



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 12 854 T2** 2007.09.06

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 414 878 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 12 854.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/24926**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 756 982.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/014178**

(86) PCT-Anmeldetag: **07.08.2002**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **20.02.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.05.2004**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **28.06.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.09.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08G 18/10** (2006.01)

**G11B 7/26** (2006.01)

**G03H 1/00** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**310225 P**      **07.08.2001**      **US**

**146115**      **16.05.2002**      **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(73) Patentinhaber:

**InPhase Technologies, Inc., Longmont, Col., US**

(72) Erfinder:

**SETTHACHAYANON, Songvit, Longmont, CO  
80501, US; SCHNOES, Melinda, Longmont, CO  
80501, US**

(74) Vertreter:

**BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND ZUSAMMENSETZUNG ZUR SCHNELLEN MASSENPRODUKTION VON GEGENSTÄNDEN ZUR HOLOGRAPHISCHEN AUFZEICHNUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Verwandte Anmeldung

**[0001]** Diese Anmeldung beansprucht Priorität der provisorischen US-Anmeldung 60/310,225, eingereicht am 7. August 2001, die den gleichen Titel trägt wie die vorliegende Anmeldung.

## Gebiet der Erfindung

**[0002]** Diese Erfindung ist gerichtet auf optische Gegenstände, einschließlich holographische Aufzeichnungsmedien, insbesondere Medien, die entweder mit holographischen Speichersystemen oder als Komponenten, wie optischen Filtern oder Strahlsteuerer, geeignet sind. Insbesondere ist diese Erfindung gerichtet auf eine schnelle Massenproduktion von holographischen Hochleistungsaufzeichnungsgegenständen.

## Hintergrund

**[0003]** Entwickler von Informationsspeichervorrichtungen und -verfahren fahren fort, um eine erhöhte Speicherkapazität zu finden. Als Teil dieser Entwicklung sind sogenannte seitenartige Speichersysteme, insbesondere holographische Systeme, als Alternativen zu herkömmlichen Speichervorrichtungen vorgeschlagen worden.

**[0004]** Ein Hologramm speichert Daten in drei Dimensionen und liest eine vollständige Datenseite zu einer Zeit, d.h. seitenartig, was im Gegensatz steht zu einer optischen CD-Scheibe, die Daten in zwei Dimensionen speichert und eine Spur zur Zeit liest. Seitenartige Systeme schließen die Speicherung und die Auslese einer gesamten zweidimensionalen Darstellung, z.B. einer Seite, von Daten ein. Typischerweise gelangt Aufzeichnungslicht durch eine zweidimensionale Anordnung von dunklen und transparenten Bereichen, die Daten darstellen, und das holographische System speichert, in drei Dimensionen, holographische Darstellungen der Seiten als Muster von variierendem Brechungsindex, die in ein Speichermedium gedruckt werden. Holographische Systeme werden im allgemeinen in D. Psaltis et al., „Holographic Memories“, Scientific American, November 1995, diskutiert. Ein Verfahren der holographischen Speicherung ist eine Phasenkorrelationsmultiplexholographie, die in der US 5,719,691, ausgegeben am 17. Februar 1998, beschrieben wird.

**[0005]** Die Vorteile des Aufzeichnens eines Holograms sind eine hohe Dichte (Speicherung von Hunderten von Milliarden von Bytes an Daten), hohe Geschwindigkeit (Transfargeschwindigkeit von einer Milliarde oder mehr Bits pro Sekunde) und die Fähigkeit, ein zufällig ausgewähltes Datenelement in 100 Mikrosekunden oder weniger auszuwählen. Diese Vorteile beruhen auf der dreidimensionalen Aufzeichnung und aus der gleichzeitigen Auslese einer ganzen Seite an Daten zur selben Zeit.

**[0006]** Ein Hologramm ist ein Muster, ebenfalls bekannt als ein Gitter, welches gebildet wird, wenn zwei Laserstrahlen miteinander in einem lichtempfindlichen Material (LSM) interferieren, dessen optische Eigenschaften durch die sich kreuzenden Strahlen geändert werden. Bevor die Bits an Daten in dieser Weise in das LSM eingedruckt werden können, müssen sie als ein Muster von klaren und opaken Quadraten auf einem Display, wie einem Flüssigkristalldisplayschirm (LCD), einer Miniaturversion derjenigen in Laptopcomputern, dargestellt werden. Andere Vorrichtungen, wie reflektive LCDs oder reflektive deformierbare Mikrospiegelvorrichtungen können ebenfalls verwendet werden, um die Daten darzustellen. Ein blaugrüner Laserstrahl wird beispielsweise durch dieses Kreuzwort-puzzleartige Muster, das eine Seite genannt wird, durchleuchtet und durch Linsen fokussiert, um einen Strahl zu erzeugen, der als ein Signalstrahl bekannt ist. Ein Hologramm der Seite von Daten wird erzeugt, wenn der Signalstrahl einen anderen Strahl trifft, der der Referenzstrahl genannt wird, im LSM. Der Referenzstrahl könnte kollimiert werden, was bedeutet, daß all seine Lichtwellen synchronisiert werden, wobei Höhen und Tiefen durch eine Ebene im Gleichschritt gelangen. Solche Wellen sind als ebene Wellen bekannt. Der Referenzstrahl kann ebenfalls ein sphärischer Strahl sein oder kann Phasen-codiert oder in anderen Weisen strukturiert, die auf den Fachgebieten der Holographie gut bekannt sind, sein. Das Gitter, das erzeugt wird, wenn die Signal- und Referenzstrahlen sich treffen, wird als ein Muster variierender Refraktivität in dem LSM eingefangen.

**[0007]** Nach dem Aufzeichnen des Gitters kann die Seite holographisch beispielsweise durch Beleuchten des Referenzstrahls in das LSM aus dem gleichen Winkel, mit dem er in das LSM eingetreten ist, um das Hologramm zu erzeugen, rekonstruiert werden. Wenn er durch das Gitter in das LSM gelangt, wird der Referenzstrahl in einer solchen Weise gebeugt, daß er das Bild der ursprünglichen Seite und die darauf enthaltene Information wieder erzeugt. Eine rekonstruierte Seite wird dann auf einem Detektor, wie einer Anordnung von

elektrooptischen Detektoren, die das Licht- und Dunkel-Muster messen, projiziert, wodurch all die gespeicherte Information auf der Seite gleichzeitig gelesen wird. Die Daten können dann elektronisch gespeichert, zugänglich gemacht oder durch irgendeinen herkömmlichen Computer manipuliert werden.

**[0008]** In einer Ausführungsform der Phasenkorrelationsmultiplexholographie wird ein Referenzlichtstrahl durch eine Photomaske geführt und in dem Aufzeichnungsmedium mit einem Signalstrom gekreuzt, der durch eine datendarstellende Anordnung geführt worden ist, wodurch ein Hologramm in dem Medium gebildet wird. Die räumliche Beziehung der Photomaske und des Referenzstrahls wird für jede aufeinanderfolgende Daten-seite eingestellt, wodurch die Phase des Referenzstrahls moduliert wird und die Daten in überlappenden Bereichen im Medium gespeichert werden können. Die Daten werden später durch Führen eines Referenzstrahls durch die ursprüngliche Speicherstelle mit der gleichen Phasenmodulation, die während der Datenspeicherung verwendet wurde, rekonstruiert. Es ist ebenfalls möglich, Volumenhologramme als passive optische Komponenten zu verwenden, um an das Medium, z.B. Filter oder Strahlsteuerer, gerichtete Licht, zu steuern oder zu modifizieren. Schreibverfahren, die Brechungsindexänderungen bereitstellen, sind ebenfalls zum Bilden von Gegenständen, wie Wellenleitern, geeignet.

**[0009]** Die Fähigkeiten von holographischen Speichersystemen sind teilweise durch das Speichermedium begrenzt. Eisen-dotiertes Lithiumniobat ist als ein Speichermedium für Forschungszwecke seit vielen Jahren verwendet worden. Jedoch ist Lithiumniobat teuer, zeigt eine schlechte Empfindlichkeit ( $1 \text{ J/cm}^2$ ), weist einen geringen Indexkontrast ( $\Delta n$  etwa  $10^{-4}$ ) auf und zeigt eine destruktive Auslesung (d.h. Bilder werden beim Ablesen zerstört). Alternativen sind daher gesucht worden, insbesondere auf dem Gebiet der photoempfindlichen Polymerfilme. Siehe z.B. W.K. Smothers et al., „Photopolymers for Holography“, SPIE OE/Laser Conference 1212-03, Los Angeles, CA, 1990. Das in diesem Artikel beschriebene Material enthält ein photobildgebendes System enthaltend ein flüssiges Monomermaterial (das photoaktive Monomer) und einen Photoinitiator (der die Polymerisation des Monomers bei Exposition gegenüber Licht fördert), wobei das photobildgebare System eine organische Polymerwirts-matrix ist, die im wesentlichen inert gegenüber der Exposition von Licht ist. Während des Schreibens von Information in das Material (durch Führen von Aufzeichnungslicht durch eine datendarstellende Anordnung) polymerisiert das Monomer in den exponierten Bereichen. Aufgrund der Absenkung der Monomerkonzentration, die durch die Polymerisation bewirkt wird, diffundiert Monomer aus den dunklen, nicht-exponierten Bereichen des Materials zu den exponierten Bereichen. Die Polymerisation und der resultierende Konzentrationsgradient erzeugen eine Brechungsindexänderung, was das die Daten darstellende Hologramm bildet. Unglücklicherweise erfordert eine Abscheidung auf einem Substrat des vorgebildeten Matrixmaterials enthaltend das photobildgebare System die Verwendung von Lösungsmittel, und die Dicke des Materials ist daher begrenzt, z.B. auf nicht mehr als etwa  $150 \mu\text{m}$ , um eine ausreichende Verdampfung des Lösungsmittels zu ermöglichen, um ein stabiles Material zu erhalten und eine Hohlräum-bildung zu reduzieren. In wie oben beschriebenen holographischen Verfahren, die einen dreidimensionalen Raum eines Mediums verwenden, ist die Speicherkapazität proportional zur Dicke des Mediums. Die Notwendigkeit zum Lösungsmittel-entfernen inhibiert daher die Speicherkapazität eines Mediums. (Holographie dieses Typs wird typischerweise als Volumen-holographie bezeichnet, da ein Klein-Cook-Q-Parameter größer als 1 ist (siehe W. Klein und B. Cook, „Unified approach to ultrasonic light diffraction“, IEEE Transaction on Sonics and Ultrasonics, SU-14, 1967, S. 123-134). Bei der Volumen-holographie ist die Mediumdicke im allgemeinen größer als der Randabstand).

**[0010]** US 6,013,454 und die Anmeldung mit der Nummer 08/698,142 betreffen ebenfalls ein photobildgebbares System in einer organischen Polymermatrix. Insbesondere offenbart die Anmeldung ein Aufzeichnungsmedium, das durch Polymerisieren von Matrixmaterial in situ aus einer fluiden Mischung eines organischen oligomeren Matrixprecursors und eines photobildgebaren Systems gebildet wird. Ein ähnlicher Systemtyp, der jedoch keine Oligomere integriert, wird in D.J. Loughnot et al., Pure and Appl. Optics, 2, 383 (1993) diskutiert. Da typischerweise wenig oder kein Lösungsmittel zur Abscheidung dieser Matrixmaterialien erforderlich ist, sind größere Dicken möglich, z.B.  $200 \mu\text{m}$  und mehr. Während geeignete Ergebnisse durch solche Verfahren erhalten werden, existiert jedoch die Möglichkeit zur Reaktion zwischen den Vorstufen für das Matrixpolymer und das photoaktive Monomer. Eine solche Reaktion würde den Brechungsindexkontrast zwischen der Matrix und dem polymerisierten photoaktiven Monomer reduzieren, wodurch in einem gewissen Ausmaß die Stärke des gespeicherten Hologramms beeinflusst wird.

