(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2025 年 6 月 5 日 (05.06.2025)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2025/112355 A1

(51) 国际专利分类号:
G03F 7/004 (2006.01) *C08F 220/18* (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01) *C08F 220/20* (2006.01)
C09D 4/06 (2006.01) *C08F 220/24* (2006.01)
C09D 4/02 (2006.01) *G03F 7/00* (2006.01)
C08F 220/14 (2006.01) *G03H 1/02* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/094884

(22) 国际申请日: 2024 年 5 月 23 日 (23.05.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311603806.5 2023年11月27日 (27.11.2023) CN

(71) 申请人: 深圳幻臻技术有限公司 (**SHEN ZHEN HOLY ZEN TECHNOLOGY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国广东省深圳市龙岗区龙岗街道龙岗社区龙河工业区 1-12 号龙河科技园 A5-A6 栋 301（A6-303房-1）518000 (CN)。

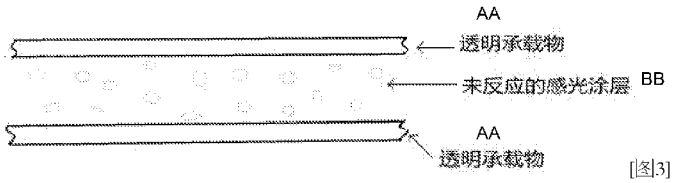
(72) 发明人: 沈柏仲 (**SHEN, Bozhong**); 中国广东省深圳市龙岗区龙岗街道龙岗社区龙河工业区 1-12 号龙河科技园 A5-A6 栋 301(A6-303房-1) 518000 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市道臻知识产权代理有限公司 (**SHENZHEN DAOZHEN INTELLECTUAL PROPERTY CO., LTD.**); 中国广东省深圳市福田区梅林街道梅都社区中康路128号卓越梅林中心广场（北区）2号楼1004、1005 518000 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(54) **Title:** NON-FILM-FORMING MATRIX, PHOTOPOLYMER, FILM, PREPARATION METHOD AND SUBSTRATE

(54) 发明名称: 一种不成膜基质及光致聚合物、薄膜、制备方法、承印物



[图3]

AA Transparent carrier
BB Unreacted photosensitive coating

(57) **Abstract:** The present application relates to the technical field of volume holographic display materials, and in particular to a non-film-forming matrix, a photopolymer, a film, a preparation method and a substrate. The preparation method for a photopolymer film comprises the steps of: in percentage by mass, weighing, in proportion, methyl methacrylate, a low-Tg acrylic monomer, a cross-linking acrylic monomer, a rigid side group monomer, a fluorine-containing or silicon-containing acrylic monomer and a free radical thermal initiator as a matrix, wherein in percentage by mass, the matrix comprises 40-85% of methyl methacrylate, 0-50% of the low-Tg acrylic monomer, 0-20% of the cross-linking acrylic monomer, 5-20% of the rigid side group monomer, 4-20% of the fluorine-containing or silicon-containing acrylic monomer, and 0.5-5% of the free radical thermal initiator; heating the matrix in a solvent 1 and refluxing for 1-8 hours to obtain a non-film-forming matrix; and weighing, in proportion, the non-film-forming substrate, a high-refractive-index monomer, a visible light capturing agent and a photoinitiator as a raw material I, wherein in percentage by mass, the raw material comprises 40-80% of the non-film-forming substrate, 10-45% of the high-refractive-index monomer, 0.01-5% of the visible light capturing agent, and 1-10% of the photoinitiator.

WO 2025/112355 A1

[见续页]

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本申请涉及体全息显示材料技术领域，具体涉及一种不成膜基质及光致聚合物、薄膜、制备方法、承印物。光致聚合物薄膜制备方法包括步骤：按质量百分比计，按比例称取甲基丙烯酸甲酯、低Tg丙烯酸单体、交联丙烯酸单体、刚性侧基单体、含氟或含硅丙烯酸类单体和自由基热引发剂，为基质；其中，按质量百分比计，甲基丙烯酸甲酯40-85%，低Tg丙烯酸单体0-50%，交联丙烯酸单体0-20%，刚性侧基单体5-20%，含氟或含硅丙烯酸类单体4-20%，自由基热引发剂0.5-5%；将基质在溶剂1中加热回流1-8小时，得到不成膜基质；按比例称取不成膜基质、高折射率单体、可见光捕获剂和光引发剂，为原料一；其中，按质量百分比计，不成膜基质40-80%，高折射率单体10-45%，可见光捕获剂0.01-5%，光引发剂1-10%。

说明书

发明名称: 一种不成膜基质及光致聚合物、薄膜、制备方法、承印物

技术领域

[0001] 本申请涉及体全息显示材料技术领域，特别是一种不成膜基质及光致聚合物、薄膜、制备方法、承印物。

背景技术

[0002] 目前的AR光波导片技术分为三代，第一代阵列式光波导，第二代表面浮雕光栅光波导，第三代体全息光波导。第三代体全息光波导是通过感光薄涂层实现，感光薄涂层经过激光干涉曝光形成体全息光栅，体全息光栅亮条纹的地方与暗条纹处的基质存在折射率差，称为折射率调制。

[0003] 制作体全息光栅的材料通常有银盐材料，重铬酸盐明胶，感光型高分子材料等。感光型高分子材料具有高灵敏度、高分辨率、高衍射效率、光谱响应宽、加工简单、宽容度大、存储稳定等优点，是一种比较理想的体全息影像信息记录材料。感光型高分子材料可分为光聚合型、光交联型和光分解型三大类，光致聚合物即为光聚合型材料。

发明概述

技术问题

[0004] 在目前光致聚合物生产中，保护膜上涂布未曝光光致聚合物后烘干，然后覆保护膜。但由于现有的光致聚合物一般采用聚醋酸乙烯酯（EVA）或EVA的部分氟取代高聚物作为基质制备成膜，光固化后会与保护膜粘黏，使用时无法完整地将保护膜揭掉，并完整转印，大大限制了光致聚合物应用。

技术解决方案

[0005] 本申请提供了一种光致聚合物薄膜制备方法，包括步骤：

[0006] 按质量百分比计，按比例称取甲基丙烯酸甲酯、低Tg丙烯酸单体、交联丙烯酸单体、刚性侧基单体、含氟或含硅丙烯酸类单体和自由基热引发剂，为基质；

其中，按质量百分比计，甲基丙烯酸甲酯40−85%，低Tg丙烯酸单体0−50%，交联丙烯酸单体0−20%，刚性侧基单体5−20%，含氟或含硅丙烯酸类单体4−20%，自由基热引发剂0.5−5%；

[0007] 将基质在溶剂1中加热回流1−8小时，得到不成膜基质；

[0008] 按比例称取不成膜基质、高折射率单体、可见光捕获剂和光引发剂，为原料一；其中，按质量百分比计，不成膜基质40−80%，高折射率单体10−45%，可见光捕获剂0.01−5%，光引发剂1−10%；

[0009] 将原料一在溶剂2中搅拌溶解，得到光致聚合物溶液；

[0010] 制作带有定位标的体全息光栅母版；

[0011] 将光致聚合物溶液涂布于保护膜上烘干形成光致聚合物涂层，在光致聚合物涂层上覆盖保护膜，得到光致聚合物中间品；

[0012] 将体全息光栅母版上的体全息光栅复制到光致聚合物中间品，得到带有体全息光栅的光致聚合物薄膜；

[0013] UV辐照、加热光致聚合物薄膜。

[0014] 本申请还公开了一种光致聚合物，按质量百分比计，包括基质50−80%，复配基20−50%；其中，所述复配基中包括：

[0015] 高折射率单体 70−90%

[0016] 可见光捕获剂 0.1−10%

[0017] 光引发剂 9−20%；

[0018] 其中，按质量百分比计，基质包括：

[0019] 甲基丙烯酸甲酯 40−85%

[0020] 低Tg丙烯酸单体 0−50%

[0021] 交联丙烯酸单体 0−20%

[0022] 刚性侧基单体 5−20%

[0023] 含氟或含硅丙烯酸类单体 4−20%

[0024] 自由基热引发剂 0.5−5%。

[0025] 可选地，所述低Tg丙烯酸单体为丙烯酸乙酯（EA）、丙烯酸丁酯（BA）、丙烯酸异辛酯（2-EHA）、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十二烷基酯中的一种或一种以上。

[0026] 可选地，所述交联丙烯酸单体为丙烯酸羟乙酯（HEA）、甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA）、丙烯酰胺（AAM）、羟甲基丙烯酰胺（NMA）、双丙酮丙烯酰胺（DAAM）、甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯（AAEM）、甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯（DMAEMA）中的一种或一种以上；和/或

[0027] 所述刚性侧基单体为甲基丙烯酸异冰片酯（IBOA）、双环戊二烯及其衍生物、金刚烷基丙烯酸酯类中的一种或一种以上。

[0028] 可选地，所述含氟丙烯酸类单体为丙烯酸三氟乙酯（TFEA）、甲基丙烯酸三氟乙酯（TFEMA）、丙烯酸六氟丁酯（HFBA）、甲基丙烯酸十二氟庚酯（DFMA）中的一种或一种以上；

[0029] 所述含硅丙烯酸类单体为甲基乙烯基氯硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷（VTES）中的一种或一种以上。

