



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102399456 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201110266521. 8

(22) 申请日 2011. 08. 31

(30) 优先权数据

12/873024 2010. 08. 31 US

(73) 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 A. 纳塔拉延 E. M. 金 V. H. 沃金斯

J. L. 李 P. J. 麦克罗斯基 陈国邦

M. J. 米斯纳 V. P. 奥斯特罗弗霍夫

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 徐晶 林森

(51) Int. Cl.

G09B 69/10(2006. 01)

G11B 7/248(2006. 01)

G11B 7/247(2013. 01)

G11B 7/246(2013. 01)

(56) 对比文件

US 2005136357 A1, 2005. 06. 23, 说明书第
1 页第 [0014-0017] 段, 第 2 页第 [0026] 段, 第
3 页第 [0036] 段, 第 5 页第 [0044] 段, 第 6 页第
[0049] 段, 实施例 5, 14, 表 2.

CN 1273666 A, 2000. 11. 15, 全文.

US 2008144145 A1, 2008. 06. 19, 全文.

US 5223356 A, 1993. 06. 29, 全文.

US 2008144146 A1, 2008. 06. 19, 全文.

US 5326661 A, 1994. 07. 05, 全文.

US 2009197186 A1, 2009. 08. 06, 全文.

US 2009202919 A1, 2009. 08. 13, 全文.

Lawrence L. Brott. Near-IR two-photon
induced polymerizations using either
benzophenone or thioxanthone-based
photoinitiators. 《Polymer Preprints》. 2001,
第 42 卷(第 1 期), 675-676.

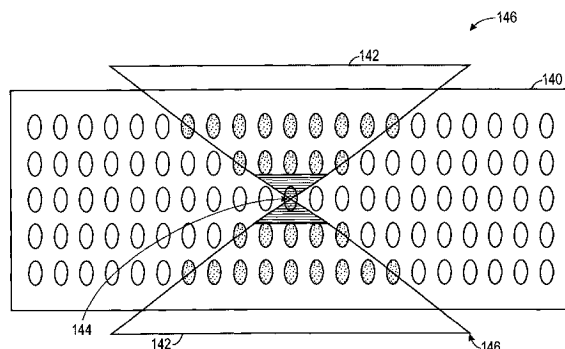
审查员 陈新星

(54) 发明名称

附接的染料在光学数据存储介质中的用途

(57) 摘要

本发明涉及光学介质 (140) 和这类介质
(140) 的形成和用途。在某些实施方案中, 所述光
学介质 (140) 或适于这类介质的组合物包含聚合
物基质或衬底。诸如能量传递染料的染料诸如通
过一个或多个共价键化学附接到所述聚合物基质
或衬底上。



1. 组合物,其包含:
聚合物基质;
布置在所述聚合物基质内且在激发时能够经历光化学改变的反应物(122);和
化学结合到所述聚合物基质的非线性敏化剂(120),其中在暴露于一种或多种辐射波长时所述非线性敏化剂(120)引起所述反应物(122)的折光指数改变,
其中所述非线性敏化剂(120)包含一种或多种亚酞菁反饱和吸收剂。
2. 权利要求1的组合物,其中所述一种或多种辐射波长为380nm-450nm。
3. 权利要求1的组合物,其中在暴露于所述一种或多种辐射波长时所述非线性敏化剂(120)引起上级三线态能量传递且响应所述上级三线态能量传递发生所述折光指数改变。
4. 权利要求1的组合物,其中所述非线性敏化剂(120)包含能量传递阈值染料。
5. 权利要求1的组合物,其中所述非线性敏化剂(120)经一个或多个共价键化学结合到所述聚合物基质。
6. 权利要求1的组合物,其中所述反应物(122)包含均二苯乙烯衍生物、肉桂酸酯、肉桂酸酯衍生物、肉桂酰胺衍生物或其组合。
7. 权利要求1的组合物,其中所述聚合物基质包含聚乙烯基组合物。
8. 权利要求1的组合物,其中所述反应物(122)化学结合到所述聚合物基质。
9. 光学数据存储介质(140),其包含:
聚合物基质;
在激发时能够经历光化学改变、由此引起折光指数改变的反应物(122);和
在将所述反应物(122)暴露于一种或多种辐射波长时能够引起所述反应物(122)激发的非线性敏化剂(120),其中所述非线性敏化剂(120)化学结合到所述聚合物基质且所述非线性敏化剂(120)包含一种或多种亚酞菁反饱和吸收剂。
10. 权利要求9的光学数据存储介质(140),其中所述反应物(122)和所述非线性敏化剂(120)中的一种或两种共价结合到所述聚合物基质。
11. 权利要求9的光学数据存储介质(140),其中所述光学数据存储介质(140)能够储存微全息数据。
12. 权利要求9的光学数据存储介质(140),其中所述聚合物基质包括一种或多种聚(甲基丙烯酸烷基酯)、聚(丙烯酸烷基酯)、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚(偏氯乙烯)、聚(乙酸乙烯酯)或其组合。
13. 权利要求9的光学数据存储介质(140),其中所述非线性敏化剂(120)在所述聚合物基质内以大于3重量%的加载量衍生化。

附接的染料在光学数据存储介质中的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及组合物和光学数据存储介质以及使用所述光学数据存储介质的方法。

背景技术

[0002] 一般而言,反饱和吸收剂(RSA)是在给定波长下具有极低线性吸收且在该波长下传输几乎所有光的化合物。然而,当在这些给定波长下受到高强度激光功率时,低水平线性吸收可导致其中分子具有较高吸收截面且在该同一波长下变得高度吸收、导致其强烈吸收随后的光子的状态。例如,在受到具有 532nm 的波长的入射光辐射影响时,许多 RSA 经历光致激发。因为该波长在可见光谱的绿色部分内,所以这些 RSA 通常可被称为“绿色”RSA。

[0003] 近来,某些 RSA 在数据存储系统领域内得到应用。其中数据的读取或写入通过在例如盘上用光照射实现的光学数据存储提供优于其中必须通过例如用于读取磁性介质的磁性灵敏头或用于读取记录在乙烯基(vinyl)中的介质的针的其他装置读取的记录在介质中的数据的优势。并且,与可在乙烯基介质所存储的数据相比,更多数据可光学存储在更小的介质中。此外,因为不需要接触来读取数据,所以光学介质不会像乙烯基介质一样随着重复使用期限而易于损坏。

[0004] 在与磁性存储介质相比较时,光学数据存储介质还提供了多个优势。例如,与磁盘驱动器不同,光学数据存储介质最常作为可移动介质而提供,其容易地适于存档和回投(backing up)数据、共享在非连接系统之间的内容和分配预记录的内容。虽然可利用可移动的磁性介质(例如磁带),但是在这类介质上存储的信息的寿命通常限于 10-12 年,所述介质通常相当昂贵且数据存取缓慢。相比之下,光学数据存储介质可提供可移动的可记录和/或预记录介质的便利性、快速数据存取时间、消费者计算机和娱乐系统足以承受的介质和驱动器的稳定廉价的制造。

[0005] 尽管如此,常规的光学数据存储介质的确具有局限性。首先,光学介质的存储密度受对记录位的最小尺寸的实体约束的限制。光学存储的另一局限性在于数据通常存储于在表面上或夹在介质内的一个或两个离散层中。按深度记录信息可增加存储容量,然而,这样做(即,漂白和光反应)的方法需要大量光功率来产生可读标记。因此,使用这些常规 3D 记录方法的记录速率缓慢。此外,在这些方法中使用的介质通常对光能显示出线性响应,因此,可能需要某些机制来在已经记录数据之后消除介质对光的灵敏性,从而消除非故意擦除、数据损失等。

[0006] 全息存储为其中数据表示为全息图的光学数据存储,所述全息图为在光敏介质中通过两束光相交产生的三维干涉图案的图像。更详细地讲,参比光束与含有数字编码数据的信号光束的重叠在介质体积内形成三维干涉图案,从而导致会改变或调节光敏介质的折光指数的化学反应。这种调节以全息图形式记录来自信号的强度和相位信息。全息图随后可通过使存储介质仅暴露于参比光束来重现,参比光束与所存储的全息数据相互作用以产生与用以存储全息图像的起始信号光束成比例的重构信号光束。

[0007] 在全息存储方面的早期努力依赖于按页方法,即,其中数字信息的位作为横跨其

上记录全息图的必要线性介质的“薄片”的逻辑 0 和逻辑 1 的二维阵列编码到体积全息图中。因为利用相对大体积的介质,所以利用基于页的方法所需要的记录和读出设备可能复杂且昂贵,且在介质内读取或写入对温度的波动和振动以及写入或读取波长或强度的较小变化非常敏感。

[0008] 由于这些缺点,对全息数据存储的更多新近研究集中于按位方法,其中信息的各个位(或几个位)通过定位到在介质内的微观体积内的全息图来表示以产生反射读出光的区域。这类定位的体积全息微反射器可在介质的整个体积布置到多个数据层中。在这种布置中,各层中数据的读出和记录不可避免地致使相邻层暴露于记录/读出辐射,因此,虽然已经显示线性材料用于单位应用中的全息数据存储中,但是具有可支持多个数据层而在写入和读取步骤期间不影响其他数据层的介质将更有利。

[0009] 高度探求能够适应按位数据存储方法的材料,因为用以对这类材料读取或写入的设备为目前市售的或易于提供有对于常见市售的读取和写入设备的改进。此外,与使用基于页的方法存储的全息数据相比,通过按位方法的全息数据存储对温度、波长、强度变化和振动更稳固。为了最佳地用于记录全息图、尤其是微全息图,按位数据存储材料通常为非线性的,此外,通常响应记录光显示出至少约 0.005–约 0.05 的折光指数改变(Δn)。最后,由记录光引起的在材料中产生的折光指数调节的大小将限定给定系统构造的衍射效率,其转化为信噪比、位误差率和能实现的数据密度。

[0010] 因此,对于可对记录光强度显示出非线性(或“阈值”)响应且适于按位全息数据存储的光学数据存储介质仍然存在需要。具体地说,介质中存储的全息图将受深度限制将是有益的,从而可以实现容量增加。此外这类数据存储介质将需要以不显著改变周围介质的折光指数且在各种深度下不会见到全息图效率显著降低的方式写入。

发明内容

[0011] 在一个实施方案中,提供组合物。所述组合物包含聚合物基质和布置在所述聚合物基质内且在激发时能够经历光化学改变的反应物。所述组合物还包含化学结合到所述聚合物基质的非线性敏化剂。所述非线性敏化剂在暴露于一种或多种辐射波长时引起反应物的折光指数改变。

[0012] 在另一实施方案中,提供光学数据存储介质。所述介质包含聚合物基质和在激发时能够经历光化学改变、因此引起折光指数改变的反应物。所述介质还包含当使所述反应物暴露于一种或多种辐射波长时能够引起所述反应物激发的非线性敏化剂。所述非线性敏化剂化学结合到所述聚合物基质。

[0013] 在另一实施方案中,提供光学数据存储介质。所述介质包含具有在不同侧位和深度形成的多个微全息图的聚合物基质。所述介质还包含化学结合到在所述聚合物基质内的聚合物的能量传递染料。

附图说明

[0014] 在参考附图阅读以下详述时将更加透彻地理解本发明的这些和其他特征、方面和优势,在所述附图中相同的符号表示相同元件,其中:

[0015] 图 1 为对于显示出反饱和吸收的敏化剂来说显示上部三线 T_n 激发态吸收和所得

能量传递的示意能级图；

[0016] 图 2 为线性敏化剂对光化辐射的响应的图示绘图；

[0017] 图 3 为阈值敏化剂对光化辐射的响应的图示绘图；

[0018] 图 4 为光学存储介质的横截面图,如果介质包含线性敏化剂,则显示光化辐射影响的区域,如果介质包含阈值敏化剂,则显示光化辐射影响的区域；

[0019] 图 5 为根据本发明的各方面对于掺杂染料和附接染料实施方案来说作为激光强度的函数的衍射效率的图示绘图；

[0020] 图 6 为根据本发明的各方面对于掺杂染料和附接染料实施方案来说作为激光强度的函数的灵敏度的图示绘图；

[0021] 图 7 描绘根据本发明的各方面在合适染料的制备中可能发生的化学反应；

[0022] 图 8 描绘根据本发明的各方面在苯氧基亚酞菁的制备中可能发生的化学反应；

[0023] 图 9 描绘根据本发明的各方面在苯氧基化合物的制备中可能发生的化学反应；

[0024] 图 10 描绘根据本发明的各方面可能发生的化学反应；

[0025] 图 11 描绘根据本发明的各方面在染料的酞氯衍生物的制备中可能发生的化学反应；

[0026] 图 12 为在光学数据存储介质的一个实施方案中记录的微全息图阵列的反射率的图示绘图；

[0027] 图 13 为对于固定记录能流 $60\text{J}/\text{cm}^2$ 来说作为强度的函数的光学数据存储介质的一个实施方案的衍射效率的图示绘图；和

