



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103370658 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201280009102.9

(22)申请日 2012.02.15

(30)优先权数据

13/028,807 2011.02.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.08.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/025230 2012.02.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/138421 EN 2012.10.11

(73)专利权人 沙特基础全球技术有限公司

地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市

(72)发明人 安德鲁·A·伯恩斯

苏密特·贾殷

普拉迪普·吉瓦基·纳德卡尔尼

山塔拉姆·纳拉亚恩·奈克

阿伦库马尔·纳塔拉詹

基兰·阿伦库马尔·普哈马尼

迈克尔·T·塔克莫里

维诺德库马尔·瓦苏德万

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 余刚 吴孟秋

(51)Int.Cl.

G03H 1/02(2006.01)

G11B 7/245(2006.01)

(56)对比文件

JP 2003-308634 A, 2003.10.31,

US 2007/0174854 A1, 2007.07.26,

CN 1918643 A, 2007.02.21,

审查员 赵晓娟

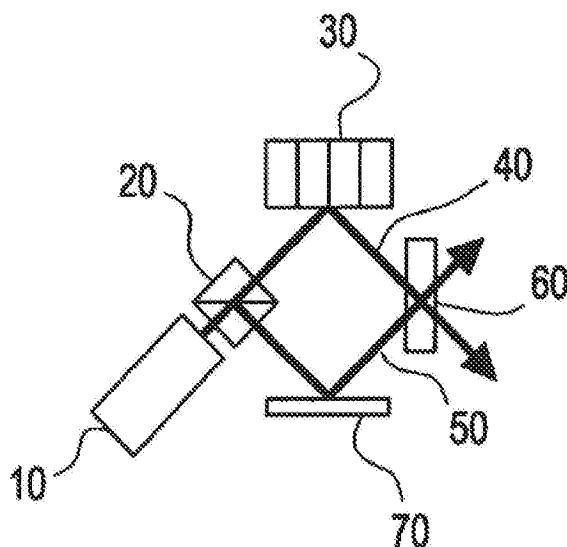
权利要求书3页 说明书23页 附图3页

(54)发明名称

全息存储介质和制作全息存储介质的方法

(57)摘要

描述了用于记录全息图像的器件(11)。所述器件包括全息记录介质(16),所述全息记录介质具有多个表面,并具有分散在透明聚合粘合剂中的光反应染料,该全息记录介质具有记录于其中的来自干涉图案的全息图像,该干涉图案由光反应染料的曝光区域和光反应染料的未曝光区域形成;以及全息记录介质的观看全息图像的第一表面上的第一光阻挡层(14)或材料,该光阻挡层或材料吸收光反应染料敏感的波长范围内的光并允许透射不同的波长范围内的光以便观看全息图像。



1. 一种制造具有体全息图像的器件的方法,包括:

将具有多个表面的全息记录介质曝光于多个相干光源,因而在所述全息记录介质中形成全息图像,所述全息记录介质包括分散在透明聚合物粘合剂中的光反应染料,所述多个相干光源发出所述光反应染料敏感的一个或多个波长的光,所述全息图像由所述光反应染料的光反应区域和所述光反应染料的未反应区域形成;然后

将第一光阻挡层或材料设置在所述全息记录介质的第一表面上,其中,从所述第一表面观看所述全息图像,所述第一光阻挡层或材料吸收所述光反应染料敏感的波长范围内的光并允许透射用于观看所述全息图像的不同于所述光反应染料敏感的波长范围内的光。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,对象光束光源和参考光束光源被引导到所述全息记录介质的表面上,从而形成当被引导到所述全息记录介质的第二表面的光穿过所述全息记录介质并通过所述第一表面离开时,能从所述第一表面观看的透射全息图像,并还包括在曝光所述全息记录介质后,在所述全息记录介质的第二表面上设置具有与第一光阻挡层或材料相同或不同的成分的第二光阻挡层或材料,所述第二光阻挡层或材料吸收所述光反应染料敏感的波长范围内的光并允许透射用于观看所述全息图像的不同于所述光反应染料敏感的波长范围内的光。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,对象光束光源和参考光束光源被引导到所述全息记录介质的表面上,从而形成当被引导到所述全息记录介质的第一表面上的光被设置在所述全息记录介质的第二表面上的反射层或材料反射时能从所述第一表面观看到的透射全息图像。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述反射层或材料不透明或吸收所述光反应染料敏感的波长范围内的光。

5. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述反射层或材料不是不透明的,所述方法还包括在所述反射层或材料之上或之下设置不透明或吸收光反应染料敏感的波长范围内的光的层或材料。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,对象光束光源和参考光束光源中的一个被引导到所述全息记录介质的所述第一表面上,而所述对象光束光源和所述参考光束光源中的另一个被引导到所述全息记录介质的第二表面上,从而形成当光被引导到所述全息记录介质的第一表面上时能从所述第一表面观看到的反射全息图像,并且还包括在曝光所述全息记录介质之后,在所述第二表面上设置不透明或吸收光反应染料敏感的波长范围内的光的层或材料。

7. 根据权利要求1、3至6中的任一项所述的方法,其中,所述第一光阻挡层或材料包括有机染料和第二聚合物粘合剂。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述有机染料包括紫外光吸收剂染料。

9. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述有机染料从由以下项组成的组中选择:苯醌、苯并三唑、蒽醌、酮酐、吡啶基茚二酮、氰基丙烯酸酯、二苯甲酮、水杨酸盐、受阻胺、甲亚胺、醌、巴比土酸衍生物以及它们的组合。

10. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述有机染料以所述第二聚合物粘合剂的重量的0.1%到25%的量存在。

11. 根据权利要求1、3至6中的任一项所述的方法,其中,所述第一光阻挡层或材料具有

在0.5微米到1000微米之间的厚度。

12. 根据权利要求7所述的方法, 其中, 所述透明聚合物粘合剂和/或所述第二聚合物粘合剂是从由以下项组成的组中选择的热塑性或热固性聚合物: 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、聚醚酰胺、聚醚酯、以及它们的组合。

13. 根据权利要求1至6中的任一项所述的方法, 其中, 所述第一光阻挡层或材料设置在所述全息记录介质的所述第一表面上。

14. 根据权利要求1至6中的任一项所述的方法, 其中, 所述第一光阻挡层或材料通过丝网印刷、喷墨印刷、喷涂法、浸涂法、溶剂浇铸、或旋涂到所述器件的表面上来设置在所述全息记录介质的所述第一表面上。

15. 根据权利要求1至6中的任一项所述的方法, 其中, 所述第一光阻挡层或材料通过将膜贴附到所述器件的第一表面上来设置在所述第一表面上。

16. 根据权利要求2至6中的任一项所述的方法, 其中, 所述全息记录介质是全息膜, 并且所述第一表面在所述全息膜的一侧上, 而所述第二表面在所述全息膜的相对侧上。

17. 根据权利要求7所述的方法, 其中, 所述有机染料是有机金属染料。

18. 一种显示全息图像的器件, 包括:

全息记录介质, 具有多个表面, 所述全息记录介质包括分散于透明聚合物粘合剂中的光反应染料, 所述全息记录介质具有记录在其中的全息图像, 所述全息图像由所述光反应染料的光反应区域和光反应染料的未反应区域形成; 以及

在所述全息记录介质的第一表面上的第一光阻挡层或材料, 其中, 从所述第一表面观看所述全息图像, 所述第一光阻挡层或材料吸收所述光反应染料敏感的波长范围内的光并允许透射用于观看所述全息图像的不同于所述光反应染料敏感的波长范围内的光。

19. 根据权利要求18所述的器件, 其中, 所述全息图像是当被引导到所述全息记录介质第二表面的光穿过所述全息记录介质并通过所述第一表面离开时, 能从所述第一表面观看的透射全息图像, 并且还包括设置在所述全息记录介质第二表面上的具有与所述第一光阻挡层或材料相同或不同的成分的第二光阻挡层或材料, 所述第二光阻挡层或材料吸收所述光反应染料敏感的波长范围内的光并允许透射用于观看所述全息图像的不同所述光反应染料敏感的波长范围内的光。

20. 根据权利要求19所述的器件, 其中, 所述全息记录介质是全息膜, 并且所述第一表面在所述全息膜一侧上, 而所述第二表面在所述全息膜的相对侧上。

21. 根据权利要求18所述的器件, 其中, 所述全息图像是当被引导到所述全息记录介质第一表面的光被设置在所述全息记录介质第二表面上的反射层或材料反射时能从所述第一表面观看到的透射全息图像。

22. 根据权利要求21所述的器件, 其中, 所述反射层或材料不透明或吸收所述光反应染料敏感的波长范围内的光。

23. 根据权利要求21所述的器件, 还包括设置在所述反射层或材料上的不透明或吸收光反应染料敏感的波长范围内的光的层或材料。

24. 根据权利要求19所述的器件, 其中, 所述全息图像是当光被引导到所述全息记录介

质的第一表面上时能从所述第一表面观看到的反射全息图像,并还包括设置在所述第二表面上的不透明或吸收所述光反应染料敏感的波长范围内的光的层或材料。

25.根据权利要求18、21-23中的任一项所述的器件,其中,所述第一光阻挡层或材料包括有机染料和第二聚合物粘合剂。

26.根据权利要求25所述的器件,其中,所述有机染料包括紫外光吸收剂染料。

27.根据权利要求25所述的器件,其中,所述有机染料从由以下项组成的组中选择:苯醌、苯并三唑、氰基丙烯酸酯、二苯甲酮、水杨酸盐、受阻胺、蒽醌、酮酐、吡啶基茚二酮、甲亚胺、醌、巴比土酸衍生物、以及它们的组合。

28.根据权利要求25所述的器件,其中,所述有机染料以所述聚合物粘合剂的重量的0.1%到25%的量存在。

29.根据权利要求25所述的器件,其中,所述透明聚合物粘合剂和/或第二聚合物粘合剂从由以下项组成的组中选择: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、聚醚酰胺、聚醚酯、以及它们的组合。

30.根据权利要求18、21-23中的任一项所述的器件,其中,所述第一光阻挡层或材料设置在所述全息记录介质的所述第一表面的至少一部分上。

31.根据权利要求19至24中的任一项所述的器件,其中,所述全息记录介质是全息膜,并且所述第一表面是所述全息膜的一侧,而所述第二表面是所述全息膜的相对侧。

32.根据权利要求25所述的器件,其中,所述有机染料是有机金属染料。

33.一种显示根据权利要求1至16中的任一项所述的方法产生的全息图像的器件。

全息存储介质和制作全息存储介质的方法

技术领域

[0001] 本公开涉及结合了全息图,更具体地结合了彩色透射全息图的模塑器件。本发明还公开了制造和使用该模塑器件的方法。

背景技术

[0002] 全息图是一种越来越流行的真品鉴定机制,不管是出于安全目的或品牌保护。全息图用于这些目的主要是由其相对难于被复制驱动的。全息图是通过干涉两个或更多的相干光束从而创建干涉图案,并在全息记录介质存储该图案而建立的。通过在相干光束干涉前将数据或图像赋予这两个相干光束,信息或图像可以存储在全息图中。全息图通过以匹配于用于创建该全息图的两个原始光束之一的光束辐照来读出,并且全息图中存储的任何数据或图像将被显示。作为记录全息图所需的复杂方法的结果,其鉴定用途已经被提出并实施在诸如信用卡,软件,护照,服装,电子装置等器件上。

[0003] 两类全息图都包括表面浮雕(surface relief)结构全息图和体全息图。许多用于安全或鉴定应用的全息图都是表面浮雕型的,图案和包含在其中的任何数据或图像存储在赋予记录介质表面的结构或变形中。其结果是,第一记录全息图可由两个相干光束的干涉建立,但副本可通过使用诸如凹凸印刷(embossing)技术复制表面结构建立。全息图的复制便于诸如信用卡或安全标签的器件的大规模生产,但它也有使得使用同样的机制将这些全息图的未经授权的复制和/或修改用于这些原件的赝品部分成为可能的缺点。

[0004] 不同于表面全息图,体全息图在记录介质块体内形成。体全息图具有被复合的能力,在块体记录材料内的不同深度和不同角度存储信息,并因此具有存储更多个信息的能力。另外,由于构成全息图的图案被嵌入,所以不能使用与表面浮雕全息图的相同的技术复制。