[0030] 可选地，所述自由基热引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈和偶氮二异丁酸二甲酯、过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酰叔丁酯、过氧化甲乙酮、过氧化二苯甲酰、N,N—二甲基苯胺或二甲基-β-丙酸噻亭中的一种或一种以上。

[0031] 可选地，按质量百分比计，所述基质包括：

[0032] 甲基丙烯酸甲酯 69.4%

[0033] 丙烯酸丁酯 6%

[0034] 甲基丙烯酸羟乙酯 0%

[0035] 甲基丙烯酸异冰片酯 13.6%

[0036] 甲基丙烯酸十二氟庚酯 10%

[0037] 过氧化二苯甲酰 0.7%

[0038] N,N—二甲基对甲苯胺 0.7%。

[0039] 本申请还公开了一种用于光致聚合物的不成膜基质，按质量百分比计，包括基质30−70%，溶剂1 30−70%，其中，基质中包括：

[0040] 甲基丙烯酸甲酯 40−85%

[0041] 低Tg丙烯酸单体 0−50%

[0042] 交联丙烯酸单体 0−20%

[0043] 刚性侧基单体 5−20%

[0044] 含氟或含硅丙烯酸类单体 4−20%

[0045] 自由基热引发剂 0.5−5%。

[0046] 本申请还公开了一种光致聚合物薄膜，包括如上述的光致聚合物及两层保护膜，两层所述保护膜分别覆盖于所述光致聚合物的两侧。

[0047] 本申请还公开了一种光致聚合物承印物，包括承印物和如上述的光致聚合物，所述光致聚合物固化于所述承印物上，所述光致聚合物带有体全息光栅。

有益效果

[0048] 与现有技术相比，本申请实施例提供的光致聚合物的有益效果在于：本申请通过改变光致聚合物涂层配方的脆性，令其不成膜，光致聚合物既能满足高透过率，低折射率，低雾度等光学要求，又能具有较高的Tg，对保护膜的附着力较低，不粘黏保护膜保护膜，转印时去除保护膜不破坏光致聚合物，光致聚合物本身较脆，可以通过热烫印、冷转印等，并通过模头凹凸位钝切割的方式局部转印。

附图说明

[0049] 下面将结合附图及实施例对本申请的技术方案作进一步详细的说明，附图中：

[0050] 图1是本申请实施例体全息母版的制作示意图；

[0051] 图2是本申请实施例体全息母版上光致聚合物和定位标的示意图；

[0052] 图3是本申请实施例光致聚合物薄膜的示意图；

[0053] 图4是本申请实施例光致聚合物薄膜的涂布示意图；

[0054] 图5是本申请实施例光致聚合物薄膜通过体全息母版复制体全息光栅的示意图；

[0055] 图6是本申请实施例复制有体全息光栅和定位标的、连续的光致聚合物薄膜示意图；

[0056] 图7是本申请实施例进一步强化体全息光栅的流程示意图；

[0057] 图8是本申请实施例光致聚合物薄膜转印至承印物上的示意图；

[0058] 图9是本申请实施例曝光后带有体全息图案的光致聚合物薄膜的实物图；

[0059] 图10是本申请实施例曝光后带有体全息图案的光致聚合物薄膜的另一实物图；

[0060] 图11是目前市场上镭射模压全息薄膜的实物图；

[0061] 图12是目前市场上银盐材料薄膜的实物图（非点光源下观察）；

[0062] 图13是目前市场上银盐材料薄膜的实物图（点光源下观察）。

本发明的最佳实施方式

[0063] 需要说明的是，在不冲突的情况下，本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。现对本申请的较佳实施例作详细说明。

[0064] 光致聚合物通常用可见光曝光，使用单色的可见光激光作为曝光光源，其形成的体全息光栅在光致聚合物内部，体全息光栅的折射率调制依赖感光聚合后的部分和作为承载的基质之间的折射率差实现。光致聚合物制作时，设备成本远比阵列式光波导和表面浮雕光栅光波导低廉得多，最大的成本是激光器，成本仅为几十万。曝光使用激光光源，速度非常快，仅需零点几秒。且非接触式生产，生产效率和成品率都高于阵列式光波导、表面浮雕光栅光波导工艺。

[0065] 光致聚合物涂层很薄，透过率需要达到85%以上，且体全息光栅平行于涂层面，深埋于光致聚合物中，因此在外观上肉眼观察不到不光滑、不连续的情况，是一种非常完美的光波导镜片制作材料。但体全息光栅由于光致聚合物来源的限制，以及对光学参数要求很高，制作工艺尚未成熟，因此目前难以成为主流的光波导材料，大大限制了光致聚合物应用。

[0066] 目前的制作工艺中，是在暗室中将未曝光的光致聚合物溶液通过丝印、刮涂、旋涂等方式涂布于承印物例如AR镜片底材上，烘干后覆保护膜，使用前需将其存放在4-8℃的冷藏环境中，避光保存，同时为了不影响柔软的、未曝光的光致聚合物涂层，不能将其简单的平面堆叠摆放。而本申请使用的工艺是将未曝光的光致聚合物溶液涂布到保护膜上，覆上另外一层保护膜作为保护，然后经过

曝光在光致聚合物内形成体全息光栅，经过后处理再将其转印到承印物例如AR镜片、包装材料、防伪材料上。

[0067] 以上两种工艺中，第一种工艺由于未曝光的光致聚合物为了保证光化学反应中各组分的分散均匀性和迁移难度小，其配置成浓度较低的光致聚合物溶液，涂布后将其烘干或风干成膜。这种未曝光的材料溶液粘度很低，涂布时容易流动，涂布曲面时由于重力影响无法保持需要的厚度，因此这类工艺一般都用于平面承印物例如平面AR镜片。另外直接涂布后平面AR镜片体积大，未曝光前不适合堆叠存放，且存放有冷藏需求，对半成品仓库的要求就会比较高。在曝光加工过程中，由于平面AR镜片不连续，而激光干涉拍摄对振动有极高的要求，生产线上的装卸动作又会产生振动，因此生产过程中需要有一段静台时间（激光干涉拍摄完之后，等待所有拍摄动作完全停止的时间），生产效率偏低。

[0068] 本申请使用的工艺在保护膜上涂布未曝光光致聚合物后，烘干，然后覆上另一层保护膜保护，隔绝氧气以免光化学反应发生氧阻聚。然后将涂布好的夹心结构的光致聚合物薄膜以卷对卷的方式配入曝光光路中，将体全息光栅母版上设计好的体全息光栅结构以干涉的方法在光致聚合物上曝光，从而将体全息影像信息记录于光致聚合物薄膜上。

[0069] 光致聚合物光致聚合物配方中一般包含光固化体系和基质两个部分，光固化体系在体全息光栅亮条纹处被引发光固化反应，形成高折射率的体全息光栅结构，与低折射率的基质之间产生折射率差，即产生折射率调制，以实现固定窄波长范围光的反射和折射。但此前的光致聚合物配方中，基质一般为聚醋酸乙烯酯（EVA）或EVA的部分氟取代高聚物。他们的折射率大致范围为1.42−1.45。这类成膜树脂透明度高，折射率低适合作为光学材料，但它的脆性低，且玻璃化转变温度（Tg）较低，约为20−50℃，光致聚合物会成膜（即形成连为一体的膜层），光固化后会粘黏保护膜，无法完整的将保护膜揭掉，很难实现局部涂层转移，并完整转印，只能采取模切后贴合的方式使用，即用锋利的刀片模切后带着保护膜一起转移。基于此，对于曲面也非常难以保证贴合平整。因为这种生产方式，保护膜必须是高透，耐腐蚀的光学膜，日常使用的就是PET（聚酯）保护膜，TAC（醋酸纤维素）保护膜。PET保护膜的屈服强度高，拉伸小，

贴合曲面时，如果曲率较大，就会出现无法抹平的褶皱。而TAC保护膜的抗剪切很差，拉伸强度也小，出现曲面时很容易被折断。另外，由于保护膜的厚度至少十到百微米，带保护膜贴合后，透过率也受到一定的影响。

[0070] 本申请实施例提供了一种光致聚合物薄膜制备方法，包括步骤：

[0071] S100：按质量百分比计，按比例称取甲基丙烯酸甲酯、低Tg丙烯酸单体、交联丙烯酸单体、刚性侧基单体、含氟或含硅丙烯酸类单体和自由基热引发剂，为基质；其中，按质量百分比计，甲基丙烯酸甲酯40−85%，低Tg丙烯酸单体0−50%，交联丙烯酸单体0−20%，刚性侧基单体5−20%，含氟或含硅丙烯酸类单体4−20%，自由基热引发剂0.5−5%。

[0072] S200：将基质在溶剂1中加热回流1−8小时，得到不成膜基质；其中，按质量百分比计，溶剂1 30−70%，基质30−70%。此处溶剂1可以为丁酮。

[0073] S300：按比例称取不成膜基质、高折射率单体、可见光捕获剂和光引发剂，为原料一；其中，按质量百分比计，不成膜基质40−80%，高折射率单体10−45%，可见光捕获剂0.01−5%，光引发剂1−10%。