**[0011]** Während Fortschritte bei der Herstellung von Photoaufzeichnungsmedien gemacht worden sind, die zur Verwendung in holographischen Speichersystemen geeignet sind, ist ein weiterer Fortschritt wünschenswert. Insbesondere sind eine schnelle Herstellung von Hochleistungsholographiemedien, die in der Lage sind, in verhältnismäßig dicken Schichten gebildet zu werden, z.B. größer als  $200 \mu\text{m}$ , die im wesentlichen eine Reaktion zwischen dem Matrixmaterial und photoaktiven Monomeren vermeiden, und die geeignete holographi-

sche Eigenschaften zeigen, wünschenswert.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0012]** Diese Erfindung für holographische Hochleistungsaufzeichnungsgegenstände ist basiert auf einem thermisch vernetzten Matrixsystem enthaltend photobildgebbare Monomere. Eine Herstellung eines solchen Systems erforderte, daß der Gegenstand von geringer Streuung, blasenfrei, optisch flach und einheitlich in der Dicke ist, so daß die Gegenstände von hoher optischer Qualität sein werden, und daß die gebildeten Gegenstände den gewünschten dynamischen Bereich und die gewünschte Photoempfindlichkeit aufweisen.

**[0013]** Um solche optischen Qualitätserfordernisse zu erfüllen, muß sorgfältig beachtet werden, alle Komponenten zu entlüften, bevor ihre Reaktion entweder durch Wärme oder Katalysatoren aktiviert wird. Zusätzlich muß jede Verunreinigung, die Gase als Nebenprodukte erzeugen kann, eliminiert werden, um Blasenbildung in dem gehärteten Endmatrixsystem zu vermeiden.

**[0014]** Zusätzlich ist es wünschenswert, daß die Bildung des thermisch vernetzten Matrixsystems schnell (bevorzugt weniger als 20 Minuten) stattfindet, um eine Massenproduktion der Aufzeichnungsmedien zu ermöglichen.

**[0015]** Um einen holographischen Hochleistungsaufzeichnungsgegenstand basierend auf einem Zweikomponentenurethanmatrixsystem herzustellen, müssen beispielsweise Polyole und alle Additive praktisch frei von Feuchtigkeitsgehalten sein. Eine Entlüftung muß durchgeführt werden, sobald Isocyanat und Polyole einschließlich Katalysatoren und alle anderen Inhaltsstoffe zusammengemischt werden, um die gesamte eingeschlossene Luft zu eliminieren, die in die Mischung während des Mischens eingeführt wird. Die Entlüftung dauert, und für die Urethan-Reaktion darf es nicht möglich sein, stattzufinden, bis alle Luftblasen aus der Isocyanat-Polyole-Mischung evakuiert ist. Als solches limitiert das Verfahren eine Herstellung der holographischen Aufzeichnungsgegenstände in großem Maßstab.

**[0016]** Polyole werden aus Diolen und Triolen von Polytetramethylenglykol, Polycaprolacton, Polypropylenoxid ausgewählt. Bevorzugte Polyole sind Polypropylenoxidtriole mit Molekulargewicht im Bereich von 450 bis 6.000. Bevorzugt sind die Polyole frei von Feuchtigkeitsgehalten. Hochtemperaturvakuumdestillationsbehandlungen oder Additive, wie Feuchtigkeitsscavenger, können verwendet werden, um zu gewährleisten, daß keine Wasserreste in den Polyolen vor der Verwendung verbleiben.

**[0017]** Additive schließen thermische Stabilisatoren, wie butyriertes Hydroxytoluol (BHT), Phenothiazin, Hydrochinon und Methylether von Hydrochinon ein; Reduktionsmittel, wie Peroxide, Phosphite und Hydroxyamine; und Entschäumer oder Entlüfter, um eingeschlossene Luftblasen zu eliminieren.

**[0018]** Zinnkatalysatoren können verwendet werden. Dies sind Dimethylzinndilaurat, Dibutylzinndilaurat, Zinnoctoat und andere.

**[0019]** Die Erfindung bildet eine Verbesserung über vorherige Aufzeichnungsmedien aus. Der Stand der Technik hat thermisch vernetzte Matrix/photobildgebende Monomersysteme beschrieben, hat jedoch keine Verfahren beschrieben, die deren schnelle Herstellung ermöglichen.

**[0020]** Die Verwendung einer Matrixvorstufe gemäß der Erfindung (d.h. die eine oder mehreren Verbindungen, aus der bzw. denen die Matrix gebildet wird) und eines photoaktiven Monomers, die durch unabhängige Reaktionen polymerisieren, verhindert im wesentlichen sowohl Querreaktion zwischen dem photoaktiven Monomer und der Matrixvorstufe während der Härtung und eine Inhibierung der nachfolgenden Monomerpolymerisation. Die Verwendung einer Matrixvorstufe und eines photoaktiven Monomers, die kompatible Polymere bilden, vermeidet im wesentlichen eine Phasenseparation. Und eine in-situ-Bildung ermöglicht eine Herstellung von Medien mit gewünschten Dicken. Die Matrixvorstufen werden ausgewählt, um eine schnelle Herstellung der Aufzeichnungsmedien zu erleichtern (d.h. Vorstufen, die schnell polymerisieren). Zusätzlich werden die Aufzeichnungsmedien hergestellt durch die Verwendung eines automatisierten Mischsystems, um weiter eine effiziente Herstellung der Aufzeichnungsmedien zu ermöglichen.

**[0021]** Zusätzlich zu Aufzeichnungsmedien sind diese Materialeigenschaften ebenfalls zum Bilden einer Vielzahl von optischen Gegenständen (optische Gegenstände sind Gegenstände, die auf der Bildung von Brechungsindexmustern oder Modulationen im Brechungsindex beruhen, um Licht zu steuern oder zu modifizieren, das auf diese gerichtet wird) geeignet. Solche Gegenstände schließen ein, sind jedoch nicht begrenzt auf

optische Wellenleiter, Strahlsteuerer und optische Filter. Unabhängige Reaktionen zeigen: (a) die Reaktionen schreiten durch unterschiedliche Arten von Reaktionszwischenstufen, z.B. ionische gegenüber freien Radikalen, voran, (b) weder die Zwischenstufe noch die Bedingungen, bei denen die Matrix polymerisiert wird, werden eine beträchtliche Polymerisation der funktionellen Gruppen des photoaktiven Monomers induzieren, d.h. der Gruppe oder Gruppen auf einem photoaktiven Monomer, welches die Reaktionsstellen zur Polymerisation während des Musterschreibverfahrens (z.B. Hologramm) sind (im wesentlichen Polymerisation gibt eine Polymerisation von mehr als 20% der funktionellen Monomergruppen an), und (c) weder die Zwischenstufe noch die Bedingungen, bei denen die Matrix polymerisiert wird, werden eine Nicht-Polymerisationsreaktion der funktionellen Monomergruppen induzieren, die entweder eine Querreaktion zwischen funktionellen Monomergruppen und der Matrix bewirkt oder eine spätere Polymerisation der funktionellen Monomergruppen inhibiert.

**[0022]** Polymere werden als kompatibel betrachtet, wenn eine Mischung der Polymere in 90°-Lichtstreuung einer Wellenlänge, die zur Hologrammbildung verwendet wird, durch ein Rayleigh-Verhältnis ( $R_{90^\circ}$ ) von weniger als  $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet wird. Das Rayleigh-Verhältnis ( $R_\theta$ ) ist eine herkömmliche bekannte Eigenschaft und wird als die Energie definiert, die durch eine Volumeneinheit in der Richtung  $\theta$ , pro Steradian, gestreut wird, wenn ein Medium mit einer Intensitätseinheit an nicht-polarisiertem Licht bestrahlt wird, wie es in M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, San Diego, 1969, Seite 38, diskutiert wird. Das Rayleigh-Verhältnis wird typischerweise erhalten durch Vergleich mit der Energiestreuung eines Bezugsmaterials mit einem bekannten Rayleigh-Verhältnis. Polymere, die als mischbar betrachtet werden, z.B. gemäß herkömmlicher Tests, wie der Darstellung einer einzigen Glasübergangstemperatur, werden typischerweise ebenfalls kompatibel sein. Polymere, die kompatibel sind, werden jedoch nicht notwendigerweise mischbar sein. In situ gibt an, daß die Matrix in der Gegenwart des photobildgebaren Systems gehärtet wird. Ein geeignetes Photoaufzeichnungsmaterial, d.h. das Matrixmaterial plus das photoaktive Monomer, Photoinitiator und/oder andere Additive, wird gewonnen, wobei das Material in der Lage ist zum Ausbilden in Dicken von größer als 200  $\mu\text{m}$ , vorteilhaft größer als 500  $\mu\text{m}$ , und bei Flutexposition (flood exposure) Lichtstreuungseigenschaften zeigt, so daß das Rayleigh-Verhältnis,  $R_{90}$ , kleiner als  $7 \times 10^{-3}$  ist. (Flutexposition ist eine Exposition des gesamten Photoaufzeichnungsmaterials durch inkohärentes Licht bei Wellenlängen, die geeignet sind, um eine im wesentlichen vollständige Polymerisation des photoaktiven Monomers im gesamten Material zu induzieren.)

**[0023]** Der optische Gegenstand der Erfindung wird gebildet durch Schritte einschließlich ein Mischen einer Matrixvorstufe und eines photoaktiven Monomers, und Härten der Mischung, um die Matrix in situ zu bilden. Wie zuvor diskutiert, ist die Reaktion, durch die die Matrixvorstufe während der Härtung polymerisiert wird, unabhängig von der Reaktion, durch welche das photoaktive Monomer später während des Schreibens eines Musters polymerisiert wird, z.B. Daten oder eine Wellenleiterform, und zusätzlich sind das Matrixpolymer und das Polymer, das aus der Polymerisation des photoaktiven Monomers resultiert (im folgenden bezeichnet als das Photopolymer) kompatibel miteinander. (Die Matrix soll gebildet werden, wenn das Photoaufzeichnungsmaterial einen Elastizitätsmodul von etwa  $10^5 \text{ Pa}$  zeigt. Ein Härten zeigt eine Umsetzung der Matrixvorstufe an, so daß die Matrix diesen Elastizitätsmodul im Photoaufzeichnungsmaterial bereitstellt). Der optische Gegenstand der Erfindung enthält eine dreidimensionale, vernetzte Polymermatrix und ein oder mehrere photoaktive Monomere. Wenigstens ein photoaktives Monomer enthält eine oder mehrere Einheiten, ausschließlich die funktionellen Monomergruppen, die im wesentlichen von der Polymermatrix abwesend sind. (Im wesentlichen abwesend gibt an, daß es möglich ist, eine Einheit im photoaktiven Monomer zu finden, so daß nicht mehr als 20% der gesamten Einheiten in der Matrix vorhanden sind, d.h. kovalent gebunden sind.) Die resultierende Unabhängigkeit zwischen der Wirtsmatrix und dem Monomer bietet geeignete Aufzeichnungseigenschaften in holographischen Medien und wünschenswerte Eigenschaften in Wellenleitern, wie das Ermöglichen einer Bildung von großen Modulationen im Brechungsindex ohne die Notwendigkeit für hohe Konzentrationen des photoaktiven Monomers. Ferner ist es möglich, das Material der Erfindung ohne die nachteilige Lösungsmittelentwicklung, die zuvor erforderlich war, zu bilden.