[0005] 提出了多种类型的全息记录介质,包括卤化银乳剂、光致抗蚀剂、光聚合物等。也提出了用于体全息图的基于光致变色染料的全息图,其提供其他全息记录介质所不能实现的优点,比如由热塑性的技术(模塑、挤压成型、层压等)实现的可加工性、即时全息图可视性以及初始写入后的潜在光敏性(latent photosensitivity)。然而,在结合在现实世界使用的结构中(如安全应用)时,潜在光敏性可导致所记录的全息图像的退化。

[0006] 因此,仍然需要改进的全息材料以结合到诸如安全或认证装置结构中。

发明内容

[0007] 在示例性实施方式中,制造显示全息图像的器件的方法包括:

[0008] 曝光具有多个表面的全息记录介质于在一个或多个波长发光的多个相干光源,全息介质包括分散在透明聚合物粘合剂中的光反应染料,其中光反应染料对一个或多个波长敏感,因而在其中形成全息图像,该全息图像由光反应染料的光反应区和光反应染料的未反应区形成;然后

[0009] 将第一光阻挡层或材料设置在全息记录介质的第一表面上,全息图像从该表面观

看,光阻挡层或材料吸收光反应染料敏感的波长范围内光,并允许与观看全息图像的波长范围不同的光透射。

[0010] 在另一个示例性实施方式中,显示全息图像的器件(article)包括:

[0011] 全息记录介质,其具有多个表面,包括分散在透明聚合物粘合剂中的光反应染料,全息记录介质具有记录在其上的全息图像,其由光反应染料的光反应区和光反应染料的未反应区形成;以及

[0012] 在观看全息图像的全息记录介质的第一表面上的第一光阻挡层或材料,光阻挡层或材料吸收光反应染料敏感的波长范围内光,并允许与观看全息图像的波长范围不同的光透射。

附图说明

[0013] 形状参考附图,这些附图表示示例性实施方式并且其中相同的要素可由相同的数字标记:

[0014] 图1示出了用于记录透射全息图的装置的简化示图;

[0015] 图2示出了用于记录反射全息图的装置的简化示图;

[0016] 图3示出了具有光阻挡层的用于在透射中观看的透射全息图;

[0017] 图4示出了具有光阻挡层的用于在反射中观看的透射全息图;

[0018] 图5示出了具有光阻挡层的反射全息图;

[0019] 图6示出了光阻挡层的示例性染料和用于全息记录的光反应染料的吸收光谱的曲线图;

[0020] 图7示出了示例性光阻挡层的光谱透射的曲线图。

具体实施方式

[0021] 本文中公开的全息记录介质包括,具有分散在其中的光反应染料的透明聚合物粘合剂。该聚合物粘合剂可以是热塑性聚合物、热固性聚合物、或包括这些聚合物中的一种或多种的组合。该聚合物可以是低聚物、聚合物、树状聚合物(dendrime)、离子聚合物、共聚物,例如,嵌段共聚物、无规共聚物、接枝共聚物、星形嵌段共聚物等,或包括前述聚合物中的至少一种的组合。可用于粘合剂组合物中的示例性热塑性有机聚合物包括但不限于,聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酯(例如,脂环族聚酯、间苯二酚芳基化物聚酯等)、聚烯烃、聚碳酸酯、聚苯乙烯、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、聚醚酰胺、聚醚酯等,或包括诸如聚碳酸酯和聚酯的上述的热塑性聚合物(混合或共聚或接枝聚合)中的至少一种的组合。

[0022] 示例性的聚合物粘合剂在本文中描述为“透明的”。当然,这并不意味着聚合物粘合剂不吸收任何波长的光。示例性的聚合物粘合剂只需要在全息图像曝光和观看的波长内合理透明,以便不会对图像的形成和观看不当地干涉。在示例性实施方式中,聚合物粘合剂在相关的波长范围内具有小于0.2的吸光度。在另一个示例性实施方式中,聚合物粘合剂在相关的波长范围内具有小于0.1的吸光度。在又一个示例性实施方式中,所述聚合物粘合剂在相关的波长范围内具有小于0.01的吸光度。如果能够改为透明的,则对电磁辐射不透明

的有机聚合物也可用在粘合剂组合物中。例如,聚烯烃通常是光学不透明的,这是因为存在大的结晶和/或球晶。然而,通过共聚聚烯烃,其可以偏析为纳米尺寸的范畴,这导致共聚物是光学透明的。

[0023] 在一个实施方式中,有机聚合物和光致变色染料可化学附着。光致变色染料可附着到聚合物主链。在另一个实施方式中,光致变色染料可连接到聚合物主链上作为取代基。化学附着可以包括共价键、离子键等。

[0024] 粘合剂组合物中使用的脂环族聚酯的示例是这样的物质,其特征为光学透明、改进的耐气候性和低吸水性。通常还希望脂环族聚酯与聚碳酸酯树脂具有良好的熔体相容性(melt compatibility),因为聚酯可与聚碳酸酯树脂混合以便用于粘合剂组合物。环脂族聚酯通常是通过二元醇(例如,直链或支链的烷二醇以及含从2至12个碳原子的烷二醇)与二元酸或酸衍生物反应制备的。

[0025] 可用于粘合剂组合物的聚芳酯是指芳族二羧酸和双酚的聚酯。除了芳基酯键,聚芳酯共聚物还包括已知为聚酯-碳酸酯的碳酸酯键。这些芳基酯可单独使用或彼此结合使用,或更特别地与双酚聚碳酸酯结合使用。这些有机聚合物可在溶液中制备,或通过芳族二羧酸或它们的酯形成的衍生物与双酚类和它们的衍生物熔融聚合。

[0026] 有机聚合物的混合物也可以用作用于全息装置的粘合剂组合物。特别地,有机聚合物的混合物可包括聚碳酸酯(PC)-聚(1,4-环己烷-二甲醇-1,4-环己烷二羧酸酯)(PCCD)、PC-聚(环己烷二甲醇-共-对苯二甲酸乙二醇酯)(PETG)、PC-聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、PC-聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、PC-聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、PC-PCCD-PETG、间苯二酚芳基聚酯-PCCD、间苯二酚芳基聚酯-PETG、PC-间苯二酚芳基聚酯、间苯二酚芳基聚酯-聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),间苯二酚芳基聚酯-PCCD-PETG等或包括前述中的至少一种的组合。

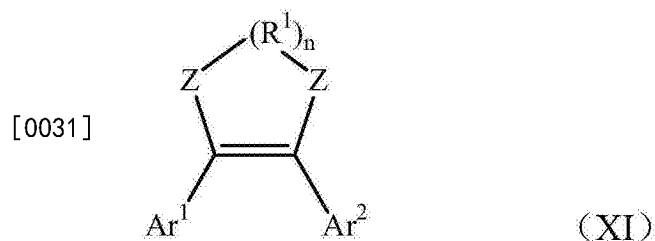
[0027] 二元混合物、三元混合物、以及具有多于三种树脂的混合物都可用于聚合物合金。当二元混合物或三元混合物用于聚合物合金时,合金中一种聚合物树脂可占组合物总重量的约1%到约99%(重量百分比)。在该范围内,通常要求该聚合物树脂的量大于或等于组合物总重量的约20%,优选大于或等于约30%,更优选为大于或等于约40%。在该范围内,还要求该聚合物树脂的量小于或等于组合物总重量约90%,优选小于或等于约80%,更优选小于或等于约60%。当使用具有三种以上的聚合树脂的三元混合物时,各种聚合物树脂可以以任何希望的重量比存在。

[0028] 可用于粘合剂组合物的示例性的热固性聚合物包括但不限于,聚硅氧烷、酚醛树脂、聚氨酯、环氧树脂、聚酯、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯等,或包括上述的热固性聚合物中的至少一种的组合。在一个实施方式中,该有机材料可以是热固性聚合物的前体(precursor)。

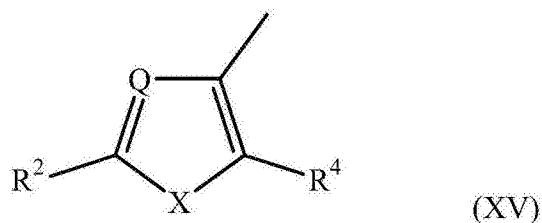
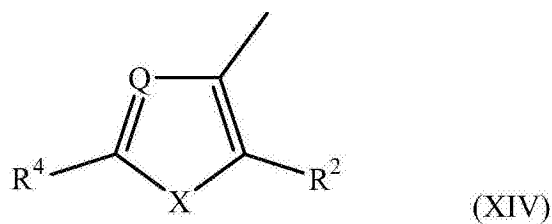
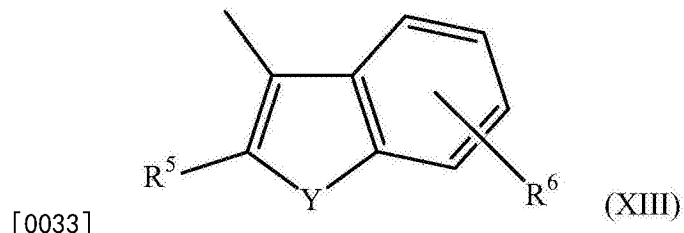
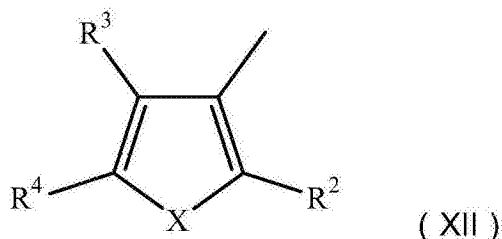
[0029] 如上所述,光敏材料是光致变色染料。光致变色染料是能够被电磁辐射写入和读取的材料。在一个示例性实施方式中,光致变色染料可用光化辐射(即,从约350纳米至约1100纳米的光化辐射)写入和读取。在更具体的实施方式中,完成写入和读取的波长可以从约400纳米到约800纳米。在一个示例性实施方式中,读取和写入是在约400纳米至约600纳米的波长实现的。在另一个示例性实施方式中,写入和读取是在约400纳米至约550纳米的波长实现的。在一个具体的示例性实施方式中,全息介质适于在约405纳米的波长写入。在

这样具体的示例性实施方式中,尽管取决于观看和照射角度以及衍射光栅间距和角度,全息图的观看可在其他角度进行,但是读取可在约532纳米的波长进行。光致变色染料的示例包括二芳基乙烯(diarylethene)和硝酮。

[0030] 示例性二芳基乙烯化合物可由式(XI)表示:



[0032] 其中n是0或1;R¹是单共价键(C₀)、C₁-C₃烯烷基、C₁-C₃全氟烯烷基、氧;或-N(CH₂)ₓCN, 其中x是1、2、或3;当n为0时,Z是C₁-C₅烷基、C₁-C₅全氟烷基、或CN;当n是1时,Z是CH₂、CF₂、或C=O;Ar¹和Ar²各自独立地是i)苯基、蒽、菲、吡啶、哒嗪、1H-非那烯(phenylene)或萘基,其被1-3个取代基取代,其中的取代基各自独立地是C₁-C₃烷基、C₁-C₃全氟烷基、或氟;或ii),它们由下列化学式表示:

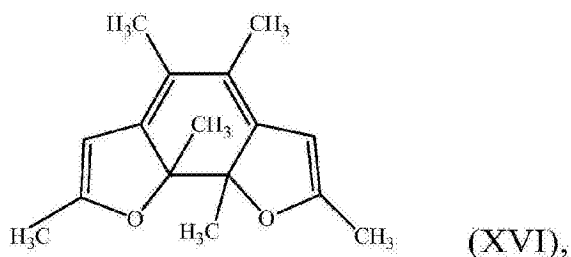


[0034] 其中R²和R⁵各自独立地是C₁-C₃烷基或C₁-C₃全氟烷基;R³是C₁-C₃烷基、C₁-C₃全氟烷基、氢、或氟;R⁴和R⁶各自独立地是C₁-C₃烷基、C₁-C₃全氟烷基、CN、氢、氟、苯基、吡啶基、异噁唑、-CHC(CN)₂、醛、羧酸、-(C₁-C₅烷基)COOH或2-亚甲基苯并(methylenebenzo)[d][1,3]二硫杂环戊烯(dithiole);其中X和Y各自独立地是氧、氮或硫,其中氮原子可选被C₁-C₃烷基或