[0074] S400：将原料一在溶剂2中搅拌溶解，得到光致聚合物溶液。此处溶剂2可以添加15−25%，剩余为原料一。此处溶剂2可以为丁酮、乙酸乙酯、甲醇或二氯甲烷。

[0075] S500：制作带有定位标的体全息光栅母版。

[0076] S600：将光致聚合物溶液涂布于保护膜上烘干形成光致聚合物涂层，在光致聚合物涂层上覆盖保护膜，得到光致聚合物中间品。

[0077] S700：将体全息光栅母版上的体全息光栅复制到光致聚合物中间品，得到带有体全息光栅的光致聚合物薄膜。

[0078] S800：UV辐照、加热光致聚合物薄膜。

[0079] 本申请的光致聚合物薄膜制备方法中，以不成膜基质为基料，其中不成膜基质包括了甲基丙烯酸甲酯、低Tg丙烯酸单体、交联丙烯酸单体、刚性侧基单体、含氟或含硅丙烯酸类单体、自由基热引发剂，这样的光致聚合物既能满足高透过率，低折射率，低雾度等光学要求，又能具有较高的Tg，对保护膜的附着力较低，不粘黏保护膜保护膜，转印时去除保护膜不破坏光致聚合物，光致聚合

物本身较脆，可以通过热烫印、冷转印等，并通过模头凹凸位钝切割的方式局部转印。

[0080] 具体而言，本申请制备方法中通过改变光致聚合物涂层配方的脆性，令其在制备过程中不成膜（即脆性高，不能形成连为一体的膜层并以膜状独立存在，而是必须依附其他的表面例如保护膜才能成为薄层结构），在步骤S600中并不粘黏保护膜保护膜。在工艺上，将其涂布到保护膜上烘干后，覆盖保护膜，得到卷装的未曝光光致聚合物，适合流水线生产。也降低了半成品冷藏存储的难度和空间，大大节约了生产成本。

[0081] 具体地，在步骤S100和步骤S300中，各成分地具体比例、构成、作用等皆与下述对应内容相同，在此不再赘述。

[0082] 在步骤200中，可以选取适量的丁酮溶剂，例如30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%，基质30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%；也可以例如如下表1中用量，加热回流时间可以1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h、5.5h、6h、6.5h、7h、7.5h、8h。

[0083] 得到的不成膜基质呈清澈透明且具有一定粘度，用于后续配置光致聚合物，其中粘度可以通过调整丁酮溶剂的添加量调节。在后续加工步骤S600中，烘干时丁酮溶剂挥发。

[0084] 在步骤S400中，原料一溶解在溶剂后，避光0-4℃保存备用。光致聚合物溶液粘度粘度可以通过调整溶剂的用量调节。

[0085] 在步骤500中，结合图1和图2所示，制作光致聚合物的体全息母版时，先根据光学镜片或全息图像的具体要求，设计出光栅的角度，分布等参数，然后物光和参考光从光致聚合物的两侧射入，在光致聚合物的内部会形成几乎平行于涂层表面的、明暗相间的条纹。由于光路是从两侧分别进入，光致聚合物的承托物即保护膜必须透明（透明承载物）。使用的光源为可见光激光光源，由于参考光和物光的入射角度大，再现可视角度也大，全息图像能够呈现更加强烈和真实的立体效果，且制作得到的立体图颜色纯净清朗。

[0086] 由于体全息光栅（体光栅）深埋在光致聚合物涂层中，不在涂层表面形成沟壑，因而不需要对母版进行洗脱处理，只需将形成的光栅通过化学显影定影处理

，光栅处形成的新高分子聚合物和基质中的高分子聚合物的折射率不同，产生折射率差，从而实现折射率调制，进而读写。折射率调制是存储信息的基础。

[0087] 体全息光栅的处理方法有湿法处理和干法处理，湿法处理通常是配置合适的显影定影液，扩大和强化内部光栅。干法处理一般为UV光辐照和加热，同样也是促进内部化学反应发生，固定和强化内部光栅。在设计并制作母版时，母版上的定位标与所需体全息光栅一对一等位复制到光致聚合物上。具体地，光致聚合物溶液可以涂布在卷装的保护膜上，得到卷装的光致聚合物中间品，便于连续加工。

[0088] 在步骤S600中，结合图3和图4所示，光致聚合物溶液在发生光固化反应之前是半流动的、具有黏性的涂层，因而涂布完后须马上复合一层保护膜（透明承载物），即上下都有保护层（透明承载物）才能收卷。此外，光致聚合物光固化发生的是自由基反应，氧阻聚作用强烈，也必须上下带有保护膜才能有效发生化学反应，上下保护膜具有隔绝氧气的作用。

[0089] 具体地，可以将未曝光的光致聚合物溶液在避光的环境下涂布到透明的基材上，例如透明保护膜（透明承载物）上，烘干后形成薄涂层，涂层厚度从几微米到几百微米不等。根据具体生产产品的不同，选择覆盖玻璃，透明树脂板，透明树脂片或者覆盖上另一层透明膜，形成三明治型夹心结构。在优选的生产中，首先在暗室中，通过刮涂设备将未曝光的光致聚合物溶液整面涂布于基材上，选用的基材主要为高透PET保护膜和TAC保护膜。整卷涂布时，在卷对卷刮刀涂布机上实现。涂布后基材表面全面覆盖光致聚合物溶液,湿涂层的厚度为20−2000微米。经过干燥，基材表面全面覆盖未曝光的光致聚合物胶层，干涂层的厚度为2−500微米，主要为10微米左右，复合一层保护膜后收卷或者堆叠存放待用。

[0090] 在步骤700中，如图5和图6所示，将母版上的体全息光栅及其定位标复制到光致聚合物体材料上时，需要将参考光透过被复制的、未曝光的光致聚合物，使参考光在母版上反射，反射后形成的物光与参考光在未曝光的光致聚合物中干涉，形成复制的体全息光栅。

[0091] 复制时，使用的仍然是能与母版配合的可见激光光源，复制的原理仍然是光的干涉形成的明暗条纹，在明条纹处诱发光化学反应，完成深埋在光致聚合物中的、平行于涂层面的体全息光栅。

[0092] 由于复制时，激光光源需要穿透感光材料落到母版上，所以光致聚合物上下承托物（透明承载物）均需要具有高透明度。这就决定了光致聚合物的承托物不能是涂有离型剂的材料。因为离型剂的不透明成分会形成极大的噪声，造成复制后全息图像模糊、散点，质量非常差，甚至无法清晰识别。

[0093] 在步骤S800中，结合图6所示，光致聚合物中的体全息光栅与母版曝光复制后，还需经过UV辐照固定，加热强化，UV辐照终止反应等后处理过程，使得体全息光栅稳定。

[0094] 结合图8所示，光致聚合物薄膜的保护膜可以采用卷装，卷装的光致聚合物薄膜。在承印物（片状或连续底材等）上涂布冷烫胶或复合热熔胶，定位转移光致聚合物薄膜中的、带有体全息光栅的光致聚合物体材料。由于带有体全息光栅的光致聚合物上下都有保护膜，在使用时，首先剥离其中一层保护膜。转印的承印物上印刷、涂布冷转印胶水或者复合热熔胶。同时读取与体全息光栅一同复制的定位标，通过设备的凹凸模板边缘的钝性切割，分切脆性的光致聚合物体材料，可以得到边缘形状整齐的光致聚合物体材料。光致聚合物体材料转印至承印物上后，通过UV光源照射固化冷转印胶，或降温固化热熔胶，使光致聚合物体材料被牢固地转移到承印物上，同时剥离另外一层保护膜，即可完成将光致聚合物转移至承印物上，且光致聚合物不带有上下保护膜。即这样的承印物，其上的光致聚合物由于通过转印得到且完全不具有保护膜，厚度小，凹凸感小，同时全息影像清晰、立体。

[0095] 本申请实施例提供了一种光致聚合物，用于上述光致聚合物薄膜制备方法制备，按质量百分比计，光致聚合物包括基质50−80%，复配基20−50%；基质可以为50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%，复配基可以为20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%。优先地，基质60−75%，复配基25−40%；更优选地，基质66.9%，复配基33.1%。

[0096] 其中，复配基中包括高折射率单体70−90%、可见光捕获剂0.1−10%、光引发剂9−20%。

[0097] 具体地，按质量百分比计，高折射率单体在复配基中的占比可以为70%、72%、75%、78%、80%、83%、85%、87%、90%。可见光捕获剂在复配基中的占比可以为0.1%、0.5%、1%、1.5%、2%、3%、4%、4.5%、5%、6%、7%、8%、9%、10%。光引发剂在复配基中的占比可以为9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%。

[0098] 其中，按质量百分比计，基质包括甲基丙烯酸甲酯40−85%、低Tg丙烯酸单体0−50%、交联丙烯酸单体0−20%、刚性侧基单体5−20%、含氟或含硅丙烯酸类单体4−20%、自由基热引发剂0.5−5%。具体地，按质量百分比计，甲基丙烯酸甲酯在基质中的占比可以为40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%；低Tg丙烯酸单体在基质中的占比可以为0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%；交联丙烯酸单体在基质中的占比可以为0%、5%、10%、15%、20%；刚性侧基单体在基质中的占比可以为5%、8%、10%、12%、15%、17%、20%；含氟或含硅丙烯酸类单体在基质中的占比可以为4%、8%、10%、12%、15%、17%、20%；自由基热引发剂在基质中的占比可以为0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%。