**[0024]** Im Gegensatz zu einem holographischen Aufzeichnungsmedium der Erfindung erfahren Medien, die eine Matrixvorstufe und ein photoaktives Monomer verwenden, die durch nicht-unabhängige Reaktionen polymerisieren, häufig eine beträchtliche Querreaktion zwischen der Vorstufe und dem photoaktiven Monomer während der Matrixhärtung (z.B. mehr als 20% des Monomers wird an der Matrix nach der Härtung umgesetzt oder angefügt), oder andere Reaktionen, die eine Polymerisation des photoaktiven Monomers inhibieren. Eine Querreaktion tendiert dazu, den Brechungsindexkontrast zwischen der Matrix und dem photoaktiven Monomer in nicht erwünschter Weise zu reduzieren, und ist in der Lage, die nachfolgende Polymerisation des photoaktiven Monomers zu beeinflussen, und eine Inhibierung der Monomerpolymerisation beeinflusst eindeutig das Verfahren zum Schreiben von Hologrammen. Bezüglich der Kompatibilität hat sich vorangehende Arbeit mit der Kompatibilität des photoaktiven Monomers in einer Matrixpolymer, jedoch nicht mit der Kompatibilität des

resultierenden Photopolymers in der Matrix beschäftigt. Wo das Photopolymer und das Matrixpolymer nicht kompatibel sind, findet typischerweise eine Phasenseparation während der Hologrammbildung statt. Für eine solche Phasenseparation ist es möglich, zu einer erhöhten Lichtstreuung zu führen, sich widerspiegelnd in der Unschärfe oder Opazität, wodurch die Qualität des Mediums vermindert wird, und die Genauigkeit, mit der Daten gespeichert werden, wiedergewonnen wird.

**[0025]** Eine schnelle Massenproduktionsmethodologie ist erfunden worden, um diese holographischen Hochleistungsaufzeichnungsgegenstände integrierend Kompatibilität, Mischbarkeit und andere zuvor genannte Vorteile der Polymermatrix und der photoaktiven Monomere herzustellen. Das Verfahren und die Zusammensetzung werden unten beschrieben.

**[0026]** Zusätzliche Vorteile dieser Erfindung werden Fachleuten auf diesem Gebiet aus der folgenden detaillierten Beschreibung leicht offensichtlich werden, worin lediglich die bevorzugten Ausführungsformen dieser Erfindung gezeigt und beschrieben werden, einfach durch Veranschaulichung der besten Ausführungsform, die zum Durchführen dieser Erfindung in Erwägung gezogen wird. Wie zu realisieren wäre, kann diese Erfindung für andere und unterschiedliche Ausführungsformen fähig sein, und ihre Details sind fähig für Modifikationen in verschiedenen offensichtlichen Bezügen, ohne insgesamt von dieser Erfindung abzuweichen. Demzufolge werden die Zeichnungen und die Beschreibung als der Natur nach veranschaulichend und nicht als begrenzend betrachtet.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0027]** Der optische Gegenstand, z.B. ein holographisches Aufzeichnungsmedium, der Erfindung wird gebildet durch Schritte einschließend ein Mischen einer Matrixvorstufe und eines photoaktiven Monomers, und Härten der Mischung, um die Matrix in situ zu bilden. Die Matrixvorstufe und das photoaktive Monomer werden so ausgewählt, daß (a) die Reaktion, durch die die Matrixvorstufe während der Härtung polymerisiert wird, unabhängig ist von der Reaktion, durch die das photoaktive Monomer während des Schreibens eines Musters, z.B. von Daten, polymerisiert wird, und (b) das Matrixpolymer und das Polymer, das aus der Polymerisation des photoaktiven Monomers resultiert (das Photopolymer) miteinander kompatibel sind. Wie zuvor diskutiert soll die Matrix gebildet werden, wenn das Aufzeichnungsmaterial, d.h. das Matrixmaterial plus das photoaktive Monomer, Photoinitiator und/oder andere Additive, einen Elastizitätsmodulus von wenigstens etwa  $10^5$  Pa, im allgemeinen etwa  $10^5$  Pa bis etwa  $10^9$  Pa, vorteilhaft etwa  $10^6$  Pa bis etwa  $10^8$  Pa, zeigt.

**[0028]** Die Kompatibilität des Matrixpolymers und des Photopolymers tendiert dazu, eine Phasenseparation der Komponenten im großen Maßstab ( $> 100$  nm) zu vermeiden, wie eine Phasenseparation im großen Maßstab, die typischerweise zu unerwünschter Unschärfe oder Opazität führt. Ein Einsatz eines photoaktiven Monomers und einer Matrixvorstufe, die durch unabhängige Reaktionen polymerisieren, liefert eine gehärtete Matrix, die im wesentlichen frei von einer Querreaktion ist, d.h. das photoaktive Monomer verbleibt im wesentlichen inert während der Matrixhärtung. Aufgrund der unabhängigen Reaktionen gibt es zusätzlich keine Inhibierung nachfolgender Polymerisation des photoaktiven Monomers. Wenigstens ein photoaktives Monomer enthält eine oder mehrere Einheiten, ausschließend die funktionellen Monomergruppen, die im wesentlichen bei der Polymermatrix fehlen, d.h. es ist möglich, eine Einheit in dem photoaktiven Monomer zu finden, so daß nicht mehr als 20% der gesamten Einheiten in dem Photoaufzeichnungsmaterial in der Matrix vorliegen, d.h. kovalent gebunden sind. Der resultierende optische Gegenstand kann einen wünschenswerten Brechungsindexkontrast aufgrund der Unabhängigkeit der Matrix von dem photoaktiven Monomer zeigen.

**[0029]** Wie oben diskutiert, beruht die Bildung eines Hologramms, eines Wellenleiters oder eines anderen optischen Gegenstandes auf einem Brechungsindexkontrast ( $\Delta n$ ) zwischen exponierten und nicht-exponierten Bereichen eines Mediums, wobei dieser Kontrast wenigstens teilweise aufgrund der Monomerdiffusion zu exponierten Bereichen vorliegt. Ein hoher Indexkontrast ist erwünscht, da er eine verbesserte Singalstärke bereitstellt, wenn ein Hologramm gelesen wird, und eine effiziente Beschränkung einer optischen Welle in einem Wellenleiter bereitstellt. Ein Weg, um einen hohen Indexkontrast in der Erfindung bereitzustellen, liegt darin, ein photoaktives Monomer mit Einheiten (bezeichnet als Index-kontrastierende Einheiten) zu verwenden, die im wesentlichen in der Matrix fehlen, und die einen Brechungsindex zeigen, der beträchtlich vom Brechungsindex verschieden ist, der durch die Masse der Matrix gezeigt wird. Beispielsweise würde ein hoher Kontrast durch Verwendung einer Matrix erhalten werden, die hauptsächlich aliphatische oder gesättigte alcyclische Einheiten mit einer geringen Konzentration an schweren Atomen und konjugierten Doppelbindungen (bereitstellend einen niedrigen Index) und ein photaktives Monomer hergestellt hauptsächlich aus aromatischen oder ähnlichen Einheiten mit hohem Index enthält.

**[0030]** Die Matrix ist ein festes Polymer, das in situ aus einem Matrixprecursor durch einen Härtungsschritt gebildet wird (Härten gibt einen Schritt zur Induzierung einer Reaktion der Vorstufe an, um die polymere Matrix zu bilden). Es ist für die Vorstufe möglich, ein oder mehrere Monomere, ein oder mehrere Oligomere, oder eine Mischung von Monomer und Oligomer zu sein. Zusätzlich ist es möglich, daß mehr als eine Art einer funktionellen Vortufengruppen vorliegt, entweder auf einem einzelnen Vorstufenmolekül oder in einer Gruppe von Vorstufenmolekülen. (Funktionelle Vorstufengruppen sind die Gruppe oder die Gruppen auf einem Vorstufenmolekül, das bzw. die Reaktionsstellen zur Polymerisation während der Matrixhärtung sind.) Um ein Mischen mit dem photoaktiven Monomer zu fördern, ist die Vorstufe vorteilhaft bei einer Temperatur zwischen etwa  $-50^{\circ}\text{C}$  und etwa  $80^{\circ}\text{C}$  flüssig. Vorteilhaft ist die Matrixpolymerisation in der Lage, bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Ebenfalls vorteilhaft ist die Polymerisation in der Lage, in einer Zeitdauer von weniger als 5 Minuten durchgeführt zu werden. Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) des Photoaufzeichnungsmaterials ist vorteilhaft niedrig genug, um eine ausreichende Diffusion und chemische Reaktion des photoaktiven Monomers während eines holographischen Aufzeichnungsverfahrens zu erlauben. Im allgemeinen ist der  $T_g$  nicht um mehr als  $50^{\circ}\text{C}$  über der Temperatur, bei der ein holographisches Aufzeichnen durchgeführt wird, was für typische holographische Aufzeichnungen einen  $T_g$  zwischen etwa  $80^{\circ}\text{C}$  und etwa  $-130^{\circ}\text{C}$  (gemessen durch herkömmliche Verfahren) bedeutet.

**[0031]** Die Reaktionen der Ausführungsformen der Erfindung werden durch geeignete Katalysatoren ermöglicht oder beschleunigt. Beispielsweise findet eine kationische Epoxypolymerisation schnell bei Raumtemperatur bei Verwendung von Katalysatoren auf Basis von  $\text{BF}_3$  statt, andere kationische Polymerisationen verlaufen in der Gegenwart von Protonen, Epoxy-Mercaptan-Reaktionen und Michael-Additionen werden durch Basen, wie Amine, beschleunigt, eine Hydrosilylierung erfolgt schnell in der Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren, wie Platin, und Urethan- und Harnstoffbildung gelingt schnell, wenn Zinnkatalysatoren eingesetzt werden. Es ist ebenfalls möglich, photoerzeugte Katalysatoren zur Matrixbildung zu verwenden, vorausgesetzt, daß Schritte unternommen werden, um eine Polymerisation des photoaktiven Monomers während der Photoerzeugung zu vermeiden.

**[0032]** Eine Zubereitung einer Version von holographischen Hochleistungsaufzeichnungssystemen umfaßt die folgenden Bestandteile:

NCO-terminierte Präpolymere	20–50 Gew.-%
Acrylatmonomere	1–15 Gew.-%
Photoinitiatoren	0,2–3 Gew.-%
Polyole	40–75 Gew.-%
Katalysatoren	0,1–3 Gew.-%
Additive	0,001–0,5 Gew.-%

**[0033]** Die NCO-terminierten Präpolymere werden ausgewählt aus den Nebenprodukten von Diolen und Diisocyanaten, die Gewichtsprozentgehalte an NCO im Bereich von 10 bis 25 aufweisen. Die NCO-Gehalte wurden auf der Basis des Präpolymers, nicht umgesetzten Diisocyanats und optional zugegebenen reinen Polyisocyanaten bestimmt, um die Hochleistungseigenschaften zu erreichen. Präpolymere auf der Basis von aromatischen Diisocyanaten sind bevorzugt. Wenn jedoch das NCO-terminierte Präpolymer auf der Basis von aliphatischen Diisocyanaten ist, müssen 5 bis 100 Gew.-% seines Gehalts an NCO von aromatischen Diisocyanaten oder aliphatischen Polyisocyanaten erhalten werden. Bevorzugte aromatische Diisocyanate sind, jedoch nicht begrenzt darauf, Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Toluoldiisocyanat (TDI). Bevorzugte aliphatische Polyisocyanate sind: Hexamethylendiisocyanat (HDI) und sein Biuret-, Isocyanurat-, Uretidion- und andere Derivate.