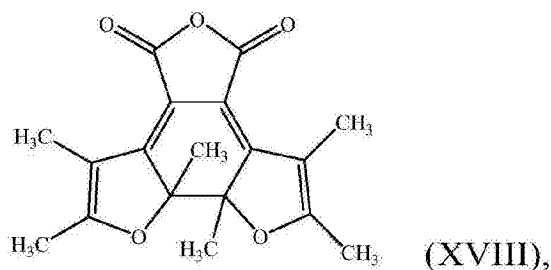
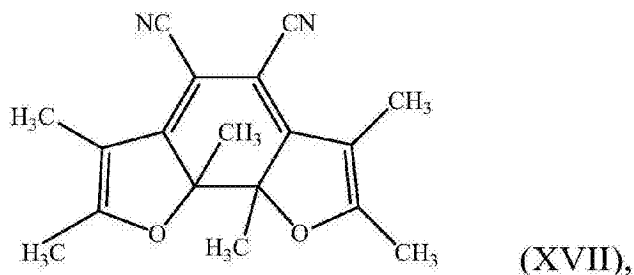
C₁-C₃全氟烷基取代,并且其中Q是氮。

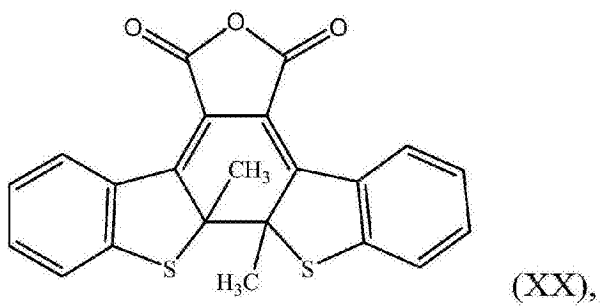
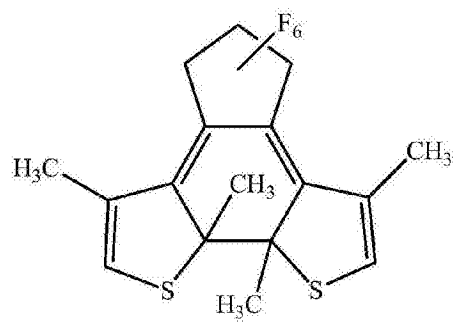
[0035] 可用作光敏材料的二芳基乙烯的示例包括二芳基全氟环戊烯(diarylperfluorocyclopentene)、二芳基马来酸酐(diarylmaleic anhydrides)、二芳基马来酰亚胺(diarylmaleimide)、或包括至少一种上述二芳基乙烯的组合物。二芳基乙烯是作为开环或闭环异构体存在的。一般地,二芳基乙烯的开环异构体在较短波长具有吸收带。用紫外光辐照后,在较长的波长出现新吸收带,这是由于闭环异构体导致的。一般地,闭环异构体的吸收光谱取决于噻吩环、萘环或苯环的取代基。开环异构体的吸收结构取决于上环烯结构(upper cycloalkene structure)。例如,马来酸酐或马来酰亚胺衍生物的开环异构体与全氟环戊烯衍生物相比光谱向较长波长移位。

[0036] 二芳基乙烯闭环异构体的示例包括:

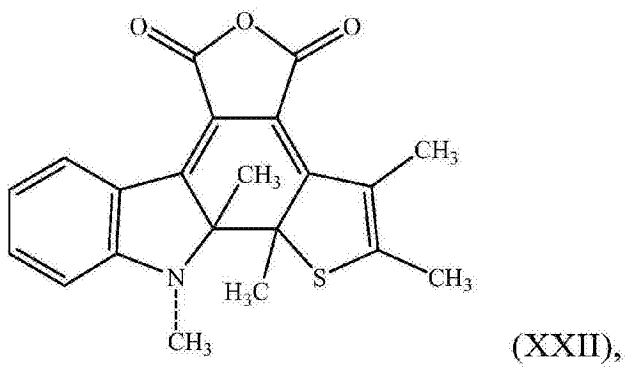
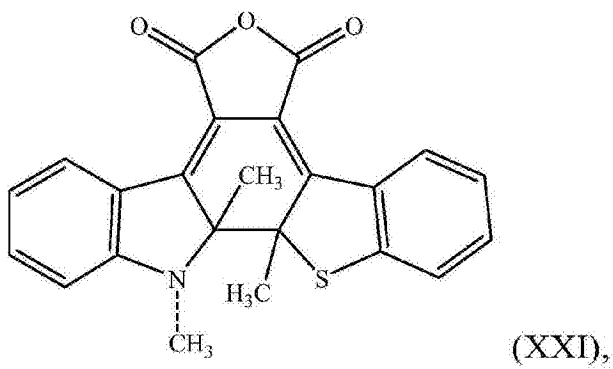


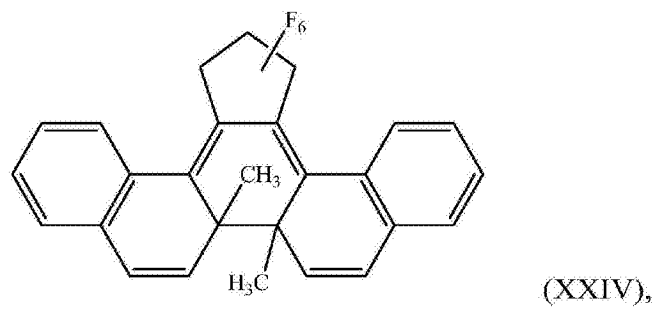
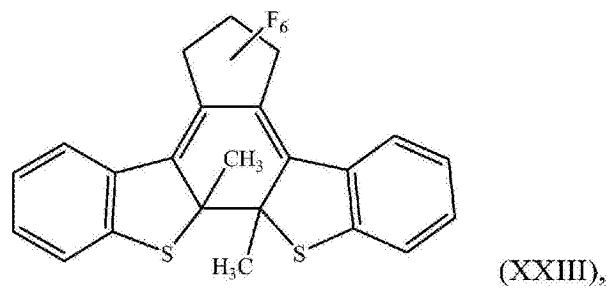
[0037]



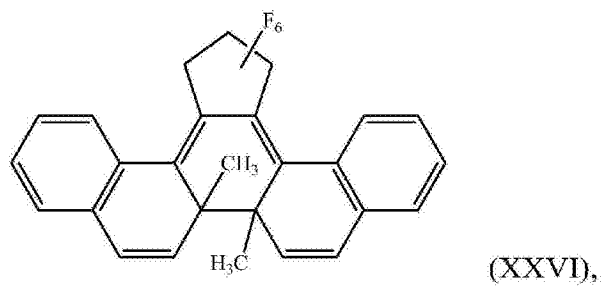
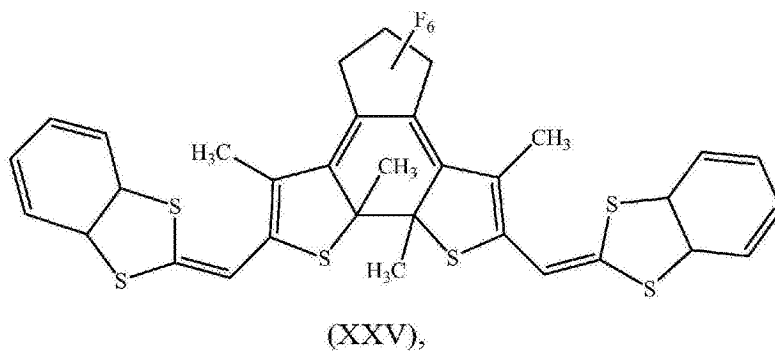


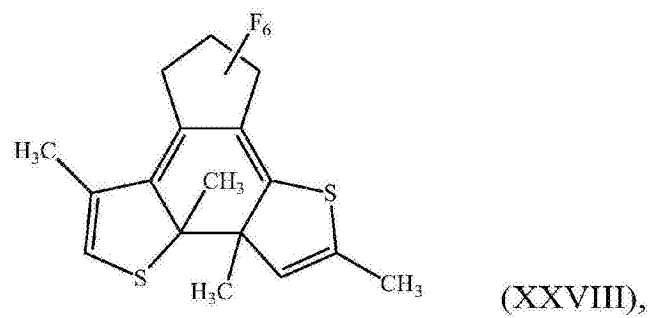
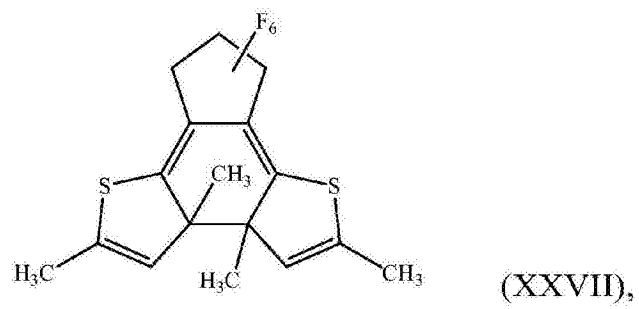
[0038]



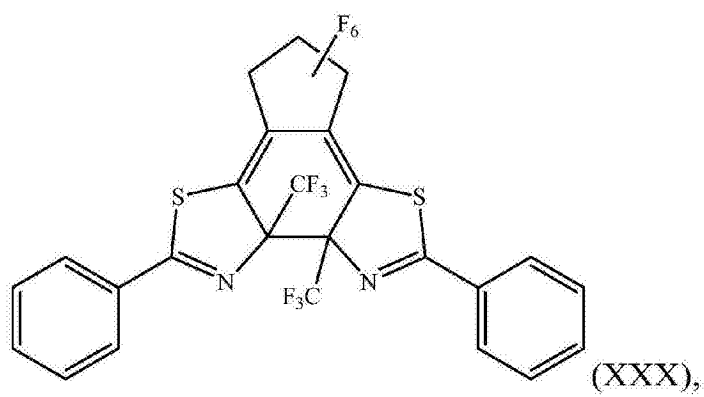
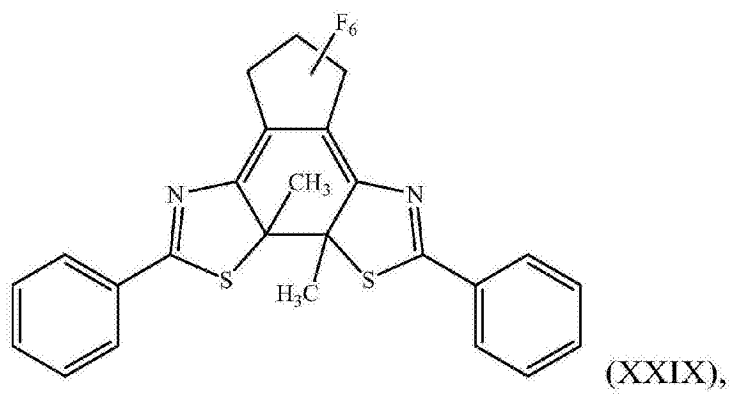


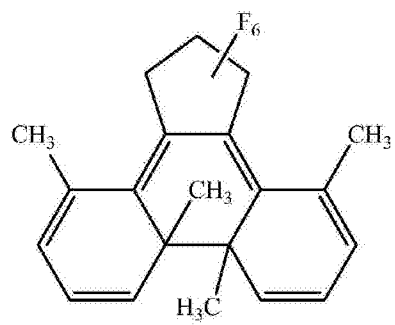
[0039]



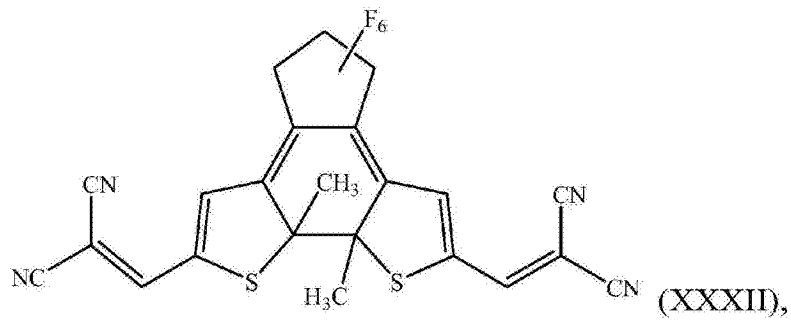


[0040]