[0028] 图 14 描绘根据本发明的各方面在聚肉桂酸乙烯酯的制备中可能发生的化学反应。

具体实施方式

[0029] 除非另作定义,否则本文使用的技术和科学术语具有本领域的普通技术人员对于目前公开的主题所通常理解的相同含义。本文使用的术语“第一”、“第二”等不表示任何顺序、数量或重要性,而是用以区别一种要素与另一要素。并且,术语“一”不表示数量的限制性,而是表示存在所提及项目中的至少一个,且除非另作说明,否则术语“前面”、“后面”、“底部”和 / 或“顶部”仅出于描述的方便而使用且不限于任一位置或空间定向。如果公开了范围,则涉及同一组分或性质的所有范围的端点都包括在内且可以独立组合(例如“高达约 25 重量%或更具体地讲约 5 重量% - 约 20 重量%”的范围包括“约 5 重量% - 约 25 重量%”范围等的端点和所有中间值)。结合数量使用的修饰语“约”将所说明的值包括在内且具有由上下文规定的含义(例如,包括与特定数量的测量相关的公差范围)。

[0030] 本文使用的“衍射效率”是指如在全息图位置测量的由全息图反射的光束功率相对于入射探针光束功率的分数,而“量子效率”是指导致所吸收的光子引起产生折光指数改变的化学改变的概率。“能流”是指横越单位面积光束截面的光束能量的量(例如,以焦耳 / 平方厘米计量),而“强度”是指光学辐射通量密度,例如单位时间横越单位面积光束截面的能量的量(例如,以瓦特 / 平方厘米计量)。

[0031] 本发明涉及包含反应物和非线性敏化剂的组合物。在某些实施方案中,所述组合物包含在三线态激发 ($T_n; n > 1$) 时能够经历改变的反应物和诸如一种或多种亚酞菁

(sub-PC) 反饱和吸收剂 (RSA) 的非线性敏化剂。所述非线性敏化剂能够吸收例如以一个或多个光子形式的入射光化辐射、随后将能量传递到反应物分子以诱发反应物分子重排为产物。在一个实施方案中,光学数据存储介质(诸如以盘形式提供的介质)中使用的非线性敏化剂能够将能量从上部三线态(T_n , 其中 $n > 1$) (其具有非常短的寿命(数纳秒到几微秒))传递到反应物。

[0032] 在一些实施方案中,本发明的非线性敏化剂可吸收两个光子,通常依次吸收。并且,本文所述的敏化剂一旦将吸收的能量传递到反应物,它们就回到其原始状态且可再三重复该过程。所述敏化剂因此不会随时间而明显消耗,虽然它们吸收能量和释放能量到一种或多种反应物的能力可能随时间而降级。这与通常称为感光材料的材料形成对比,所述感光材料可吸收能量(通常单个光子),而不将其传递到其他分子,而是经历转化到新结构或与另一分子反应以在这种情况下形成新化合物。

[0033] 在一个实施方案中,所述非线性敏化剂包括亚酞菁,其显示出反饱和吸收(RSA)。常规的酞菁 RSA 通常显示出吸收光谱和非线性光学响应,更加适合以与“绿色”激光(即,利用波长为约 532nm 的辐射的激光)一起使用。然而,在本发明的实施方案中,本文论述的某些亚酞菁 RSA 适合与“蓝色”激光(即,利用波长为 405nm 的辐射的激光)一起使用,这是由于当与 532nm 比较时,在 405nm 下的吸收明显透明。

[0034] 在一个实施方案中,在用波长为约 380nm–约 450nm (诸如约 405nm) 的入射光化辐射光致激发亚酞菁 RSA 时亚酞菁 RSA 将能够进入上部三线态(T_2) 态并从该上部激发的三线态(T_n) 传递能量到相邻反应物。亚酞菁为 14- π -电子芳族分子,其具备具有作为中心金属的硼原子和轴向配体的锥形结构。

[0035] 所述组合物中非线性敏化剂的使用量可取决于其在入射光化辐射的波长下的光学密度。敏化剂的溶解性也可为一个因素。一般而言,所述敏化剂可以基于所述组合物的总重量计算约 0.002 重量%–约 5 重量%的量使用。

[0036] 本发明的组合物中利用的反应物在三线态激发时能够经历改变。参照图 1,本发明的光学数据存储介质中使用的反应物 122 具有由箭头 114 表示的三线态能量,其在由箭头 116 表示的敏化剂 120 的 T_2 态能量之下,但在箭头 118 所示的敏化剂 120 的 T_1 态能量之上。反应物 122 还能够从敏化剂 120 的上部三线态(T_2 或更高)接受能量并经历改变以形成产物 124。

[0037] 本文使用的术语“改变”意欲包括反应物的任何间接光化学反应,例如光二聚或异构化。光二聚为双分子光化学过程,其包括电子激发的不饱和分子经历与结构类似和/或相同的物质的未激发分子的加成(例如两种烯烃化合形成环丁烷环结构)。在该反应中发生的共价结合产生新部分,其通常可归类为光化产物。当词语“间接”结合诸如光二聚或光化学反应或光反应的术语使用时,其是指反应物没有从光子吸收直接接受能量,而是从首先吸收光子、随后传递一部分能量到随后经历二聚的反应物的另一分子(诸如,敏化剂或介体)接受能量。

[0038] 适用于所述组合物的一些实施方案中的反应物的实例包括但不限于如下反应物:(i) 可经历二聚以使得从反应物到产物需要较少体积改变的反应物,例如不是通过直接光致激发反应物、而是通过从光激发的敏化剂到反应物的间接“非辐射能量传递”(在这种情况下,三线态到三线态能量传递)途径而经历二聚过程的反应物;(ii) 其中非线性敏化剂

从双光子过程接受能量并传递能量到一种反应物,所述反应物随后与第二反应物缩合以提供产物;(iii) 当在聚合物骨架上衍生化时可提供非常大的折光指数改变的反应物,所述折光指数改变对应于材料的有效容量,例如如果 $> 85\%$ 的反应物转化为产物,则可实现至少约 0.08 的 $\Delta n_{\max}$;和(iv) 当在聚合物骨架上衍生化时能够经历分子间和分子内缩合反应的反应物,因此加速其消耗,并由于敏化光反应的较高量子效率而在小于 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 的入射能流下提供所要折光指数改变(Δn),这继而还可以在例如结合所述组合物的数据存储介质内提供较大衍射效率和较短记录时间。

[0039] 如普通技术人员所理解,全息数据存储基于与周围材料相比在全息图内产生约 0.005 – 0.05 的单个条带(individual fringe)的折光指数改变(Δn)的能力。然而,不可能测量单个条带的折光指数。可使用旋涂样品以及称为椭偏仪的仪器对本体材料进行折光指数(RI)测量。因此,首先测试在这些应用中使用的反应材料来确定材料的净有效 Δn ,其能够通过测量未反应样品的RI且随后将超过 85% 的材料转化到反应后的形式且重新测量RI以确定 Δn 。在全息数据存储中,与全息图相关的一个有关方面是具有反射回(衍射)到检测器以表示一些信息的足够量的光。这可以通过测量材料的衍射效率来确定。实验上,最易于使用比较低的数值孔径(NA)透镜且写入比较大的全息图来记录比较大的衍射效率。例如,基于耦合波理论的预测,对于给定大小的折光指数调节,衍射效率(DE)与全息图深度的平方大致成正比。全息图深度与 NA^2 大致成反比,其产生 $\text{DE} \sim 1/\text{NA}^4$ 的总体依赖性。因此,DE尤其是反应材料的响应、所用透镜的NA和用以记录全息图的能量流的函数。因为对于致力于全息数据存储的实验者而言那些数据通常是不同的,使那些测量返回与近似 d_n 相关可为比较材料/系统的合适方法。

[0040] 可利用具有在敏化剂的 T_1 态和 T_2 态之间的三线能量态的任何反应物,适当反应物的选择因此可取决于所要敏化剂的选择。合适的反应物包括但不限于均二苯乙烯类物质。预期可用于本文公开的光学存储介质(例如,光学存储盘)的均二苯乙烯的具体实例包括但不限于反-均二苯乙烯、间(或)对-卤素(F、Cl、Br或I)取代的均二苯乙烯、间(或)对反-甲基均二苯乙烯、反-[间(或)对]硝基均二苯乙烯、反-[间(或)对]氰基均二苯乙烯、反-[间(或)对]甲氧基均二苯乙烯、反-[3,3']或[4,4']、或[2,4]或[3,4]二甲氧基、二氟、二溴、二氯、二碘取代的反-均二苯乙烯、反-2,4,6-三甲基均二苯乙烯、反-2,2',4,4',6,6'-六甲基均二苯乙烯或这些化合物的组合。

[0041] 更具体地说,合适的反应物包括(E)-1-甲氧基-4-苯乙烯基苯、(E)-1-氟-4-苯乙烯基苯、(E)-1-氯-4-苯乙烯基苯、(E)-1-溴-4-苯乙烯基苯、(E)-1-碘-4-苯乙烯基苯、(E)-1-甲氧基-3-苯乙烯基苯、(E)-1-氟-3-苯乙烯基苯、(E)-1-氯-3-苯乙烯基苯、(E)-1-溴-3-苯乙烯基苯、(E)-1-碘-3-苯乙烯基苯、(E)-1-氰基-4-苯乙烯基苯或其组合。

[0042] 其他合适的反应物包括(E)-1,2-双(4-甲氧基苯基)乙烯、(E)-1,2-双(4-氟苯基)乙烯、(E)-1,2-双(4-氯苯基)乙烯、(E)-1,2-双(4-溴苯基)乙烯、(E)-1,2-双(4-碘苯基)乙烯、(E)-1,2-双(3-甲氧基苯基)乙烯、(E)-1,2-双(3-氟苯基)乙烯、(E)-1,2-双(3-氯苯基)乙烯、(E)-1,2-双(3-溴苯基)乙烯、(E)-1,2-双(3-碘苯基)乙烯或这些化合物的组合。

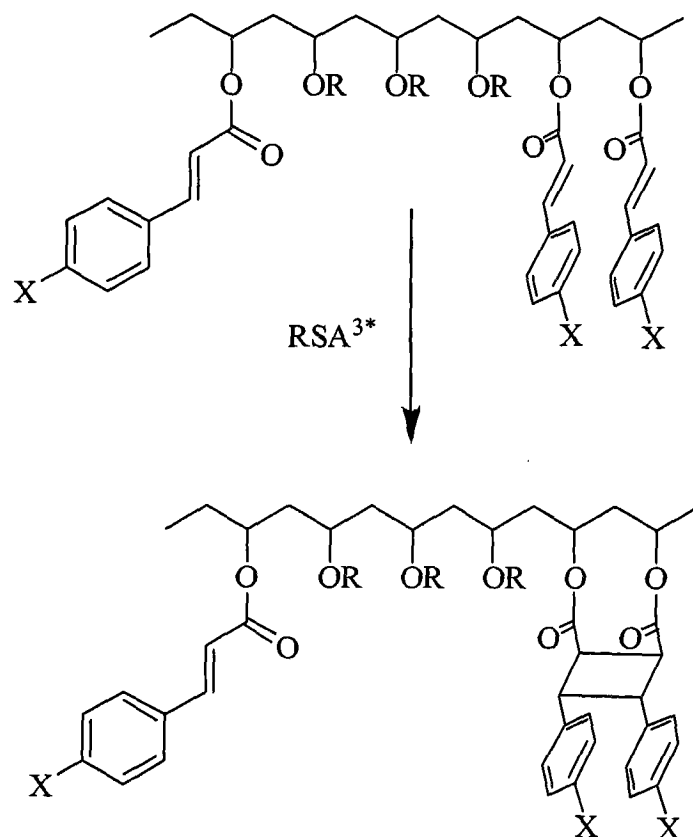
[0043] 另外其他合适的反应物包括(E)-1-甲氧基-2-(4-甲氧基苯乙烯基)苯、