[0099] 总体而言，在制备过程中，不成膜基质包括了基质30−70%，溶剂1 30−70%；采用不成膜基质制备成光致聚合物溶液后，还存在溶剂1和溶剂2，即光致聚合物溶液包括了溶剂2 15−25%，剩余为不成膜基质、复配基，不成膜基质中包括溶剂1和基质，基质和复配基的具体成分如上述，在此不再赘述。光致聚合物溶液烘干后，溶剂1和溶剂2挥发，得到薄膜状的光致聚合物，此时，光致聚合物包括基质50−80%，复配基20−50%。

[0100] 本申请的光致聚合物以不成膜基质为基料，其中不成膜基质包括了基质30−70%，溶剂1 30−70%，在制备过程中不成膜基质中的溶剂挥发，只留下基质。基质中包括甲基丙烯酸甲酯、低Tg丙烯酸单体、交联丙烯酸单体、刚性侧基单体、含氟或含硅丙烯酸类单体、自由基热引发剂，这样的光致聚合物既能满足

高透过率，低折射率，低雾度等光学要求，又能具有较高的Tg，对保护膜的附着力较低，不粘黏保护膜保护膜，转印时去除保护膜不破坏光致聚合物，光致聚合物本身较脆，可以通过热烫印、冷转印等，并通过模头凹凸位钝切割的方式局部转印。

[0101] 具体而言，本申请通过改变光致聚合物涂层配方的脆性，令其不成膜（即不会形成连为一体的膜层），并不粘黏保护膜保护膜。在工艺上，将其涂布到保护膜上烘干后，覆盖保护膜，得到卷装的未曝光光致聚合物，适合流水线生产。也降低了半成品冷藏存储的难度和空间，大大节约了生产成本。然后制作设计带有体全息光栅的体全息光栅母版，在连续设备上，用单束激光复制体全息光栅母版体全息光栅至光致聚合物卷装材料并后处理。由于单束激光对振动没有严格要求，因此不需要静台时间，可以实现连续生产，大大提升生产效率。干法后处理固化后（加热和UV固化），可以剥离一边的保护膜，通过带有凹凸面的模头或平面模头，以UV冷转印、热烫印等方式局部转印需要部分的、带有体全息光栅结构的光致聚合物，同时再剥离另外一个保护膜。这样既解决了曲面上制作光致聚合物体全息光栅的问题，也不需再带有保护膜，从而提高透过率。

[0102] 本申请的不成膜基质基于丙烯酸酯类聚合物高透明性的特点，以较高Tg的甲基丙烯酸甲酯为主干，在配方中加入带有刚性侧基的少量其他单体，如甲基丙烯酸异冰片酯，双环戊二烯及其衍生物，金刚烷基丙烯酸酯类等，大侧基的刚性单体可以使得分子链的转动活动性下降，分子链冻结，合成的不成膜基质脆性大大增加，变得容易断裂，利于钝器切割分离，转印时，局部转印模切的时候边缘能够通过钝器切割得非常整齐。

[0103] 由于带有环状侧基的刚性侧基单体及其高聚物折射率偏高，为了降低不成膜基质的折射率，以及更进一步降低不成膜基质与保护膜的附着力，让其更好的剥离，需要添加部分含有氟或硅的丙烯酸单体。由于光学材料对透光率的要求很高，而市面上具有一定强度，能支持卷装涂布并烘干的保护膜只能选择不带离型剂涂层的PET保护膜或者是TAC保护膜。而带有离型剂涂层的保护膜，离型剂涂层一般是硅油和氟化物，一方面由于离型剂涂层附着力低，很容易脱落到光

致聚合物上，造成黑点缺陷；另一方面，这类带离型剂涂层的保护膜透过率较低，通常只有80%左右，离型剂涂层同时还会使得雾度很高，在光学拍摄时会带来很大的噪声，使得体全息图像模糊不清。

[0104] 具体地，申请中以较高Tg的丙烯酸类单体甲基丙烯酸甲酯（MMA）作为主干，甲基丙烯酸甲酯交联聚合后的聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）具有高透过率（约92%）和较高的Tg（约105℃），且脆性高，耐冲击力较弱，适合作为脆性光致聚合物的基础材料。即本申请中以甲基丙烯酸甲酯（MMA）为主要组成部分，加入少量带有巨大环状基团的刚性侧基单体，进一步提高光致聚合物的脆性，再加入含氟或含硅丙烯酸类单体降低光致聚合物与保护膜之间的附着力，以便能完整移除保护膜。本申请为丙烯酸类单体的油性自由基聚合，可以以丁酮作为溶剂，通过自由基热引发剂引发聚合反应。

[0105] 具体地，按质量百分比计，甲基丙烯酸甲酯在基质中的占比可以为40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%；低Tg丙烯酸单体在基质中的占比可以为0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%；交联丙烯酸单体在基质中的占比可以为0%、5%、10%、15%、20%；刚性侧基单体在基质中的占比可以为5%、8%、10%、12%、15%、17%、20%；含氟或含硅丙烯酸类单体在基质中的占比可以为4%、8%、10%、12%、15%、17%、20%；自由基热引发剂在基质中的占比可以为0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%。

[0106] 具体地，按质量百分比计，基质包括甲基丙烯酸甲酯69.4%、丙烯酸丁酯6%、甲基丙烯酸羟乙酯0%、甲基丙烯酸异冰片酯13.6%、甲基丙烯酸十二氟庚酯10%、过氧化二苯甲酰0.7%、N,N—二甲基对甲苯胺0.7%。该组分占比下，不成膜基质的断裂伸长率仅为8.02%，剥离强度仅为0.23N/25mm，对应制成的光致聚合物脆性高，容易断裂，利于钝性切割分离，不粘黏保护膜。

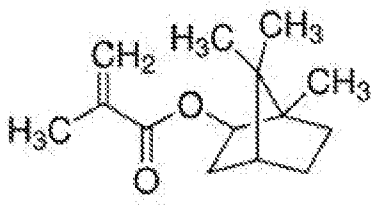
[0107] 低Tg丙烯酸单体为丙烯酸乙酯（EA）、丙烯酸丁酯（BA）、丙烯酸异辛酯（2-EHA）、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十二烷基酯中的一种或一种以上。低Tg丙烯酸单体的碳链越长，单体柔性越大，柔性排序为丙烯酸乙酯（EA）＜丙烯酸丁酯（BA）＜丙烯酸异辛酯（2-EHA）＜丙烯酸月桂酯＜丙烯酸十二烷基酯。

柔性越大，加入量越多，不成膜基质的脆性越低，在保护膜上的附着力越强，玻璃化转变温度越低。因此，可依据不同的保护膜选择或不选择其中一种或几种单体，使得光致聚合物既能够合适地依附于保护膜，达到被保护膜覆盖保护的作用，又能够不粘黏保护膜。

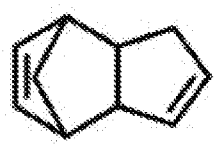
[0108] 交联丙烯酸单体为丙烯酸羟乙酯（HEA）、甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA）、丙烯酰胺（AAM）、羟甲基丙烯酰胺（NMA）、双丙酮丙烯酰胺（DAAM）、甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯（AAEM）、甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯（DMAEMA）中的一种或一种以上。这些交联丙烯酸单体带有酰胺基、氨基、环氧基等提供交联功能基团的功能单体，可以根据不同产品的要求选用。带有一定的交联基团可以提高不成膜基质的硬度和耐候性（耐高低温、光、紫外线、氧化、水、溶剂等），降低脆性，提高耐温，提高对保护膜的附着力。这些交联丙烯酸单体起到调节作用，可以根据保护膜和使用环境的不同，加入或不加入。

[0109] 刚性侧基单体为甲基丙烯酸异冰片酯（IBOA）、双环戊二烯及其衍生物、金刚烷基丙烯酸酯类中的一种或一种以上，其中双环戊二烯为双官能单体。金刚烷基丙烯酸酯类具体可以为金刚烷丙烯酸甲酯。甲基丙烯酸异冰片酯（IBOA）、双环戊二烯和金刚烷丙烯酸甲酯结构式如下：

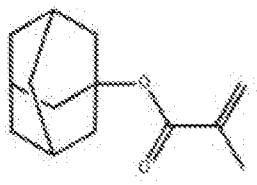
丙烯酸异冰片



双环戊二烯



金刚烷丙烯酸甲酯。



[0110] 含氟丙烯酸类单体为丙烯酸三氟乙酯（TFEA）、甲基丙烯酸三氟乙酯（TFEMA）、丙烯酸六氟丁酯（HFBA）、甲基丙烯酸十二氟庚酯（DFMA）中的一种或一种以上。含硅丙烯酸类单体为甲基乙烯基氯硅烷，乙烯基三氯硅烷，

乙烯基三乙氧基硅烷（VTES）中的一种或一种以上。这些含硅丙烯酸类单体为带有乙烯基的有机硅单体。含氟或硅的丙烯酸单体降低不成膜基质与保护膜之间的附着力，以便能完整移除保护膜。

[0111] 自由基热引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈和偶氮二异丁酸二甲酯、过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酰叔丁酯、过氧化甲乙酮中的一种或一种以上，按需求可以选取其中一种或几种。