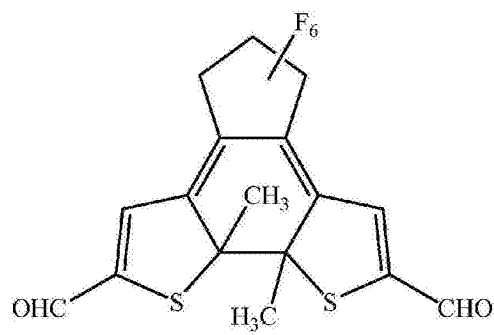


(XXXI),

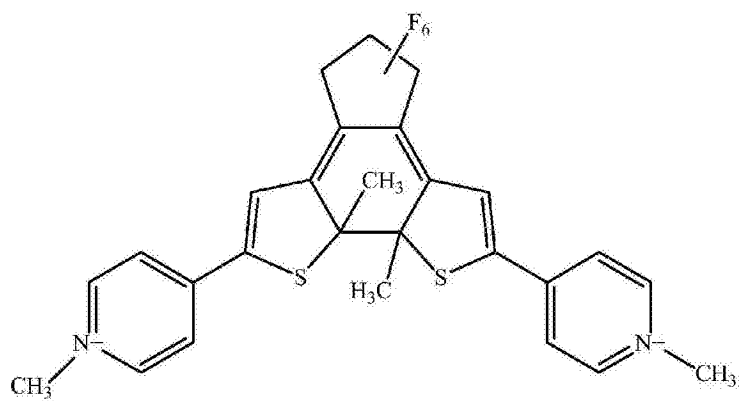


(XXXII),

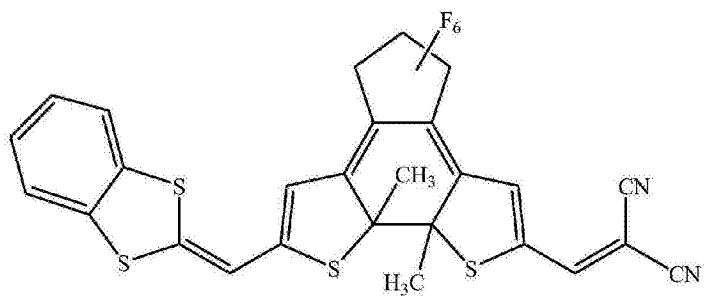
[0041]



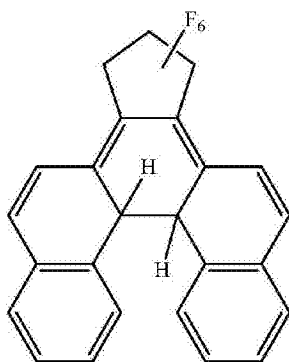
(XXXIII),



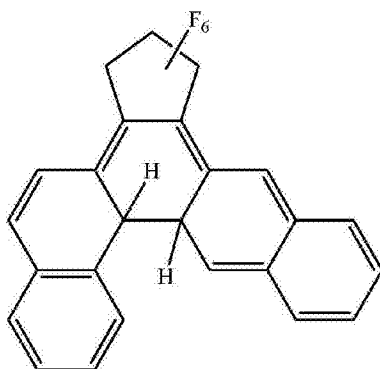
(XXXIV),



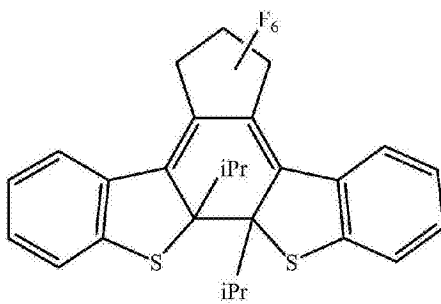
(XXXV),



(XXXVI),

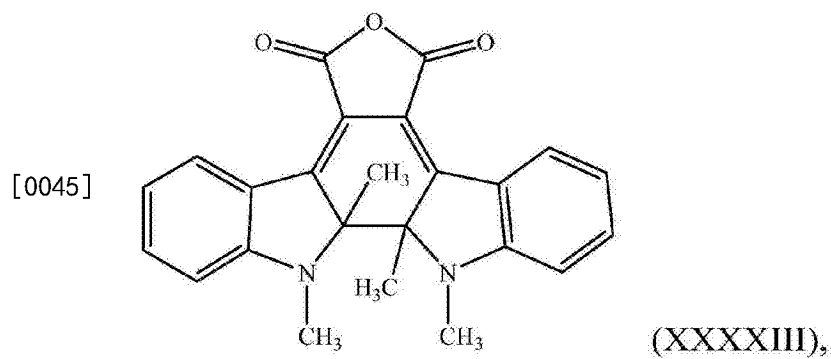
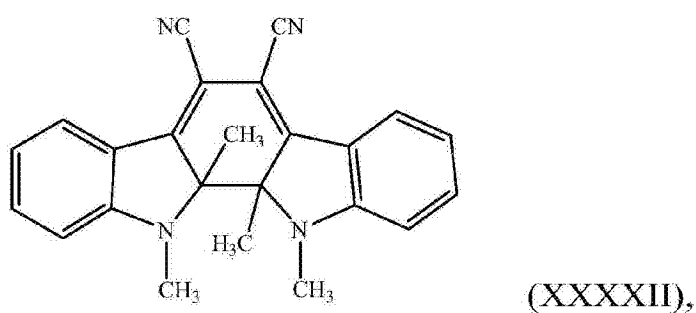
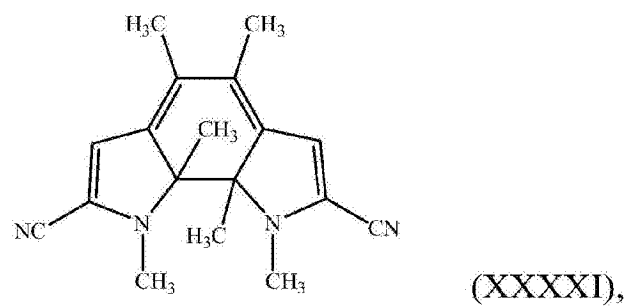
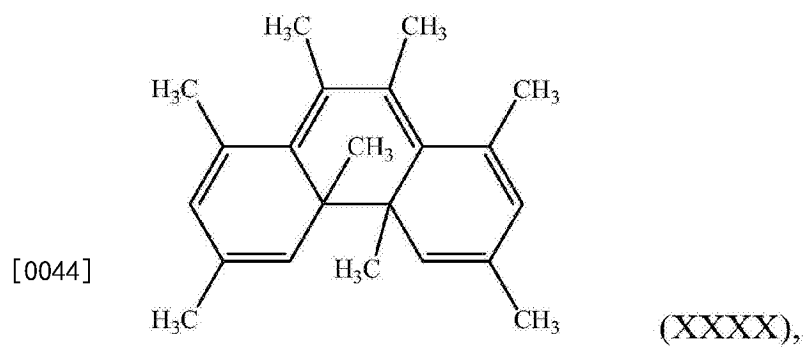
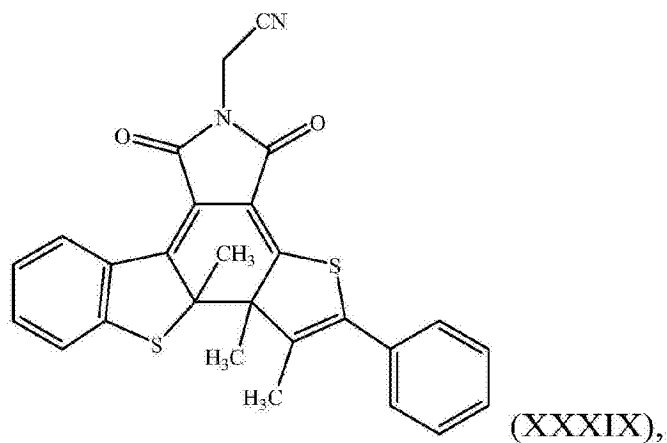


(XXXVII),



(XXXVIII),

[0043] 这里 iPr 表示异丙基;

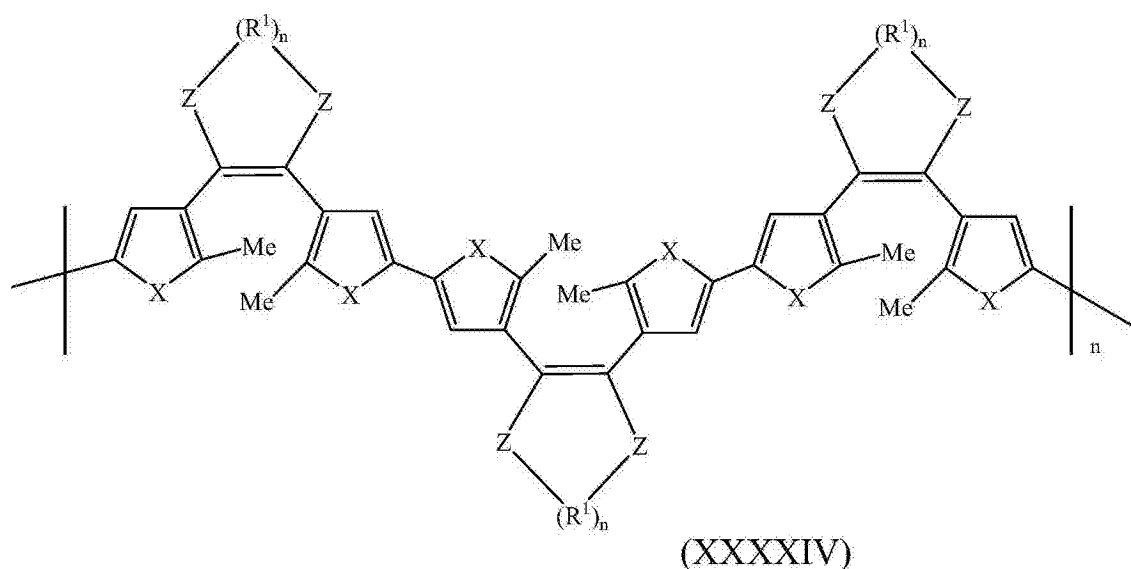


[0046] 以及包括至少一种前述二芳基乙烯的组合。

[0047] 具有五元杂环的二芳基乙烯有两种构象,即两个环镜面对称(平行构象)和 C_2 对称(反平行构象)。一般地,两种构象的数目比是1:1。在一个实施方式中,增加反平行构象的比从而促进量子产率(quantum yield)的增加是理想的,下面将进一步详细描述。增加反平行构象对平行构象的数目比可通过将诸如 $-(C_1-C_5\text{烷基})COOH$ 取代基的体取代基共价键键合到具有五元杂环的二芳基乙烯实现。

[0048] 在另一个实施方式中,二芳基乙烯可以具有下面通式(XXXXIV)的聚合物的形式。式(XXXXIV)表示聚合物的开环式异构体形式。

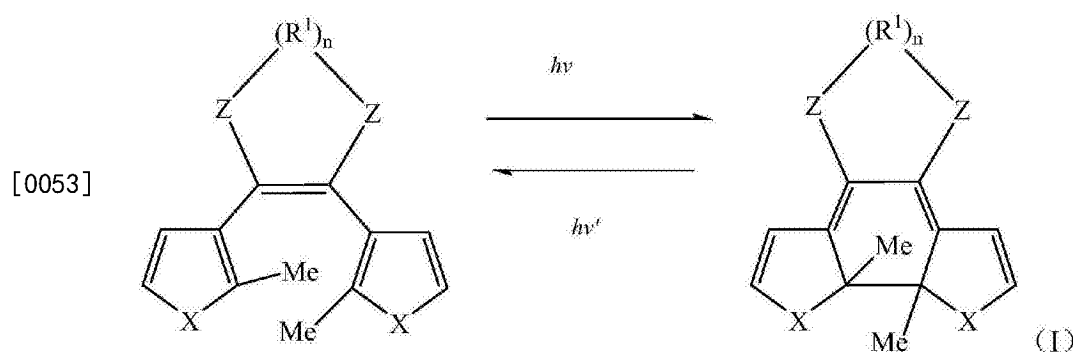
[0049]



[0050] 其中Me表示甲基, R^1 、X和Z具有式(XI)到(XV)中解释的相同的意义,且n是任何大于1的数字。

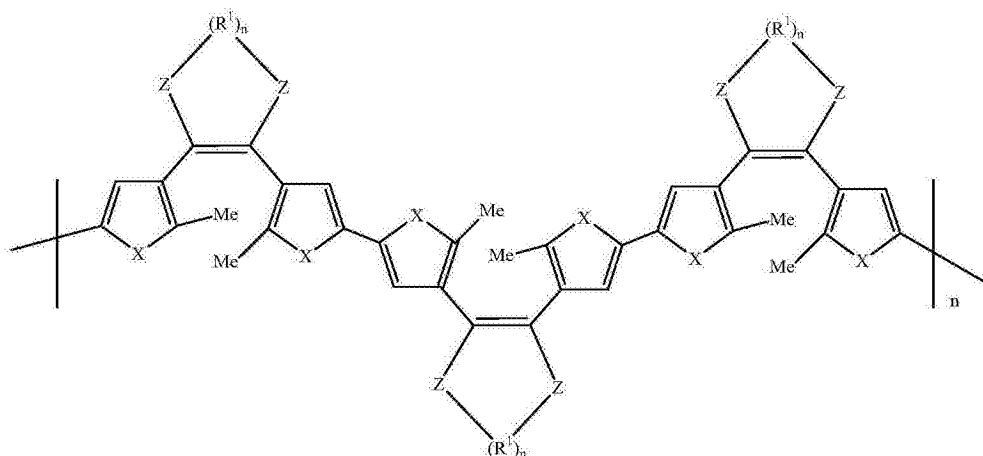
[0051] 聚合二芳基乙烯也可用来增加反平行构象对平行构象的数目比。

[0052] 二芳基乙烯可以在光存在下反应。在一个实施方式中,示例性二芳基乙烯可以根据下面的化学方程式(I),在光存在下进行可逆环化反应:

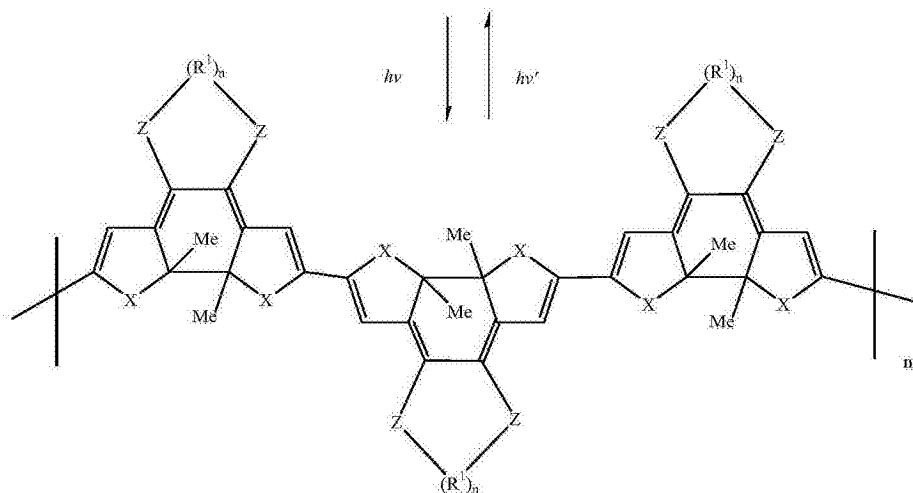


[0054] 其中X, Z R^1 和n具有上述含义;并且其中Me为甲基。环化反应可用于产生的全息图。全息图通过使用辐射以起开环异构体形式或闭环异构体形式的作用来产生,或反之亦然。

[0055] 示例性二芳基乙烯的聚合形式的类似反应如下面的等式(II)中所示:



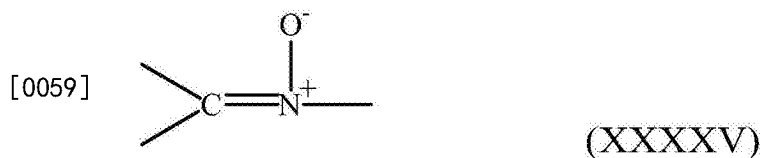
[0056]



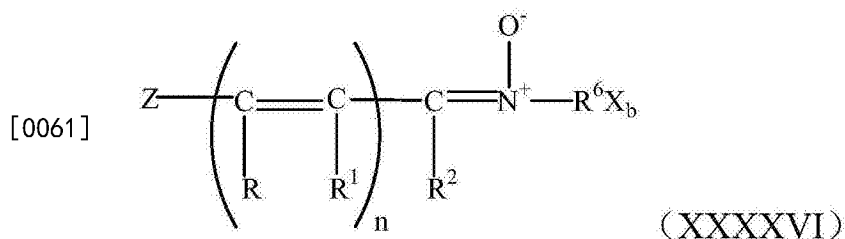
(II)

[0057] 其中X, Z, R^1 和n具有上述含义;并且其中Me为甲基。

[0058] 硝酮也可用作全息存储介质中的光致变色染料。硝酮具有式(XXXXV)中所示的一般结构:

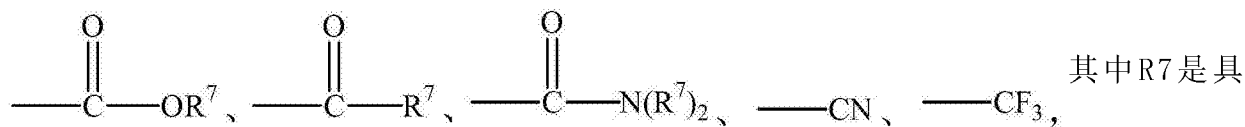


[0060] 示例性硝酮通常包括由式(XXXXVI)表示的芳基硝酮结构:



[0062] 其中Z是 $(R^3)_a-Q-R^4-$ 或 R^5- ;Q是一价、二价或三价取代基或连接基团;其中R、 R^1 、 R^2 和 R^3 中的每个独立地是氢、烷基或含1至约8个碳原子的取代烷基自由基或含6至约13个碳原子的芳基; R^4 是含6至约13个碳原子的芳基; R^5 是含6至约20个碳原子并具有含杂原子具有取代基的芳基,其中所述杂原子至少为氧、氮或硫中至少一个; R^6 是含有6至约20个碳原子

的芳族烃基;X是卤素;氰基;硝基;脂族酰基;烷基;具有1至约8个碳原子的取代烷基、具有6至约20个碳原子的芳基、烷氧羰基、或选自下面组中的邻位或对位的吸电子基团:



有1至约8个碳原子的烷基基团;a是高达约2的量;b是高达约3的量;且n高达约4。

[0063] 如从式(XXXXVI)可看出,硝酮可以是 α -芳基-N-芳基硝酮或共轭类似物(conjugated analog),其中共轭在芳基基团和 α -碳原子之间。 α -芳基常被取代,最常见的是被二烷基氨基取代,其中烷基含有1至约4个碳原子。 R^2 是氢且 R^6 是苯基。根据“a”的值是0,1或2,Q可为一价、二价或三价。说明性的Q值下面表1中示出。

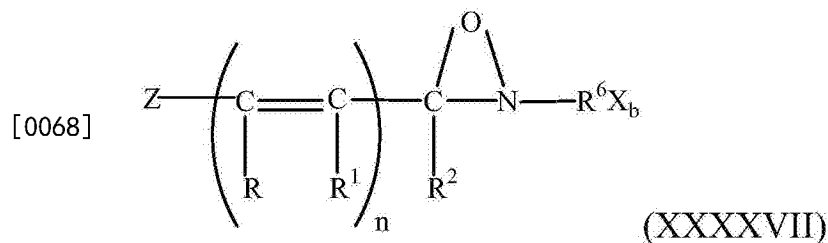
[0064]

表 1	
Q 的化合价	Q 的身份
单价	氟、氯、溴、碘、烷基、芳基
二价	氧、硫、羰基、亚烷基、亚芳基
三价	氮

[0065] 希望Q是氟、氯、溴、碘、氧、硫或氮。

[0066] 硝酮的示例是 α -(4-二乙基氨基苯基)-N-苯基硝酮、 α -(4-二乙基氨基苯基)-N-(4-氯苯基)-硝酮、 α -(4-二乙基氨基苯基)-N-(3,4-二氯苯基)-硝酮、 α -(4-二乙基氨基苯基)-N-(4-乙酯基苯基)-硝酮、 α -(4-二乙基氨基苯基)-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(julolidinyl))-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、 α -[2-(1-苯丙烯基)]-N-苯基硝酮等,或包括至少一种前述硝酮的组合。芳基硝酮在本发明所公开的组合物和器件中特别有用。示例性芳基硝酮为 α -(4-二乙基氨基苯基)-N-苯基硝酮。

[0067] 当暴露于电磁辐射,硝酮经历单分子环化反应生成结构(XXXXVII)所示的噁嗪(oxaziridine):



[0069] 其中R、 R^1 、 R^2 、 R^6 、n、 X_b 和Z具有上面结构(XXXXVI)中所述的相同意义。

[0070] 除了粘合剂和光反应染料,全息记录介质还可包括以下多个额外成分中的任意,包括但不限于:热稳定剂、抗氧化剂、光稳定剂、增塑剂、抗静电剂、脱模剂、附加树脂、粘合剂等、以及上述成分的任何组合。

[0071] 在一个示例性实施方式中,全息记录介质被挤压成相对薄的层或膜,例如,厚度为0.5至1000微米。在另一个示例性实施方式中,全息记录介质的层或膜涂布、共挤压或层压到支撑物(support)上。支撑物可以是诸如膜或卡的平面支撑物,或者实际上它还可以是几乎任何其它形状。在又一个示例性实施方式中,全息介质实际上可模塑或挤压成几乎任意能够被塑料制造技术(诸如溶剂浇铸、膜挤压、双轴拉伸、注射成型以及本技术领域技术人员已知的其他技术)制造的形状。其他形状仍可通过如切割、研磨、抛光等的后模塑或后挤压处理制造。

[0072] 全息图像可通过中的曝光设备中任意来记录在全息介质中。透射全息图可通过引导对象光源和参考光源到全息记录介质的同一表面上而被记录。图1示出记录透射全息图的装置的简化示图。在该配置中,来自激光器10的输出被分束器20分成两个相等的光束。一个光束(信号光束40)入射到空间光调制器(SLM)、可变形反射镜器件(DMD)或者待记录的对象30上,它们将待存储的数据加入信号光束40中。SLM或DMD器件可由多个像素组成,这些像素可基于输入的电气信号阻挡或透射光。每个像素可表示待存储数据的一位或一位的一部分(单个位可消耗SLM或DMD30一个以上的像素)。然后,SLM/DMD/对象30的输出入射到存储介质60上。第二光束(参考光束50)通过以最小失真反射离开第一反射镜70一直透射到存储介质60。这两个光束以不同角度在全息介质60的同一区域重合。最终的结果是两束光在全息介质60上相交处建立干涉图案。干涉图案是由SLM/DMD/对象30赋予信号光束40的数据的唯一函数。

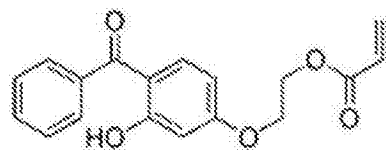
[0073] 反射全息图可通过引导对象光源和参考光源到记录介质的不同表面(诸如全息记录膜的相对侧)而记录。然而,通常由这类曝光结果形成的干涉条纹所产生的折射可能仅在接近曝光波长的波长可见,该情况中,使用本文中描述的光阻挡层可不利地影响全息图像的可视性。在一个示例性实施方式中,如果光源到全息介质的入射角(θ)大(例如,大于或等于约 40°),则通过引导对象光源和参考光源到记录介质的不同侧面上产生的反射全息图在与记录波长不同的波长处可见。因为这样的角度可超过全息记录介质的临界入射角,诸如棱镜的光折射介质可与全息记录介质的表面紧密接触设置,以便以大入射角将曝光光源引导到全息介质,从而产生可在不同于曝光波长的波长处看到的反射全息图,如Michael Takemori等人同一天申请的共同未决美国专利申请中公开的那样,该申请的律师卷号为10PLAS0056(P050169US),其标题为“Holographic Recording Method”,该申请的公开内容全文包括在此以供参考。记录反射全息图装置的示例性实施方式的简化示图在图2中示出。在该配置中,来自激光器10的输出被分束器20分成两个同等光束。一个光束(信号光束40)入射到空间光调制器(SLM)、数字光投影仪(DLP)、可变形反射镜器件(DMD)、掩模(mask)或待记录的对象30,它们将待存储的图像或数据加入信号光束40中。SLM或DMD器件可由多个像素组成,这些像素可基于输入的电气信号阻挡或透射光。每个像素可表示待存储数据的一位或一位的一部分(单个位可消耗SLM或DMD30一个以上的像素)。SLM/DMD/对象30的输出以信号束的形式入射到存储介质60上。第二光束(参考光束50)通过以最小失真反射离开第一反射镜70、75和77而透射到全息记录介质60。这两个光束从不同方向在全息介质60的同一区域重合。最终的结果是两束光在全息记录介质60上相交处建立干涉图案。干涉图案是SLM/DMD/对象30赋予信号光束40的数据或图像信息的唯一函数。