**[0034]** Das photoaktive Monomer ist irgendein Monomer oder Monomere, das bzw. die in der Lage sind zum Unterliegen einer photoinitierten Polymerisation, und welche, in Kombination mit Matrixmaterialien, die Polymerisationsreaktions- und Kompatibilitätserfordernisse der Erfindung erfüllen. Geeignete photoaktive Monomere schließen solche ein, die durch eine freie Radikalreaktion polymerisieren, z.B. Moleküle, die ethylenische Ungesättigtheit enthalten, wie etwa Acrylate, Methacrylate, Acrylamide, Methacrylamide, Styrol, substituierte Styrole, Vinylnaphthalen, substituierte Vinylnaphthalene und andere Vinyl-derivate. Über freie Radikale copolymerisierbare Paarsysteme, wie Vinylether gemischt mit Maleat und Thiol gemischt mit Olefin, sind ebenfalls geeignet. Es ist ebenfalls möglich, kationisch polymerisierbare Systeme zu verwenden, wie Vinylether, Alkenylether, Allenether, Ketenacetale und Epoxis. Es ist ebenfalls für ein einzelnes photoaktives Monomermolekül möglich, mehr als eine funktionelle Monomergruppe zu enthalten. Wie zuvor erwähnt, ist ein verhältnismäßig hoher Indexkontrast im Gegenstand der Erfindung erwünscht, entweder zum verbesserten Auslesen in einem Aufzeichnungsmedium oder zur effizienten Lichteinschränkung in einem Wellenleiter. Zusätzlich ist es vorteil-

haft, diese verhältnismäßig große Indexänderung mit einer kleinen Anzahl von funktionellen Monomerguppen zu induzieren, da eine Polymerisation des Monomers im allgemeinen eine Schrumpfung in einem Material induziert.

**[0035]** Eine solche Schrumpfung weist einen schädlichen Effekt auf die Abfrage von Daten aus gespeicherten Hologrammen auf und vermindert ebenfalls die Leistung der Wellenleitervorrichtungen, wie durch erhöhte Transmissionsverluste oder andere Leistungsabweichungen. Eine Absenkung der Anzahl an funktionellen Monomerguppen, die polymerisiert werden müssen, um die notwendigen Indexkontraste zu erhalten, ist daher wünschenswert. Dieses Absenken ist durch Erhöhen des Verhältnisses des molekularen Volumens der Monomere in bezug auf die Anzahl an funktionellen Monomerguppen an den Monomeren möglich. Diese Zunahme ist durch Integration in größere Index-Kontrastmonomereinheiten und/oder eine größere Anzahl an Index-Kontrasteinheiten erhältlich. Wenn beispielsweise die Matrix hauptsächlich aus aliphatischen oder geringeren Indexeinheiten zusammengesetzt ist und das Monomer eine Spezies mit höherem Index ist, wo der höhere Index durch einen Benzolring vermittelt wird, kann das molekulare Volumen relativ zu der Anzahl an funktionellen Monomerguppen durch Integration eines Naphthalenrings anstelle eines Benzolrings (der Naphthalenring weist ein größeres Volumen auf), oder durch Integration eines oder mehrerer zusätzlicher Benzolringe erhöht werden, ohne Erhöhung der Anzahl an funktionellen Monomerguppen. Auf diese Weise würde eine Polymerisation einer gegebenen Volumenfraktion der Monomere mit dem größeren Verhältnis des molekularen Volumens/funktionelle Monomerguppe eine Polymerisation von weniger funktionellen Monomerguppen erfordern, wodurch weniger Schrumpfung induziert wird. Jedoch würde die erforderliche Volumenfraktion an Monomer noch aus dem nicht-exponierten Bereich zum exponierten Bereich diffundieren, was den gewünschten Brechungsindex bereitstellt.

**[0036]** Das molekulare Volumen des Monomers sollte jedoch nicht so groß sein, um eine Diffusion unter eine annehmbare Geschwindigkeit zu verlangsamen. Diffusionsgeschwindigkeiten werden durch Faktoren gesteuert, die die Größe der diffundierenden Spezies, die Viskosität des Mediums und intermolekulare Wechselwirkungen einschließen. Größere Spezies tendieren dazu, langsamer zu diffundieren, jedoch wäre es wünschenswert in einigen Situationen, die Viskosität abzusenken oder Anpassungen an die anderen Moleküle, die vorhanden sind, vorzunehmen, um eine Diffusion auf ein annehmbares Niveau anzuheben. Gemäß der hier geführten Diskussion ist es ebenfalls wichtig zu gewährleisten, daß größere Moleküle eine Kompatibilität mit der Matrix bewahren.

**[0037]** Zahlreiche Strukturen sind für Monomere, die mehrere Index-kontrastierende Einheiten enthalten, möglich. Beispielsweise ist es für die Einheiten möglich, in der Hauptkette eines linearen Oligomers zu sein, oder entlang einer Oligomerenkette Substituenten zu sein. Alternativ ist es für die Index-kontrastierenden Einheiten möglich, die Untereinheiten eines verzweigten oder dendritischen Polymers mit geringem Molekulargewicht zu sein.

**[0038]** Die bevorzugten Acrylatmonomere sind monofunktionell. Diese schließen 2,4,6-Tribromphenylacrylat; Pentabromacrylat; Isobornylacrylat; Phenylthioethylacrylat; Tetrahydrofurfurylacrylat; 1-Vinyl-2-pyrrolidinon; asymmetrisches Bisthionaphthylacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat ein.

**[0039]** Zusätzlich zum photoaktiven Monomer enthält der optische Gegenstand typischerweise einen Photoinitiator (der Photoinitiator und das photoaktive Monomer sind Teil des gesamten photobildgebaren Systems). Der Photoinitiator initiiert bei Exposition gegenüber verhältnismäßig geringen Gehalten des Aufzeichnungslichts chemisch die Polymerisation des Monomers, was die Notwendigkeit für eine direkte Licht-induzierte Polymerisation des Monomers vermeidet. Der Photoinitiator sollte im allgemeinen eine Quelle an Spezies anbieten, die eine Polymerisation des bestimmten photoaktiven Monomers initiieren. Typischerweise stellen 0,1 bis 20 Gew.-% Photoinitiator, auf der Basis des Gewicht des photobildgebaren Systems, wünschenswerte Ergebnisse bereit.

**[0040]** Eine Vielzahl von Photoinitiatoren, die Fachleuten auf dem Gebiet bekannt und kommerziell erhältlich sind, sind zur Verwendung in der Erfindung geeignet. Es ist vorteilhaft, einen Photoinitiator zu verwenden, der gegenüber Licht im sichtbaren Teil des Spektrums empfindlich ist, insbesondere bei Wellenlängen, die aus herkömmlichen Laserquellen erhältlich sind, z.B. den blauen und grünen Linien von Ar<sup>+</sup>-(458, 488, 514 nm) und He-Cd-Lasern (442 nm), die grüne Frequenzlinie von frequenzgedoppelten YAG-Lasern (532 nm) und den roten Linien von He-Ne-(633 nm) und Kr<sup>+</sup>-Lasern (647 und 676 nm). Ein vorteilhafter freier Radikalphotoinitiator ist Bis(η-5-2,4-cyclopentadien-1-yl)bis[2,6-difluor-3-(1H-pyrrol-1-yl)phenyl]titan, der kommerziell von Ciba als CGI-784 erhältlich ist. Ein weiterer sichtbarer, freier Radikalphotoinitiator (der einen Cointiator erfordert) ist 5,7-Diod-3-butoxy-6-fluoron, der kommerziell von Spectra Groups Limited als H-Nu 470 erhältlich. Freie Ra-



dikalphotoinitiatoren der Farbstoff-Wasserstoff-Donorsystem sind ebenfalls möglich. Beispiele geeigneter Farbstoffe schließen Eosin, Bengalrose, Erythrosin und Methylenblau ein, und geeignete Wasserstoffdonoren schließen tertiäre Amine, wie N-Methyldiethanolamin, ein. Im Falle von kationisch polymerisierbaren Monomeren wird ein kationischer Photoinitiator verwendet, wie ein Sulfoniumsalz oder ein Iodoniumsalz. Diese kationischen Photoinitiatorsalze absorbieren vorherrschend im UV-Bereich des Spektrums, und daher werden sie typischerweise mit einem Farbstoff sensibilisiert, um die Verwendung des sichtbaren Bereichs des Spektrums zu ermöglichen. Ein Beispiel eines alternativen sichtbaren kationischen Photoinitiators ist  $(\eta_5\text{-}2,4\text{-Cyclopentadien-1-yl})(\eta_6\text{-isopropylbenzol})\text{-eisen(II)-hexafluorophosphat}$ , der von Ciba als Irgacure 261 erhältlich ist. Es ist ebenfalls vorstellbar, andere Additive im photobildgebbaren System zu verwenden, z.B. inerte Diffusionsmittel mit verhältnismäßig hohen oder niedrigen Brechungsindizes.

**[0041]** Bevorzugt werden die Photoinitiatoren gemäß ihrer Empfindlichkeit gegenüber den Lichtquellen ausgewählt. Beispielsweise sind Irgacure 369, Irgacure 819 und Irgacure 907 für kommerzielle Blaulasersysteme geeignet. CGI-784 ist für Grünlasersysteme geeignet, und CB-560 ist für Rotlasersysteme geeignet. Irgacure und CGI sind von Ciba erhältlich; CB-650 ist von der Spectra-Group erhältlich.

**[0042]** Um unabhängig zu sein, werden die Polymerisationsreaktionen für die Matrixvorstufe und das photoaktive Monomer so ausgewählt, daß: (a) die Reaktionen durch unterschiedliche Arten von Reaktionszwischenstufen verlaufen, (b) weder die Zwischenstufe noch die Bedingungen, bei denen die Matrix polymerisiert wird, eine beträchtliche Polymerisation der photoaktiven funktionellen Monomergruppen induzieren werden, und (c) weder die Zwischenstufe noch die Bedingungen, bei denen die Matrix polymerisiert wird, eine Nicht-Polymerisationsreaktion der funktionellen Monomergruppen induzieren werden, die eine Querreaktion (zwischen den funktionellen Monomergruppen und dem Matrixpolymer) bewirkt, oder eine spätere Polymerisation der funktionellen Monomergruppen inhibiert. Gemäß Punkt (a) wäre es, wenn eine Matrix durch Verwendung einer ionischen Zwischenstufe polymerisiert wird, geeignet, das photoaktive Monomer durch Verwendung einer freien Radikalreaktion zu polymerisieren. Gemäß Punkt (b) sollte jedoch die ionische Zwischenstufe keine beträchtliche Polymerisation der photoaktiven, funktionellen Monomergruppen induzieren. Ebenfalls sollte gemäß Punkt (b) beispielsweise jemand sich darüber im klaren sein, daß eine photoinitierte freie Radikalmatrixpolymerisation typischerweise eine photoinitierte kationische Polymerisation einer photoaktiven funktionellen Monomergruppe induzieren wird. Daher sind zwei ansonsten unabhängige Reaktionen zum Zwecke der Erfindung nicht unabhängig, wenn beide durch einen einzigen Reaktionszustand angetrieben werden. Gemäß Punkt (c) sollte eine basenkatalysierte Matrixpolymerisation auf Basis einer Katalyse nicht durchgeführt werden, wenn die photoaktive funktionelle Monomergruppen einer Nicht-Polymerisationsreaktion in Reaktion auf die Base unterliegt, sogar wenn eine Polymerisation der funktionellen Monomergruppe durch eine unabhängige Reaktion durchgeführt wird. Ein spezifisches Beispiel ist, daß eine basenkatalysierte Epoxy-Mercaptan-Polymerisation nicht mit einem Acrylatmonomer verwendet werden sollte, da, obwohl das Acrylat durch eine freie Radikalreaktion polymerisiert wird, das Acrylat mit den Mercaptanen unter Basenkatalyse reagieren wird, was in einer Querreaktion resultiert.