[0112] 具体地，本申请中优选过氧化二苯甲酰（BPO）和N,N—二甲基苯胺（即二甲苯胺DMA）或二甲基-β-丙酸噻亭（DMPT），它们可用于甲基丙烯酸甲酯和其他单体的室温聚合。具体地，BPO-DMPT引发体系的分解速率和聚合速率比BPO-DMA引发体系快，采用DMPT时聚合物色泽的稳定性比DMA好。

[0113] 在制备不成膜基质时，基质的各组分加入到丁酮溶剂中，加热回流1-8小时，得到清澈透明有一定粘度的不成膜基质溶液，不成膜基质溶液可直接用于配置光致聚合物。在后续的制备工艺中，丁酮溶剂挥发。

[0114] 高折射率单体可以为苯基双醚芴、酚基乙氧基丙烯酸酯、乙氧基双酚芴二丙烯酸酯、乙烯基咔唑、含硫丙烯酸酯类单体中的一种或几种。可见光捕获剂可以为吖啶染料（460nm）、呫吨染料（565nm）、噻嗪染料（668nm）等，例如亚甲基蓝、藻红b、曙红、天青Ⅰ等。

[0115] 光引发剂可以为二芳基二茂钛如6、双2,6-二氟-3-吡咯苯基二茂钛（GR-FMT，784）、芳基茂铁盐如η6-异丙苯（Ⅱ）六氟磷酸盐（i-261）、紫外引发剂双咪唑，硼酸盐等。

[0116] 将以上高折射率单体、可见光捕获剂、光引发剂加入到上述带有丁酮溶剂的不成膜基质溶液中，再加入丁酮，乙酸乙酯，甲醇，二氯甲烷等适当的溶剂2，例如溶剂2 15-25%，剩余为不成膜基质、复配基，调节浓度，在暗室中常温下搅拌至全部溶解，得到光致聚合物溶液，避光0-4℃保存备用。暗室中搅拌和避光保存可以避免外界原光引发聚合反应。使用时，将光致聚合物溶液涂布于玻璃板或保护膜等载体上，在覆保护膜后用532nm绿激光曝光，衍射效率最高可达85%以上。

[0117] 本申请还公开了一种用于上述光致聚合物的不成膜基质，按质量百分比计，包括基质30−70%，溶剂1 30−70%。溶剂1可以为30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%，基质可以为30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%。其中，基质包括：

[0118] 甲基丙烯酸甲酯 40−85%

[0119] 低Tg丙烯酸单体 0−50%

[0120] 交联丙烯酸单体 0−20%

[0121] 刚性侧基单体 5−20%

[0122] 含氟或含硅丙烯酸类单体 4−20%

[0123] 自由基热引发剂 0.5−5%。

[0124] 甲基丙烯酸甲酯在基质中的占比可以为40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%；低Tg丙烯酸单体在基质中的占比可以为0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%；交联丙烯酸单体在基质中的占比可以为0%、5%、10%、15%、20%；刚性侧基单体在基质中的占比可以为5%、8%、10%、12%、15%、17%、20%；含氟或含硅丙烯酸类单体在基质中的占比可以为4%、8%、10%、12%、15%、17%、20%；自由基热引发剂在基质中的占比可以为0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%。

[0125] 该基质即为上述光致聚合物中的基质，其分组分构成、组分具体种类、作用效果同上述，在此不再赘述。

[0126] 本申请还公开了一种光致聚合物薄膜，通过上述光致聚合物薄膜制备方法制成，包括如上述的光致聚合物及两层保护膜，两层保护膜分别覆盖于光致聚合物的两侧。

[0127] 在制备光致聚合物薄膜时，先设计制作带有定位标的体全息光栅母版，体全息光栅母版具有所需的体全息影像信息。

[0128] 将未曝光的光致聚合物溶液在避光的环境下通过卷对卷刮刀涂布机涂布到透明的保护膜上，干燥后形成薄涂层，涂层厚度从几微米到几百微米不等，再覆盖上另一层透明的保护膜，形成三明治型夹心结构。保护膜优选为高透PET保护

膜和TAC保护膜。当然也可以采用玻璃、透明树脂版、透明树脂片等代替保护膜，或与保护膜组合使用。

[0129] 本申请以PET保护膜作为载体为例，光致聚合物溶液涂布于PET保护膜并干燥后，再覆盖一层PET保护膜并收卷为卷状。在曝光复制时，卷状光致聚合物薄膜连续地用单束激光复制体全息光栅母版上的体全息光栅至光致聚合物薄膜上。光致聚合物体全息光栅复制时，需要将参考光透过复制时未曝光的光致聚合物，使其在体全息光栅母版上反射，反射后形成的物光与参考光在光致聚合物中干涉，在光致聚合物内形成复制的体全息光栅。复制时，使用的仍然是能与体全息光栅母版配合的可见激光光源，复制的原理仍然是通过光的干涉形成的明暗条纹，在明条纹处诱发光化学反应，形成深埋于光致聚合物内的、平行于涂层面的体全息光栅。

[0130] 由于复制时激光光源需要穿透光致聚合物落到体全息光栅母版上，所以光致聚合物的上下载体均需要具有高透明度。这就决定了光致聚合物的载体不能是涂有离型剂的材料。结合前述，因为离型剂的不透明部分会形成极大的噪声，造成复制后全息图模糊、散点，全息影像质量非常差，甚至无法清晰识别。本申请的光致聚合物则可以在不使用离型剂的情况下能够不粘黏保护膜，避免了在复制体全息光栅时离型剂的干扰。

[0131] 光致聚合物在与体全息光栅母版复合并曝光复制后，还需经过UV辐照固定、加热强化、UV辐照终止反应等后处理过程。经过后处理后，得到上下带有保护膜中间夹着光致聚合物的体全息光栅全息图的复制产品，即光致聚合物薄膜。

[0132] 本申请的光致聚合物薄膜与目前市面上的其他体全息工艺成品比较如下表：

	光致聚合物薄膜	辐射模压全息薄膜	银盐材料薄膜
立体感	自然光下观察非常强	很弱	强，但通常需要在点光源下观察，最好是在激光光源下观察
透明度	非图像部分完全透明	需要镀硫化锌，透明度稍弱	非图像部分颜色重，透明度弱
颜色	明亮强烈的单色，衍射效率 95%以上，整个画面呈现清朗的感觉	很难有单一色，一般为影虹色或者淡色	单色，但不明亮，表面浮现灰黑色，衍射效率通常在 30%左右
衬底基材	可透明，对绿色激光而标来说黑色和红色衬底有最好对比效果。	可透明，通常需要镀铝，需要金属镜面得到最好效果	需要黑色衬底，以大对比度来突出图像
应用方式	复合或不干胶标贴、转移	复合、热转印或不干胶标贴	不干胶标贴
稳定性	耐日光耐紫外老化，耐热耐寒，耐水，稳定性高，不变色	耐日光稳定性差，长期日晒会褪色黄变破碎	耐水耐潮差，受潮容易霉变变色，破坏图层。对于酒类不适合长期储存，影响二次交易
技术难度	高	低，基本无技术门槛	中
案例	如图 9 和图 10，立体感强非常强，不需在点光源或激光下观察	如图 11，立体感很弱	如图 12 和 13，立体感强，但通常需要在点光源下观察，最好是在激光光源下观察。非点光源（自然光）下观察如图 12，立体效果非常差。

[0133] 本申请还公开了一种光致聚合物承印物，包括上述的光致聚合物，光致聚合物固化于承印物上。在光致聚合物薄膜应用时，首先剥离其中一层保护膜，在片状或连续承印物上涂布冷烫胶或复合热熔胶，同时读取光致聚合物上与体全息光栅一同拍摄制作的定位标识，通过凹凸模版边缘的钝性切割，分切脆性的光致聚合物，可以得到整齐的形状边缘。此时通过UV光源照射固化UV冷转印胶，或降温固化热熔胶后，光致聚合物便被牢固地转印至承印物，在转印过程中同步剥离另外一层保护膜，可以得到不带上下保护膜的光致聚合物承印物。

[0134] 承印物可以是AR镜片，AR-HUD显示屏，透明显示屏，投影式透明HUD显示屏，AR智能头盔显示面罩，安防摄像头AR显示镜头，机载瞄准器显示屏，单兵瞄准器，薄膜式透镜等即透明又显示的屏幕，也可以是各种包装材料和防伪材料等。

[0135] 下面通过不成膜基质的具体实施例和对比例说明本申请的技术方案。

[0136] 实施例1-3

[0137] 实施例1-3分别按照表1中不成膜基质的各组分和用量加入烧瓶中，110摄氏度保温回流3.5h，取出不成膜基质溶液，在25mm试件上风干粘合后以拉力机测试其断裂伸长率和90度剥离强度来标识其脆性和剥离性，结果如表1所示。

[0138] 对比例

[0139] 对比例选取市售EVA树脂（LG化学，ES28005）50g加入烧瓶中，加入丁酮50g，110摄氏度保温回流3.5h，取出不成膜基质溶液，在25mm试件上风干粘合后以拉力机测试其断裂伸长率和90度剥离强度来标识其脆性和剥离性，结果如表1所示。

[0140]