(E)-1-氟-2-(4-氟苯乙烯基)苯、(E)-1-氯-2-(4-氯苯乙烯基)苯、(E)-1-溴-2-(4-溴苯乙烯基)苯、(E)-1-碘-2-(4-碘苯乙烯基)苯、(E)-1-碘-2-(4-氰基苯乙烯基)苯、(E)-1-甲氧基-3-(4-甲氧基苯乙烯基)苯、(E)-1-氟-3-(4-氟苯乙烯基)苯、(E)-1-氯-3-(4-氯苯乙烯基)苯、(E)-1-溴-3-(4-溴苯乙烯基)苯、(E)-1-碘-3-(4-碘苯乙烯基)苯、(E)-1-碘-3-(4-氰基苯乙烯基)苯、(E)-1-甲氧基-2-(3-甲氧基苯乙烯基)苯、(E)-1-氟-2-(3-氟苯乙烯基)苯、(E)-1-氯-2-(3-氯苯乙烯基)苯、(E)-1-溴-2-(3-溴苯乙烯基)苯、(E)-1-碘-2-(3-碘苯乙烯基)苯、(E)-1-碘-2-(3-氰基苯乙烯基)苯或其组合。

[0044] 在其他实施方案中,所述(一种或多种)反应物可包括一种或多种肉桂酸酯材料、肉桂酸酯衍生物和肉桂酰胺衍生物,诸如近来发现并在2009年8月31日提交且出于任何和所有目的以引用的方式结合到本文中的题为“光学数据存储介质及其使用方法(Optical Data Storage Media and Methods of Using the Same)”的美国专利申请案12/550,521号中公开的那些反应物,只要这些反应物不与本文的教导直接矛盾即可。在一些实施方案中,可使用能够经历[2+2]间接光二聚和间接光聚合的肉桂酸酯材料,这是由于其在405nm的透明性(可忽略的UV吸收)以使肉桂酸酯的线性漂白达到最低程度且有助于仅从激发的敏化剂进行三线态-三线态能量传递。在一些实施方案中,所述肉桂酸酯材料可包括聚肉桂酸乙烯酯(PVCm),聚乙烯基骨架的肉桂酸酯含量基于聚肉桂酸乙烯酯的总重量计算在约54重量%-约75重量%之间变化。

[0045] 聚肉桂酸乙烯酯和肉桂酰胺类似物的实例包括但不限于聚肉桂酸乙烯酯(PVCm)、聚4-氯肉桂酸乙烯酯(PVC1Cm)、聚4-甲氧基肉桂酸乙烯酯(PVMeOCm)、双(3-苯基丙烯酸)(2E,2'E)-((1S,2S)-环己烷-1,2-二基)、双(4-氯苯基丙烯酸酯)(2E,2'E)-(1S,2S)-环己烷-1,2-二基酯)、双(4-甲氧基苯基)丙烯酸(2E,2'E)-(1S,2S)-环己烷-1,2-二基酯)、(2E,2'E)-N,N'-((1S,2S)-环己烷-1,2-二基)双(3-苯基)丙烯酰胺、(2E,2'E)-N,N'-((1S,2S)-环己烷-1,2-二基)双(3-(4-氯苯基)丙烯酰胺)、(2E,2'E)-N,N'-((1S,2S)-环己烷-1,2-二芳基)双(3-(4-甲氧基苯基)丙烯酰胺。这些化合物表示如下:

[0046]



[0047] 其中 R = H 或肉桂酸酯；

[0048] X = H (聚肉桂酸乙烯酯 (PVCm))、OMe (聚 4- 甲氧基肉桂酸乙烯酯

[0049] (PVCm) 或 Cl (聚 4- 氯肉桂酸乙烯酯 (PVC1Cm))；

[0050]

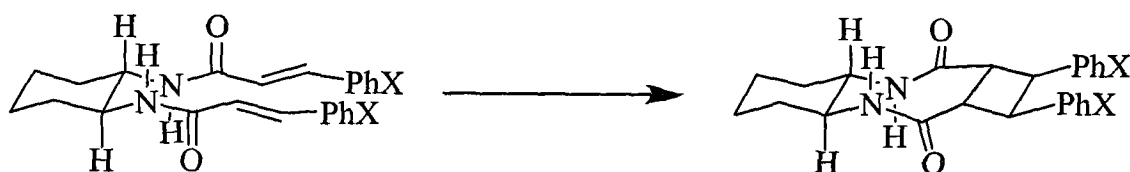


[0051] 其中 X = (对位)-H : 双 (3- 苯基丙烯酸) (2E, 2' E)-((1S, 2S)- 环己烷 -1, 2- 二基酯) 或

[0052] X = (对位)-Cl : 双 (3-(4- 氯苯基) 丙烯酸) (2E, 2' E)-((1S, 2S)- 环己烷 -1, 2- 二基酯) 或

[0053] X = (对位)-MeO : 双 (3-(4- 甲氧基苯基) 丙烯酸) (2E, 2' E)-((1S, 2S)- 环己烷 -1, 2- 二基酯)

[0054]



[0055] 其中 X = (对位)-H : (2E, 2' E)-N, N' -((1S, 2S)- 环己烷 -1, 2- 二基) 双 (3- 苯基) 丙烯酰胺) 或

[0056] X = (对位)-Cl : (2E, 2' E)-N, N' -((1S, 2S)- 环己烷 -1, 2- 二基) 双 (3-(4- 氯

苯基) 丙烯酰胺) 或

[0057] $X = (\text{对位})-\text{MeO} : (2E, 2' E)-N, N' -((1S, 2S)-\text{环己烷}-1, 2-\text{二基}) \text{双}(3-(4-\text{甲氧基苯基}) \text{丙烯酰胺})$ 。

[0058] 所述反应物可以比较高的浓度存在以促进更有效的三线态能量传递。例如, 基于组合物的总重量计算, 所述反应物在所述组合物中的存在量可为约 2 重量% - 约 80 重量%。

[0059] 任选所述组合物还可包含帮助上部三线态能量从敏化剂传递到反应物的介体。所述介体的三线态 (T_{im}) 将理想地 (a) 低于敏化剂的三线态 ($T_n; n > 1$) 但高于敏化剂的 T_1 且 (b) 高于反应物的三线态 (T_{ir}) 或理想地在约 50kcal/mol 至 90kcal/mol 之间。

[0060] 合适介体的实例包括但不限于苯乙酮 ($T_1 \approx 78\text{kcal/mol}$)、邻苯二甲酸二甲酯 ($T_1 \approx 73\text{kcal/mol}$)、苯丙酮 ($T_1 \approx 72.8\text{kcal/mol}$)、异丁酰苯 ($T_1 \approx 71.9\text{kcal/mol}$)、环丙基苯基酮 ($T_1 \approx 71.7\text{kcal/mol}$)、脱氧安息香 ($T_1 \approx 71.7\text{kcal/mol}$)、唑啉 ($T_1 \approx 69.76\text{kcal/mol}$)、二苯并呋喃 ($T_1 \approx 69.76\text{kcal/mol}$)、二苯并噻吩 ($T_1 \approx 69.5\text{kcal/mol}$)、2-二苯甲酰基苯 ($T_1 \approx 68.57\text{kcal/mol}$)、二苯甲酮 ($T_1 \approx 68\text{kcal/mol}$)、聚乙烯基二苯甲酮 ($T_1 \approx 68\text{kcal/mol}$)、1,4-二乙酰基苯 ($T_1 \approx 67.38\text{kcal/mol}$)、9H-芴 ($T_1 \approx 67\text{kcal/mol}$)、三乙酰基苯 ($T_1 \approx 65.7\text{kcal/mol}$)、噻吨酮 ($T_1 \approx 65.2\text{kcal/mol}$)、联苯 ($T_1 \approx 65\text{kcal/mol}$)、菲 (phenanthrene) ($T_1 \approx 62\text{kcal/mol}$)、菲 (phenanthrene) ($T_1 \approx 61.9\text{kcal/mol}$)、黄酮 ($T_1 \approx 61.9\text{kcal/mol}$)、1-萘甲腈 ($T_1 \approx 57.2\text{kcal/mol}$)、聚(β -萘酰基苯乙烯) ($T_1 \approx 55.7\text{kcal/mol}$)、芴酮 ($T_1 \approx 55\text{kcal/mol}$) 和这些化合物的组合。

[0061] 如果有的话, 介体的使用量不应该高到引起自淬灭, 即, 当介体的两个三线态彼此相遇以产生介体的单重态和基态。任何介体的合适量还可取决于特定敏化剂。鉴于这些因素, 基于组合物的总重量计算, 介体的可用浓度可为约 1 重量% - 约 20 重量%。

[0062] 所提供的组合物可用于其中其性质可提供益处的任何应用中。其实例包括但不限于光波导、梯度指数透镜、光学数据存储介质 (例如光学存储盘) 和数字全息成像。

[0063] 光波导用作集成光学电路中的部件且可以各种方式制造。一种方式是使用激光使感光材料图案化产生由用以引导光的不同折光指数的“覆层材料”围绕的一种折光指数材料的“芯”。通常, 这些感光材料具有线性响应性; 要求图案化激光的波长和经历折光指数改变的材料吸收都处于完全远离实际上将在波导内传播的光的波长的波长。这是因为如果波导光束与在芯中传播的光相同或几乎相同, 则其将开始漂白覆层材料并增宽波导; 使其降级并变得无法使用。然而, 用这些材料, 介质在图案化期间将仅在光束的最高强度区域改变, 且连同阈值效应可在芯与覆层区域之间产生更显著的对比。并且, 处于较低强度下的类似波长的光可沿芯传导且不会使覆层材料降级。光波导因此能够通过结合本文所述的组合物而改进。

[0064] 梯度指数 (GRIN) 透镜也可用本文所述的组合物做成。GRIN 透镜为其材料折光指数随介质中的空间坐标而连续变化的透镜。利用本发明的组合物, 可通过用在高功率下操作的激光图案化将组合物转化成 GRIN 透镜。或者, 含组合物的坯件透镜可以类似方式改进成 GRIN 透镜。优势在于透镜可在没有漂白掉 GRIN 并破坏透镜的危险的情况下与各种波长的低功率光束一起使用。

[0065] 数字全息成像为在没有特制玻璃 (自动立体 (autostereoscopic)) 帮助下产生可

用于目视的 3D 图像的方式。这些可用于产生用于政府和商业用途的互动 3D 显示器,诸如具有可从各种角度观察的摩天大楼的都市。此外,使用具有阈值特性的所述组合物允许在没有在环境光下的漂白问题的情况下适当图案化。

[0066] 本文还提供了光学数据存储介质,除了非线性敏化剂、反应物和任选的介体之外,其还包含聚合物基质。所述光学数据存储介质可对光化辐射显示出非线性响应,即对于低于阈值的入射激光不经历折光指数的显著改变且对于高于阈值的入射激光经历折光指数的显著改变。在一个实施方案中,用具有超过阈值的功率或强度的光可以记录到这种介质中。然而,用具有低于阈值的强度的光可以重复且基本无破坏性地读取记录的数据。预计记录在本发明的光学数据存储介质中的微全息图在尺寸上小于用以记录其的光束。最后,所述介质包含能够吸收(约)380nm-(约)450nm(诸如约 405nm)的光化辐射的敏化剂以引起向反应物的上部三线态-三线态能量传递,以便优化介质的存储容量,而介质又与当前常规存储格式(例如 Blu-ray)相容。

[0067] 所述光学数据存储介质包含非线性敏化剂和分散在聚合物基质内的反应物。所述非线性敏化剂能够吸收例如以一个或多个光子形式的入射光化辐射、随后将能量传递到反应物分子以诱发反应物的分子重排为产物,其继而引起介质的折光指数调节。这种调节以全息图形式记录来自入射光化辐射的强度和相位信息。与线性敏化剂相反,使用非线性(例如“基于阈值”)的敏化剂的优势可参照图 4、5 和 6 来进一步了解。

[0068] 更具体地讲,图 2 表示线性感光材料对入射光化辐射的响应,而图 3 表示阈值材料对入射光化辐射的响应。如图 2 中所示,线性感光材料将在任何功率密度(强度)的记录光下引起反应,且对于被材料接受的相同辐射能量(能流)所实现的折光指数改变量(Δn)将相同。相比之下,阈值材料将仅在记录光的某一光强度下和在该强度之上引起反应。

[0069] 因此,且如图 4 所示,在由线性感光材料形成的光学数据存储介质 140 中,动态范围的消耗(consumption)将发生在示为区 142 的非寻址体积中,光化辐射(诸如由激光 146 提供)穿过该非寻址体积的基本任何地方。相比之下,如果光学数据存储介质 140 使用阈值材料形成,则在非寻址体积中的动态范围的消耗降低或消除且消耗将基本仅在目标体积(即,在光化辐射的焦点 144 处)发生。在本发明的光学数据存储介质中使用阈值材料因此有助于记录到埋藏在介质本体中的按位数据的层中,而不破坏预先记录数据的相邻层或可用于随后记录的空余空间。并且,因为密切聚焦激光束中的光强度沿焦斑的深度变化且通常在光束腰部(最窄截面)处于其最大值,所以介质的阈值响应将材料转化限制到光束腰部附近。这可能导致各层内微全息图尺寸减小,因此有助于增加本发明介质的层数据存储容量,从而还可以增加介质的总数据存储容量。使用阈值材料形成的光学数据存储介质在环境光下也可为基本稳定的,从而暴露于这类环境光不会导致介质明显损坏或损害。

[0070] 如上所提,本发明的组合物和光学数据存储介质中使用的非线性敏化剂能够从上部三线态(T_n ,其中 $n > 1$)(其具有非常短的寿命(数纳秒到几微秒))传递能量到反应物。从 T_n 态传递能量的能力提供给本文提供的线性数据存储介质以非线性阈值性质。也就是说, T_n 激发态吸收仅在敏化剂由高强度光、例如具有强度比环境光大至少 2 个数量级或更大的光激发时明显,且在经历低能辐射时小到可以忽略。这允许包含所述非线性敏化剂的本发明的光学数据存储介质对例如读取的低强度辐射或环境光保持基本透明和惰性,且在焦点处或焦点附近仅响应高能记录光改变其性质(吸光度且因此折光指数)。因此,本发明的

光学数据存储介质显示出对于全息数据的按位记录所要和 / 或所需的阈值行为。

[0071] 鉴于上述且回到图 1, 图 1 描绘示意能级图, 其表示显示出反饱和吸收的敏化剂的上部三线态 T_n 激发态吸收和所导致的能量传递。如能级图 100 中所示, 箭头 102 表示光子从单重基态 S_0 转移到第一激发态 S_1 的基态吸收截面。由箭头 104 表示的系统间相交率 (intersystem-crossing rate) 表示在敏化剂 120 从激发单重态 S_1 移动到相应三线态 T_1 时发生的能量传递。箭头 106 指示激发三线态吸收截面。一旦通过随后的线性吸收实现上部水平三线态 T_n , 则可能有两种上部激发衰变过程。一种可能的衰变过程 (由图 1 中的箭头 108 指示) 为通过内部转换 (IC) 到较低位置的 T_1 态的非辐射弛豫。另一可能的衰变过程由图 1 中的箭头 110 指示且包括从敏化剂 120 释放能量且该能量经三线态 - 三线态能量传递而传递到反应物 122。反应物 122 随后经历由箭头 112 指示的改变以形成全息光栅并在此处记录数据。

[0072] 所述光学数据存储介质中非线性敏化剂的使用量可取决于其在用以记录全息图的光波长下的光学密度。敏化剂的溶解性也可为一个因素。一般而言, 基于光学数据存储介质的总重量计算, 敏化剂的使用量可为约 0.002 重量% - 约 5 重量%。

[0073] 在一些实施方案中, 预计光学数据存储介质显示出适合以高数据密度记录微全息图的折光指数改变 (Δn), 例如, 至少约 0.005 或至少约 0.05 或甚至更大的折光指数改变。由于可通过本发明的光学数据存储介质实现折光指数改变 / 衍射效率, 介质在尺寸与单 CD 或单 DVD 相当的盘上可能能够存储约 1TB 的信息。

[0074] 并且, 使用本文公开的反应物可提供与常规反应物相比显著降低的双折光指数。此外, 所述的光学记录介质迅速产生高分辨微全息图的能力, 同时降低热量形成或极少热量形成和信号漏泄到邻近位置 (这会导致捕获的全息图案模糊)。

[0075] 在某些实施方案中, 所述反应物可以比较高的浓度存在以在聚合物基质内产生光学性质的大改变且促进更有效的三线态能量传递。例如, 基于光学数据存储介质的总重量计算, 所述反应物在所述光学数据存储介质中的存在量可为约 2% 重量 - 约 80% 重量。

[0076] 当与常规反应物相比, 在聚合物骨架上衍生化时, 所述 (一种或多种) 反应物可提供在光学数据存储介质中较高装载的可能性。也就是说, 尽管在聚合物骨架上衍生化时常规反应物的装载量可能限于至多约 30 重量%, 但本文所述的新反应物可以基于光学数据存储介质的总重量计算大得多的装载量、即甚至高达约 90 重量% 装载到聚合物骨架上。

[0077] 所述反应物可共价连接到光学数据存储介质的聚合物基质上或采用其他方式与其连接。例如, 可将用肉桂酸酯官能化的聚合物用作聚合物基质, 且例如市售的聚肉桂酸乙烯酯。在这种情况下, 所述光学数据存储介质可包含较高装载量的反应物, 例如基于光学数据存储介质的总重量计算高达约 90 重量% 的反应物。

[0078] 此外, 如果有采用的话, 任何所要的介体可共价连接到聚合物基质上或采用其他方式与其连接。以这种方式将介体结合到聚合物基质上可允许利用较高浓度的介体, 这又可以增加数据存储介质的记录效率。

[0079] 所要敏化剂和反应物和任选的光稳定剂和介体可在整个聚合物基质中基本均匀地分散或可以任何方式分散, 从而有助于在光学数据存储介质内按位数据记录。所述聚合物基质可为线性、支链或交联聚合物或共聚物或其他合适的介质。可使用任何聚合物, 只要敏化剂和反应物可基本均匀地分散在其中即可。此外, 所利用的任何聚合物通常将不会明

显妨碍上部三线态能量传递过程。所述聚合物基质可作为光学透明的聚合物而提供,或在预期用于记录和读取光学数据存储介质的波长下至少具有高透明性。

[0080] 用于聚合物基质的合适聚合物的实例包括但不限于聚(甲基丙烯酸烷基酯),诸如聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA);聚乙烯醇;聚(丙烯酸烷基酯);聚苯乙烯;聚碳酸酯;聚丙烯酸酯;聚(偏氯乙烯);聚(乙酸乙烯酯)等。

[0081] 所述聚合物基质还可含有增塑剂,诸如邻苯二甲酸二丁酯、癸二酸二丁酯或己二酸二(2-乙基己酯)。增塑剂可通过促进分子运动而增强记录效率。基于存储介质的总重量计算,典型的增塑剂含量可为约 1 重量% - 约 20 重量%或约 2 重量% - 约 10 重量%。

[0082] 鉴于上述论述,苯氧基亚酞菁(sub-PC)作为用于在聚肉桂酸乙烯酯中的肉桂酸酯光二聚的能量传递剂的用途在本文中描述为实施方案的一个实施例。在某些实施方案中,掺杂到聚合物(或其他合适材料)衬底(诸如PVC基质)中的亚酞菁(或其他合适的能量传递剂)趋于在聚合物衬底内聚集,导致不均匀性(例如自聚集等)。例如,掺杂的sub-PC在聚肉桂酸乙烯酯中聚集的趋势可归因于其在该基质中的低溶解性。这种不均匀性可诸如由于自淬灭而损害能量传递功效。例如,为了在RSA染料掺杂材料中实现 $\geq 1\%$ 的衍射效率(DE),可使用高记录能流(例如, $> 340\text{J}/\text{cm}^2$)。此外,掺杂方法可限于相对于基质来说 < 3 重量%的能量传递剂(例如染料)的装载量。

[0083] 鉴于该趋势,一种当前预期的方法是设计和/或合成可附接或衍生到直接形成衬底的材料上以抑制或防止染料聚集的苯氧基亚酞菁并提供染料材料和指数改变材料在衬底内的通常均匀分配。如本文论述,使用这类附接染料的方法可允许相对于聚合物基质的装载量增加(诸如高达3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%或10重量%)以获得用于微全息图记录的足够灵敏度。例如,在使用附接染料的一个实施方案中,用较低记录能流(例如,能流 $< 340\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $< 300\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $< 250\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $< 200\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $< 150\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $< 100\text{J}/\text{cm}^2$ 和 $< 70\text{J}/\text{cm}^2$)可得到 $\geq 1\%$ 的DE。

[0084] 例如,回到图7和8,提供可使用与掺杂的染料材料(线152和156)相反附接到聚合物骨架的染料材料(线150和154)得到的衍射效率(图5)和灵敏度(图6)的差别的示意绘图。如图5所绘,在激光强度的全部测定范围上获得较大衍射效率。同样,如图6中所绘,在激光强度的全部测定范围上获得较大灵敏度。

[0085] 在PVC基质实施方案的上下文中,可使用多种方法来附接或衍生(即,化学连接或结合)指数改变材料(即,反应物)以及染料组分到聚合物骨架上。例如,附接或衍生这类分子(例如,染料材料)到聚合物骨架可通过在染料与骨架分子之间形成共价、离子或其他化学键来实现。如上所述,所述实施方案可与其他方法形成对比,这些方法中阈值染料材料单独掺杂在聚合物基质中以诱发反应物(即,指数改变材料)的2+2光二聚为产物,从而引起吸收和折光指数的局部改变。

[0086] 在一个实施方案中,可在结合肉桂酸酯部分之前对聚乙烯醇骨架进行直接官能化。在这一实施方案中,可进行考虑以选择染料,这是由于在酸和碱条件下某些染料的低热稳定性和低水解稳定性。可以在形成肉桂酸酯之后结合染料。然而,基线树脂颜色(在405nm下的低吸光度)为该树脂的重要特征,且另外的化学品可产生另外的颜色。因此,代之以与实际聚肉桂酸乙烯酯制备相容的染料连接程序可能是有意义的。

[0087] 例如,现在参照图7,在一个实施方案中,所述聚肉桂酸乙烯酯制备包括初始溶解

聚乙烯醇 (I) (通常 88-100% 水解) 于热正甲基吡咯烷酮 (NMP) 中。通过在 50°C 下向 NMP 溶液中加入肉桂酰氯 (II) 来用肉桂酸酯将 PVA 官能化。酰基氯经 4 小时作为固体逐份加到反应混合物中。所得 PVC 通过在甲醇中沉淀来分离; 通常肉桂酸酯官能化大于 75 摩尔%。

[0088] 现参照图 8, 假定合成具有可容易地转化为酰氯的酸附接部分的 subPC 染料, 其将提供 PVC 与结合到骨架中的染料的有效汇集成。制造苯氧基 subPC (III) 的一种方法是在回流甲苯中使苯酚与 subPC 氯化物反应。因此, 苯酚与酸部分的反应可提供得到所要酸的直接路径。

[0089] 参照图 9, 在制造酸取代的苯氧基 sub-PC 的另一实施方案中, 使 sub-PC 氯化物与被取代的二羟基苯最初反应。如所说明, sub-PC 氯化物与对称的二羟基苯 (诸如, 5-碘间苯二酚) 的反应产生合适的苯氧基化合物 (VI)。不对称的二羟基苯 6-溴间苯二酚 (VII) 以高转化率提供约 7 : 3 的区域异构体的混合物, 4-溴异构体 (VIII) 多于 2-溴异构体 (IX)。这些异构体通过硅胶色谱法容易地分离。回到图 10, 使用这些分子的酚羟基通过戊二酸酐的开环反应链接脂族羧酸。实现了基本定量转化为所要酸以提供化合物 X、XI 和 XII。在二氯甲烷溶液中用二甲基甲酰胺 (DMF) 催化用乙二酰氯使酸 X、XI 和 XII 转化为其相应酰氯 (图 11)。

[0090] 具有附接染料的 PVC 树脂使用略微改变的标准 PVC 合成制备。在 PVC 合成的一个这样的实施方案中, 酰氯 (肉桂酰氯) 经 4 小时作为固体逐份加入 PVA 在 NMP 中的 50°C 溶液中。在其中染料附接到 PVC 骨架的反应的一个实施方案中, 当已经加入约 50% 的肉桂酰氯时, 加入作为固体的染料的酰氯衍生物 (例如, 图 11 的 XIII)。对于较小规模的反应来说, 染料的酰氯作为在二氯甲烷中的溶液加入以改进 PVA 的官能化程度。二氯甲烷-染料溶液的加入导致部分肉桂酸酯化的 PVA 沉淀且不会随时间而再溶解。因此, 在某些实施方案中, 至少 40-50% PVA 被衍生化以保持反应混合物的溶解性。并且, 在某些实施方案中, 染料的酰氯可在不纯化的情况下使用。净聚肉桂酸乙烯酯薄膜在 405nm 下具有极低吸光度 ($< 0.1 \text{ au/mm}$ 净薄膜)。根据所加染料的浓度, 具有掺杂的染料的薄膜通常低于 0.6 au/mm 净薄膜。与掺杂的对应物相比, 连接的染料在 405nm 下趋于具有略低的吸光度。

[0091] 本文所述的光学数据存储介质可为自支撑形式。或者, 可将数据存储介质涂覆到具有合适性质的任何载体材料上。这类合适材料的实例包括但不限于聚 (甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)、聚碳酸酯、聚 (对苯二甲酸乙二酯)、聚 (萘二甲酸乙二酯)、聚苯乙烯或乙酸纤维素。在利用载体材料的那些实施方案中还可使用合适的无机载体材料, 诸如玻璃、石英或硅。

[0092] 在这类实施方案中, 可处理载体材料的表面以改进光学数据存储介质对载体的粘着。例如, 可在施用光学数据存储介质之前通过电晕放电处理载体材料的表面。或者, 可将诸如卤代酚或部分水解的氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的底涂层施用到载体材料上以增加存储介质对其的粘着。

[0093] 一般而言, 本文所述的光学数据存储介质可通过共混或采用另外的方式组合所要敏化剂、反应物、介体 (如果需要的话) 和聚合物基质来制备。这些物质的比例可在宽范围内变化, 且比例和共混方法可由本领域的技术人员容易地确定。例如, 敏化剂可以约 0.01 重量% - 约 90 重量% 的浓度存在且可附接或以另外的方式连接到聚合物基质上, 且基于光学数据存储介质的总重量计算, 反应物可以约 2 重量% - 约 80 重量% 或者甚至高达约 90

重量%的浓度存在。

[0094] 实施例 1-3 微全息图记录

[0095] 样品制备

[0096] 如下制备用于说明微全息图和写入微全息图之后记录反射率的薄膜样品：

[0097] 实施例 1. 硼亚酞菁 3-碘-5-戊二酰基苯氧化物衍生物 (X)/聚肉桂酸乙烯酯 (PVCm)。将 PVCm(0.870g)、2 重量%的亚酞菁染料溶解于作为溶剂的二氯乙烷/二氯甲烷溶剂混合物 (15g, 2 : 8v/v) 中。该溶液将使用 0.45 μm 过滤器过滤, 将其倾入在玻璃板装置上的玻璃框 (5cm 直径) 上且在保持在约 45°C 下的加热板上干燥 5 小时并在约 75°C 下过夜。在加热板上干燥之后, 将薄膜从玻璃板上除去并在 70°C 下干燥过夜且随后将薄膜在 70°C 的真空烘箱中干燥 2 天。

[0098] 实施例 2. 将 2 重量%的附接在聚肉桂酸乙烯酯 (PVCm) 骨架 (XIV) 中的硼亚酞菁 3-碘-5-戊二酰基苯氧化物衍生物 (X) 溶解于作为溶剂的二氯乙烷/二氯甲烷溶剂混合物 (15g, 2 : 8v/v) 中。该溶液将使用 0.45 μm 过滤器过滤, 将其注入在玻璃板装置上的玻璃框 (5cm 直径) 上且在保持在约 45°C 下的加热板上干燥 5 小时并在约 75°C 下过夜。在加热板上干燥之后, 将薄膜从玻璃板上除去并在 70°C 下干燥过夜且随后将薄膜在 70°C 的真空烘箱中干燥 2 天。

[0099] 微全息图记录

[0100] 实施例 3. 将在 405nm 波长下操作的可调谐光学参数振荡器系统用作用于记录并读出微全息图的脉冲光源。所述光使用数值孔径 (NA) 为 0.16 的光学器件聚焦到介质样品中, 使得记录体积的大致尺寸为 1.6x1.6x17 μm 。用于微全息图记录的脉冲能量为 10-100 纳焦, 这允许在这类聚焦记录光束的焦斑下实现数百 MW/cm^2 到数 GW/cm^2 的光强度值。从微全息图反射的光的读出使用相对于记录功率减弱约 100-1000x 的相同光束进行。

[0101] 在光学数据存储介质中微全息图的记录通过在记录介质本体中聚焦且重叠的两个高强度反传播脉冲记录光束进行, 以产生由光和暗区 (条带) 组成的强度条带图案。干涉图案的照亮区域经历如上所述的改变, 这导致材料的折光指数局部改变, 而暗区保持原样, 因此产生体积全息图。本发明的阈值光学数据存储介质对高强度光敏感且对低强度辐射具有相对惰性。调节记录光束的功率以使得光束的聚焦区附近的光强度高于记录阈值 (在其上易于发生改变), 而在远离光束的焦斑的可记录区外保持较低, 因此消除了非故意的介质改变 (记录或擦除)。

[0102] 在微全息图记录期间, 初级记录光束使用半波片 ($\lambda/2$) 和第一偏振射束分裂器分成信号光束和参比光束。两种次级光束以反传播几何形状转向样品并聚焦以通过数值孔径 (NA) 最多 0.4 的相同非球面透镜在光学数据存储介质本体中重叠。两种光束的偏振用两个四分之一波片 ($\lambda/4$) 转化为圆偏振以保证光束干涉以产生高对比度条带图案。样品和信号束透镜安装在具有 25nm 解析度的闭路三轴安置台上。使用在样品的参比侧上的位置敏感检测器来对准信号透镜以便优化介质中聚焦信号光束与参比光束的重叠, 且因此优化记录。

[0103] 使用可变衰减器和半波片/PBS 组件来在记录和/或读出期间控制功率大小。这使得光学数据存储介质的微全息记录特征测定为记录功率和/或能量的函数。该函数依赖性区别线性光学数据存储介质/记录和非线性阈值光学数据存储介质/记录, 在线性光学

数据存储介质 / 记录中, 所记录全息图的强度主要由被介质接受的光能的总量限定, 而与光强度无关, 而在非线性阈值光学数据存储介质 / 记录中, 记录效率高度取决于光的强度。在线性介质中, 少量暴露产生低强度全息图, 其随着暴露变高而逐渐生长。相比之下, 在非线性阈值介质中, 只有用超过阈值的强度才可能记录。

[0104] 在读出期间, 阻断信号光束, 且参比光束在与入射方向相对的方向上由微全息图反射。反射光束使用四分之一波片和第二偏振光束分裂器从入射光束路径中耦合出来, 且以共焦几何形状收集在校准的光电二极管上以提供衍射效率的绝对量度。通过相对于读出光学器件阐释样品, 可以获得微全息图衍射响应的 3D 曲线且评估微全息图的尺寸。

[0105] 图 12 表示一系列微全息图的实验测得的反射率与样品相对于根据本发明制备的光学数据存储介质的读出光束来说的侧位的关系。当参比光束集中在阵列中的微全息图之一时, 峰值在样品的位置出现。图 13 显示在根据本发明制备的光学数据存储介质中用相同能流但不同强度记录的微全息图反射率的依赖性, 表明材料的阈值功能性: 当强度超过阈值 (约 $100\text{--}200\text{mw}/\text{cm}^2$) 时材料记录灵敏度显著增加, 而对于低于阈值的强度, 记录的全息图反射率基本为零 (在系统的检测极限内)。

[0106] 预计这些实施方案中的衍射效率视记录能流而为约 0.03% – 约 0.26%。

[0107] 实施例 4. 合成具有连接的 sub-PC 染料 (XIV) 的聚肉桂酸乙烯酯

[0108] 回到图 14, 在 80°C 下将聚乙烯醇 (1.50g, 31.3mmol, Aldrich, 88% 水解) 溶解于 25mL NMP 中, 完全溶解耗时约 2 小时。将该溶液冷却到 50°C 且经 3–4 小时逐份加入肉桂酰基氯 (12.0g, 72.2mmol) 中。在肉桂酰基氯添加的大致中间加入作为固体或在二氯甲烷中的溶液的所述染料的酰氯。在完成肉桂酰基氯添加之后, 使溶液冷却到室温并在甲醇中沉淀。将所得固体再溶解于二氯甲烷中并过滤。使该溶液在甲醇中再沉淀, 通过过滤收集且在真空下在 60°C 下干燥 12 小时。染料的结合 % 通过 GPC 测定且染料的净重 % 通过紫外光谱法测定。

[0109] 实施例 5 制备硼亚酐菁苯氧化物的一般方法

[0110] 硼亚酐菁 3-碘-5-羟基苯氧化物 (VI): 将 1.28g (0.003 摩尔) 硼亚酐菁氯化物、2.80g (0.0119 摩尔) 4-碘间苯二酚在 50ml 甲苯中的混合物置于装备有磁力搅拌棒、冷凝器 / 氮气旁通管的 250ml 圆底烧瓶中。将混合物在油浴中加热至回流历时 48 小时。随后冷却混合物且在减压下除去甲苯。向残余物中加入 200ml 二氯甲烷且搅拌约 15–30 分钟。将剩余的胶状固体再溶解于 600mL 乙酸乙酯中并过滤以除去某些不溶性物质。随后将滤液用水 (各 100ml) 洗涤三次, 经无水硫酸镁干燥。向过滤的溶液中加入 15g 硅胶且在减压下蒸发溶剂直至干燥。将粗产物 / 硅胶装载到装载管柱上且粗产物通过制备型 LC 在 Isco, Inc 的 CombiFlash Companion 上纯化。所用管柱为 Teledyne Isco, Inc 的 120g RediSep 硅胶正相可弃型管柱。运转时间: 35 分钟, 流速: 85ml/min。氯仿 / EtOAc 用作洗脱溶剂: 100% CHCl_3 33 分钟, 且直到结束 EtOAc 匀变到 85%。产物的 RT 为 25 分钟。合并各级分并浓缩。产量: 1.13g (59.8%)。 ^1H NMR: 4.72ppm (t, 1H), 5.10ppm (t, 1H); 6.39ppm (t, 1H); 8.01ppm (m, 6H); 8.85ppm (m, 6H); 9.42ppm (s, 1H)。

[0111] 硼亚酐菁 3-羟基-2(4)-溴苯氧化物 (VIII): 程序与上文相同, 只是回流 24 小时。产物为 2-溴异构体和 4-溴异构体的 70 : 30 混合物。使用制备型 LC 来纯化粗混合物且分离异构体。其在 Isco, Inc 的 CombiFlash Companion 上进行。所用管柱为 Teledyne

Isco, Inc 的 120gRediSep 硅胶正相可弃型管柱。运转时间 :28 分钟,流速 :85ml/min。氯仿 /EtOAc 用作洗脱溶剂 :100% CHCl₃13 分钟,且直到运行结束 EtOAc 匀变到 10%。硼亚酞菁 3- 羟基 -4- 溴苯氧化物 (主要异构体,RT = 14min) :产率 :34.2%。¹HNMR :4.90ppm(dd, 1H) ;5.16ppm(s, 1H) ;5.17ppm(d, 1H) ;6.81ppm(d, 1H) ;7.93ppm(m, 6H) ;8.87(m, 6H)。

[0112] 硼亚酞菁 3- 羟基 -2- 溴苯氧化物 (次要异构体,RT = 24min),产率 :16.4%。¹HNMR :4.72ppm(d, 1H) ;6.02ppm(dd, 1H) ;6.75ppm(d, 1H) ;8.03ppm(m, 6H) ;8.85ppm(m, 6H) ;9.30ppm(s, 1H)。

[0113] 实施例 6. 制备戊二酸硼亚酞菁苯氧化物的一般方法

[0114] 硼亚酞菁 3- 碘 -5- 戊二酰基苯氧化物衍生物 (X) :将 1.56g(0.00247 摩尔) 硼亚酞菁 3- 碘 -5- 羟基苯氧化物 (VI)、19.7g(0.173 摩尔) 戊二酸酐、40ml DMF 和 7.82g(0.0988 摩尔) 吡啶的混合物置于装备有磁力搅拌棒且盖有橡胶隔片的 100ml 圆底烧瓶中。将烧瓶置于 80℃ 的预热油浴中历时 2.5 小时。将反应混合物冷却并注入 150ml 水中且搅拌约 20 分钟。向水性混合物中加入 200ml 二氯甲烷以提取产物。将二氯甲烷溶液用 150ml 水重复洗涤 (约 10 次) 且用稀 HCl 洗涤一次且随后用水再次洗涤以除去 DMF 和吡啶。将二氯甲烷溶液用无水硫酸镁干燥且在减压下浓缩。将产物在真空烘箱中在室温下进一步干燥过夜。产量 :1.65g(89.8%)。¹HNMR :2.15ppm(m, 2H) ;2.58ppm(t, 2H) ;2.64ppm(t, 2H) ;4.94ppm(t, 1H) ;5.82ppm(t, 1H) ;6.68ppm(t, 1H) ;7.94ppm(m, 6H) ;8.88ppm(m, 6H)。

[0115] UV-Vis : ϵ @405nm :67.5 ; ϵ @ λ max :68,000。

[0116] 硼亚酞菁 2- 溴 -5- 戊二酰基苯氧化物衍生物 (XII) :使用与上述相同的程序。产率 :76.4%。¹HNMR :2.16ppm(m, 2H) ;2.60ppm(t, 2H) ;2.65ppm(t, 2H) ;5.05ppm(d, 1H) ;6.27ppm(dd, 1H) ;7.94ppm(m, 6H) ;8.88ppm(m, 6H)。

[0117] 硼亚酞菁 4- 溴 -5- 戊二酰基苯氧化物衍生物 (XI) :使用与上述相同的程序,只是将反应混合物在室温下搅拌过夜。产率 :86%。¹HNMR :2.15ppm(五重峰, 2H) ;2.61ppm(四重峰, 4H) ;5.13ppm(d, 1H) ;5.26ppm(dd, 1H) ;6.93ppm(d, 1H) ;7.93ppm(m, 6H) ;8.87ppm(m, 6H)。NMR 显示还有 9.9% 的原料。

[0118] 在此撰写的描述使用实施例来公开本发明,包括最佳方式,以及使本领域的任何技术人员都能够实践本发明,包括制作和使用任何装置或系统和进行任何结合的方法。本发明的可取得专利权的范围由权利要求书限定,且可包括本领域的技术人员能想到的其他实施例。如果这类其他实施例具有没有不同于权利要求书的文字语言的结构要素,或者如果它们包括具有与权利要求书的文字语言没有明显差别的等效结构要素,则这些实施例将在权利要求书的范围内。虽然在本文中仅说明并描述了本发明的某些特征,但本领域技术人员将想到许多修改和变化。虽然论述了个别实施方案,但是本发明涵盖所有这些实施方案的全部组合。因此,所附权利要求书将涵盖所有这类属于本发明的真实精神内的修改和变化。

[0119] 附图标记列表

[0120] 100 能级图

[0121] 102 基态吸收

[0122] 104 系统间相交率

[0123] 106 激发三线态吸收

- [0124] 108 第一可能的衰变过程 - 通过内部转换的非辐射弛豫
- [0125] 110 第二可能的衰变过程 - 从敏化剂释放能量
- [0126] 112 反应物改变以形成全息光栅
- [0127] 114 三线态能量
- [0128] 116 T2 态
- [0129] 118 T1 态
- [0130] 120 敏化剂
- [0131] 122 反应物
- [0132] 124 产物
- [0133] 140 光学数据存储介质
- [0134] 142 光化辐射穿过的区
- [0135] 144 焦点
- [0136] 146 激光
- [0137] 150 衍射效率 - 附接的染料材料
- [0138] 152 衍射效率 - 附接的染料材料
- [0139] 154 敏感度 - 掺杂的染料材料
- [0140] 156 敏感度 - 掺杂的染料材料

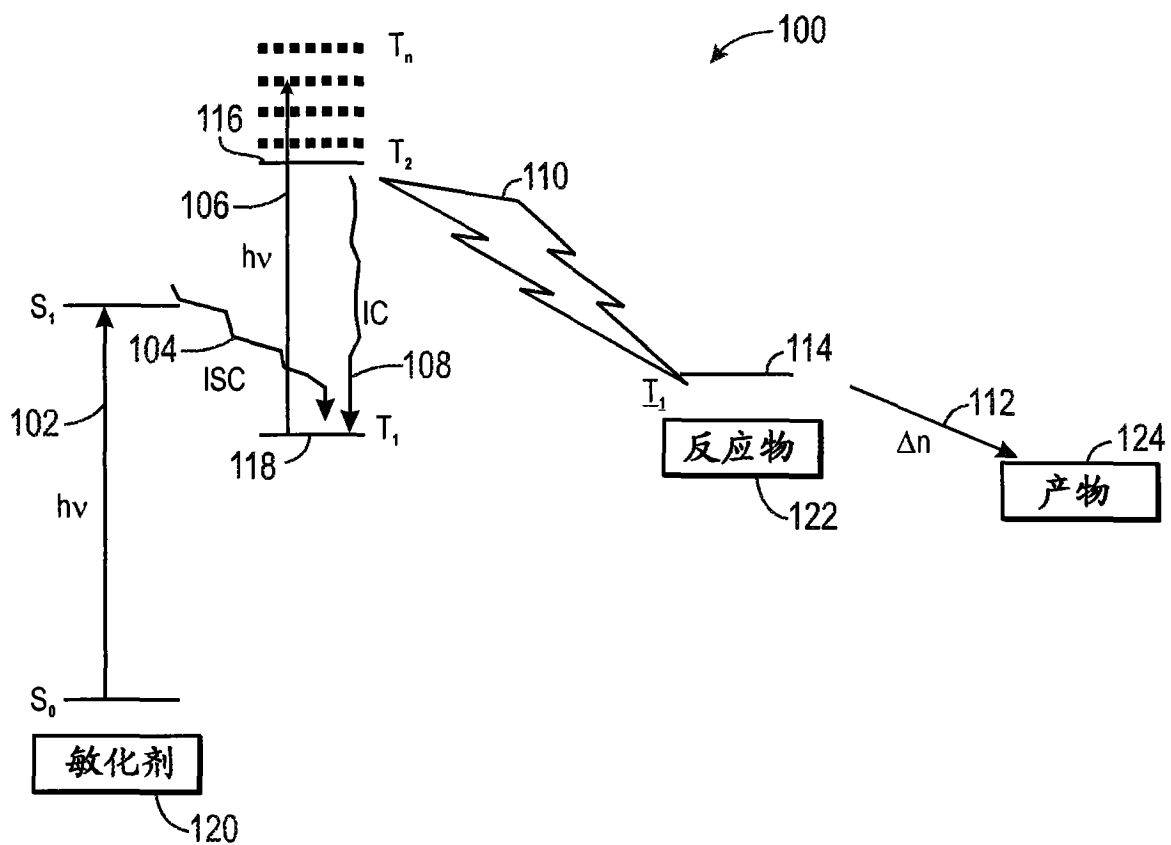


图 1

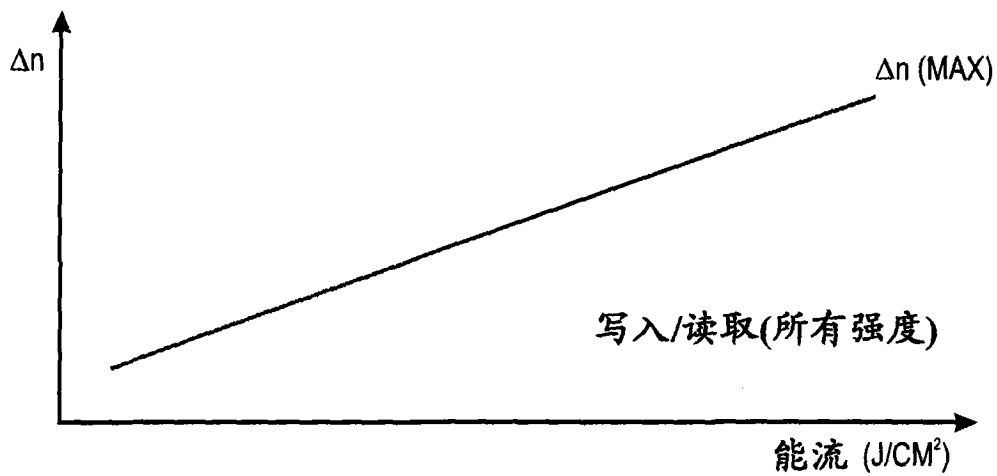


图 2

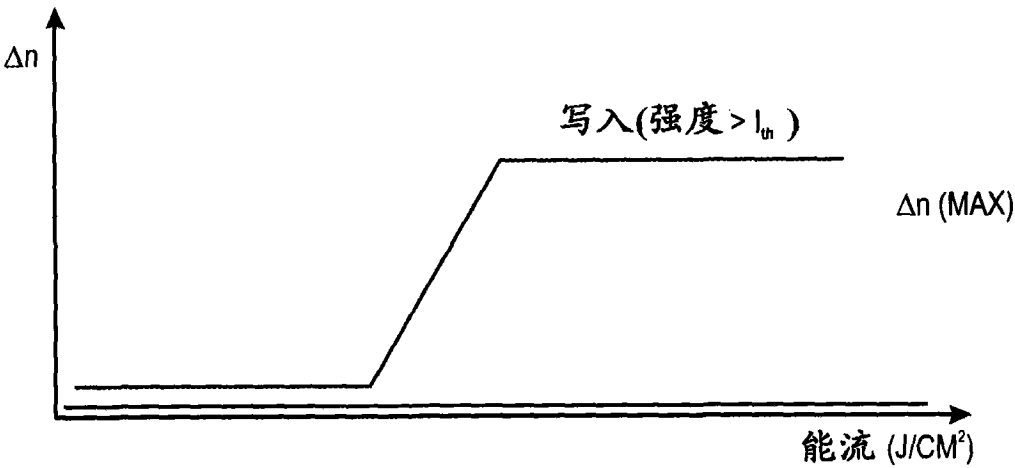


图 3

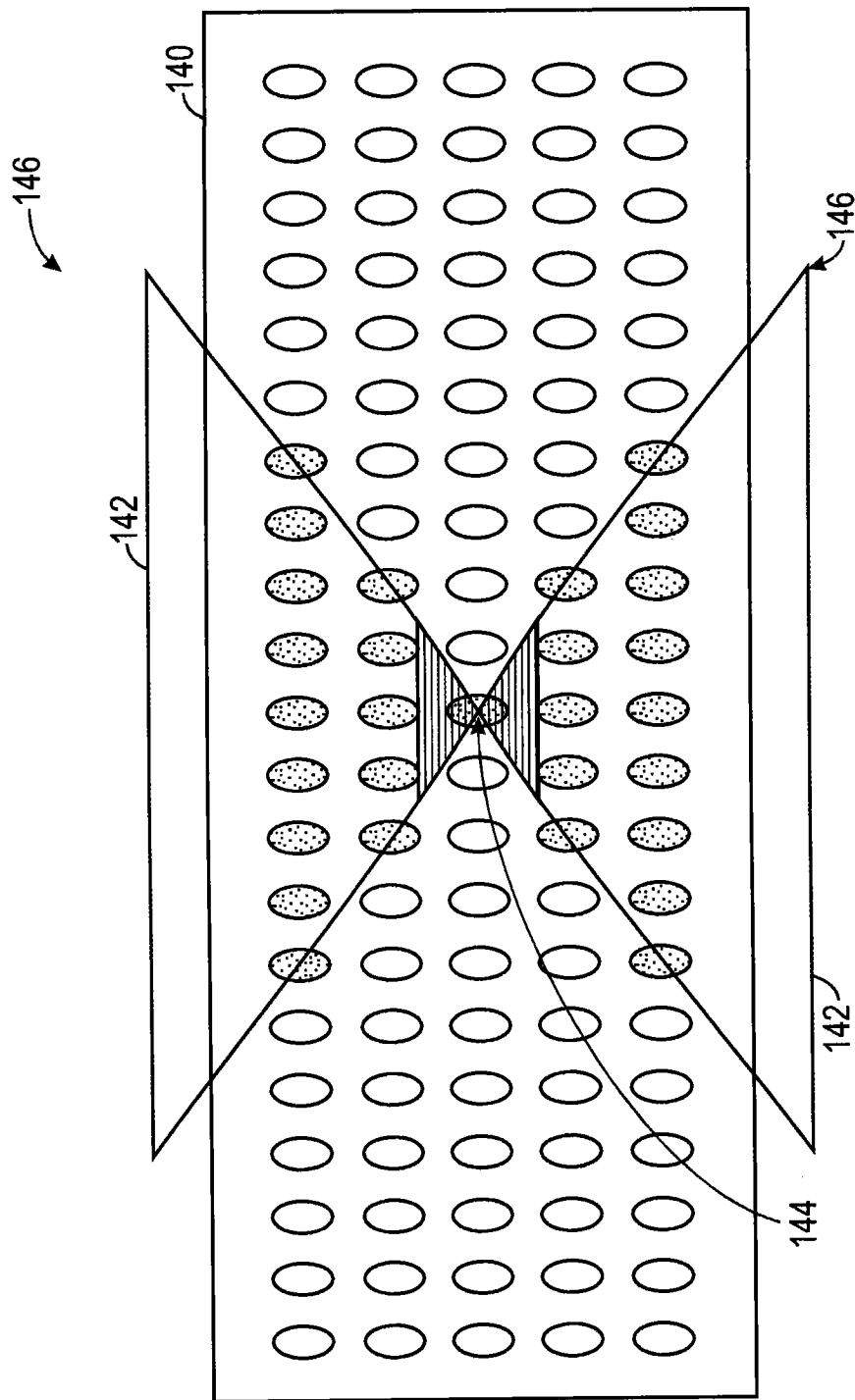


图 4

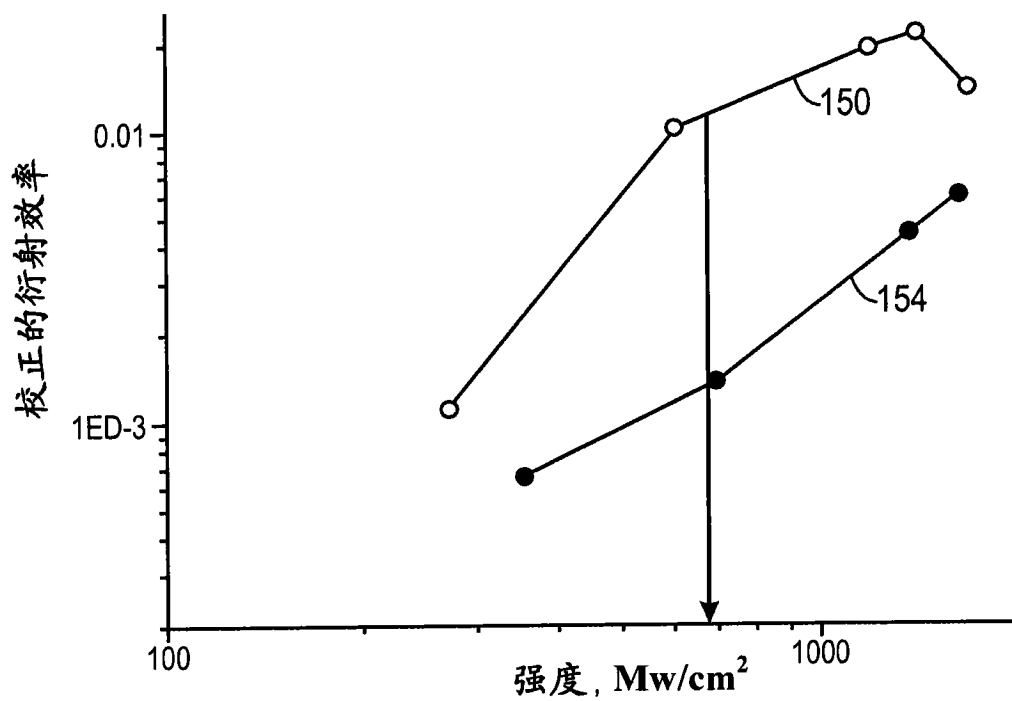


图 5

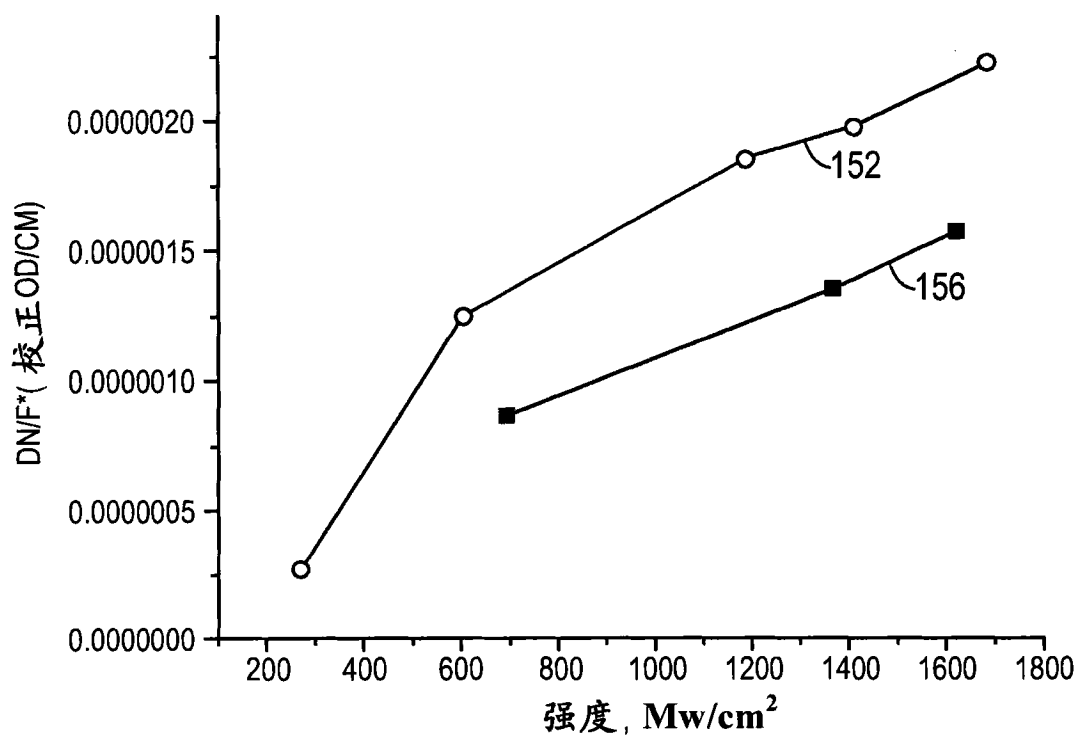


图 6

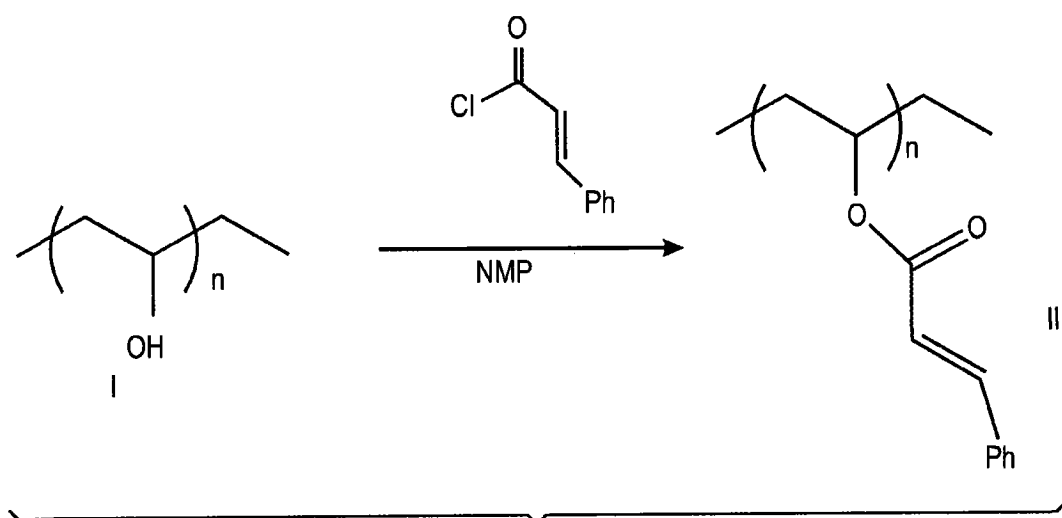


图 7

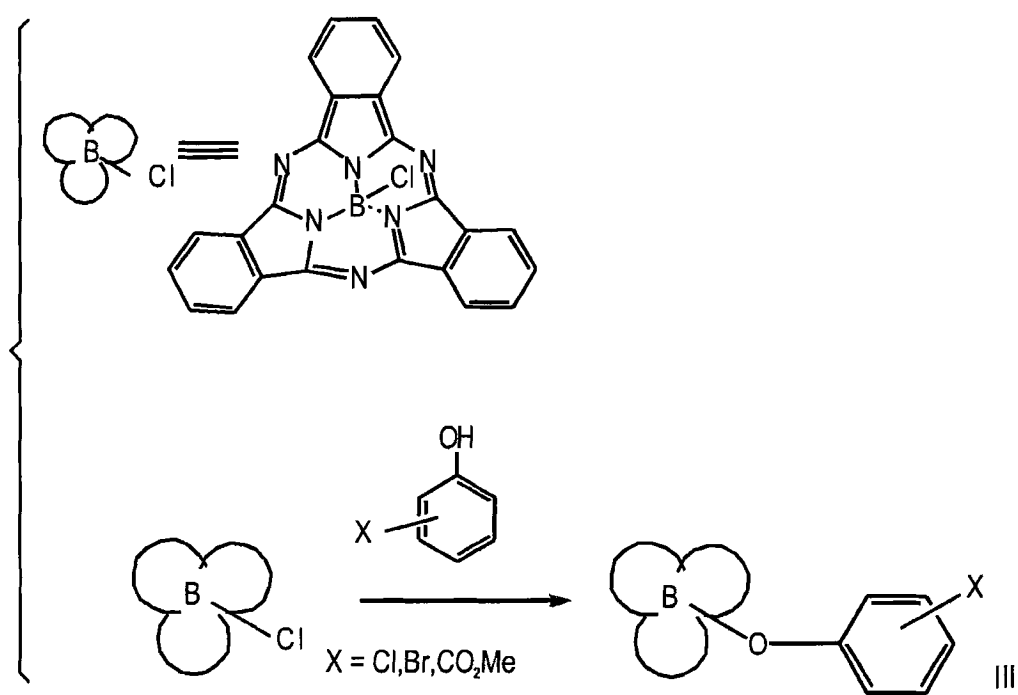


图 8

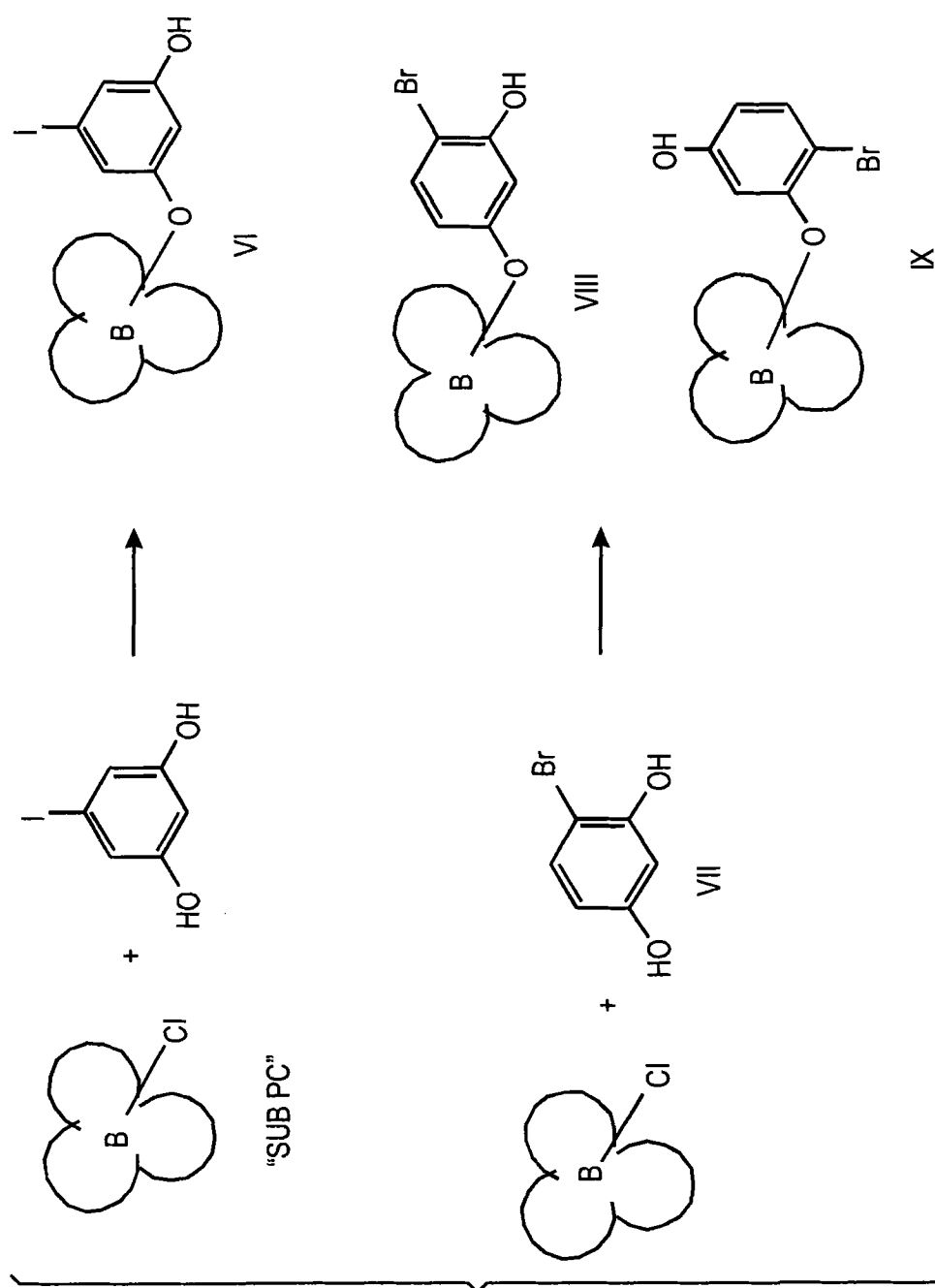


图 9

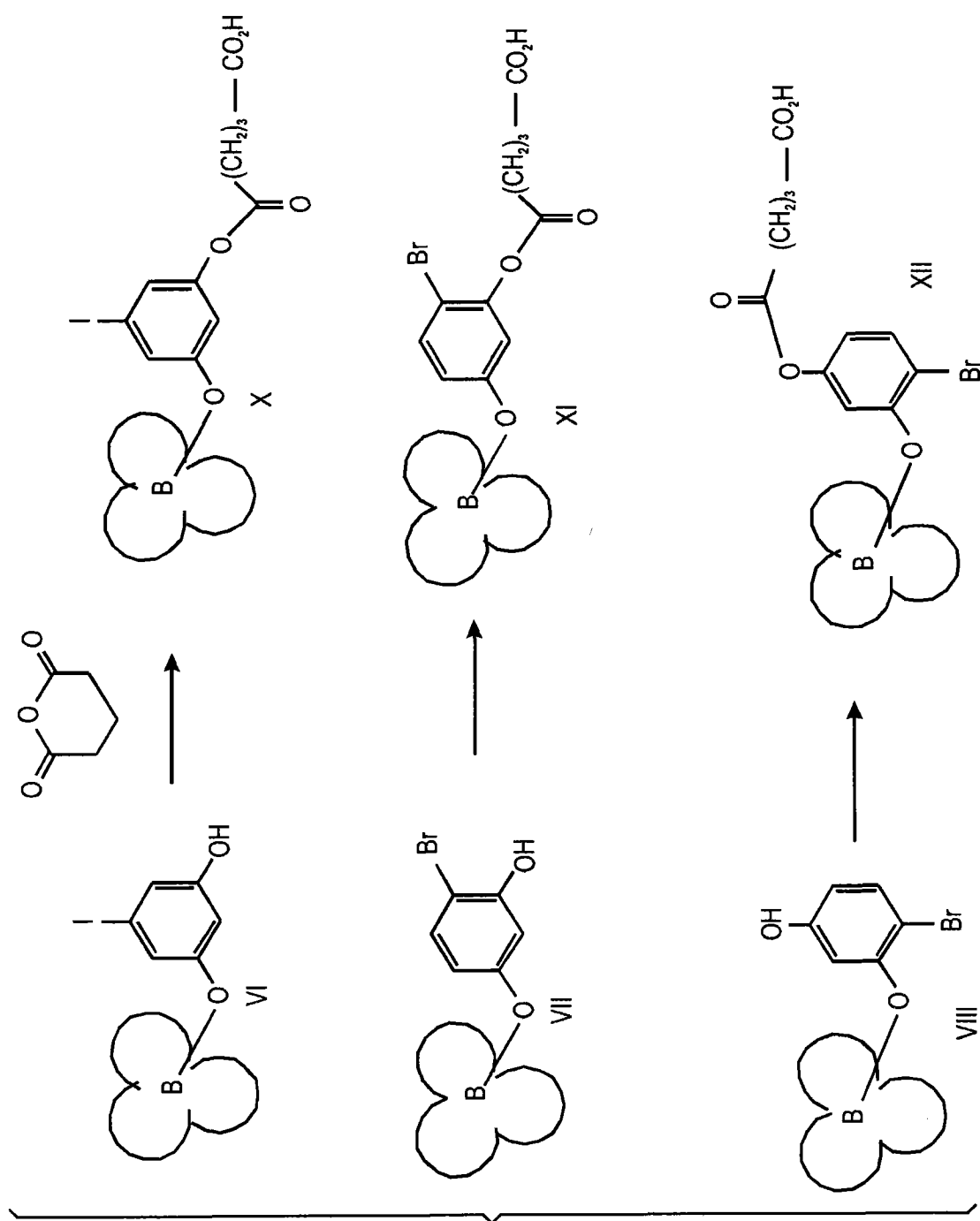


图 10

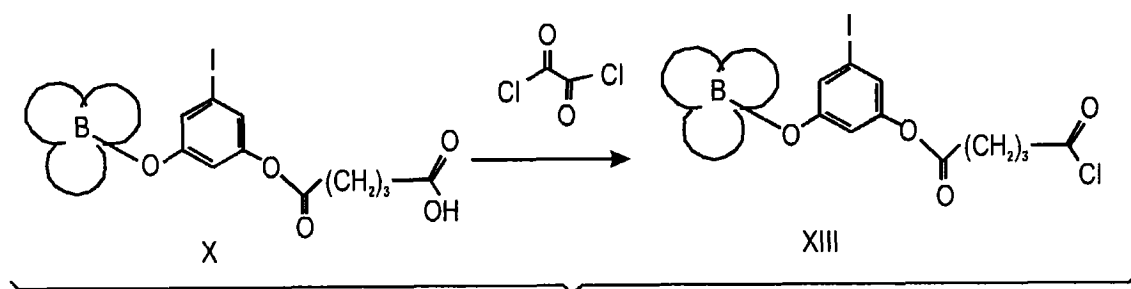


图 11

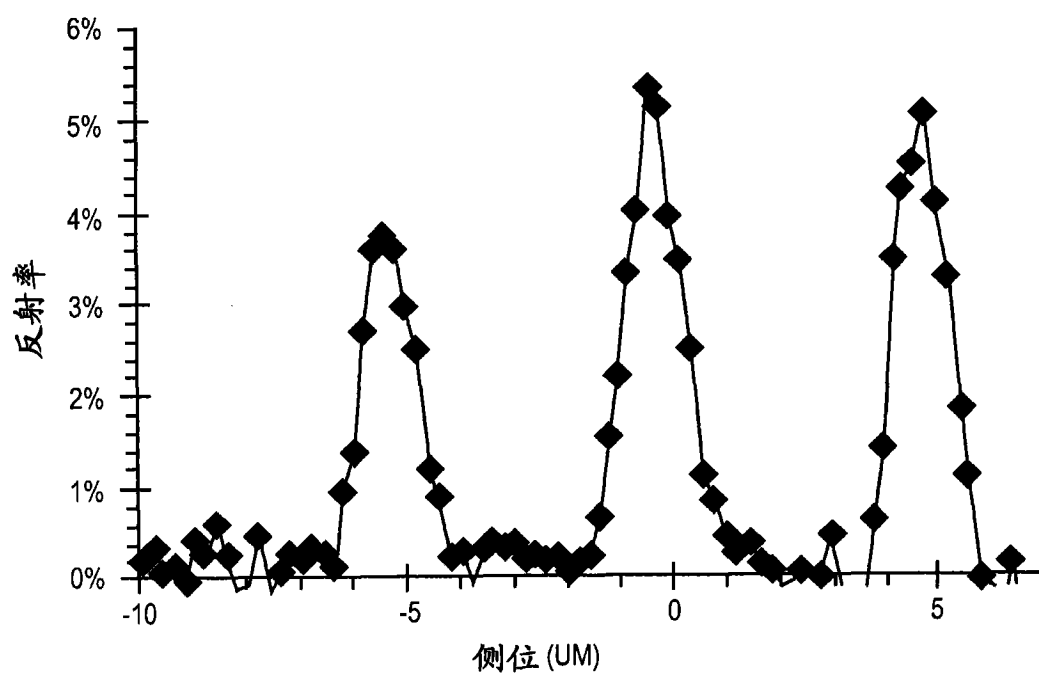


图 12

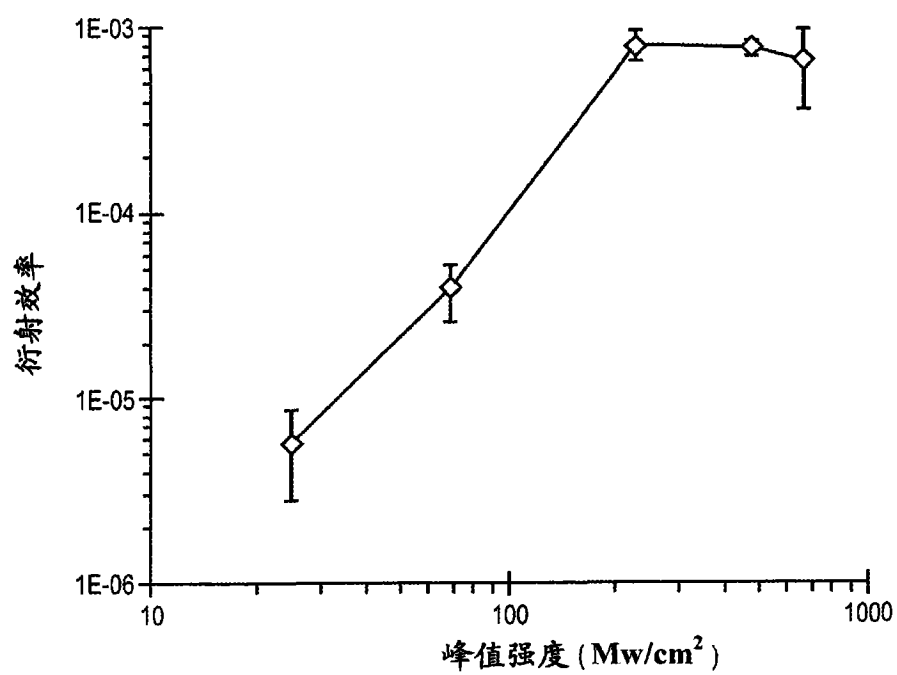


图 13

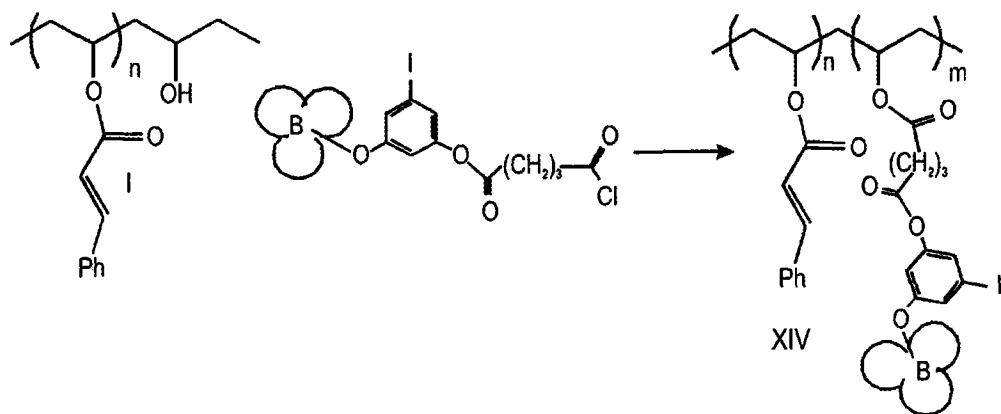


图 14