**[0043]** Tabelle 1 unten veranschaulicht einige Beispiele von Kombinationen aus Matrix/photoaktivem Monomer, wo die Matrixpolymerisationsreaktion und die photoaktive Monomerpolymerisation unabhängig sein können, und Beispiele, wo die Polymerisationen miteinander wechselwirken. (Photoaktive Monomere sind horizontal und Matrixpolymere vertikal. „X“ bezeichnet eine Querreaktion oder Monomerpolymerisation während der Matrixpolymerisation. „O“ bezeichnet unabhängige Reaktionen. „I“ bezeichnet, daß die photoaktive Monomerpolymerisation durch die Reagentien oder die Reaktion inhibiert wird, die die polymere Matrix bildet, z.B. wird die photoaktive funktionelle Monomergruppe in eine nicht-polymerisierende Gruppe umgewandelt, oder chemische Spezies sind nach der Matrixhärtung vorhanden, die die Geschwindigkeit oder Ausbeute der Polymerisation der funktionellen Monomergruppen beträchtlich verlangsamen).

Tabelle 1

	(Meth)acrylate	Styrol-Derivate	Vinylether	Epoxies
Kationisches Epoxy	O	O	X	X
Kationische Vinylether	O	O	X	X
Epoxy(Amin)	X	O	I	X
Epoxy(Mercaptan)	X	O	I	X
Ungesättigter Ester (Amin)	X	O	I	X
Ungesättigter Ester (Mercaptan)	X	O	I	X
Hydrosilylierung	X	X	X	O
Urethanbildung	O	O	O	X

**[0044]** Zu Zwecken der Erfindung werden Polymere als kompatibel angesehen, wenn eine Mischung der Polymere in 90°-Lichtstreuung gekennzeichnet wird durch ein Rayleigh-Verhältnis ( $R_{90^\circ}$ ) von kleiner als  $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Das Rayleigh-Verhältnis,  $R_\theta$ , ist eine herkömmlich bekannte Eigenschaft und wird definiert als die Energie, die durch eine Volumeneinheit in der Richtung  $\theta$ , pro Steradian, gestreut wird, wenn ein Medium mit einer Einheitintensität an nicht-polarisiertem Licht bestrahlt wird, wie es in M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, San Diego, 1969, diskutiert wird. Die für die Messung verwendete Lichtquelle ist im allgemeinen ein Laser mit einer Wellenlänge im sichtbaren Teil des Spektrums. Normalerweise wird die Wellenlänge verwendet, die zur Verwendung beim Schreiben von Hologrammen beachtet ist. Die Streumessungen werden an einem Photoaufzeichnungsmaterial durchgeführt, das flutexponiert worden ist. Das gestreute Licht wird in einem Winkel von 90° von dem einfallenden Licht, typischerweise durch einen Photodetektor, gesammelt. Es ist möglich, einen Schmalbandfilter, zentriert an der Laserwellenlänge, vor einem solchen Photodetektor anzuordnen, um fluoreszierendes Licht zu blockieren, obwohl ein solcher Schritt nicht erforderlich ist. Das Rayleigh-Verhältnis wird typischerweise durch Vergleich mit der Energiestreuung eines Referenzmaterials mit einem bekannten Rayleigh-Verhältnis erhalten.

**[0045]** Polymermischungen, die als mischbar angesehen werden, z.B. gemäß herkömmlicher Tests, wie durch eine einzige Glasübergangstemperatur, werden typischerweise ebenfalls kompatibel sein, d.h. Mischbarkeit ist eine Teilmenge der Kompatibilität. Standardmischbarkeitsrichtlinien und -tabellen sind daher geeignet beim Auswählen einer kompatiblen Mischung. Jedoch ist es möglich für Polymermischungen, die nicht mischbar sind, gemäß dem obigen Lichtstrestest kompatibel zu sein.

**[0046]** Eine Polymermischung wird im allgemeinen als mischbar angesehen, wenn die Mischung eine einzige Glasübergangstemperatur,  $T_g$ , zeigt, wie sie durch herkömmliche Verfahren gemessen wird. Eine nicht mischbare Mischung wird typischerweise zwei Glasübergangstemperaturen entsprechend den  $T_g$ -Werten der einzelnen Polymere zeigen. Das  $T_g$ -Testen wird am häufigsten durchgeführt durch eine Differenzialscanningkalorimetrie (DSC), die die  $T_g$  als eine Stufenänderung im Wärmefluß (typischerweise die Ordinate) zeigt. Die berichtete  $T_g$  ist typischerweise die Temperatur, bei der die Ordinate den Mittelpunkt zwischen extrapolierten Grundlinien vor und nach dem Übergang erreicht. Es ist ebenfalls möglich, eine dynamisch-mechanische Analyse (DMA) zu verwenden, um  $T_g$  zu messen. DMA mißt den Speichermodul eines Materials, der mehrere Größenordnungen im Glasübergangsbereich fällt. Es ist in bestimmten Fällen für die Polymere einer Mischung möglich, einzelne  $T_g$ -Werte aufzuweisen, die eng aneinanderliegen. In solchen Fällen sollten herkömmliche Verfahren zum Auflösen einer solchen überlappenden  $T_g$  verwendet werden, wie sie in Brinke et al., „The thermal characterization of multi-component systems by enthalpy relaxation“, *Thermochimica Acta.*, 238 (1994) auf S. 75, diskutiert werden.

**[0047]** Matrixpolymer und Photopolymer, die Mischbarkeit zeigen, können in mehreren Weisen ausgewählt werden. Beispielsweise sind mehrere veröffentlichte Aufstellungen von mischbaren Polymeren erhältlich, wie O. Olabisi et al., *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1979; L.M. Robeson, *MMI, Press Symp. Ser.*, 2, 177, 1982; L.A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers, München, 1989; und S. Krause in *Polymer Handbook*, J. Brandrup und E.H. Immergut, Hrg. 3. Auflage, Wiley Interscience, New York, 1989, S. VI 347–370. Sofern ein bestimmtes Polymer von Interesse

nicht in solchen Verweisen gefunden wird, ermöglicht der spezifizierte Ansatz eine Bestimmung eines kompatiblen Photoaufzeichnungsmaterials durch Einsatz einer Kontrollprobe.

**[0048]** Eine Bestimmung von mischbaren oder kompatiblen Mischungen wird ferner durch intermolekulare Wechselwirkungsüberlegungen unterstützt, die typischerweise eine Mischbarkeit vorantreiben. Beispielsweise ist es gut bekannt, daß Polystyrol und Poly(methylvinylether) aufgrund einer anziehenden Wechselwirkung zwischen der Methylethergruppe und dem Phenylring mischbar sind. Es ist daher möglich, Mischbarkeit zu fördern, oder wenigstens eine Kompatibilität, der zwei Polymere durch Verwendung einer Methylethergruppe in einem Polymer und einer Phenylgruppe im anderen Polymer. Es ist ebenfalls gezeigt worden, daß nicht mischbare Polymere durch Integration geeigneter funktioneller Gruppen mischbar gemacht werden können, die ionische Wechselwirkungen bereitstellen. (Siehe Z.L. Zhou und A. Eisenberg, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 21(4), 595, 1983; R. Murali und A. Eisenberg, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 26(7), 1385, 1988; und A. Natansohn et al., *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 16, 175, 1988). Beispielsweise sind Polyisopren und Polystyrol nicht mischbar. Wenn jedoch Polyisopren teilweise sulfoniert wird (5%) und 4-Phenylpyridin mit dem Polystyrol copolymerisiert wird, ist die Mischung dieser zwei funktionalisierten Polymere mischbar. Es wird in Erwägung gezogen, daß die ionische Wechselwirkung zwischen den sulfonierten Gruppen und der Pyridin-Gruppe (Protonentransfer) die Antriebskraft ist, die diese Mischung mischbar macht. In ähnlicher Weise sind Polystyrol und Poly(ethylacrylat), die normalerweise nicht mischbar sind, mischbar gemacht worden durch leichtes Sulfonieren des Polystyrols. (Siehe R.E. Taylor-Smith und R.A. Register, *Macromolecules*, 26, 2802, 1993.) Charge-Transfer ist ebenfalls verwendet worden, um mischbare Polymere herzustellen, die ansonsten unmischbar sind. Beispielsweise ist gezeigt worden, daß, obwohl Poly(methylacrylat) und Poly(methylmethacrylat) unmischbar sind, Mischungen, in denen das erstere mit (N-Ethylcarbazol-3-yl)methacrylat (Elektronendonator) copolymerisiert ist und das letztere mit 2-[(3,5-Dinitrobenzoyl)oxy]ethylmethacrylat (Elektronenakzeptor) copolymerisiert wird, mischbar sind, vorausgesetzt, daß die richtigen Mengen an Donor und Akzeptor verwendet werden. (Siehe M.C. Piton und A. Natansohn, *Macromolecules*, 28, 15, 1995.) Poly(methylmethacrylat) und Polystyrol können ebenfalls mischbar gemacht werden unter Verwendung der entsprechenden Donor-Akzeptor-Comonomere. (Siehe M.C. Piton und A. Natansohn, *Macromolecules*, 28, 1605, 1995).

**[0049]** Eine Vielzahl von Testverfahren existiert zum Evaluieren der Mischbarkeit oder Kompatibilität von Polymeren, wie es in der kürzlichen Übersicht wiedergespiegelt wird, die in A. Hale und H. Bair, Kapitel 4 – „Polymer Blends and Block Copolymers“, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, 2. Auflage, Academic Press, 1997, veröffentlicht ist. Auf dem Gebiet der optischen Methoden zeigt beispielsweise eine Opazität typischerweise ein Zweiphasenmaterial an, während Klarheit im allgemeinen ein kompatibles System anzeigt. Andere Verfahren zum Evaluieren von Mischbarkeit schließen Neutronenstreuung, Infrarotspektroskopie (IR), Kernmagnetresonanz (NMR), Röntgenstreuung und -beugung, Fluoreszenz, Brillouin-Streuung, Schmelztitration, Kalorimetrie und Chemilumineszenz ein. Siehe beispielsweise L. Robeson, aaO.; S. Krause, *Chemtracts-Macromol. Chem.*, 2, 367, 1991a; D. Vessely in *Polymer Blends and Alloys*, M.J. Folkes und P.s. Hope, Hrg. Blackie Academic and Professional, Glasgow, S. 103–125; M.M. Coleman et al., *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic Publishing, Lancaster, PA, 1991; a. Garton, *Infrared Spectroscopy of Polymer Blends Composites and Surfaces*, Hanser, New York, 1992; L.W. Kelts et al., *Macromolecules*, 26, 2941, 1993; und J.L. White und P.A. Mirau, *Macromolecules*, 26, 3049, 1993; J.L. White und P.A. Mirau, *Macromolecules*, 27, 1648, 1994; und C.A. Cruz et al., *Macromolecules*, 12, 726, 1979; und C.J. Landry et al., *Macromolecules*, 26, 35, 1993.

**[0050]** Kompatibilität ist ebenfalls in ansonsten inkompatiblen Polymeren gefördert worden durch Integration von reaktiven Gruppen in die Polymermatrix, wo solche Gruppen in der Lage sind zum Reagieren mit dem photoaktiven Monomer während des holographischen Aufzeichnungsschritts. Einige der photoaktiven Monomere werden dadurch auf der Matrix während der Aufzeichnung aufgepfropft. Wenn es genug dieser Aufpfropfungen gibt, ist es möglich, eine Phasentrennung während der Aufzeichnung zu vermeiden oder zu reduzieren.

**[0051]** Wenn jedoch der Brechungsindex der aufgepfropften Einheit und des Monomers verhältnismäßig ähnlich ist, werden zu viele Aufpfropfungen, z.B. mehr als 30% an Monomeren, die an die Matrix aufgepfropft sind, dazu tendieren, den Brechungsindexkontrast in unerwünschter Weise zu reduzieren.