[0074] 光阻挡层一般应阻挡全息记录介质中的光反应染料敏感的波长的光的透射,同时

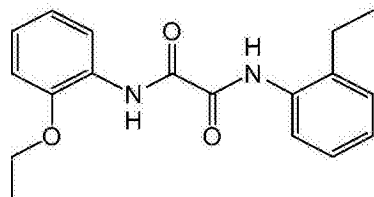
允许在其他波长的光的透射以便查看所记录的全息图像。在一个示例性实施方式中,光阻挡层应在光反应染料敏感的波长中具有大于或等于大约2的吸光度(即,光密度)。在另一个示例性实施方式中,光阻挡层应在光反应染料敏感的波长中具有大于或等于大约3的吸光度(即,光密度)。在进一步的示例性实施方式中,光阻挡层在相关观看波长中具有小于0.2的吸光度。在又一示例性实施方式中,光阻挡层在相关观看波长中具有小于0.1的吸光度。在又一个进一步的示例性实施方式中,光阻挡层在相关观看波长中具有小于0.01的吸光度。在示例性实施方式中,光阻挡层的光的吸收延伸到写入光反应染料波长以上的波长。在更具体的示例性实施方式中,光阻挡层在比写入波长高约20nm的波长处具有小于或等于20%的透射率。在另一个更具体的示例性实施方式中,光阻挡层在比写入波长高约30nm的波长处具有小于或等于20%的透射率。此外,一些全息成像的光反应染料在写入波长以下的较低波长,例如在紫外光范围内具有灵敏度。对于这类染料,光阻挡层也应该阻挡这些波长的光,这要求光阻挡层中光阻挡部分(light-blocking moieties)的组合。

[0075] 一般而言,使光反应染料敏感的范围之外的低吸收率的波长范围更宽将提供增强的全息图像的可视性(viewability)。因此,光阻挡层阻挡光的波长和透射光的波长之间的急剧过渡(即,吸光度曲线中陡峭尖峰或下降)可以提高可视性。在一个示例性实施方式中,光阻挡层透射20%(20%的透光率)的光的波长和透射80%(80%的透射率)光的波长之间的差小于或等于约50nm。在另一个示例性实施方式中,光阻挡层透射20%(20%的透光率)的光的波长和透射80%(80%的透射率)光的波长之间的差小于或等于约30nm。在又一个示例性实施方式中,光阻挡层透射20%(20%的透光率)的光的波长和透射80%(80%的透射率)光的波长之间的差小于或等于约15nm。

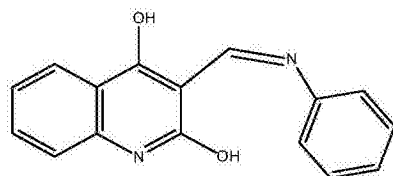
[0076] 光阻挡层或材料可包括聚合粘合剂,包括但不限于上面关于全息记录介质描述的任何聚合物粘合剂。然而,对于遮光层,聚合物粘合剂在曝光波长内不必是透明的,因为曝光波长内任何吸光度都将仅增强光阻挡能力。光阻挡层或材料还可包括一种或更多滤光染料。示例性的光吸收种类包括但不限于有机染料、有机金属染料、吸收性聚合物(例如,杜邦Kapton®)、聚合物键合的有机或有机金属染料、以及任何上述物质的组合。几种示例性有机染料分子包括2-羟基二苯甲酮(例如,2-(4-苯甲酰基-3-羟基苯氧基)乙基丙烯酸酯,A)、甲酰胺(例如,N-(2-乙氧基-苯基)-N'-(2-乙基-苯基)-草酰胺,B)、甲亚胺(例如,3-苯基亚氨基-喹啉-2,4-二醇,C)、醌(例如,环己-2,5-二烯-1,4-二酮,D)、蒽醌(1-[4-(1-甲基-1-苯基-乙基)-苯氧基]-蒽醌,E)、水杨酸盐(例如,2-羟基-苯甲酸4-叔丁基苯基酯,F)、苯并三唑(例如,2-苯并三唑-2-基-6-(1,1-二甲基-丙基)-4-(1,1,3,3-四甲基-丁基)苯酚,G)、噁嗪酮(例如,2,2-(对-亚苯基)二-3,1-苯并噁嗪,H)、三嗪(例如,2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]-苯酚,I)、氰基丙烯酸酯(例如,1,3-双-(2'-氰基-3,3'-二苯基丙烯酸酯)-2,2-双-[2-氰基-3,3'-二苯基丙烯酸酯]甲基丙烷,J)、取代的丙二酸酯(例如,四乙基2,2'-(1,4-苯二亚甲基)-二丙二酸酯,K)、酞酮(phthalone)(例如,2-吡啶-2-基-茛满-1,3-二酮,L)、取代的苄基巴比妥酸衍生物(例如,5-(4-甲氧基亚苄基)噻啶-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮,M)、取代或未取代的萘基-巴比土酸衍生物(如5-(萘-1-基亚甲基)噻啶-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮,N)、取代的苯硫基-巴比土酸衍生物(如5-((5-乙基噻吩-2-基)亚甲基)噻啶-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮,O)、取代的呋喃基-巴比土酸衍生物(如,5-((5-甲基呋喃-2-基)亚甲基)噻啶-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮,P)。



(A)

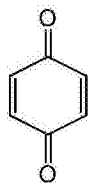


(B)

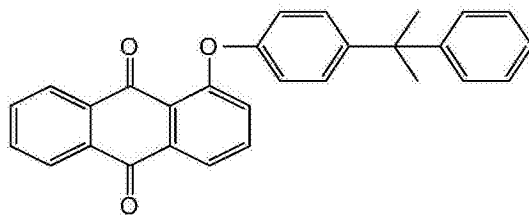


(C)

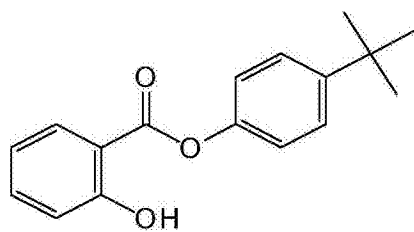
[0077]



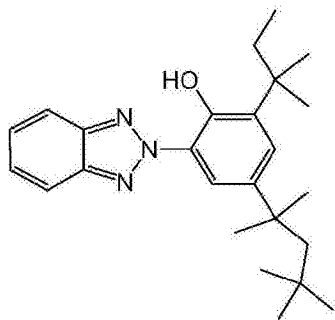
(D)



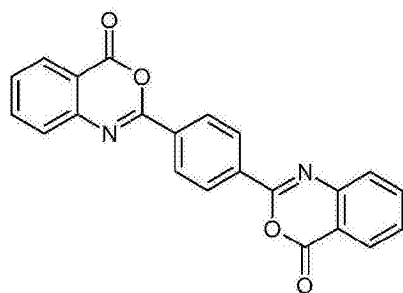
(E)



(F)

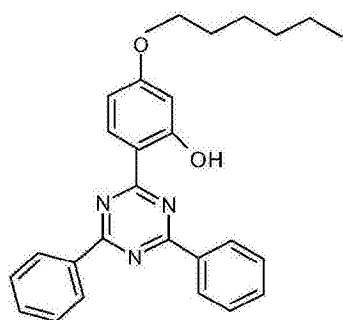


(G)

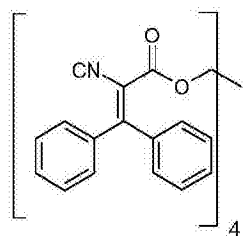


(H)

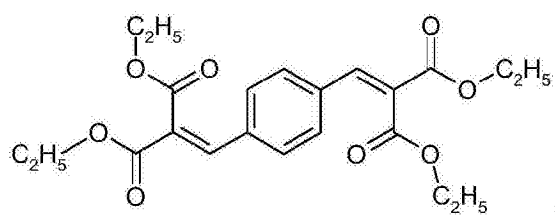
[0078]



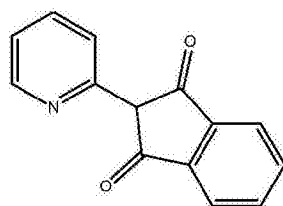
(I)



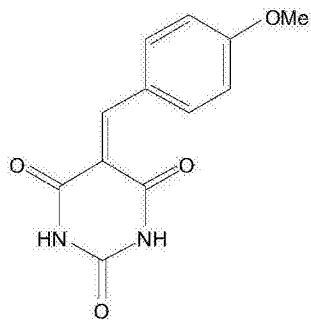
(J)



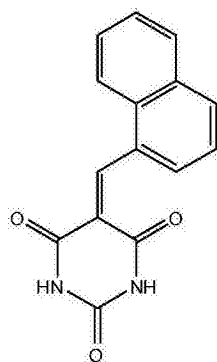
(K)



(L)

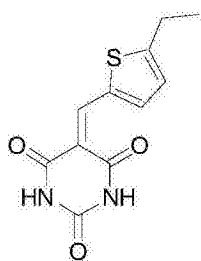


(M)

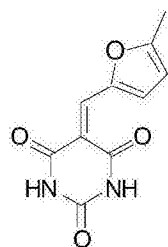


[0079]

(N)



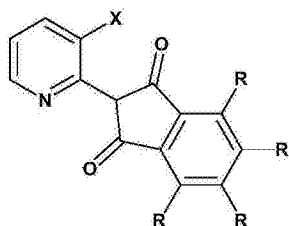
(O)



(P)

[0080] 为了覆盖全息材料敏感的波长范围,上述染料与已知紫外光阻挡化学物质的组合是有利的,且无数的化学物质可用于UV光阻挡并且是本领域技术人员已知的(如Tinuvin、Uvinil、Cyasorb紫外光阻挡染料类)。

[0081] 在示例性实施方式中,光阻挡染料是具有下式的吡啶基茚二酮(pyrophthalone):



[0082]

[0083] 其中X是氢或羟基,且R是氢或氯。此外,吡啶基茚二酮易于形成单态氧物质且随后

与其反应,这可导致染料的降解和性能损失。因此,可使用多种单态氧清除剂(scavenger)部分(例如,受阻胺、金属配合物、DABCO、TEMPO、苯基苯酚、TCNE、DPBF、Butazate、NAUGARD445等)。在一个示例性实施方式中, α -生育酚(维生素E的形式)也可以为了其所提供的加工性和稳定化的组合而使用。

[0084] 因为光阻挡层或材料吸收与将要曝光全息记录介质从而记录全息图像的光源在同一区域中的光,所以其一般在图像被记录后布置在全息记录介质上。只要设置光阻挡层或材料来阻挡目标波长的光达到全息记录介质,光阻挡层或材料就可直接设置在全息记录介质上或可具有一个或多个在全息记录介质和光阻挡层或材料之间的中间层。因此,这里针对光阻挡层设置在全息记录介质之上的术语“之上”旨在包括:光阻挡层直接设置在全息记录介质之上的实施方式,和存在一个或多个中间层的实施方式。光阻挡层或材料可由以下多个技术中的任何来涂覆,包括但不限于喷涂、浸涂、喷墨印刷、丝网印刷、或使用溶剂浇铸来预先形成光阻挡膜、膜挤压、双轴拉伸以及本领域技术人员已知的其他技术,并且通过压敏或其他粘合剂、热层压、静电附着将其涂覆至全息记录介质,或将其机械附加至全息记录介质。在一些示例性的实施方式中,过多的热量和/或压力可不利地影响已经形成的全息图像,在这种情况下,可以用热敏或压敏粘合剂来增强热层压,从而减少层压工艺所需的热暴露。此外,在一些示例性实施方式中,保护性透明顶层可涂覆在光阻挡层上从而保护光阻挡层和其他下层。

[0085] 在如图3所示的示例性实施方式中,用于记录传输全息图像的器件11包括其上具有光阻挡层14'、全息记录层16、以及光阻挡层14的支撑物12。支撑物可以是任何透明材料,包括但不限于上面描述为全息记录介质的聚合物粘合剂、玻璃等材料。由于将通过将对象光源和参考光源引导到全息记录层16的同一表面上来记录透射全息图,所以对于记录处理仅一个表面需要不被光阻挡层保护。因此,在示例性实施方式中,支撑物12、光阻挡层14'、和全息记录层16之一可首先形成(例如,通过共挤压、层压或其他制造处理),随后通过曝光全息记录层16的上表面来记录透射全息图像。在记录全息图像后,光阻挡层14可以设置(例如,通过层压、粘附膜、印刷、涂布、浸渍涂布、溶剂浇铸、旋涂等)在元件上从而形成器件11。当然,不需要在曝光之前将全息记录层16设置在光阻挡层14'上,而也可以使用其他制造方法。例如,可先制造全息记录层,随后通过曝光并且然后与其它层层压形成器件11。图3示出光阻挡层14,该光阻挡层14设置在全息介质16的整个区域上。在另一个可替换实施方式中,光阻挡层只需要设置在部分全息记录介质上或部分器件上,如全息图像仅记录在部分全息记录介质或器件中的情况。