表 1

组分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1
甲基丙烯酸甲酯	34.7g	36.7g	38.5g	/
丙烯酸丁酯	3g	3g	3g	/
甲基丙烯酸羟乙酯	0g	3g	3g	/
甲基丙烯酸异冰片酯	6.8g	6.8g	0	/
甲基丙烯酸十二氟庚酯	5g	0g	5g	/
过氧化二苯甲酰	0.35g	0.35g	0.35g	/
N,N—二甲基对甲苯胺	0.15g	0.15g	0.15g	/
丁酮	50g	50g	50g	/
断裂伸长率	8.02%	4.55%	136%	800%
剥离强度	0.23N/25mm	7.3N/25mm	1.77N/25mm	10N/25mm

[0141] 进一步地，取以上实施例1-3制备的不成膜基质各50g，分别加入酚基乙氧基丙烯酸酯3g、乙烯基咔唑7.54g、双2,6-二氟-3-吡咯苯基二茂钛（GR-FMT,784）1.8g、藻红b 0.028g、丁酮28g，常温下搅拌溶解后，涂布到玻璃板或保护膜上，在覆盖保护膜后用532nm绿激光曝光，衍射效率最高可达85%以上。

[0142] 应当理解的是，以上实施例仅用以说明本申请的技术方案，而非对其限制，对本领域技术人员来说，可以对上述实施例所记载的技术方案进行修改，或者对

其中部分技术特征进行等同替换；而所有这些修改和替换，都应属于本申请所附权利要求的保护范围。

权利要求书

[权利要求 1] 一种光致聚合物薄膜制备方法，其特征在于，包括步骤：

按质量百分比计，按比例称取甲基丙烯酸甲酯、低Tg丙烯酸单体、交联丙烯酸单体、刚性侧基单体、含氟或含硅丙烯酸类单体和自由基热引发剂，为基质；其中，按质量百分比计，甲基丙烯酸甲酯40−85%，低Tg丙烯酸单体0−50%，交联丙烯酸单体0−20%，刚性侧基单体5−20%，含氟或含硅丙烯酸类单体4−20%，自由基热引发剂0.5−5%；

将基质在溶剂1中加热回流1−8小时，得到不成膜基质；

按比例称取不成膜基质、高折射率单体、可见光捕获剂和光引发剂，为原料一；其中，按质量百分比计，不成膜基质40−80%，高折射率单体10−45%，可见光捕获剂0.01−5%，光引发剂1−10%；

将原料一在溶剂2中搅拌溶解，得到光致聚合物溶液；

制作带有定位标的体全息光栅母版；

将光致聚合物溶液涂布于保护膜上烘干形成光致聚合物涂层，在光致聚合物涂层上覆盖保护膜，得到光致聚合物中间品；

将体全息光栅母版上的体全息光栅复制到光致聚合物中间品，得到带有体全息光栅的光致聚合物薄膜；

UV辐照、加热光致聚合物薄膜。

[权利要求 2] 一种光致聚合物，其特征在于，按质量百分比计，包括基质50−80%，复配基20−50%；其中，所述复配基中包括：

高折射率单体 70−90%

可见光捕获剂 0.1−10%

光引发剂 9−20%；

其中，按质量百分比计，基质包括：

甲基丙烯酸甲酯 40−85%

低Tg丙烯酸单体 0−50%

交联丙烯酸单体 0−20%

刚性侧基单体 5−20%

含氟或含硅丙烯酸类单体 4−20%

自由基热引发剂 0.5−5%。

[权利要求 3] 根据权利要求2所述的光致聚合物，其特征在于，所述低Tg丙烯酸单体为丙烯酸乙酯（EA）、丙烯酸丁酯（BA）、丙烯酸异辛酯（2−EHA）、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十二烷基酯中的一种或一种以上。

[权利要求 4] 根据权利要求3所述的光致聚合物，其特征在于，所述交联丙烯酸单体为丙烯酸羟乙酯（HEA）、甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA）、丙烯酰胺（AAM）、羟甲基丙烯酰胺（NMA）、双丙酮丙烯酰胺（DAAM）、甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯（AAEM）、甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯（DMAEMA）中的一种或一种以上；和/或

所述刚性侧基单体为甲基丙烯酸异冰片酯（IBOA）、双环戊二烯及其衍生物、金刚烷基丙烯酸酯类中的一种或一种以上。

[权利要求 5] 根据权利要求4所述的光致聚合物，其特征在于，所述含氟丙烯酸类单体为丙烯酸三氟乙酯（TFEA）、甲基丙烯酸三氟乙酯（TFEMA）、丙烯酸六氟丁酯（HFBA）、甲基丙烯酸十二氟庚酯（DFMA）中的一种或一种以上；

所述含硅丙烯酸类单体为甲基乙烯基氯硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷（VTES）中的一种或一种以上。

[权利要求 6] 根据权利要求5所述的光致聚合物，其特征在于，所述自由基热引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈和偶氮二异丁酸二甲酯、过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酰叔丁酯、过氧化甲乙酮、过氧化二苯甲酰、N,N—二甲基苯胺或二甲基−β−丙酸噻亭中的一种或一种以上。

[权利要求 7] 根据权利要求6所述的光致聚合物，其特征在于，按质量百分比计，所述基质包括：

甲基丙烯酸甲酯 69.4%

丙烯酸丁酯 6%

甲基丙烯酸羟乙酯 0%

甲基丙烯酸异冰片酯 13.6%

甲基丙烯酸十二氟庚酯 10%

过氧化二苯甲酰 0.7%

N,N—二甲基对甲苯胺 0.7%。

[权利要求 8] 一种用于光致聚合物的不成膜基质，其特征在于，按质量百分比计，包括基质30−70%，溶剂1 30−70%，其中，基质中包括：

甲基丙烯酸甲酯 40−85%

低Tg丙烯酸单体 0−50%

交联丙烯酸单体 0−20%

刚性侧基单体 5−20%

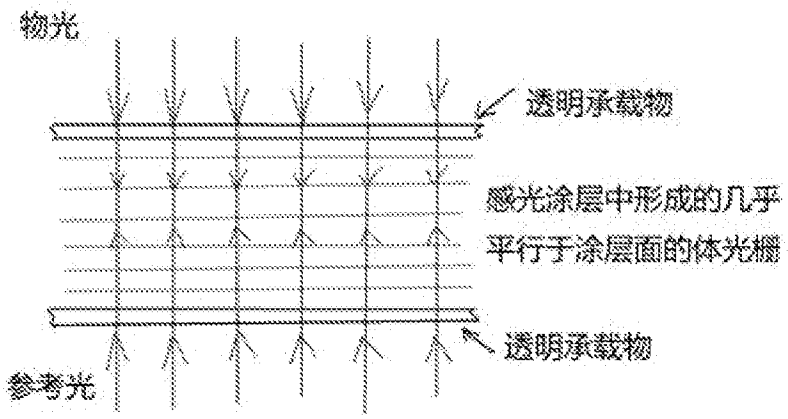
含氟或含硅丙烯酸类单体 4−20%

自由基热引发剂 0.5−5%。

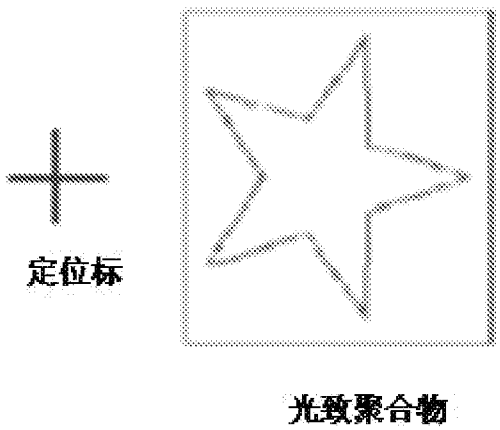
[权利要求 9] 一种光致聚合物薄膜，其特征在于，包括如权利要求2至6任一项所述的光致聚合物及两层保护膜，两层所述保护膜分别覆盖于所述光致聚合物的两侧。

[权利要求 10] 一种光致聚合物承印物，其特征在于，包括承印物和如权利要求2至6任一项所述的光致聚合物，所述光致聚合物固化于所述承印物上，所述光致聚合物带有体全息光栅。

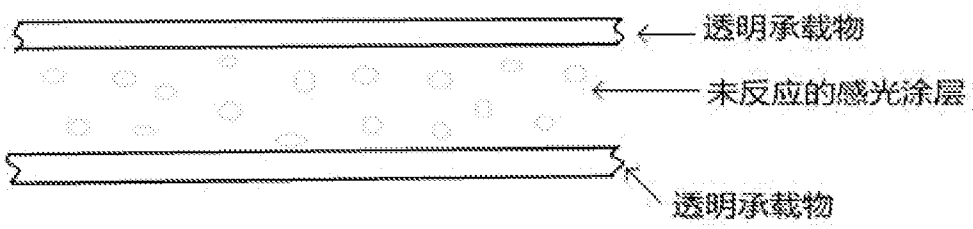
[图1]