**[0052]** Ein holographisches Aufzeichnungsmedium der Erfindung wird gebildet durch adäquates Trägern des Photoaufzeichnungsmaterials, so daß ein holographisches Schreiben und Lesen möglich ist. Typischerweise schließt eine Herstellung des Mediums eine Abscheidung der Mischung aus Matrixvorstufe/photobildgebbares System zwischen zwei Platten ein, beispielsweise unter Verwendung einer Dichtung, um die Mischung zu halten. Die Platten sind typischerweise aus Glas, jedoch ist es ebenfalls möglich, andere Materialien zu verwenden, die gegenüber der verwendeten Strahlung, um Daten zu schreiben, transparent sind, z.B. ein Kunststoff,

wie Polycarbonat oder Poly(methylmethacrylat). Es ist möglich, Abstandshalter zwischen den Platten zu verwenden, um eine gewünschte Dicke für das Aufzeichnungsmedium zu bewahren. Während der Matrixhärtung ist es für eine Schrumpfung in dem Material möglich, eine Spannung in den Platten zu erzeugen, wobei eine solche Spannung den Parallelismus und/oder den Abstand der Platten ändert und dadurch die optischen Eigenschaften des Mediums nachteilig beeinflusst. Um solche Effekte zu reduzieren, ist es nützlich, die Platten in einer Vorrichtung anzuordnen die Halterungen enthält, z.B. Vakuumspannvorrichtungen, die in der Lage sind zum Anpassen in Reaktion auf Änderungen im Parallelismus und/oder im Abstand. Bei solchen Vorrichtungen ist es möglich, den Parallelismus in Echtzeit durch Verwendung eines herkömmlichen interferometrischen Verfahrens zu überwachen und alle notwendigen Anpassungen während der Härtung durchzuführen. Ein solches Verfahren wird beispielsweise in der US-Patentanmeldung 08/867,563 diskutiert. Das Photoaufzeichnungsmaterial der Erfindung ist ebenfalls in der Lage, in anderer Weise getragen zu werden. Beispielsweise ist es denkbar, die Mischung aus Matrixvorstufe/photobildgebarem System in den Poren eines Substrats anzuordnen, zum Beispiel einem nanoporösen Glasmaterial, wie Vycor, vor der Matrixhärtung. Herkömmliche Polymerverarbeitung kann ebenfalls integriert werden, zum Beispiel eine geschlossene Gießformbildung oder Bogenextrusion. Ein schichtgeladenes Medium ist ebenfalls denkbar, das heißt ein Medium, das mehrere Substrate enthält, zum Beispiel Glas mit Schichten an Photoaufzeichnungsmaterial, die zwischen den Substraten angeordnet sind.

**[0053]** Das Medium der Erfindung ist dann in der Lage, in einem holographischem System, wie es zuvor diskutiert worden ist, verwendet zu werden. Die Informationsmenge, die in einem holographischem Medium gespeichert werden kann ist proportional zum Produkt aus: dem Brechungsindexkontrast,  $\Delta n$ , des Photoaufzeichnungsmaterials und der Dicke,  $d$ , des Photoaufzeichnungsmaterials. (Der Brechungsindexkontrast,  $\Delta n$ , ist herkömmlich bekannt und wird definiert als die Amplitude der sinusförmigen Variationen im Brechungsindex eines Materials, in dem ein planwelliges Volumenhologramm geschrieben worden ist. Der Brechungsindex variiert wie folgt:  $n(x) = n_0 + \Delta n \cos(K_x)$ , wobei  $n(x)$  der räumlich variierende Brechungsindex ist,  $x$  der Positionsvektor ist,  $K$  der Gitterwellenvektor ist, und  $n_0$  der Basislinienbrechungsindex des Mediums ist. Siehe zum Beispiel P. Hariharan, *Optical Holography: Principles, Techniques and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 1991, Seite 44). Das  $\Delta n$  eines Materials wird typischerweise aus der Beugungseffizienz oder den -effizienzen eines einzelnen Volumenhologramms oder eines mehrfachen Satzes an Volumenhologrammen berechnet, die in einem Medium aufgezeichnet werden. Der  $\Delta n$  ist mit einem Medium vor dem Schreiben verbunden, wird jedoch durch eine Messung beobachtet, die nach dem Aufzeichnen durchgeführt wird. Vorteilhafterweise zeigt das Photoaufzeichnungsmaterial der Erfindung ein  $\Delta$  von  $3 \times 10^{-3}$  oder höher.

**[0054]** Beispiele von anderen optischen Gegenstände schließen Strahlfilter, Strahlsteuerer oder Deflektoren und optische Koppler ein (siehe zum Beispiel L. Solymar und D. Cooke, *Volume Holography and Volume Gratings*, Academic Press, 315–327 (1981), wobei die Offenbarung derselben hierin durch Bezugnahme eingeschlossen ist). Ein Strahlfilter trennt Teil eines einfallenden Laserstrahls, der entlang eines bestimmten Winkels verläuft, vom Rest des Strahls. Spezifischerweise ist die Bragg-Selektivität eines dicken Transmissionshologramms in der Lage, selektiv Licht entlang eines bestimmten Einfallswinkels zu beugen, während Licht entlang anderer Winkels undeflektiert durch das Hologramm gelangt. (Siehe zum Beispiel J.E. Ludman et al., „Very thick holographic nonspatial filtering of laser beams“, *Optical Engineering*, Band 36, Nr. 6, 1700 (1997)). Ein Strahlsteuerer ist ein Hologramm, das Lichteinfall beim Bragg-Winkel deflektiert. Ein optischer Koppler ist typischerweise eine Kombination aus Strahldeflektoren, die Licht aus einer Quelle zu einem Ziel steuert. Diese Artikel, typischerweise als holographische optische Elemente bezeichnet, werden durch Bildung eines bestimmten optischen Interferenzmusters mit einem Aufzeichnungsmedium hergestellt, wie zuvor in Bezug auf die Datenspeicherung diskutiert worden ist. Ein Medium für diese holographischen optischen Elemente ist in der Lage, durch die hierin in Bezug auf die Aufzeichnungsmedien oder Wellenleiter diskutierten Methoden gebildet zu werden.

**[0055]** Wie zuvor erwähnt, sind die hierin diskutierten Materialprinzipien nicht nur auf eine Hologrammbildung anwendbar, sondern ebenfalls auf eine Bildung von optischen Transmissionsvorrichtungen, wie Wellenleitern. Polymere optische Wellenleiter werden beispielsweise in B.L. Booth, „Optical Interconnection Polymers“, in *Polymers for Lightwave and Integrated Optics Technology and Applications*, L.A. Hornak, Herausgeber, Marcel Dekker, Inc. (1992); in den US 5,292,620 und US 5,219,710 diskutiert. Essentiell wird das Aufzeichnungsmaterial der Erfindung in einem gewünschten Wellenleiternmuster bestrahlt, um einen Brechungsindexkontrast zwischen dem Wellenleiternmuster und dem umgebenden (umhüllenden) Material bereitzustellen. Es ist möglich, beispielsweise eine Exposition durch ein fokussiertes Laserlicht oder durch Verwendung einer Maske mit einer nicht fokussierten Lichtquelle durchzuführen. Im allgemeinen wird eine einzelne Schicht in dieser Art und Weise exponiert, um das Wellenleiternmuster bereitzustellen, und zusätzliche Schichten werden zugegeben, um die Umhüllung zu komplettieren, wodurch der Wellenleiter komplettiert wird. Das Verfahren wird beispiels-

weise auf Seiten 235–36 von Booth, oben, und Spalten 5 und 6 der US 5,292,620 diskutiert. Ein Nutzen der Erfindung ist, daß durch Verwendung herkömmlicher Formungsmethoden es möglich ist, die Mischung aus Matrix/photobildgebbarem System in einer Vielzahl von Formen vor der Matrixhärtung zu formen. Beispielsweise ist die Mischung aus Matrix/photobildgebbarem System in der Lage, in Rippenwellenleiter gebildet zu werden, wobei Brechungsindexmuster dann in die geformten Strukturen geschrieben werden. Es ist daher möglich, leicht Strukturen wie ein Bragg-Gitter zu bilden. Dieses Merkmal der Erfindung erhöht die Anwendungsbreite, in der solche polymeren Wellenleiter nützlich sein würden.

**[0056]** Die Erfindung wird weiter durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, die als musterhaft beabsichtigt sind.

#### Beispiele und Vergleichsbeispiele

**[0057]** Um den Hochleistungsaufzeichnungsgegenstand herzustellen, müssen zunächst das NCO-terminierte Präpolymer und das Polyol umgesetzt werden, um eine Matrix zu bilden, in der sich das Acrylatmonomer befindet, welches nicht umgesetzt verbleibt.

**[0058]** Wenn die Reaktion des NCO-terminierten Präpolymers und des Polyols ein Zweikomponentensystem ist, werden das NCO-terminierte Präpolymer, Acrylatmonomer, Photoinitiator und thermische Stabilisatoren vorgelöst, um eine homogene Lösung vor dem Füllen in einen der Vorrattanks einer Zweikomponentenabmess-, misch- und -abgabemaschine des Typs Posiratio, erhältlich von Liquid Control Corp., zu bilden. Das Polyol, der Zinnkatalysator und die anderen Additive werden vorgemischt und in einen weiteren Vorrattank eingefüllt. Jeder Tank wird dann entgast, wodurch eine Abgabe der Materialien aus den Tanks in der gewünschten Menge gemäß den von Liquid Control umrissenen Vorgehensweisen eingestellt wird.

**[0059]** Ein präzises und genaues Mischen der zwei Komponenten, frei von eingeschlossenen Luftblasen, wird durchgeführt durch Abmessen der Flüssigkeit aus beiden Tanks gleichzeitig in einen statischen Mischer mit helixförmigem Element.

**[0060]** Um einen holographischen Aufzeichnungsgegenstand zu bilden, wird die gewünschte Menge der gut gemischten Lösung auf die innere Oberfläche des Bodensubstrats aufgetragen, das durch eine der parallelen Platten gehalten wird. Das obere Substrat, welches durch die andere parallele Platte gehalten wird, wird dann hinunter geführt, um in Kontakt mit der Lösung zu kommen und bei einem vorgegebenen Abstand von der Bodenplatte gehalten, gemäß der Vorgehensweisen, die in der US 5,932,045, ausgegeben am 3. August 1999, beschrieben sind. Der gesamte Aufbau wird gehalten, bis die Lösung verfestigt ist, um sicherzustellen, daß ein optisch flacher Gegenstand hergestellt wird.

**[0061]** Holographische Hochleistungsaufzeichnungsgegenstände werden durch eine geringe Schrumpfung, einen dynamischen Bereich und Empfindlichkeit gekennzeichnet. Eine geringe Schrumpfung wird eine Nicht-Zersetzung der aufgezeichneten Hologramme sicherstellen und eine Gesamtgenauigkeit der holographischen Daten, die wiedergewonnen werden. Eine geringe Schrumpfung im Bereich von weniger als 0,2% wird benötigt. Der dynamische Bereich eines holographischen Aufzeichnungsmediums wird typischerweise gekennzeichnet durch den Parameter,  $M/\#$ , ein Maß dafür, wie viele Hologramme einer gegebenen durchschnittlichen Beugungseffizienz in einem gemeinsamen Volumen gespeichert werden können. Der  $M/\#$  wird bestimmt durch sowohl den Brechungsindexkontrast als auch die Dicke eines Mediums. Typische Werte von  $M/\#$  sind 1,5 oder besser. Die Photoempfindlichkeit wird gekennzeichnet durch die Gesamtexpositionszeit, die erforderlich ist, um den dynamischen Bereich des Mediums zu verbrauchen. Die Empfindlichkeit kann im Bereich von 25 bis 120 Sekunden liegen.