[0086] 在图4所示的另一个示例性实施方式中,记录可视为反射图像的透射全息图像的器件11包括其上具有不透明反射层13、透射全息记录层16、和光阻挡层14的支撑物12。支撑物可以是任何透明材料,包括但不限于上面描述为全息记录介质的聚合物粘合剂、玻璃等。虽然记录在层16中的全息图像将是透射图像,但是用于观看的光源可从器件11之上引导通过光阻挡层14和层16中的透射全息图,在这里光源将反射离开反射层13且通过其将被观看的光阻挡层14出射,呈现为反射全息图。因为观看光不需要从器件下侧进入,所以支撑物12可以是透明的(如果反射层13是不透明的),或支撑物12可以是不透明的。在示例性实施方式中,反射层13可以不是完全不透明的,在这种情况下,支撑物12应该是不透明的。因为要记录在层16中的透射全息图将通过将对象光源和参考光源引导到全息记录层16的同一表

面上来记录,所以记录处理中仅一个表面需要不受光阻挡层保护。因此,在示例性实施方式中,支撑物12、反射层13、以及全息记录层16之一可首先形成(例如,通过共挤压、层压或其他制造工艺),然后通过在全息记录层16的上表面上曝光来记录透射全息图像。在记录全息图像之后,光阻挡层14可随后设置(例如,通过层压或喷涂)到元件上从而形成器件11。当然,不要求在曝光前将反射层13设置到全息记录层16上,且可使用其他制造方法。例如,可首先制造全息记录层,随后通过曝光并且然后与其它层层压形成器件11。

[0087] 在图5所示的另一个示例性实施方式中,记录可视为反射图像的反射全息图像的器件11包括其上具有反射全息记录层16'和光阻挡层14的不透明支撑物12'。支撑物可以是任何材料,包括但不限于上面描述为全息记录介质的聚合物粘合剂,玻璃等,并且可以包括诸如颜料的遮光剂。可替换地,不透明的涂层或层(未示出)可以设置在支撑物12'的任一侧以提供不透明性。因为要记录在层16'中的反射全息图将通过将对象光源和参考光源引导到全息记录层16'的相对侧来记录,所以全息记录层16'可首先制造,随后曝光并且然后与支撑物12'和光阻挡层14层压以形成器件11。

[0088] 实施方式

[0089] 在一个实施方式中,制造具有体全息图像器件的方法可包括:

[0090] 将具有多个表面的全息记录介质曝光于光反应染料敏感的一个或多个波长的多个相干光源,所述全息介质包括分散在透明聚合物粘合剂中的光反应染料,因而通过光反应染料的光反应区域和光反应染料的未反应区域在其中形成全息图像;并且随后

[0091] 在从中观看全息图像的全息记录介质的第一表面上设置第一光阻挡层或材料,所述光阻挡层或材料吸收光反应染料敏感的波长范围内的光,并允许透射不同波长范围的光以便观看全息图像。

[0092] 在另一个实施方式中,显示全息图像的器件可包括:

[0093] 具有多个表面的全息记录介质,包括分散在透明聚合粘合剂中的光反应染料,所述全息记录介质具有从光反应染料的光反应区域和光反应染料的未反应区域形成的全息图像;以及

[0094] 在从中观看全息图像的全息记录介质的第一表面上的第一光阻挡层或材料,所述光阻挡层或材料吸收光反应染料敏感的波长范围内的光,并允许不同波长范围内光透射以便观看全息图像。

[0095] 在不同实施方式中,(i)对象光束光源和参考光束光源被引导到全息记录介质的表面上,从而形成当被引导到全息记录介质第二表面的光穿过全息记录介质并通过第一表面离开时可从第一表面观看的透射全息图像,并还包括在曝光全息记录介质后,在全息记录介质的第二表面上设置第二光阻挡层或材料,其可具有与第一光阻挡层或材料相同或不同的组成,所述第二光阻挡层或材料吸收光反应染料敏感的波长范围内的光并允许不同波长范围内的光的透射以便观看全息图像;和/或(ii)对象光束光源和参考光束光源被引导到全息记录介质的表面上从而形成透射全息图像,当被引导到全息记录介质的第一表面上的光反射出设置在全息记录介质的第二表面上的反射层或材料时,该透射全息图像可从第一表面观看;和/或(iii)反射层或材料是不透明的或吸收反应性染料敏感的波长范围内的光;和/或(iv)反射层不是不透明的,所述方法还包括在反射材料上面或下面设置层或材料,该层或材料是不透明的或吸收光反应染料敏感的波长范围内的光;和/或(v)对象光束

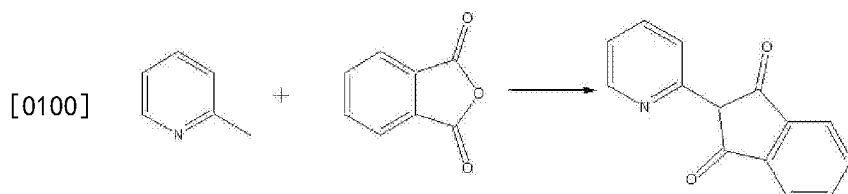
光源和参考光束光源之一被引导到全息记录介质的第一表面上,另一个被引导到全息记录介质的第二表面上,从而形成反射全息图像,其在光被引导到全息记录介质的第一表面上时可从第一表面观看,且还包括在曝光全息记录介质时,在第二表面上的设置不透明或吸收光反应染料敏感的波长范围内光的层或材料;和/或(vi)光阻挡层或材料包括有机或有机金属染料和第二聚合物粘合剂;和/或(vii)光阻挡层或材料中的有机或有机金属染料包括UV吸收剂染料;和/或(viii)光阻挡层或材料中的有机或有机金属染料从由以下项组成的组中选择:苯醌、苯并三唑、蒽醌、酮酐、吡啶基茚二酮、氰基丙烯酸酯、二苯甲酮、水杨酸盐、受阻胺、甲亚胺、吡啶基茚二酮、酮酐、醌、巴比土酸衍生物、以及它们的组合;和/或(ix)光阻挡层或材料中的有机或有机金属染料的量为光阻挡层或材料中聚合物粘合剂的0.1~25wt.%;和/或(x)光阻挡层的厚度在0.5微米到1000微米之间;和/或(xi)透明聚合物粘合剂和/或第二聚合粘合剂是从下列物质组成的组中选择的热塑性或热固性聚合物,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、聚酯、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、聚醚酰胺、聚醚酯,以及它们的组合;和/或(xii)光阻挡层或材料设置在全息记录介质的第一表面的一部分上;和/或(xiii)通过丝网印刷,喷墨印刷,喷涂法,浸涂法,溶剂浇铸,或旋涂到器件表面,光阻挡层或材料设置在全息记录介质的第一表面上;和/或(xiv)通过将膜贴附到器件的第一表面上,光阻挡层被设置在所述第一表面上;和/或(xv)全息记录介质是全息膜,且第一表面在全息膜的一侧上,而第二表面在全息膜的相对侧上。

[0096] 本公开进一步由下面的非限制性示例示出:

[0097] 示例

[0098] 下面的示例性组合物是为在405nm记录而优化的全息介质开发的,但关键标准可转化以用于为在其他波长记录而优化的膜。这里测试的光阻挡膜包括阻挡染料(吡啶基茚二酮,合成在下面描述)、紫外光阻挡染料(Tinuvin326,BASF)、分散在聚合物粘合剂(HFD Lexan,SABIC-IPC14090)中的单态氧稳定剂(α -生育酚)。

[0099] 吡啶基茚二酮(2-(吡啶-2-基)-1H-茚-1,3(2H)-二酮)染料(CAS#641-63-4)是通过下面的反应序列,在氯化锌存在下将2-甲基吡啶与邻苯二甲酸酐凝聚而合成的:



[0101] 如图6中所示(实线),当以0.02mg/ml的浓度溶解在二氯甲烷中时,未取代的吡啶基茚二酮在约390nm处具有吸收峰,其中最小吸收(即OD小于0.1)在大于约450nm的波长处。此外,还示出用于全息介质的代表性光敏分子(N-异丙基苯乙烯基硝酮)的吸收光谱(虚线)以供比较。吸收光谱揭示了波长低于吡啶基茚二酮最大吸收(即在约250到370nm之间)的光子没有被吡啶基茚二酮完全阻挡,且因此可被光敏部分吸收,这潜在地导致全息图的退化。因此,可采用覆盖370nm以下的范围(即,UV吸收剂)的第二种吸收剂。在这种情况下,基于Tinuvins326的吸收光谱和与膜其他组分的相容性而选择Tinuvins326。

[0102] 为了在加速和环境老化下的全息图的寿命测试而制作具有下列成分的膜。

[0103] 溶剂浇铸：

[0104] 1.0g HFD Lexan(C14090)

[0105] 10.0mg吡啶基茚二酮(1%w/w)

[0106] 10.0mg α -生育酚(1%w/w)

[0107] 12.0mg Tinuvin326(1%w/w)

[0108] 20ml二氯甲烷

[0109] 样品浇注在40℃的玻璃基板上的直径为3"研磨的金属环中,并在40℃的真空烘箱中干燥过夜。所得的膜具有如图7所示的透射光谱。

[0110] 全息图寿命基于记录在405nm敏感全息介质中斑状全息图的量化数字成像来评估,并在加速测试(暖白荧光灯照明,3.5mW@405nm,26-28℃)下,相对未阻挡全息图展示出大于800倍的全息稳定(到全息可视性下降50%的时间)。环境条件下(室内照明,环境温度)的测试正在进行并且在>3个月的曝光中表现近似完全的全息稳定。

[0111] 此外,吡啶基茚二酮与UV和单态氧稳定剂一起被结合到油墨配方中,以便通过喷墨印刷沉积薄膜。油墨成分在下面示出,膜用FujiFilm Dimatix2800喷墨打印机打印,并在真空烘箱中快速干燥。

[0112] 20mg吡啶基茚二酮

[0113] 15mg生育酚

[0114] 10mg Tinuvin326

[0115] 100mg Elvacite2010PMMA

[0116] 2ml N-甲基磷酸酯

[0117] 改变光阻挡膜中吡啶基茚二酮浓度允许为特定应用调节着色以及稳定度(例如,暴露于室外照明的全息材料(例如,ID徽章,标牌等),其要求的稳定度比诸如安全文档(例如,护照、居民身份证)的只是间歇性地暴露于辐照的应用高。截止波长可取决于特定应用的审美和稳定要求在410-450nm范围内根据染料浓度和膜厚度来调节,其相应的全息图稳定作用超过未阻挡的250到1000倍(结果来自加速试验)。

[0118] 对于薄膜应用(即,油墨配方),吡啶基茚二酮浓度可在0.1%w/w到5%w/w和高达20%或更高的范围之间改变。 α -生育酚(单态氧稳定剂)的浓度相对吡啶基茚二酮维持在1:1的重量比,但所观察到的稳定化效果与加入的量成比例。

[0119] 虽然已经参照示例性实施方式描述了本发明,但本领域技术人员可以理解,在不偏离本发明的范围的条件下,可以作出各种改变并且等同物可替代其中的元件。此外,不偏离本发明的实质范围的条件下,可做出多种修改以使特定的情况或材料适于本发明的教学。因此,本发明意图不限于被公开为预计实现本发明的最佳模式的具体实施方式。