物光
透明承载物
感光涂层中形成的几乎
平行于涂层面的体光栅
透明承载物
参考光

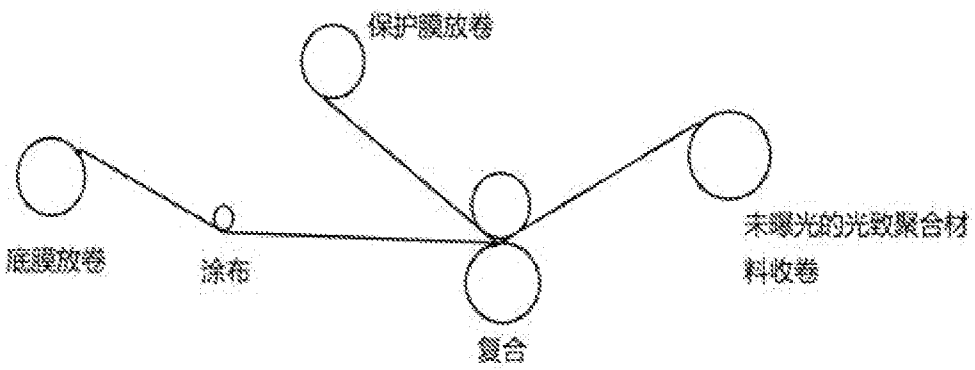
[图2]


定位标
光致聚合物

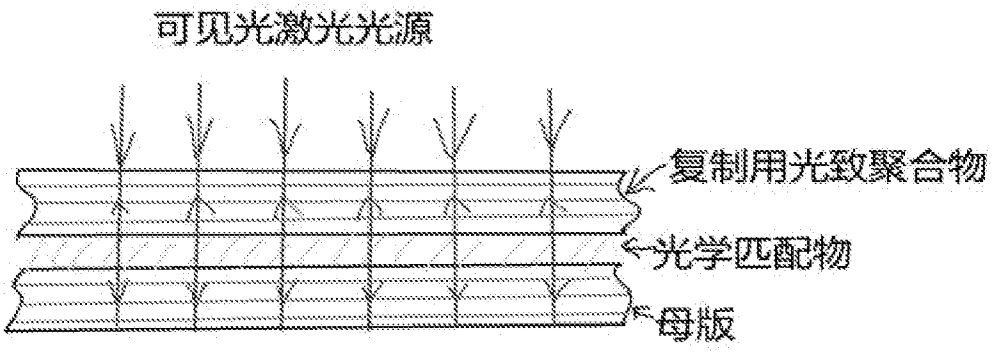
[图3]


透明承载物
未反应的感光涂层
透明承载物

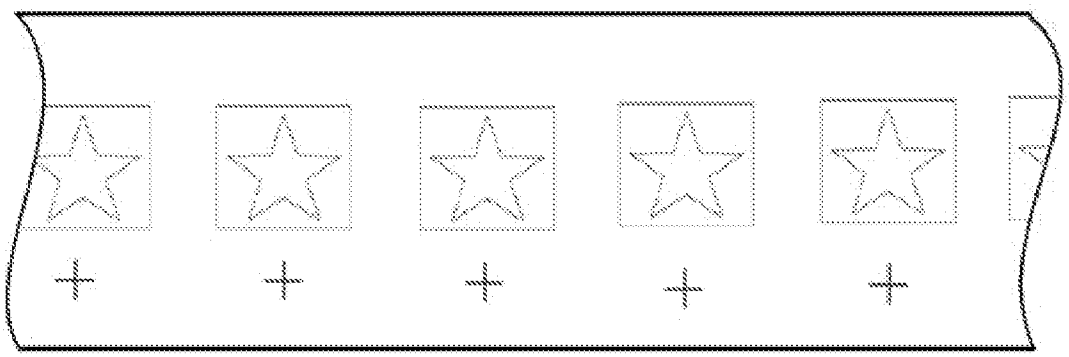
[图4]


保护膜放卷
底膜放卷
涂布
复合
未曝光的光致聚合材
料收卷

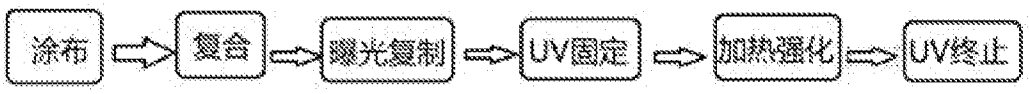
[图5]



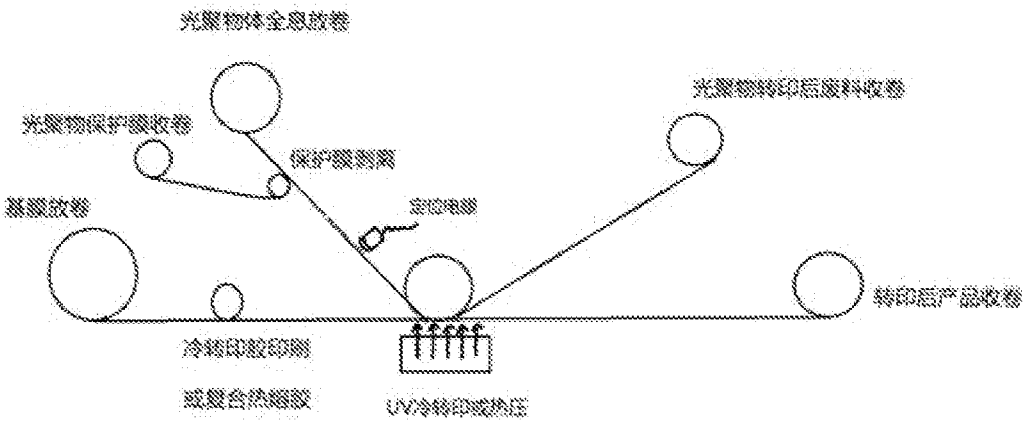
[图6]



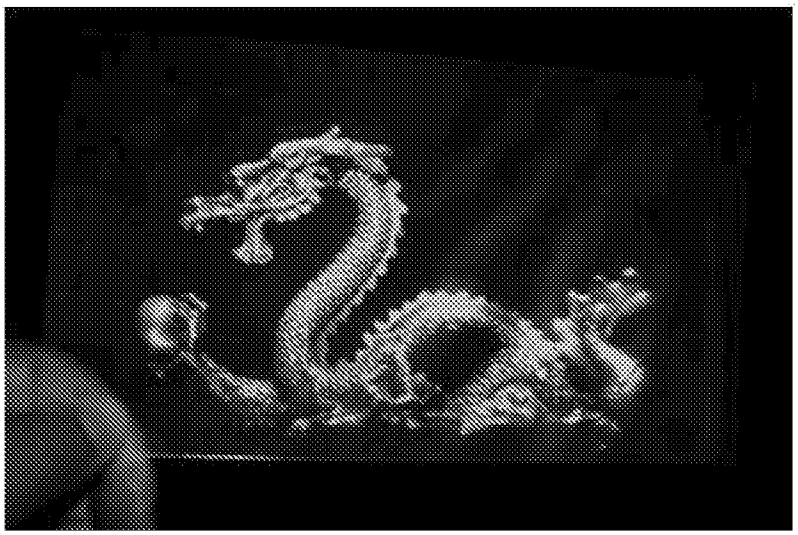
[图7]



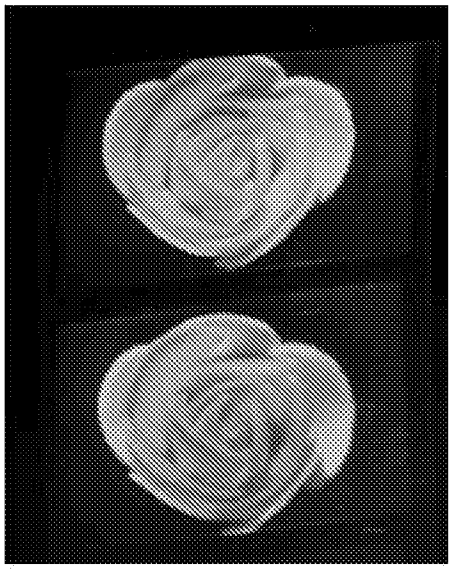
[图8]



[图9]



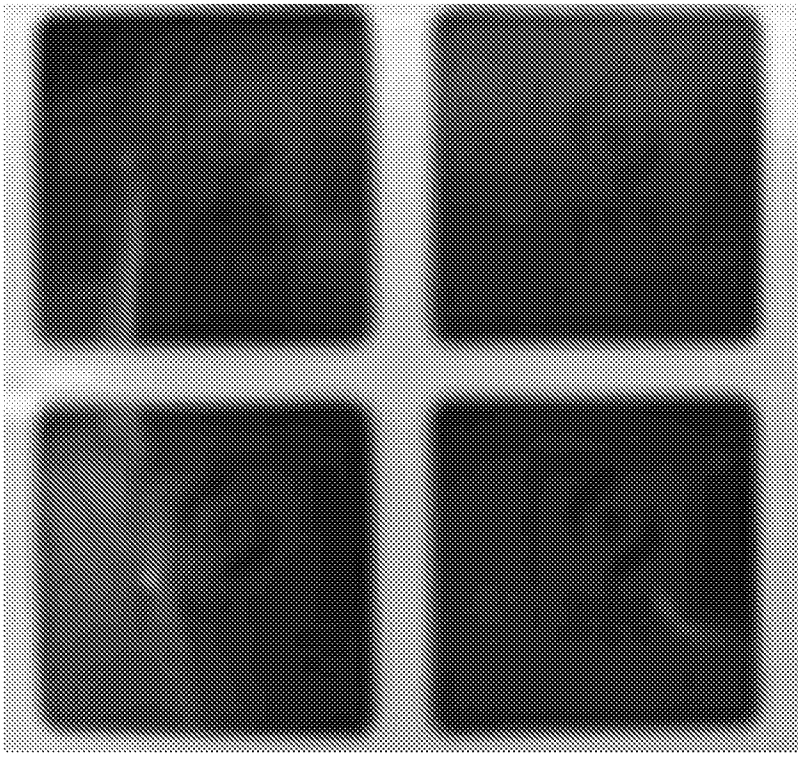
[图10]



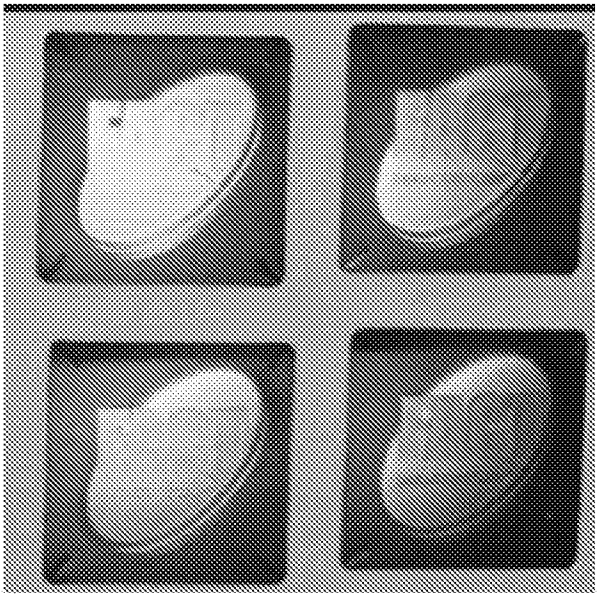
[图11]



[图12]



[图13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2024/094884

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i; G03F7/027(2006.01)i; C09D4/06(2006.01)i; C09D4/02(2006.01)i; C08F220/14(2006.01)i; C08F220/18(2006.01)i; C08F220/20(2006.01)i; C08F220/24(2006.01)i; G03F7/00(2006.01)i; G03H1/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: G03F, C09D, C08F, G03H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, WPABSC, ENTXTC, WPABS, ENTXT, DWPI, CJFD, NPABS, CNKI, PATENTICS, STN, Web of Science, 万方, WANFANG, 读秀, DUXIU, 百度学术, BAIDU SCHOLAR: 深圳幻臻技术, 沈柏仲, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸异冰片酯, 双环戊二烯, 二环戊二烯, 金刚烷, 丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸十二氟庚酯, 氟, 硅, 全息, 光栅, 光致聚合物, 成膜, 膜, methyl methacrylate, methylmethacrylate, MMA, isobornyl methacrylate, IBOA, IBOMA, dicyclopentadiene, DCPD, +adamantyl+, butyl acrylate, dodecafluoroheptyl methacrylate, DFMA, +fluoro+, +silane+, holographic, grating, photopolymer, film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 117666282 A (SHENZHEN HUANZHEN TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 March 2024 (2024-03-08) claims 1-10	1-10
A	CN 107501468 A (BEIHANG UNIVERSITY) 22 December 2017 (2017-12-22) description, paragraphs 3-20	1-10
A	CN 1693323 A (SUZHOU HUAFEI MICROELECTRONIC MATERIAL CO., LTD.) 09 November 2005 (2005-11-09) description, page 1, line 20 to page 3, line 17	1-10
A	CN 106905468 A (SHENYANG XUANBO NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 30 June 2017 (2017-06-30) entire document	1-10

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 August 2024	**19 August 2024**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101324752 A (SHANGHAI FUDAN TECHSUN NEW TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 December 2008 (2008-12-17) entire document	1-10
A	CN 111234091 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 05 June 2020 (2020-06-05) entire document	1-10
A	CN 114230709 A (ZHUHAI NENGDONG TECHNOLOGY OPTICAL INDUSTRY CO., LTD.) 25 March 2022 (2022-03-25) entire document	1-10
A	KR 20220027557 A (INHA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION et al.) 08 March 2022 (2022-03-08) entire document	1-10
A	WO 2016047703 A1 (NATOCO CO., LTD.) 31 March 2016 (2016-03-31) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/094884

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 117666282 A	08 March 2024	None	
CN 107501468 A	22 December 2017	CN 107501468 B	25 October 2019
CN 1693323 A	09 November 2005	CN 1320007 C	06 June 2007
CN 106905468 A	30 June 2017	None	
CN 101324752 A	17 December 2008	WO 2010009592 A1	28 January 2010
		US 2011129764 A1	02 June 2011
		US 8334082 B2	18 December 2012
		EP 2306243 A1	06 April 2011
		EP 2306243 A4	25 January 2012
		CN 101324752 B	25 July 2012
CN 111234091 A	05 June 2020	None	
CN 114230709 A	25 March 2022	None	
KR 20220027557 A	08 March 2022	KR 102416260 B1	05 July 2022
		KR 102416260 B9	05 December 2022
WO 2016047703 A1	31 March 2016	TW 201612141 A	01 April 2016
		JP 2016069400 A	09 May 2016
		JP 6458236 B2	30 January 2019
		KR 20170063762 A	08 June 2017
		CN 106715598 A	24 May 2017
		CN 106715598 B	19 July 2019
		TW I669287 B	21 August 2019

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2024/094884

A. 主题的分类

G03F7/004(2006.01)i；G03F7/027(2006.01)i；C09D4/06(2006.01)i；C09D4/02(2006.01)i；C08F220/14(2006.01)i；C08F220/18(2006.01)i；C08F220/20(2006.01)i；C08F220/24(2006.01)i；G03F7/00(2006.01)i；G03H1/02(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: G03F, C09D, C08F, G03H

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNTXT; WPABSC; ENTXTC; WPABS; ENTXT; DWPI; CJFD; NPABS; CNKI; PATENTICS; STN; Web of Science; 万方; 读秀; 百度学术: 深圳幻臻技术, 沈柏仲, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸异冰片酯, 双环戊二烯, 二环戊二烯, 金刚烷, 丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸十二氟庚酯, 氟, 硅, 全息, 光栅, 光致聚合物, 成膜, 膜, methyl methacrylate, methylmethacrylate, MMA, isobornyl methacrylate, IBOA, IBOMA, dicyclopentadiene, DCPD, +adamantyl+, butyl acrylate, dodecafluoroheptyl methacrylate, DFMA, +fluoro+, +silane+, holographic, grating, photopolymer, film

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 117666282 A (深圳幻臻技术有限公司) 2024年3月8日 (2024 - 03 - 08) 权利要求1−10	1−10
A	CN 107501468 A (北京航空航天大学) 2017年12月22日 (2017 - 12 - 22) 说明书第3−20段	1−10
A	CN 1693323 A (苏州华飞微电子材料有限公司) 2005年11月9日 (2005 - 11 - 09) 说明书第1页第20行−第3页第17行	1−10
A	CN 106905468 A (沈阳宣伯新材料科技有限公司) 2017年6月30日 (2017 - 06 - 30) 全文	1−10
A	CN 101324752 A (上海复旦天臣新技术有限公司) 2008年12月17日 (2008 - 12 - 17) 全文	1−10
A	CN 111234091 A (华南理工大学) 2020年6月5日 (2020 - 06 - 05) 全文	1−10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。　　☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件
“D” 申请人在国际申请中引证的文件
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件
“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件
“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性
“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2024年8月15日	2024年8月19日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 苏洋 电话号码 (+86) 020−28957003

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 114230709 A (珠海市能动科技光学产业有限公司) 2022年3月25日 (2022 - 03 - 25) 全文	1-10
A	KR 20220027557 A (UNIV INHA RES & BUSINESS FOUND等) 2022年3月8日 (2022 - 03 - 08) 全文	1-10
A	WO 2016047703 A1 (NATOCO CO LTD) 2016年3月31日 (2016 - 03 - 31) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/094884

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	117666282	A	2024年3月8日	无			
CN	107501468	A	2017年12月22日	CN	107501468	B	2019年10月25日
CN	1693323	A	2005年11月9日	CN	1320007	C	2007年6月6日
CN	106905468	A	2017年6月30日	无			
CN	101324752	A	2008年12月17日	WO	2010009592	A1	2010年1月28日
				US	2011129764	A1	2011年6月2日
				US	8334082	B2	2012年12月18日
				EP	2306243	A1	2011年4月6日
				EP	2306243	A4	2012年1月25日
				CN	101324752	B	2012年7月25日
CN	111234091	A	2020年6月5日	无			
CN	114230709	A	2022年3月25日	无			
KR	20220027557	A	2022年3月8日	KR	102416260	B1	2022年7月5日
				KR	102416260	B9	2022年12月5日
WO	2016047703	A1	2016年3月31日	TW	201612141	A	2016年4月1日
				JP	2016069400	A	2016年5月9日
				JP	6458236	B2	2019年1月30日
				KR	20170063762	A	2017年6月8日
				CN	106715598	A	2017年5月24日
				CN	106715598	B	2019年7月19日
				TW	I669287	B	2019年8月21日