**[0062]** Details der Messungen der aufzeichnungsinduzierten Schrumpfung,  $M/\#/200 \mu\text{m}$ , und der Empfindlichkeit werden im Detail in Applied Physics Letters, Band 73, Nummer 10, Seiten 1337–1339, 7. September 1998, beschrieben. Winkel-Multiplexierung einer Reihe von planwelligen Hologrammen im Aufzeichnungsmedium erzeugt diese Messungen. Ein frequenzgedoppelter, diodengepumpter ND:YAG-Laser, der zum Aufzeichnen und zur Wiedergabe der multiplexierten Hologramme verwendet wird, wurde räumlich gefiltert und durch eine Linse kollimiert, um eine planwellige Lichtquelle zu erhalten. Das Licht wurde dann in zwei Strahlen durch polarisierende Strahlspalter und Halbwellenplatten aufgespalten und an der Probe mit einem äußeren Winkel von  $44^\circ$  gekreuzt. Die Energie jedes Strahls war 2 mW und der Punktdurchmesser war 4 mm. Jedes Hologramm wird mit einer vorgegebenen Expositionszeit geschrieben. Nach der Aufzeichnung konnte das Material im Dunkeln für 20 Minuten stehen und wurde dann flutgehärtet (flood cured) mit einer Xenonlampe, gefiltert, um Wellenlängen von länger als 530 nm zu übertragen.

## Vergleichsbeispiel 1

**[0063]** Eine Lösung wurde hergestellt enthaltend 89,25 Gew.-% Phenoxyethylacrylat (photoaktives Monomer), 10,11 Gew.-% ethoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat (photoaktives Monomer), 0,5 Gew.-% Ciba CGI-784 (zuvor identifiziert) (Photoinitiator) und 0,14 Gew.-% Dibutylzinndilaurat (Katalysator zur Matrixbildung). 0,0904 g Lösung wurden zu einem Vial enthaltend 0,2784 g Diisocyanat-terminiertes Polypropylenglycol (MW = 2471) (Matrixvorstufe) und 0,05 g  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolypropylenglycol (MW = 425) (Matrixvorstufen) zugegeben. Die Mischung wurde gründlich vermischt und konnte über Nacht bei Raumtemperatur polymerisieren, während sie vor Licht geschützt wurde. Die Polymerisation war eine Stufenpolymerisation der Isocyanatgruppen mit den Hydroxylgruppen, um ein Polyurethan mit aufgelösten Acrylatmonomeren zu bilden. Die Mischung erschien klar und transparent für das nackte Auge. Bei Exposition gegenüber einem intensivem Wolframlicht, das eine Polymerisation der Acrylatmonomere initiierte, wurde das Material milchig weiß, was anzeigt, daß die Polyurethanmatrix und die Acrylatpolymere nicht kompatibel waren.

**[0064]** Eine Befragung der Polymermischbarkeitstabelle, die von Krause veröffentlicht wurde, auf die oben verwiesen wurde, zeigt, daß Polyurethane mit Saran<sup>®</sup>, einem chlorierten Polymer, mischbar und somit kompatibel sind.

## Vergleichsbeispiel 2

**[0065]** Das folgende Vergleichsbeispiel wurde unter Verwendung einer Zweikomponentenabmess-, misch- und -abgabemaschine des Typs Posiratio, erhältlich von Liquid Control Corp., durchgeführt. Produkte in jeder Komponente wurden vorgelöst und in eine homogene Lösung vermischt, und die zwei Lösungen wurden dann in die entsprechenden Vorrattanks A und B der Maschine überführt. Jeder Tank wurde dann entgast. Eine Abgabe der Materialien aus den Tanks wurde auf die gewünschte Menge gemäß der von Liquid Control umrissenen Vorgehensweisen eingestellt.

**[0066]** Ein präzises und genaues Mischen der zwei Komponenten, frei von eingeschlossenen Luftblasen, wird durchgeführt durch Abmessen der Flüssigkeit aus beiden Tanks gleichzeitig in einen statischen Mischer mit helixförmigem Element. Die resultierende Mischung, die vereinigten abgemessenen Gewichte jeder Komponente, wurde auf eine kleine Zinnschale abgegeben und bezüglich des folgenden beobachtet:

- (a) Exothermiebeginn
- (b) Exothermiepeak
- (c) Weiches Gel
- (d) Herstellung vollständig
- (e) Schrumpfung
- (f) Dynamischer Bereich, M/#/200  $\mu\text{m}$
- (g) Empfindlichkeit, Sekunden, um 80% der Probe zu schreiben

**[0067]** Die oben erwähnten Eigenschaften wurden wie folgt gemessen:

Der Exothermiebeginn, das heißt wenn der Anstieg der Temperatur des auf der Schale abgegebenen Materials beginnt, was den Start der Reaktion anzeigt, wurde durch ein Thermoelement oder durch ein Thermometer gemessen, das innerhalb des auf der Schale abgegebenen Materials insertiert war.

**[0068]** Der Exothermiepeak wurde durch Überwachen der Zeit aufgezeichnet, wenn die Temperatur des Thermoelements oder Thermometers den höchsten Wert anzeigt.

**[0069]** Der Weichgelzustand wurde Drücken des auf der Schale abgegebenen Materials mit dem Finger überwacht. Der Weichgelzustand war der Zustand, wenn die Oberfläche des auf der Schale abgegebenen Materials nicht klebrig war, und das Material nicht fließen würde, wenn die Schale vertikal gehalten wird, jedoch das Gel noch durch Drücken mit dem Finger deformiert werden kann.

**[0070]** Eine Verfestigung wurde ebenfalls durch Drücken mit dem Finger des auf der Schale abgegebenen Materials bestimmt. Eine Verfestigung fand statt, wenn durch Drücken des Fingers das auf der Schale abgegebene Material nicht deformiert werden konnte.

**[0071]** Die Schrumpfung (auftretend hauptsächlich in der Dicke des Mediums) wird bestimmt durch Messen der Bragg-Verstimmung (die Verschiebung im Auslesewinkel) des Winkels der multiplexierten Hologramme. Die quantitative Beziehung zwischen der physikalischen Schrumpfung des Materials und der Bragg-Verstimmung wird im Detail im obigen Verweise, das heißt Applied Physics Letters, Band 73, Nummer 10, Seiten

1337–1339, 7. September 1998, beschrieben.

**[0072]** Der M/# wird definiert als der dynamische Bereich des Aufzeichnungsmaterials. Der M/# wird gemessen durch Multiplexieren einer Reihe von Hologrammen mit Expositionszeiten, die eingestellt sind, um das gesamte photoaktive Material im Medium zu verbrauchen. Der M/# wird definiert als die Summe der Quadratwurzeln der Beugungseffizienzen aller multiplexierten Hologramme. Da der M/# von der Dicke der Medien abhängt, sind die in den Beispielen aufgeführten Mengen auf eine Dicke von 200 µm skaliert.

**[0073]** Die Empfindlichkeit wird gemessen durch die kumulative Expositionszeit, die benötigt wird, um 80% des gesamten M/# des Aufzeichnungsmediums zu erreichen. Je höher die Empfindlichkeit des Materials ist, desto kürzer ist die kumulative Expositionszeit, die benötigt wird, um 80% des gesamten M/# zu erreichen.

**[0074]** Die Zubereitung der Zusammensetzung für Vergleichsbeispiel 2 und die Eigenschaften des auf der Schale abgegebenen Materials sind in Tabelle 2 gezeigt. Ein präzises und genaues Mischen der zwei Komponenten, frei von eingeschlossenen Luftblasen, wurde durchgeführt durch Abmessen der Flüssigkeit aus beiden Tanks gleichzeitig in einen statischen Mischer mit helixförmigem Element. Die resultierende Mischung, die vereinigten abgemessenen Gewichte jeder Komponente, wurde zwischen zwei parallelen 3" × 3"-Stücke von klaren Glasplatten verteilt. Die folgenden Zeiten wurden zum Vergleich beobachtet:

Die Zeit, die es bis zum Beginn der Exothermie dauert, wurde als die Zeit definiert, die es für die Temperatur dauert, von 24°C auf 30°C anzusteigen.

**[0075]** Die Zeit, die es für die Exothermie dauert, den höchsten Wert zu zeigen.

**[0076]** Die Zeit zum weichen Gel. Im Zustand des weichen Gels konnten die zwei Stücke der Glasplatten noch voneinander weg verschoben werden.

**[0077]** Die Zeit bis zu Vervollständigung der Herstellung, wenn die Mischung fest war und die zwei Stücke des Glases nicht mehr voneinander verschoben werden konnten.

Tabelle 2

Komponente 1, Tank A	Baytech WE-180	415,7 gm
	Tribromphenylacrylat	38,0 gm
	CGI-784	8,44 gm
	BHT	210 mg
Komponente 2, Tank B	Polypropylenoxidtriol	577 gm
	t-Butylperoxid	310 µl
	Dibutylzinndilaurat	10,4 gm
<b>Herstellen der Gegenstände</b>		
Abgemessene Menge der Komponente 1, Tank A		10,0 gm
Abgemessene Menge der Komponente 2, Tank B		13,0 gm
Exothermiebeginn (Temperaturanstieg von 24°C auf 30°C)		5 Min.
Zeit für die Exothermie bis zum höchsten Wert		15 Min.
Exothermiepeaktemperatur		39,8°C
Weiches Gel		35 Min.
Fabrikation vollständig		3 Std.
Schrumpfung		0,1%
Dynamischer Bereich, M/#/200 µm		2,4
Empfindlichkeit, Sekunden, um 80% der Probe zu schreiben		25

1) Baytech WE-180, erhältlich von Bayer, ist eine 50/50-Mischung aus Biscyclohexylmethandiisocyanat und einem NCO-terminierten Prepolymer basierend auf Biscyclohexylmethandiisocyanat und Polytetramethylenglycol.

2) Polypropylenoxidtriol mit Molekulargewicht 1000.

## Beispiel 1

[0078] Proben aus Beispiel 1 wurden hergestellt und gemäß der Vorgehensweisen aus Vergleichsbeispiel 2 evaluiert, mit der Ausnahme der Verwendung der folgenden Komponenten, die in den in Tabelle 3 unten gezeigten Eigenschaften resultierten.

Tabelle 3

Komponente 1, Tank A	Baytech WE-180	200 gm
	Mondur ML	200 gm
	Tribromphenylacrylat	44,93 gm
	CGI-784	9,84 gm
	BHT	254 mg
Komponente 2, Tank B	Polypropylenoxidtriol	807 gm
	t-Butylperoxid	310 µl
	Dibutylzinndilaurat	12,5 gm
<b><i>Herstellen der Gegenstände</i></b>		
Abgemessene Menge der Komponente 1, Tank A		10,0 gm
Abgemessene Menge der Komponente 2, Tank B		18,0 gm
Exothermiebeginn (Temperaturanstieg von 24°C auf 30°C)		1 Min.
Zeit für die Exothermie bis zum höchsten Wert		2 Min.
Exothermiepeaktemperatur		71°C
Weiches Gel		3 Min.
Fabrikation vollständig		17 Min.
Schrumpfung		0,12%
Dynamischer Bereich, M/#/200 µm		1,8
Empfindlichkeit, Sekunden, um 80% der Probe zu schreiben		67

Mondur ML ist flüssiges Diphenylmethandiisocyanat, erhältlich von Bayer.

## Beispiel 2

[0079] Proben von Beispiel 2 wurden hergestellt und gemäß den Vorgehensweisen aus Vergleichsbeispiel 2 evaluiert, mit der Ausnahme der Verwendung der folgenden Komponenten, die in den in Tabelle 4 unten gezeigten Eigenschaften resultierten.