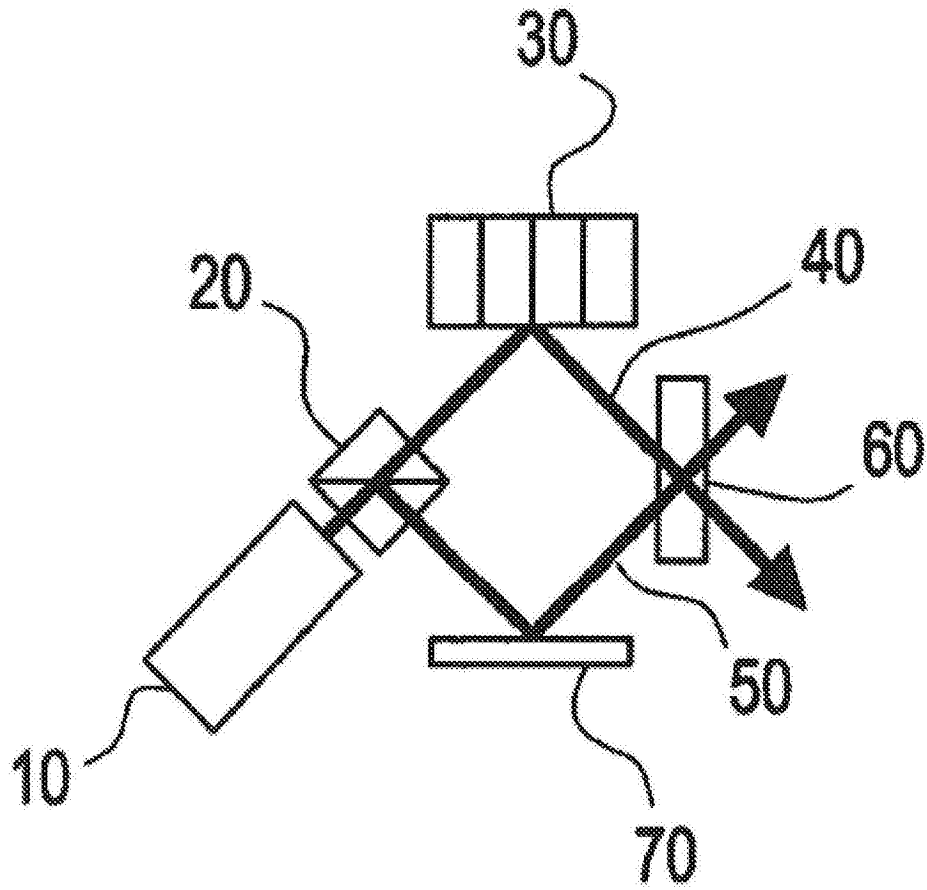


图1

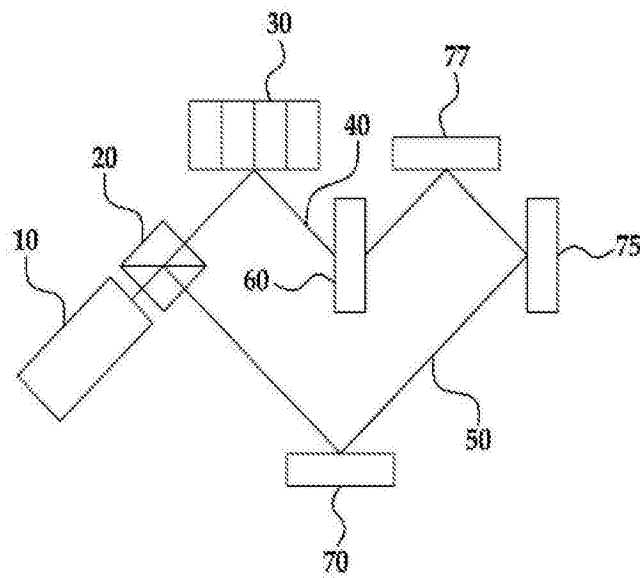


图2

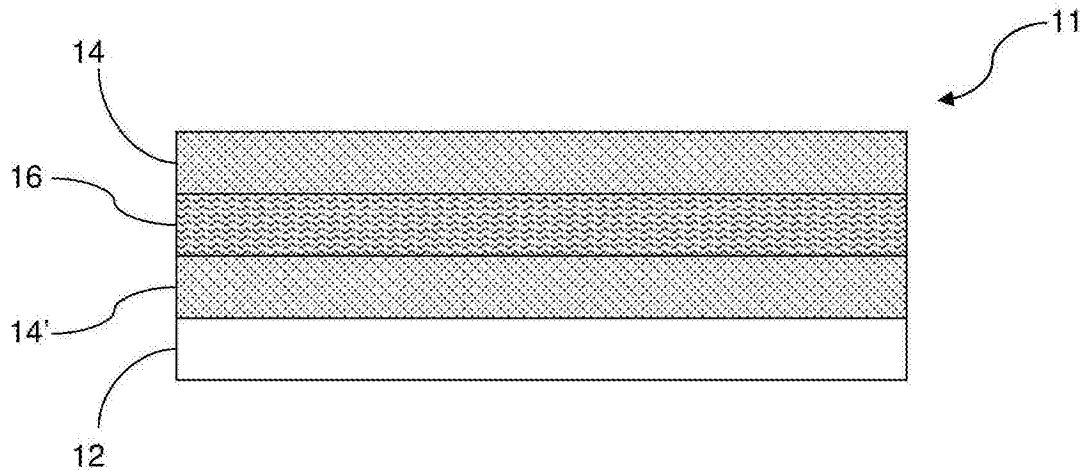


图3

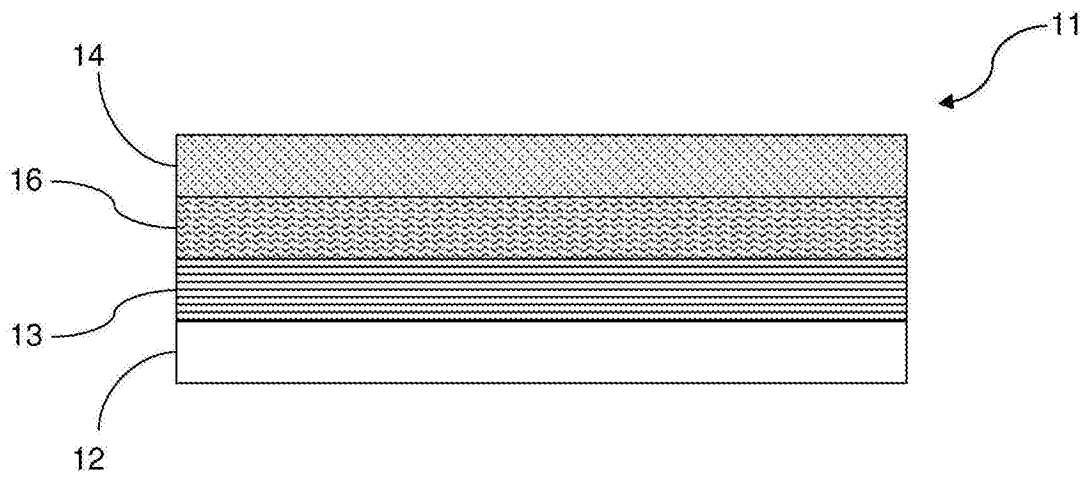


图4

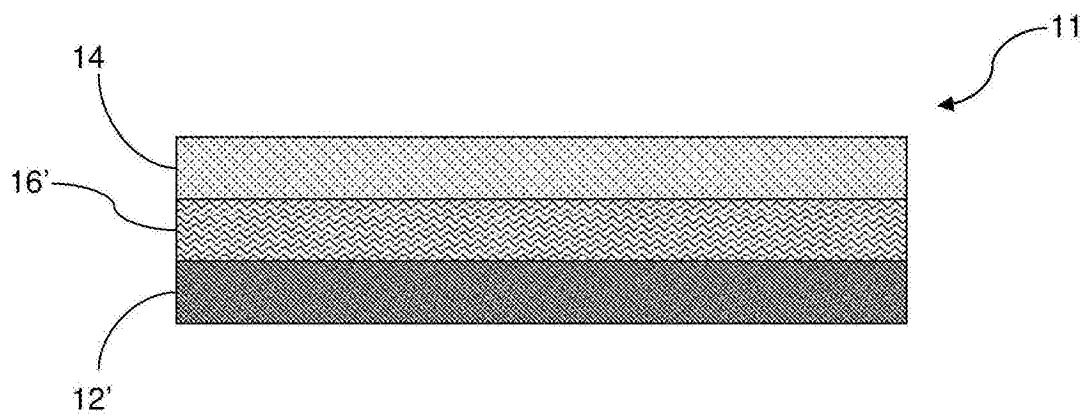


图5

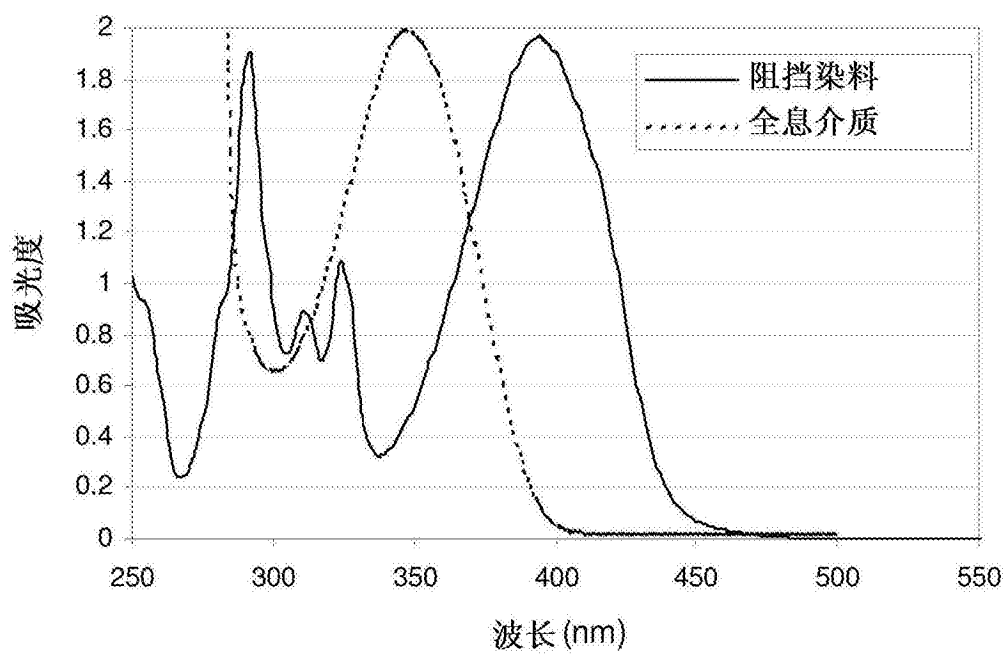


图6

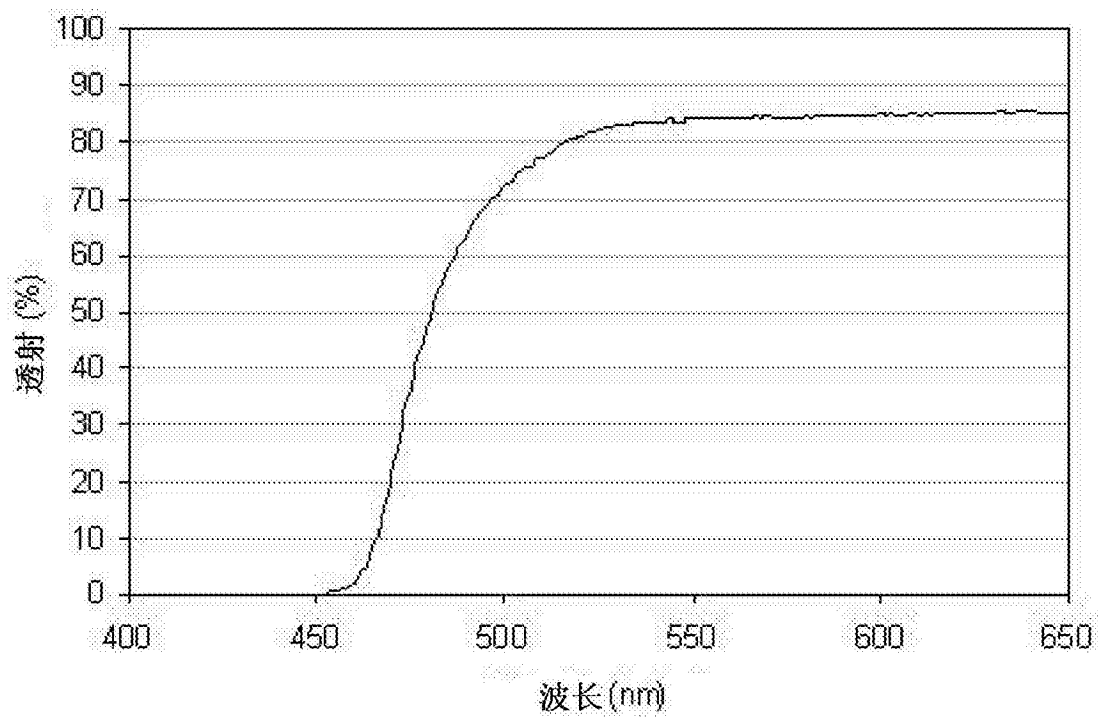


图7