量单位，以及最优选为 15,000 至约 35,000 原子质量单位。用于形成全息数据存储介质的合适热塑性聚合物的其他具体实例包括 Lexan®，聚碳酸酯；和 Ultem®，无定形聚醚酰亚胺，两者均购自 General Electric Company。

有用的热固性聚合物的实例包括选自以下的那些：环氧树脂、酚醛树脂、聚硅氧烷、聚酯、聚氨酯、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯，或包含至少一种前述热固性聚合物的组合。

光化学活性染料可以和其他添加剂混合以形成光活性材料。该添加剂的实例包括热稳定剂；抗氧化剂；光稳定剂；增塑剂；抗静电剂；脱模剂；附加的树脂；粘合剂；发泡剂；等等，以及包含前述添加剂的组合。使用该光活性物质制备全息数据存储介质。

可以采用脂环族和芳族聚酯作为制备所述光活性材料的粘合剂。这些聚酯适合与热塑性聚合物如聚碳酸酯一起使用，形成光学透明基底。这些聚酯是光学透明的，并具有改进的耐候性、低吸水性以及与聚碳酸酯基质具有良好的熔体相容性。脂环族聚酯通常通过二醇和二元酸或酸衍生物反应获得，常常存在合适的催化剂。

通常，用于形成光学透明基底的聚合物，和全息数据存储介质应该能够经受住诸如在加入染料的步骤，施用任何涂层和后面的层和模塑成最终的格式中的加工参数，和随后的存储条件。合适的热塑性聚合物的玻璃化转变温度在一种实施方案中为约 100°C 或更高，在另一实施方案中为约 150°C 或更高，在又一实施方案中为约 200°C 或更高。玻璃化转变温度为 200°C 或更高的示例性热塑性聚合物包括某些类型的聚醚酰亚胺、聚酰亚胺，和包括至少一种前述物质的组合。

如上所述，有效光化学活性染料存在的量基于光学透明基底的总重为约 0.1-约 10wt%，以及在约 300 nm 至约 800 nm 范围内的 UV-可见吸光度为约 0.1-1。该光化学活性染料和其他物质如粘合剂组合使用，以形成光活性材料，其进而用于制造全息数据存储介质。在实施方案中，形成包含至少一种光学透明的塑料材料和至少一种光化学活性染料的光学透明基底的膜。通常，该膜是使用成型组合物通过模塑技术制备的，该成型组合物通过将染料和光学透明的塑料材料混合而获得。可以在机器如单螺杆或多螺杆挤出机、Buss 捏合机、Henschel、helicone、Eirich 混合器、Ross 混合器、Banbury、辊磨机；成型机器如注塑机、真空成形机、吹塑机等；或者包含至少一种前述机器的组合进行混合。或者，可以将染料和光学透明的塑料材料溶于溶液，并且可以自溶液中旋转流延该光学透明基底。

在混合步骤之后，将数据存储组合物注塑成可用于制备全息数据存储介质的制品。注塑制品可具有任何几何形状。合适的几何形状的实例包括圆盘、方形板、多边形，等等。制品的厚度可以变化，在一种实施方案中，为至少 100 微米，而在另一实施方案中为至少 250 微米。至少 250 微米的厚度在制备全息数据存储盘中是有用的，该厚度和目前数字存储光盘的厚度相当。

如此制备的模塑的数据存储介质可以用于制备数据存储制品，该制品可以用于存储全息图形式的数据。用具有第一波长的电磁能照射数据存储制品中的数据存储介质，形成包含至少一种光学可读数据和至少一种光化学活性染料的光产物的改性的光学透明基底。所得的全息数据存储介质在光学透明基底内具有图案化的光产物，从而提供至少一种光学可读数据，在一种实施方案中，该照射促进光化学活性染料部分化学转化(有时也称为“反应”)为光产物，例如，邻位二芳基乙烯经环化反应得到环化的产物，或者该环化产物经开环反应得到邻位二芳基乙烯产物，或者芳基硝酮转化为芳基氧氮杂环丙烷产物；或衍生自氧氮杂环丙烷的分解产物，由此产生该至少一种光学可读数据的全息图。

通过读出光束可以读出存储的全息数据，该读出包括用电磁能照射数据存储介质。读出光束通过衍射光从全息图中读出包含的数据。在实施方案中，读出波长可以为 350-1,100 纳米(nm)。在一种实施方案中，用于写入全息图形式的数据的数据光束的波长与用于读出存储数据的读出光束的波长相同。在另一实施方案中，数据光束和读出光束的波长彼此不同，且可以独立地为介于 350 至 1,100 纳米之间的波长。在又一实施方案中，读出光束的波长从写入光束的波长移动 0 nm 至约 400 nm。

本文公开的方法可以用于制备全息数据存储介质，在一种实施方案中，该存储介质可以用于逐位记录型(bit-wise type)数据存储，在另一实施方案中，该存储介质可以用于逐页记录型(page-wise type)数据存储。在又一实施方案中，该方法可以用于在多层数据存储介质中存储数据。

以上描述的全息数据存储制品可用于记录全息图形式的数据并读出该全息数据。用含有欲写入数据的具有第一波长的电磁能(信号光束或写入光束)照射在全息数据存储制品中的全息数据存储介质。这导致形成改性的光学透明基底和至少一种光学可读数据，该基底包括(前述)至少一种光化学活

性染料的至少一种光产物。然后将数据以全息图的形式存储在数据存储介质中。随后用具有第二波长的电磁能(读出光束)照射该全息数据存储介质,从而读出全息图。在实施方案中,读出光束的波长从信号光束的波长移动 0 纳米至约 400 纳米。

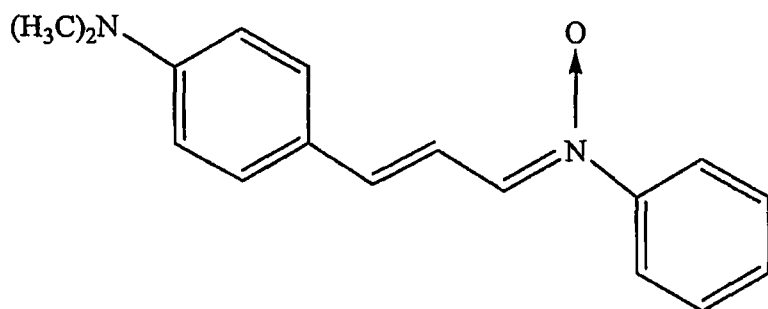
尽管在典型的实施方案中说明并描述了本发明,但并不试图局限于所示的详细内容,因此可以进行各种修改和替代而不以任何方式偏离本发明的精神。同样,本领域技术人员仅仅利用常规实验就可以想到本文公开内容的进一步改进和等同物,所有这些改进和等同物均认为在下列权利要求所限定的本发明的精神和范围内。

实施例

实施例 1. 4'-甲氧基-2,4-二硝基均二苯乙烯的制备。

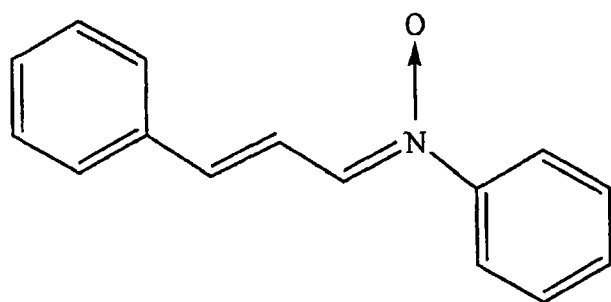
向配置了冷凝器、Dean-Stark 分水器(trap)、机械搅拌、氮气进口、加热套、温度计和 Therm-o-watch®温度控制器的 2 升三口圆底烧瓶中加入对-茴香醛 (149.8 克, 1.1 摩尔), 2,4-二硝基甲苯(182 克, 1.0 mol), 二甲苯(500 毫升)和哌啶(50 毫升, 0.5 mol)。在设定为 145°C 的 Therai-o-watch®温度控制器上以此温度加热所得的混合物。搅拌和加热约 2 小时之后, 在 Dean-Stark 分水器中收集了约 20 毫升水。使反应溶液冷却至室温, 然后用冰水浴进一步再冷却 1 小时, 期间记录从溶液结晶出所需产物的时间。滤出固体物质, 用戊烷冲洗, 在 100°C 真空烘箱中干燥 12 小时, 得到 257.1 克(理论值的 85.6%)所需的产物, 为黑红色结晶固体。

实施例 2. α -(4-二甲基氨基)苯乙烯基-N-苯基硝酮的制备。向配置了机械搅拌和氮气进口的 1 升三口圆底烧瓶中加入苯基羟基胺(27.3 克, 0.25 mol), (4-二甲基氨基)肉桂醛(43.81 克, 0.25 mol)和乙醇(250 毫升)。通过注射器将甲磺酸(250 微升)加入所得的亮橙色浆料中。该亮橙色浆料变为深红色且所有的固体均溶解。在 5 分钟内, 形成橙色固体。加入戊烷(约 300 毫升), 以利于反应混合物的搅拌。滤出固体并在 80°C 真空烘箱中干燥几个小时, 得到 55.9 克 (理论值的 84 %)所需的产物, 为橙色固体。该染料具有结构(XV):



(XV)

实施例 3: α -苯乙烯基-N-苯基硝酮的制备。将 N-异丙基羟基胺氢氯化物(5.04 克, 45.2 毫摩尔, 1 摩尔当量; 得自 Acros Organics)和反式-肉桂醛(5.66 克, 42.9 毫摩尔, 0.95 摩尔当量; 得自 Aldrich Chemical Company)一起加入 16 毫升水中。由于反式-肉桂醛的低溶解度, 快速搅拌的混合物一开始为乳状液。约 1 小时之后, 该乳状液消失, 得到均匀的淡黄色溶液。搅拌 4 小时之后, 将反应混合物倒入二氯甲烷并用 26 毫升饱和碳酸钠水溶液(含有大于 2 摩尔当量的碳酸钠以确保除去氯化氢副产物)处理, 使得 pH 约为 10.5。分离各相并用另外的二氯甲烷洗涤水相。分出合并的有机相, 用无水硫酸镁干燥, 真空浓缩, 并真空干燥过夜, 得到 7.4 克(理论值的 91%)所需产物, 通过液相色谱确定该产物是纯的, 并通过 NMR 谱进行表征。产物在无水乙醇中的 UV-可见光谱显示最大吸收(λ_{\max})在 330 纳米。将该稀溶液曝光于 390 纳米的光源, 将硝酮转化为最大吸收移至 256 纳米的相应的 oxaziradine。在仅有红光的暗室进行所有样品的处理, 以确保 α -苯乙烯基-N-苯基硝酮的稳定性。该染料具有结构(XVI):



(XVI)

实施例 4. 本实施例描述了制备 α -(4-二甲基氨基)苯乙烯基-N-苯基硝酮-聚苯乙烯共混物的程序, 该共混物随后用于制备厚度约 1.2 毫米的模塑盘片。

将 10 千克晶体聚苯乙烯 1301 粒料(得自 Nova Chemicals)在 Retsch 研磨机中研磨为粗粉粒, 并在保持在 80°C 的循环空气烘箱中干燥几个小时。在 10 升 Henschel 混合器中, 共混 6.5 千克干燥的聚苯乙烯粉和 195 克 α -(4-二

甲基氨基)苯乙烯基-N-苯基硝酮,形成均匀的橙色粉末。然后将该粉末共混物输入 185°C 的 WP 28 毫米双螺杆挤出机中,得到 6.2 千克深橙色粒料,名义染料浓度为约 3wt%。然后进一步用另外的晶体聚苯乙烯 1301 粒料稀释该物质,制备含有 0.60wt%、0.75wt%、1wt%和 1.24wt% α -(4-二甲基氨基)苯乙烯基-N-苯基硝酮的共混物。这四种稀释的共混物组合物各自用 WP 28 毫米双螺杆挤出机预处理,得到均匀的有色粒料。

用 ELECTRA DISCO™ 50-吨 all-electrical commercial CD/DVD (小型光盘/数字视频光盘)模塑机(得自 Milacron Inc.)注塑这四种稀释的共混物,制备光学品质的盘片。双面均使用反射压模(Mirrored stamper)。周期时间通常设定为约 10 秒。根据所用聚合物的玻璃化转变温度和熔体粘度,以及光化学活性染料的热稳定性改变模塑条件。由此,最大筒体温度为约 200°C 至约 375°C。

实施例 5. 使用 Mini-jector®制备模塑盘片的程序。根据所用聚合物基质的特性改变模塑条件,从而加入光化学活性染料。用于模塑光化学活性染料的 OQ (光学等级)聚碳酸酯和聚苯乙烯类共混物的典型条件示于表 1。

表 1

模塑参数	OQ 聚碳酸酯粉	聚苯乙烯粉
筒体温度(后部)(°F)	500	400
筒体温度(前部)(°F)	540	395
筒体温度(喷嘴)(°F)	540	395
模塑温度(°F)	200	100
总循环时间(sec)	35	25
切换点(英寸)	0.7	0.7
注入转换(英寸)	0.22	0.22
注入增压压力	950	850
注入保持压力	300	250

实施例 6. 测量光化学活性染料的 UV-可见光谱的程序。使用厚度约 1.2 毫米的注塑盘在 Cary/Varian 300UV-可见分光光度计上记录所有的光谱。记录 300 纳米至 800 纳米范围内的光谱。由于盘片和盘片之间的差异,不使用参考样品。表 2 示出了作为实施例 7-11 的 UV-可见吸收光谱的测量结果。

表中记录的吸收是通过每个测试样品在 405 纳米或 532 纳米处测量的吸收减去 700- 800 纳米范围内的平均基线而计算的。由于这些化合物在 700- 800 纳米范围内没有吸收, 该校正除去了因盘片表面反射所引起的表观吸收并提供了更精确的染料吸收率。在这些实施例中所用的聚合物在 405 纳米或 532 纳米具有极少的吸收或没有吸收。

实施例 7-10 使用 α -(4-二甲基氨基)苯乙烯基-N-苯基硝酮作为光化学活性染料, 而实施例 11 使用 α -苯乙烯基-N-苯基硝酮。

表 2

实施例号	光化学化学染料结构	染料浓度 (wt%)	观察波长 (纳米)	观察波长处的吸光度	M#
7	XV	0.6	532	0.33	0.66
8	XV	0.75	532	0.42	0.86
9	XV	1	532	0.57	1.01
10	XV	1.24	532	0.7	1.28
11	XVI	2.9	405	0.58	2.5

表 2 的数据显示, 使用基于光学透明基底的总重约 0.1-约 10wt%的染料可以获得 0.5 或更大的 M#, 其中该光化学活性染料在约 300 纳米至约 800 纳米范围内的波长处的 UV-可见吸光度为约 0.1 至约 1。结果还显示, 使用对电磁能有效且灵敏的光化学活性染料可以获得高的体积数据存储容量, 该电磁能如对染料的主要吸收峰无影响的光。