Tabelle 4

Komponente 1, Tank A	Baytech WE-180	200 gm
	Mondur ML	200 gm
	Mondur TD	44,4 gm
	Tribromphenylacrylat	76,48 gm
	CGI-784	11,93 gm
	BHT	223 mg
Komponente 2, Tank B	Polypropylenoxidtriol	996,5 gm
	t-Butylperoxid	474 µl
	Dibutylzinn-dilaurat	11,2 gm
<b>Herstellen der Gegenstände</b>		
Abgemessene Menge der Komponente 1, Tank A		10,0 gm
Abgemessene Menge der Komponente 2, Tank B		18,4 gm
Exothermiebeginn (Temperaturanstieg von 24°C auf 30°C)		1 Min.
Zeit für die Exothermie bis zum höchsten Wert		2 Min.
Exothermiepeaktemperatur		63°C
Weiches Gel		3 Min.
Fabrikation vollständig		15 Min.
Schrumpfung		0,1%
Dynamischer Bereich, M/#/200 µm		2,1
Empfindlichkeit, Sekunden, um 80% der Probe zu schreiben		85

Mondur TD ist Toluoldiisocyanat (TDI), erhältlich von Bayer.

#### Beispiel 3

**[0080]** Proben des Beispiels 3 wurden hergestellt und gemäß den Vorgehensweisen aus Vergleichsbeispiel 2 evaluiert, außer der Verwendung der folgenden Komponenten, die in den in Tabelle 5 unten gezeigten Eigenschaften resultierten.

Tabelle 5

Komponente 1, Tank A	Baytech WE-160	400,0 gm
	Mondur TD	60,0 gm
	Tribromphenylacrylat	64,22 gm
	CGI-784	10,0 gm
	BHT	210 mg
Komponente 2, Tank B	Polypropylenoxidtriol	750,0 gm
	t-Butylperoxid	398 µl
	Dibutylzinndilaurat	10,2 gm
<b><i>Herstellen der Gegenstände</i></b>		
Abgemessene Menge der Komponente 1, Tank A		10,0 gm
Abgemessene Menge der Komponente 2, Tank B		18,7 gm
Exothermiebeginn (Temperaturanstieg von 24°C auf 30°C)		0,5 Min.
Zeit für die Exothermie bis zum höchsten Wert		1 Min.
Exothermiepeaktemperatur		56°C
Weiches Gel		2 Min.
Fabrikation vollständig		15 Min.
Schrumpfung		0,1%
Dynamischer Bereich, M/#/200 µm		1,8
Empfindlichkeit, Sekunden, um 80% der Probe zu schreiben		94

Baytech MP-160, erhältlich von Bayer, ist ein NCO-terminiertes Prepolymer auf der Basis von Diphenylmethandiisocyanat und Polypropylenetherglycol.

## Beispiel 4

**[0081]** Proben von Beispiel 2 wurden hergestellt und gemäß den Vorgehensweisen aus Vergleichsbeispiel 2 evaluiert, mit der Ausnahme der Verwendung der folgenden Komponenten, die in den in Tabelle 6 unten gezeigten Eigenschaften resultierten.

Tabelle 6

Komponente 1, Tank A	Baytech WE-180	180 gm
	Desmodur N3200	120 gm
	Tribromphenylacrylat	33,9 gm
	BHT	188 mg
Komponente 2, Tank B	Polypropylenoxidtriol	300 gm
	PMEG 1000	306 gm
	CGI 784	7,425 gm
	t-Butylperoxid	2,9 ml
	Dibutylzinndilaurat	9,47 gm
<b>Herstellen der Gegenstände</b>		
Abgemessene Menge der Komponente 1, Tank A		1,13 gm
Abgemessene Menge der Komponente 2, Tank B		2,0 gm
Exothermiebeginn (Temperaturanstieg von 24°C auf 30°C)		1 Min.
Zeit für die Exothermie bis zum höchsten Wert		5 Min.
Exothermiepeaktemperatur		47°C
Weiches Gel		8 Min.
Fabrikation vollständig		17 Min.
Schrumpfung		0,09%
Dynamischer Bereich, M/#/200 µm		2,15
Empfindlichkeit, Sekunden, um 80% der Probe zu schreiben		26

Desmodur N-3200 ist das Biuretderivat von HDI, erhältlich von Bayer PMEG-1000 ist Polytetramethylenglycoldiol mit Molekulargewicht 1000 Polypropylenoxidtriol hat Molekulargewicht 1500

### Patentansprüche

1. Optischer Gegenstand, der ein fotoaktives Material und eine Polymermatrix gebildet durch eine Polymerisationsreaktion eines Materials umfassend Komponente 1 und Komponente 2 umfasst, wobei die Komponente 1 ein NCO-terminiertes Präpolymer und die Komponente 2 ein Polyol umfasst; wobei das Material einen exothermen Peak aufweist, der innerhalb von 12 Minuten nach Mischen der Komponente 1 und der Komponente 2 auftritt.
2. Optischer Gegenstand nach Anspruch 1, wobei die Komponente 1 eine Substanz umfasst, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aromatischem Isocyanat, aliphatischem Isocyanat und Kombinationen derselben.
3. Optischer Gegenstand nach Anspruch 1, wobei die Komponente 1 eine Substanz umfasst, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aromatischem Diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, einem Derivat von Hexamethylendiisocyanat und Kombinationen derselben.
4. Optischer Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das Polyol ein Polyol von Polypropylenoxid umfasst.
5. Optischer Gegenstand nach Anspruch 4, wobei die Komponente 2 ferner ein Polytetramethylenetherdiol umfasst.
6. Optischer Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das fotoaktive Material ein fotoaktives Monomer ist.
7. Optischer Gegenstand nach Anspruch 6, wobei das fotoaktive Monomer ein Acrylatmonomer ist.
8. Optischer Gegenstand nach Anspruch 1, wobei der optische Gegenstand ein holographisches Aufzeichnungsmedium mit einer Dicke von größer als 200 µm und  $\Delta n$  von  $3 \times 10^{-3}$  oder höher ist.

9. Optischer Gegenstand nach Anspruch 1, wobei der optische Gegenstand ein optischer Wellenleiter ist.
10. Optischer Gegenstand nach Anspruch 1, wobei der optische Gegenstand eine schreibinduzierte Schrumpfung von weniger als 0,25% aufweist.
11. Optischer Gegenstand nach Anspruch 1, wobei der optische Gegenstand ein holographisches Aufzeichnungsmedium ist.
12. Optischer Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das Material einen exothermen Peak aufweist, der innerhalb von 5 Minuten nach Mischen der Komponente 1 und der Komponente 2 auftritt, und das Material ein weiches Gel innerhalb von 15 Minuten nach Mischen der Komponente 1 und der Komponente 2 aufweist.
13. Optischer Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das Material einen exothermen Peak aufweist, der innerhalb von 3 Minuten nach Mischen der Komponente 1 und der Komponente 2 auftritt, und das Material ein weiches Gel innerhalb von 5 Minuten nach Mischen der Komponente 1 und der Komponente 2 aufweist.
14. Optischer Gegenstand, der ein fotoaktives Material und eine Polymermatrix gebildet durch eine Polymerisationsreaktion eines Materials umfassend Komponente 1 und Komponente 2 umfasst, wobei die Komponente 1 Biscyclohexylmethandiisocyanat, ein NCO-terminiertes Präpolymer gebildet durch eine Reaktion von Biscyclohexylmethandiisocyanat und Polytetramethylenglykol, butyriertes Hydroxytoluol und ein Derivat von Hexamethylendiisocyanat umfasst, und wobei die Komponente 2 ein Polyol von Polypropylenoxid und ein Polyol von Polytetramethylenether umfasst; wobei das Material einen exothermen Peak aufweist, der innerhalb von 12 Minuten nach Mischen der Komponente 1 und der Komponente 2 auftritt.
15. Optischer Gegenstand, der ein fotoaktives Material und eine Polymermatrix gebildet durch eine Polymerisationsreaktion eines Materials umfassend Komponente 1 und Komponente 2 umfasst, wobei die Komponente 1 ein NCO-terminiertes Präpolymer umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Diphenylmethandiisocyanat, Toluoldiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat und einem Derivat von Hexamethylendiisocyanat, und wobei die Komponente 2 ein Polyol von Polypropylenoxid umfasst; wobei das Material einen exothermen Peak aufweist, der innerhalb von 12 Minuten nach Mischen der Komponente 1 und der Komponente 2 auftritt.
16. Verfahren zum Herstellen eines optischen Gegenstands, welches umfasst:  
Mischen von Komponente 1 und Komponente 2, um ein Material zu bilden, das ein fotoaktives Material umfasst; und  
Umsetzen der Bestandteile des Materials,  
wobei die Komponente 1 ein NCO-terminiertes Präpolymer und die Komponente 2 ein Polyol umfasst, und wobei das Material einen exothermen Peak aufweist, der innerhalb von 12 Minuten nach Mischen der Komponente 1 und der Komponente 2 auftritt.
17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die Komponente 1 eine Substanz umfasst, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus aromatischem Isocyanat, aliphatischem Isocyanat und Kombinationen derselben.
18. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die Komponente 1 eine Substanz umfasst, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus aromatischem Diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, einem Derivat von Hexamethylendiisocyanat und Kombinationen derselben.
19. Verfahren nach Anspruch 16, wobei das Polyol ein Polyol von Polypropylenoxid umfasst.
20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Komponente 2 ferner ein Polytetramethylenetherdiol umfasst.
21. Verfahren nach Anspruch 16, wobei das fotoaktive Material ein fotoaktives Monomer ist.
22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei das fotoaktive Monomer ein Acrylatmonomer ist.
23. Verfahren nach Anspruch 16, wobei das Material einen exothermen Peak aufweist, der innerhalb von 5 Minuten nach Mischen der Komponente 1 und der Komponente 2 auftritt, und das Material ein weiches Gel innerhalb von 15 Minuten nach Mischen der Komponente 1 und der Komponente 2 aufweist.

24. Verfahren nach Anspruch 16, wobei das Material einen exothermen Peak aufweist, der innerhalb von 3 Minuten nach Mischen der Komponente 1 und der Komponente 2 auftritt, und das Material ein weiches Gel innerhalb von 5 Minuten nach Mischen der Komponente 1 und der Komponente 2 aufweist.

25. Verfahren zum Herstellen eines optischen Gegenstands, welches umfasst:  
Mischen eines fotoaktiven Materials und eines Materials umfassend Komponente 1 und Komponente 2, wobei die Komponente 1 ein Biscyclohexylmethandiisocyanat, ein NCO-terminiertes Präpolymer gebildet durch eine Reaktion von Biscyclohexylmethandiisocyanat und Polytetramethylenglykol, butyriertes Hydroxytoluol und ein Derivat von Hexamethylendiisocyanat umfasst, und wobei die Komponente 2 ein Polyol von Polypropylenoxid und ein Polyol von Polytetramethylenether umfasst, und  
Umsetzen der Bestandteile des Materials;  
wobei das Material einen exothermen Peak aufweist, der innerhalb von 12 Minuten nach dem Mischen der Komponente 1 und der Komponente 2 auftritt, und das Material ein weiches Gel innerhalb von 30 Minuten nach Mischen der Komponente 1 und der Komponente 2 aufweist.

26. Verfahren zum Herstellen eines optischen Gegenstands, welches umfasst:  
Mischen eines fotoaktiven Materials und eines Materials umfassend Komponente 1 und Komponente 2, wobei die Komponente 1 ein NCO-terminiertes Präpolymer umfasst, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Diphenylmethandiisocyanat, Toluoldiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat und einem Derivat von Hexamethylendiisocyanat, und wobei die Komponente 2 ein Polyol von Polypropylenoxid umfasst, und  
Umsetzen der Bestandteile des Materials;  
wobei das Material einen exothermen Peak aufweist, der innerhalb von 12 Minuten nach Mischen der Komponente 1 und der Komponente 2 auftritt, und das Material ein weiches Gel innerhalb von 30 Minuten nach Mischen der Komponente 1 und der Komponente 2 aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen