

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4321263号
(P4321263)

(45) 発行日 平成21年8月26日(2009.8.26)

(24) 登録日 平成21年6月12日(2009.6.12)

(51) Int.Cl.

G02B 5/30 (2006.01)

F 1

G 02 B 5/30

請求項の数 20 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2003-582559 (P2003-582559)
 (86) (22) 出願日 平成15年1月31日 (2003.1.31)
 (65) 公表番号 特表2005-521916 (P2005-521916A)
 (43) 公表日 平成17年7月21日 (2005.7.21)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2003/003050
 (87) 國際公開番号 WO2003/085426
 (87) 國際公開日 平成15年10月16日 (2003.10.16)
 審査請求日 平成18年1月31日 (2006.1.31)
 (31) 優先権主張番号 10/117,630
 (32) 優先日 平成14年4月4日 (2002.4.4)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 000002369
 セイコーエプソン株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
 (74) 代理人 100095728
 弁理士 上柳 雅善
 (74) 代理人 100107261
 弁理士 須澤 修
 (74) 代理人 100127661
 弁理士 宮坂 一彦
 (72) 発明者 ジョーンズ, トッド ディー.
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-
 3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 K型偏光子のプレ偏光性物品およびK型偏光子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

配向ビニルアルコールポリマーフィルム層と、
 熱酸発生剤を含む酸供与体層と、
 を含んで成り、前記熱酸発生剤が200 以下の活性化温度を有することを特徴とする、
K型偏光子のプレ偏光性物品。

【請求項2】

熱エネルギーに暴露することにより、前記配向ビニルアルコールポリマーフィルム層中のビニルアルコールポリマーが部分脱水して得られるポリ(ビニルアルコール)/ポリ(アセチレン)コポリマーを有するK型偏光子となる、請求項1に記載のK型偏光子のプレ偏光性物品。
 10

【請求項3】

前記酸供与体層が、前記熱酸発生剤と25 未満のガラス転移温度を有するポリマーとの混合物を含む、請求項1に記載のK型偏光子のプレ偏光性物品。

【請求項4】

前記酸供与体層が、前記熱酸発生剤とアモルファスポリマーとの混合物を含む、請求項1に記載のK型偏光子のプレ偏光性物品。

【請求項5】

前記酸供与体層が、前記熱酸発生剤と疎水性ポリマーとの混合物を含む、請求項1に記載のK型偏光子のプレ偏光性物品。

【請求項 6】

前記酸供与体層が接着剤層である、請求項 3 に記載の K型偏光子のプレ偏光性物品。

【請求項 7】

前記ビニルアルコールポリマーが、ポリ(ビニルアルコール)およびエチレン/ビニルアルコールコポリマーよりなる群から選択される、請求項 1 に記載の K型偏光子のプレ偏光性物品。

【請求項 8】

バリヤー層をさらに含む、請求項 1 に記載の K型偏光子のプレ偏光性物品。

【請求項 9】

前記熱酸発生剤が、10

ハロゲン化トリアジン化合物；並びに

熱活性化温度を低下させおよび/または酸を発生する速度を増大させる促進剤を含むハロゲン化ビニルポリマー；

とからなる群から選択される、請求項 1 に記載の K型偏光子のプレ偏光性物品。

【請求項 10】

前記熱酸発生剤が、ビニルアルコールポリマーの量を基準にして少なくとも 0.1 重量% の量で使用される、請求項 1 に記載の K型偏光子のプレ偏光性物品。

【請求項 11】

第 2 のバリヤー層をさらに含む、請求項 8 に記載の K型偏光子のプレ偏光性物品。

【請求項 12】

前記ポリ(ビニルアルコール) / ポリ(アセチレン)コポリマー層が多塩基酸またはその誘導体で安定化されている、請求項 2 に記載の K型偏光子のプレ偏光性物品。

【請求項 13】

前記配向ビニルアルコールポリマーフィルム層が、2 倍 ~ 10 倍の倍率で一軸延伸されたものである、請求項 1 に記載の K型偏光子のプレ偏光性物品。

【請求項 14】

前記酸供与体層が、あらかじめ選択されたパターンで前記ビニルアルコールポリマー層上に配設されている、請求項 1 に記載の K型偏光子のプレ偏光性物品。

【請求項 15】

前記酸供与体層が、30

a) ポリマーマトリックス中に分散されたハロトリアジン及びヒドロキシ官能性化合物；

b) ヒドロキシル官能性ポリマーマトリックス中に分散されたハロトリアジン；

c) ペンダントハロトリアジン基とペンダントヒドロキシル基とを有するポリマー；

を含む、請求項 1 に記載の K型偏光子のプレ偏光性物品。

【請求項 16】

請求項 1 に記載のプレ偏光性物品を加熱することにより製造される、配向ポリ(ビニルアルコール) / ポリ(アセチレン)コポリマーの少なくとも 1 層と熱酸発生剤に由来する残留物を含有する酸供与体層とを含んで成る K型偏光子。

【請求項 17】

前記酸供与体層が、前記残留物と 25 未満のガラス転移温度を有するポリマーとの混合物を含む、請求項 16 に記載の K型偏光子。

【請求項 18】

前記酸供与体層が、前記残留物とアモルファスポリマーとの混合物を含む、請求項 16 に記載の K型偏光子。

【請求項 19】

前記酸供与体層が、前記残留物と疎水性ポリマーとの混合物を含む、請求項 16 に記載の K型偏光子。

【請求項 20】

前記酸供与体層が、前記残留物と接着剤との混合物を含む、請求項 16 に記載の K型偏光子。

10

20

30

40

50

光子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、共役ポリ(アセチレン)の光偏光性(二色性)ブロックを有するポリ(ビニルアルコール)の一軸配向フィルムにより特性づけられるK型偏光子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

二色性偏光子は、入射光の吸収にベクトル異方性を有する吸収性直線偏光子である。したがって、偏光子は、光の入射ビームの成分を成分の振動方向に依存して示差的に吸収(および透過)する性質を有する。一般的には、偏光子は、1つの電磁ベクトルに沿った放射エネルギーを伝達し、垂直な電磁ベクトルに沿ったエネルギーを吸収する。入射光のビームは、二色性偏光子に入ると、2つの異なる吸収係数(1つは低く1つは高い)に遭遇し、その結果、現れる光は、低吸収(高透過)の方向に実質的に振動することになる。

【0003】

人工の偏光子が開発されたおかげで、画像形成の基本要素となるアドレス指定可能な液晶材料と組み合わせて直交偏光子を使用する液晶ディスプレイスクリーンのような多種多様な用途に光偏光性素子が広範に利用できるようになった。偏光子はまた、多くの光学的用途で、たとえば、グレアを低下させるために、すなわち、写真またはCRTモニターの鏡面反射の輝度を減少させてグレアを低下させるために、用いられてきた。

【0004】

公知の人工の偏光子の中には、線状二色性光偏光性材料がポリ(ビニルアルコール)の脱水により調製される「K型」偏光子が含まれる。K型偏光子はまた、吸収性発色団が、ポリマーマトリックスに添加された染料ではなくポリマー主鎖中の共役の結果として得られるものなので、固有偏光子として知られていることもある。これらの偏光子は、ポリ(アセチレン)ブロック(すなわち、塩酸水溶液の蒸気のような脱水触媒の存在下で配向ポリ(ビニルアルコール)シートを加熱することにより形成された- $[CH=CH-]_n$)-の光偏光性(二色性)分子を有する配向ポリ(ビニルアルコール)シートを含む。ポリ(ビニルアルコール)マトリックスを一軸配向させることにより、発色団(共役ポリ(アセチレン)ブロック)の遷移モーメントをも配向させると、材料は目に見えるほどに二色性をもつようになる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来の酸法によりK型偏光子を製造することができるが、これらの方法は、必然的に、有害な量の酸(普通は、塩酸)の取扱いおよびそれへの暴露の可能性を伴う。さらに、気相酸法は、不均一な接触脱水を生じる可能性があるため、偏光子に筋や斑紋が生じて、多くの精密光学用途に適さないものとなる可能性がある。たとえば、米国特許第5,773,834号明細書(カダバ(Kadaba)ら)を参照されたい。したがって、脱水を行うために危険な腐食性の酸(たとえば、HCl蒸気)を多量に用いることなく高品質の均一な偏光子を製造しうる、K型偏光子の製造方法が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、偏光子の製造方法を提供する。この方法では、配向ビニルアルコールポリマーフィルム層と、熱酸発生剤を含む酸供与体層とを含んで成るプレ偏光性物品を、ビニルアルコールポリマーの部分脱水を生じさせてビニルアルコール/ポリ(アセチレン)コポリマーを与えるのに十分な温度の熱エネルギーに暴露する。熱エネルギーに暴露したとき、熱酸発生剤は、1分子以上の酸を放出する。その後、放出初期の酸は、ビニルアルコールポリマーと触媒的に反応してそれを脱水し、ビニルアルコールポリマーの鎖に沿ってビ

10

20

30

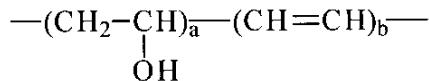
40

50

ニレンセグメント（すなわち、ポリ（アセチレン）ブロックと呼ばれることがある - C H = C H - ）を生成する。反応が進行するにつれて、これらのビニレンセグメントは、数が増加し、ポリマーマトリックス中に比較的均一に分布したさまざまな長さの共役ビニレンセグメントを生成する。たとえば、部分脱水ポリ（ビニルアルコール）から生じるポリマーは、一般構造：

【0007】

【化1】



10

【0008】

を有しうる。ここで、 - (C H ₂ - C H O H) _a - は、ポリ（ビニルアルコール）のブロックを表し、 - (C H = C H) _b - は、ポリ（アセチレン）の共役ブロックを表し、 a および b は、 a + b が少なくとも 500 、好ましくは少なくとも 1000 であり、 a > b 、かつ b が、共役発色団を生成するのに十分な程度に大きいという条件を満たす数である。一般的には、 b は約 2 ~ 30 である。当然のことながら、特定のポリマー鎖が上記のブロックを 2 つ以上含むこともある。 - (C H = C H) _b - の共役ブロック（ポリマー鎖上にランダムに分布することもある）は、本明細書中では、ビニレンブロックまたはポリ（アセチレン）と呼ばれることがある。

20

【0009】

ポリマー鎖の配向は、共役ビニレンのブロックの濃度と組み合わされて、フィルム層に二色性を付与する。熱酸発生剤の熱反応と同時にまたはその後で、所望の脱水度および共役ビニレンブロック（ポリ（アセチレン）ブロック）の同時生成を達成するのに十分な温度および時間で、物品をさらに加熱することが可能である。

【0010】

本発明は、配向ビニルアルコールポリマー層と酸供与体層とを含んで成るプレ偏光子物品を提供する。熱酸発生剤は、供与体層中に溶解もしくは分散されるかまたはビニルアルコールポリマー層上に熱酸発生剤のコーティングを構成してもよい。加熱すると、放出初期の酸は、隣接するビニルアルコールポリマーマトリックス中に拡散してビニルアルコールポリマーの部分脱水を行い、共役ビニレンポリ（アセチレン）セグメントを与える。本明細書中で使用される「プレ偏光子」とは、前述の構成を有しかつ加熱すると K 型偏光子に変換される物品を意味する。偏光子に変換した後、場合により、供与体層および / または支持体層を除去してもよい。プレ偏光子物品は、ビニルアルコールポリマー層に機械的強度を付与するために支持体層をさらに備えていてもよい。プレ偏光子物品は、放出初期の酸分子の拡散を誘導するためにおよび / または露出表面からの酸の損失を減少させるためにおよび / または耐湿性を改良するためにバリヤー層をさらに備えていてもよい。プレ偏光子物品は、プレ偏光子または後で生成される偏光子を基体に固定するために接着剤層をさらに備えていてもよい。都合よいことに、プレ偏光子は、必要に応じて、指定のパターンもしくは表示を有するかまたはカスタム光学特性を有するカスタム偏光子の製造を可能にする。

30

【0011】

本発明の方法は、処理ステップ時に浴中で使用するか発煙プロセスで使用するかまたはコーティングとして使用するかにかかわらず、多量の腐食性の酸の使用を回避することにより先行技術の欠点を克服する。熱酸発生剤の使用により、所望の脱水を行うのに必要な酸の量を減らすことができるので（先行技術と比べて）、酸への危険な暴露の可能性が低減されると同時に、加熱ステップの温度および持続時間を制御することにより熱的に発生する酸の生成を容易に制御することができる。本方法により、有利には、従来の加工装置

40

50

と容易に入手できるポリマーと熱酸発生剤とを用いて高品質の均一な偏光子を製造することができる。さらに、本方法を用いれば、熱酸発生剤をパターンコーティングすることによりあらかじめ選択されたパターンを有する偏光子を製造することができる。

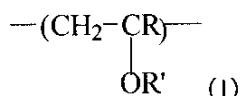
【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の偏光子は、熱酸発生剤の存在下で加熱して配向ビニルアルコールポリマーフィルムを部分脱水することにより製造可能である。ビニルアルコールポリマーには、任意の線状1,3-ポリヒドロキシル化ポリマーもしくはコポリマーまたは脱水されて線状共役ビニル系ポリマーを与えるそれらの誘導体が含まれる。有用なビニルアルコールポリマーとしては、式：

【0013】

【化2】



【0014】

示される単位のポリマーおよびコポリマーが挙げられる。ここで、Rは、H、C₁~C₈アルキル、またはアリール基であり、そしてR'は、Hまたは加水分解性官能基、たとえば、C₁~C₈アシル基である。好ましくは、RおよびR'はHである。ポリ(ビニルアルコール)ポリマーおよびコポリマーに加えて、とくに利用可能であると考えられるのは、ポリビニルアセタール類およびポリビニルケタール類およびポリビニルエステル類である。ビニルアルコールモノマーとの重合によりビニルアルコールコポリマーを生成することができる有用なコモノマーとしては、オレフィン類(たとえば、エチレン、プロピレン、およびブチレン)、アクリレート類およびメタクリレート類(たとえば、メチル(メタ)アクリレート)、ビニルアセテート類、ならびにスチレン類をはじめとする任意の遊離基重合性モノマーが挙げられる。本発明でとくに使用可能であると考えられるのは、エチレンとビニルアルコールとのコポリマーである。一般的には、コモノマーの量は、30モル%未満、好ましくは10モル%未満である。量を多くすると、共役ビニレンブロック(ポリ(アセチレン)ブロック)の形成が遅れて、偏光子の性能に有害な影響を及ぼす可能性がある。

【0015】

好ましいビニルアルコールポリマーは、ポリビニルアルコールのホモポリマーおよびコポリマーである。最も好ましいのは、ポリビニルアルコールホモポリマーである。市販のポリビニルアルコール(たとえば、テキサス州ダラスのセラニーズ・ケミカルス・インコーポレーテッド(Celanese Chemicals, Inc., Dallas, TX.)から商品名セルボル(CELVOL)として入手可能なものは)は、粘度および加水分解パーセントにより分類される。低粘度を有するポリビニルアルコールは、コーティングが容易であるという点で好ましいが、それと同時に、適切な耐湿性および良好な機械的性質を付与するのに十分な高分子量を有することが好ましい。

【0016】

溶融加工性ポリビニルアルコールもまた、本発明に使用可能である。溶融加工性ビニルアルコールポリマーは、それらの熱安定性を増強しつつそれらを押出しましたは溶融加工することができるよう可塑化される。可塑剤は、外部から添加してもよいし、またはビニルアルコールポリマー鎖中に付加させてもよい(すなわち、可塑剤をビニルアルコールポリマー主鎖に重合させるかもしくはグラフトさせる)。

【0017】

外部可塑化させることのできるビニルアルコールポリマーとしては、ノースカロライナ

10

20

30

40

50

州シャーロットのクラリアント・コーポレーション (Clariant Corp., Charlotte, N.C.) から入手可能な「モウイオール (Mowiol)」26-88 および「モウイオール (Mowiol)」23-88 ビニルアルコールポリマー樹脂のような市販品が挙げられる。これらの「モウイオール (Mowiol)」ビニルアルコールポリマー樹脂は、88%の加水分解度を有する。「モウイオール (Mowiol)」26-88 ビニルアルコールポリマー樹脂は、2100の重合度および約103,000 g/mol の分子量を有する。

【0018】

ビニルアルコールポリマーを外部可塑化させるのに有用な可塑剤は、ヒドロキシル基を有する高沸点水溶性有機化合物である。そのような化合物の例としては、グリセロール、ポリエチレングリコール類（たとえば、トリエチレングリコールおよびジエチレングリコール）、トリメチロールプロパン、ならびにそれらの組合せが挙げられる。水もまた、可塑剤として有用である。添加される可塑剤の量は、ビニルアルコールポリマーの分子量により異なる。一般的には、可塑剤は、約5%～約30%の間、好ましくは約7%～約25%の間の量で添加されるであろう。より低分子量のビニルアルコールポリマーは、典型的には、より高分子量のビニルアルコールポリマーよりも少ない可塑剤を必要とする。外部可塑化ビニルアルコールポリマーを配合するための他の添加剤としては、プロセス助剤（すなわち、ヘキスト・アーゲー (Hoechst A.G.) 製のモビリス・デーエス (Mowilith DS) 樹脂）、粘着防止剤（すなわち、ステアリン酸、疎水性シリカ）、着色剤などが挙げられる。

【0019】

外部可塑化ビニルアルコールポリマーは、可塑剤がビニルアルコールポリマー中に組み込まれるまで（これは、バッチが約82（180°F）～約121（250°F）の温度に達したときに生じる）一定した混合下でビニルアルコールポリマー粉末またはペレットに有機可塑剤（および典型的には水）を徐々に添加することにより、配合される。ビニルアルコールポリマー樹脂の分子量が低いほど、可塑剤を組み込むのに必要な最大バッチ温度は低い。バッチは、約5～6分間にわたりその温度に保持される。その後、バッチは、約71（160°F）～93（200°F）に冷却され、そのとき、粘着防止剤を添加することができる。バッチは、約66（150°F）にさらに冷却され、そのとき、ビニルアルコールポリマー顆粒化をミキサーから取り出して押し出すことができる。

【0020】

着色剤などを添加することが望まれる場合を除いて、内部可塑化ビニルアルコールポリマーを生成させる場合、ビニルアルコールポリマーを外部可塑化させるために用いられる配合ステップを取り除くことができる。有用な内部可塑化ビニルアルコールポリマーは、市販品として入手可能である。そのような製品としては、「ビネックス (Vinex)」2034 および「ビネックス (Vinex)」2025（両方ともセラニーズ・インコポレーテッド (Celanese Inc.) から入手可能）が挙げられる。

【0021】

セラニーズ (Celanese) のビネックス (Vinex) という商標は、熱可塑性水溶性ポリビニルアルコール樹脂のユニークな一群を成す。とくに、「ビネックス (Vinex)」2034 および「ビネックス (Vinex)」2025 をはじめとする「ビネックス (Vinex)」2000シリーズは、内部可塑化冷水および熱水可溶性ポリビニルアルコールコポリマー樹脂を表す。そのような内部可塑化ビニルアルコールコポリマーは、米国特許第4,948,857号明細書に記載されている。そのようなコポリマーは、下記一般式：

【0022】

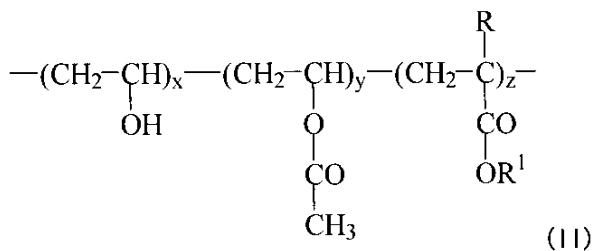
10

20

30

40

【化3】



10

【0023】

[式中、Rは、水素またはメチルであり、R¹は、C₆～C₁₈アルキル基であり、yは、0～30モル%であり、zは、0.5～8モル%であり、そしてxは、70～99.5モル%である]

を有する。

【0024】

米国特許第4,948,857号明細書に記述されているように、これらのコポリマーを用いれば、良好な熱可塑性および熱安定性を有するポリマーを調製するのは容易である。これらのコポリマーは、ポリ(ビニルアルコール)の強度特性を保持すると同時に、増大された可撓性をも呈する。上記の式(II)で表されるアクリレートモノマーは、その内部可塑化効果をコポリマーに付与する。コポリマーの重合度は、約100から2500までの範囲をとりうるが、好ましくは約200～800の間である。重合度は、全ポリマーの分子量と式Iで参照されるような単位の分子量との比として定義される。他の内部可塑化ポリ(ビニルアルコール)コポリマー樹脂およびこれらの樹脂の調製については、米国特許第4,772,663号明細書に論じられている。「ビネックス(VINEX)」2034樹脂は、典型的には約8.0g/10分のメルトイント指数および約30(86°F)のガラス転移温度を有する。「ビネックス(VINEX)」2025樹脂は、典型的には24g/10分のメルトイント指数および約29(84°F)のガラス転移温度を有する。

20

【0025】

ポリ(ビニルアルコール)およびそのコポリマーは、さまざまな加水分解度(すなわち、約50%から99.5%まで)で市販されている。好ましいポリ(ビニルアルコール)は、約80～99%の加水分解度を有する。一般的には、加水分解度が高いほど、偏光子の特性は良好である。また、より高い加水分解度を有するポリ(ビニルアルコール)は、より良好な耐湿性を有する。より高分子量のポリ(ビニルアルコール)もまた、より良好な耐湿性を有するが、高い粘度を有する。本発明を実施する際、ポリ(ビニルアルコール)が十分な耐湿性を有し、コーティングプロセス(ナイフコーティング、ロールコーティング、ダイコーティング、カーテンコーティングなど)で容易に取り扱うことができ、かつ容易に配向させることができる性質のバランスを見いだすことが望ましい。ほとんどの商用グレードのポリ(ビニルアルコール)は、数パーセントの残留水および非加水分解ポリ(ビニルアセテート)を含有する。

30

【0026】

酸供与体層は、ビニルアルコールポリマー層に隣接する個別の層を構成する。最も簡単な実施形態では、供与体層は、ビニルアルコールポリマー層の表面上に熱酸発生剤のコーティングを構成することが可能であるか、または熱酸発生剤は、隣接するポリマー層中に溶解もしくは分散させることが可能である。熱酸発生剤はまた、パターン化偏光子を生成するようあらかじめ選択されたパターンとしてコーティングすることも可能である。

40

50

【0027】

酸供与体層がビニルアルコールポリマー層の表面上に熱酸発生剤のコーティングを構成する場合、コーティングは、ビニルアルコールポリマー層と、バリヤー層、支持体層、または接着剤層と、の間の中間層であってもよい。有利には、熱酸発生剤は、ビニルアルコールポリマー層上にパターンコーティングすることが可能であり、こうすれば、パターン化偏光子の製造が可能になる。そのような場合、供与体層の厚さを非常に薄くすることが可能である（数ミクロン程度）。

【0028】

酸供与体層が、隣接するポリマー層中に溶解もしくは分散された熱酸発生剤を含む場合、熱酸発生剤およびそれから発生する放出初期の酸の両方に対して非反応性でありかつポリマーマトリックスを通過して隣接するビニルアルコールポリマー層中への拡散を可能にする任意のポリマーから、ポリマーを選択することが可能である。一般的には、酸供与体層は、マトリックスを通過する放出初期の酸の高い浸透速度を有する非塩基性ポリマーのコーティングを構成する。供与体層は、疎水性ポリマーを含んでいてもよい。「疎水性」ポリマーは、水に実質的に不溶でありかつ水中で認めうるほど膨潤しないポリマーとして定義されうる。供与体層は、アモルファスポリマー層を構成してもよい。浸透速度は、マトリックスによる放出初期の酸の低い吸収速度と、マトリックスを通過する高い拡散速度と、供与体層の境界からビニルアルコールポリマー層中への高い脱着速度との組合せの関数である。表面からの酸の損失を防止するためにバリヤー層を用いるのであれば、より浸透性の低いポリマーを供与体層に使用することも可能である。そのような供与体層の厚さは、約0.1～5ミル（2.5～125ミクロン）の値をとりうる。一般的には、供与体層中の熱酸発生剤の量は、供与体層ポリマーの重量を基準にして、少なくとも約0.1、好ましくは少なくとも約1重量%である。

10

20

30

【0029】

放出初期の酸の溶解およびポリマーマトリックスを通過する放出初期の酸の拡散は、それぞれ、ヘンリーの法則およびフィックの法則の関数であるので、酸供与体層の T_g は、好ましくは25以下、より好ましくは約0未満である。ガラス状態のポリマーは、ゴム状態のものよりも一般に浸透性が低いので、ゴム状態のポリマーは、供与体層として有用である。

【0030】

本発明の方法は、（熱酸発生剤を作動させる加熱ステップに加えて）さらなる加熱ステップを含みうるので、それにより、続いて物品が加熱され、ビニルアルコールポリマーの脱水が行われる。

【0031】

一実施形態では、供与体層は、配向ビニルアルコールポリマーの表面上にコーティングすることが可能である。そのようなコーティング法としては、溶媒分散系または溶液からの溶液コーティングが挙げられる。他の選択肢として、供与体層を溶融体からコーティングしたり、共押出しを行ったりすることが可能であるか、または、別に製造された供与体層をビニルアルコールポリマー層にラミネートしたり、あるいは熱、圧力により、もしくは接着剤により、結合したりすることが可能である。接着剤を用いる場合、中間接着剤層は、供与体層からビニルアルコールポリマー層までの放出初期の酸の拡散に有害な影響を及ぼすものであってはならない。

40

【0032】

一実施形態では、供与体層を非配向ビニルアルコールポリマー層の表面上にコーティングし、続いて配向させることが可能である。しかしながら、ビニルアルコールポリマー層を配向させるために加熱を行うと、早期に熱酸発生剤が作動する可能性があるので、配向ビニルアルコールポリマー層を供与体層にコーティングするか、結合させるか、または他の方法で固定することが好ましい。さらに、供与体層を配向させると、放出初期の酸に対する浸透性が低下する可能性がある。しかしながら、供与体層がハロゲン化ビニルポリマーを含む場合、ハロゲン化ビニルポリマー層の配向により、酸の生成が増強される可能性

50

がある。

【0033】

一実施形態では、供与体層は、熱酸発生剤を溶解または分散してなる感圧接着剤層を構成することが可能である。接着剤供与体層は、配向されていてもよいしまたは先に記載したように後から配向させててもよいビニルアルコールポリマー層の表面上にコーティングすることが可能である。熱活性化およびその結果としてビニルアルコールポリマーの脱水を行ったとき、そのような実施形態は、都合よいことに、基体に偏光子を固定するための感圧接着剤層を有する偏光性物品を提供する。有用な接着剤としては、粘着性の付与された天然ゴム、粘着性の付与された合成ゴム、粘着性の付与されたスチレンブロックコポリマー、自己粘着性であるかもしくは粘着性の付与されたアクリレートまたはメタクリレートコポリマー、自己粘着性であるかもしくは粘着性の付与されたポリ- -オレフィン、および粘着性の付与されたシリコーンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。有用な接着剤について以下で詳述する。

【0034】

酸供与体層はまた、ビニルアルコールポリマー層に剥離可能に固定することも可能である。剥離可能に供与体層を固定するための有用な手段としては、ビニルアルコールポリマーに対して低親和性を有する接着剤の選択、低接着性バックサイズ剤中間層の使用、層を非粘着性にする技術の使用、たとえば、過度の架橋を引き起こすこと、またはビニルアルコールポリマーに対して非溶媒である溶媒に溶解されうる接着剤の選択が挙げられる。剥離可能に供与体層を固定することにより、隣接するビニルアルコールポリマー層を脱水してポリ(アセチレン)ブロックを生成させてから剥離し、酸のさらなる放出およびビニルアルコールポリマーのさらなる脱水を防止することが可能である。有用な一実施形態では、偏光子は、支持体層/ビニルアルコールポリマー層/供与体層の構成をとりうる。この構成では、物品を熱エネルギーに暴露して所望の脱水度を達成してから供与体層を除去することが可能である。

【0035】

プレ偏光子物品は、2層以上の酸供与体層を備えうる。好ましい実施形態では、2層の酸供与体層の間にビニルアルコール層を配設してなるプレ偏光子が提供される。この実施形態では、加熱により生成された放出初期の酸は、両方の主面からビニルアルコール層に拡散する。他の好ましい実施形態では、プレ偏光子物品は、供与体層とビニルアルコール層との交互層を備えうる。

【0036】

熱エネルギーに暴露すると、熱酸発生剤は、フラグメント化反応を起こし、1分子以上のルイス酸またはブレンステッド酸を放出する。それらの酸は、供与体層からビニルアルコールポリマーマトリックスまで拡散し、ビニルアルコールポリマーの脱水を触媒し、共役ポリ(アセチレン)ブロックを生成させる。放出された酸分子は、直接的または間接的に脱水反応を触媒しうる。間接的とは、放出初期の酸(典型的には、ルイス酸)が、ビニルアルコールポリマーのヒドロキシル基または残留水と反応してブレンステッド酸を生成することを意味する。有用な熱酸発生剤は、活性化温度まで熱的に安定であり、供与体層ポリマーとの熱誘起反応を起こさず、かつそれに容易に溶解または分散される。好ましい熱酸発生剤は、放出初期の酸が0のpKa値を有するものである。

【0037】

熱酸発生剤は、熱エネルギーに暴露すると1分子以上の酸を放出する任意の高分子または非高分子の化合物を包含する。有用な熱酸発生剤は、ビニルアルコールポリマーの分解温度未満の活性化温度を有し、一般的には200以下、好ましくは170以下の活性化温度を有する。さらに、溶融体からコーティングするのであれば、熱酸発生剤は、供与体層の融解温度よりも少なくとも20高い活性化温度を有するであろう。本明細書中で使用する場合、「活性化温度」とは、供与体層中の熱酸発生剤により放出初期の酸が熱的に放出される温度である。典型的には、熱酸発生剤は、約50～約170の活性化温度を有するであろう。

10

20

30

40

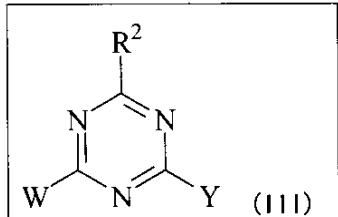
50

【0038】

熱酸開始剤の有用な1つのクラスとしては、高分子または非高分子のハロトリアジン類が挙げられる。少なくとも1個のトリハロメチル基により置換されたハロゲン化トリアジン化合物は、たとえば、米国特許第4,505,793号明細書および米国特許第3,987,037号明細書に開示されている。有用なハロトリアジンは、一般式：

【0039】

【化4】



【0040】

で表される。上記式中、

Wは、-Xまたは-CX₃であり、ここで、Xはハロゲン原子（好ましくは、塩素または臭素）であり、

Yは、-W、-NH₂、-NHR³、-NR³₂、または-OR³であり、ここで、R³は、炭素原子数1～4のアルキル基または6～10個の炭素原子を含有するアリール基であり、そして

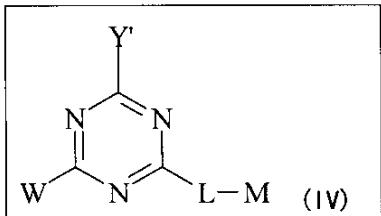
R²は、-W、炭素原子数1～12のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素原子数6～12のアリール基、炭素原子数2～12のアルケニル基、または置換もしくは非置換の8～20個の炭素原子を含有するアラルケニル基である。

【0041】

トリアジン化合物は、ペンダントハロゲン化トリアジン部分を有するポリマーをも包含しうる。本発明の有用な高分子ハロメチル-1,3,5-トリアジン部分としては、米国特許第5,723,513号明細書（ボンハム（B o n h a m ）ら）に記載されているものが挙げられる。これは、一般式（IV）：

【0042】

【化5】



【0043】

で表すことができる。上記式中、Wは、-Xまたは-CX₃であり、ここで、Xは、ハロゲン原子（好ましくは、塩素または臭素）であり、

Y'は、-L-、-W、-NH₂、-NHR³、-NR³₂、-OR³、および-R⁴よりなる群から選択されるものを表し、ここで、各R³は、独立して、置換もしくは非置換の炭素原子数1～4のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素原子数6～10のアリール基を表し、R⁴は、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置

10

20

30

40

50

換アルケニル基もしくは置換ポリアルケニル基、置換アルキニル基もしくは置換ポリアルキニル基、および置換もしくは非置換の複素芳香族基を表し、

Lは、トリアジン核を高分子部分に連結させる連結基または共有結合を表し、そしてMは、ポリマー鎖を表す。

【0044】

L基が1個だけ存在するときは常に、ハロメチル-1,3,5-トリアジン部分は、ペンドント基または末端基として高分子部分に結合されていると考えられる。2個のL基が存在するとき、すなわち、Y = -L-のとき、ハロメチル-1,3,5-トリアジンは、高分子主鎖の一部であると考えられる。

【0045】

本発明に好適なハロメチル基としては、クロロメチル基、ブロモメチル基、およびヨードメチル基が挙げられるが、クロロメチル基およびブロモメチル基が好ましい。トリハロメチル基が好ましく、トリクロロメチル基およびトリブロモメチル基が最も好ましい。

【0046】

R³またはR⁴がアルキル基を表す場合、1~12個の炭素原子を有することが好ましく、より好ましくは1~6個の炭素原子を有する。

【0047】

R³またはR⁴が置換もしくは非置換のアリール基を表す場合、この基は、5個以下の縮合環を有することが好ましく、より好ましくは3個以下の縮合環を有し、たとえば、フェニル、ナフチル、アントラセニルである。R³またはR⁴が置換アリール基を表す場合、好適な置換基としては、ハロゲン原子；アルキル基（好ましくは、1~12個の炭素原子を有する）；アリール基；アルコキシ基；アリールオキシ基；アルキルチオ基；アミノ基、カルボン酸基、およびそれらのエステル；アシル基；アシルアミノ基；ニトロ基；ならびにスルホン酸基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0048】

R³またはR⁴が置換アリール基を表す場合、置換基は、R³またはR⁴がアリール基を表すときに好適な置換基だけでなく、置換アルケニル基または置換ポリアルケニル基（好ましくは1~6個の共役炭素-炭素二重結合、より好ましくは1~2個の共役炭素-炭素二重結合を有し、かつアリール基または複素芳香族基（たとえば、フェニル、4-メトキシ-1-ナフチル、2-ベンゾチアゾール）で置換されている）、置換アルキニル基（好ましくは1~3個の共役炭素-炭素三重結合、より好ましくは1個のエチニル基を有し、かつアリール基または複素芳香族基（たとえば、フェニル、2-チエニル）で置換されている）をも含有しうる。

【0049】

R⁴が複素芳香族基を表す場合、この基は最大3個の縮合環を含有することが好ましい。ヘテロ原子は、窒素、酸素、硫黄、およびそれらの組合せよりなる群から選択されることが好ましい。R⁴として有用な複素芳香族基の例としては、フラン基、チオフェン基、ピロール基、ピリジン基、オキサゾール基、イソオキサゾール基、チアゾール基、イミダゾール基、ベンゾフラン基、ベンゾチオフェン基、ベンゾイミダゾール基、ベンゾトリアゾール基、キノリン基、ベンゾオキサゾール基、およびベンゾチアゾール基から誘導されるものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロメチル-1,3,5-トリアジン上に置換される複素芳香族基の他の例は、米国特許第3,987,037号明細書および米国特許第4,772,534号明細書に列挙されている。

【0050】

R⁴が置換アルケニル基または置換ポリアルケニル基を表す場合、この基は、好ましくは1~6個の共役炭素-炭素二重結合、より好ましくは1~3個の共役炭素-炭素二重結合を有し、かつアリール基または複素芳香族基（たとえば、スチリル、2-ベンゾオキサゾール）で置換されている。

【0051】

R⁴が置換アルキニル基を表す場合、この基は、好ましくは1~3個の共役炭素-炭素

10

20

30

40

50

三重結合、より好ましくは1個のエチニル基を有し、かつアリール基または複素芳香族基（たとえば、フェニル、2-ピリジル）で置換されている。

【0052】

R⁴が複素芳香族基で置換されている場合、これらの複素芳香族基は、先に本明細書中に記載したものと同一でありうる。

【0053】

R³またはR⁴がアルキル基、アリール基、または複素芳香族基を表す場合、R³またはR⁴およびもしあればそれらの置換基が具体的に何であるかは、重要ではない。本発明のポリマーの物理的性質（たとえば、溶解性、柔軟性、または硬度）の付与または改変を行うべく、特定の基を選択することが可能である。他の選択肢として、使用目的に基づいて本発明のポリマー内のトリアジン部分に特定のスペクトル応答を付与すべくR⁴およびその置換基を選択することができる。しかしながら、置換基は、本発明の偏光子の所望の光学特性に悪影響を及ぼすものであってはならない。

10

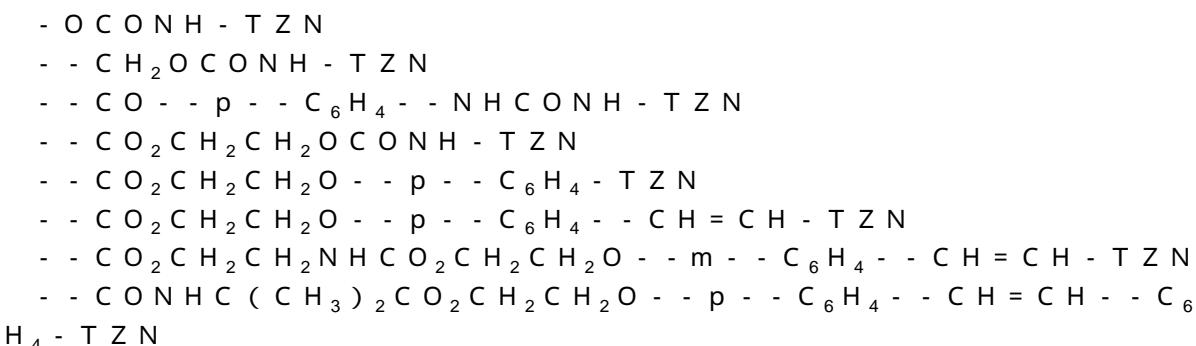
【0054】

Lは、トリアジン核を高分子部分に連結する基を表す。Lが正確に何であるかは重要ではないが、化合物の熱感度を損ねたりまたは悪影響を及ぼしたりしないように選択しなければならない。Lは、単一の基から形成可能であるか、または基の組合せから形成可能である。さらに、Lはまた、共有結合でありうる。連結基に好適な基としては、カルバマト（-NHCO₂-）、ウレア（-NHCONH-）、アミノ（-NH-）、アミド（-CONH-）、脂肪族（たとえば、10個までの炭素原子を有する）、アルキル（たとえば、10個までの炭素原子を有する）、アルケニル（たとえば、10個までの炭素原子を有する）、アリール（たとえば、1個の環を有する）、スチリル、エステル（-CO₂-）、エーテル（-O-）、およびそれらの組合せが挙げられる。合成の容易さに基づいて、トリアジン核に直接結合させるのに最も好ましい基は、カルバマト、ウレア、アミノ、アルケニル、アリール、エステル、およびエーテルである。

20

【0055】

以下の基は、典型的な-L-基の組合せを例示したものである（TZNは、先に記載したようにハロトリアジン部分を表す）。



30

【0056】

多くの場合、ハロメチル-1,3,5-トリアジン部分を含有するポリマーを調製する重合反応に有用である反応性基または重合性基を含有するようにLを選択することができる。Lに含まれかつ重合反応に有用な典型的な反応性基としては、ヒドロキシル；イソシアネート；アミン；カルボン酸；ビニルモノマー、たとえば、アクリレート、メタクリレート、ビニルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、およびスチレン；ビニルエーテル；ならびに環状エーテルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。他の場合には、あらかじめ形成されたポリマーに結合された官能基と組み合わせができる反応性基を含有するようにLを選択することができる。そのような反応性基の例としては、イソシアネート、ヒドロキシル、アミン、カルボン酸、無水物、およびエポキシドが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0057】

50

通常のポリマーは、ほとんどすべて、その主鎖に結合されたまたはその主鎖内に組み込まれたハロメチル-1,3,5-トリアジン部分を含有するように改変することができると結論づけることは理にかなっている。通常のポリマーのいくつかの例としては、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリシロキサン、フェノール樹脂、ポリ(アリールメチレン)、ポリスチレン、ポリ(アクリル酸エステル)、ポリ(アクリル酸)、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンイミン、エポキシド樹脂、フェノキシ樹脂、ポリテトラヒドロフラン、ポリカプロラクトン、ポリ(スチレンスルホン酸)、ゼラチン、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン、および多糖が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0058】

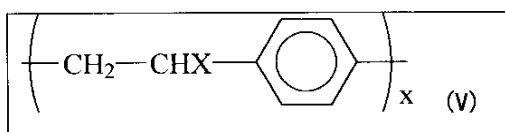
トリアジン熱酸発生剤の効率は、供与体層マトリックスにヒドロキシル化合物のような非塩基性求核剤を添加することにより向上させることができるものである。一実施形態では、モノ、ジ-、またはポリ-ヒドロキシル化合物を供与体層に添加することが可能である。ヒドロキシル化合物は、高分子であってもまたは非高分子であってもよい。他の実施形態では、供与体層マトリックスに使用されるポリマーは、ヒドロキシエチルアクリレートのポリマーおよびコポリマーのようにヒドロキシル官能性であってもよい。さらに他の実施形態では、ペンダントトリアジン官能基を有する高分子トリアジンは、ペンダントヒドロキシル基をさらに含んでいてもよい。

【0059】

熱酸開始剤の他の有用なクラスは、以下の一般構造:

【0060】

【化6】



【0061】

で示されるポリ(ハロゲン化フェニレンビニレン)ポリマーおよびコポリマーを含む。上記式中、Xはハロゲンであり、xは、化合物が高分子であるという条件を満たす数である。そのようなポリマーは、Macromolecules, 30, 6567, 1997および米国特許第5,558,904号明細書に記載されているように、塩基の存在下で置換もしくは無置換の1,4-ビス(ハロメチル)ベンゼンモノマーを重合させるにより調製することができる。ベンゼン環の2、3、5、および6位は、それぞれ、無置換であってもよいし、またはC1~C10アルキル、C1~C10アルコキシ、アリール基、アリールオキシ、ハロゲン、またはそれらの組合せで置換されていてもよい。

【0062】

熱酸発生剤の他の有用なクラスは、ハロゲン化ビニル(好ましくは、塩化ビニル)のホモポリマーおよびコポリマー(それらのポリマー混合物およびブレンドを含む)および場合により促進剤を含む。塩化ビニルポリマーのようなハロゲン化ビニルポリマーは、加熱すると酸の放出およびポリ(ビニレン)セグメントの生成を伴って脱ハロゲン化水素する。脱ハロゲン化水素は、自己触媒的であり、ハロゲン化ビニルポリマーに触媒量の酸を提供する促進剤を添加することにより促進することができる。ほとんどの市販の塩化ビニルポリマーには、ポリマーの熱分解を遅らせるために抑制剤が含まれている。ハロゲン

10

20

30

40

50

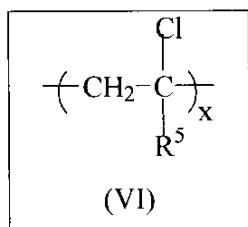
化ビニルポリマーにはそのような抑制剤が含まれていないことおよび／またはさらに促進剤が含まれていることが好ましい。

【0063】

有用な塩化ビニルポリマーは、以下の構造：

【0064】

【化7】



10

【0065】

示される重合モノマー単位を含む。上記式中、 x は、化合物が高分子であるという条件を満たす数であり、 R^5 は、-H、-CO₂H、-CO₂R⁶、-O₂CR⁶、-CONHR⁶、-CON(R⁶)₂、-CN、-Cl、および-Brよりなる群から選択され、ここで、 R^6 は、独立して、1～4個の炭素原子の置換もしくは無置換のアルキル基、6～10個の炭素原子の置換もしくは無置換のアリール基を表す。熱酸発生剤としてポリ塩化ビニルのようなハロゲン化ビニルポリマーを用いると、有利には、それを作動させてビニルアルコールポリマー層を脱水した後、供与体層を容易に除去することが可能になる。式VIを参考すると、当然のことながら、示された塩素原子は、臭素原子のような他のハロゲン原子と置き換えることが可能である。

20

【0066】

促進剤は、ハロゲン化ビニルポリマーの熱活性化温度を低下させるためにおよび／またはハロゲン化ビニルポリマーが酸を発生する速度を増大させるために用いられる。たとえば、ポリ塩化ビニルが脱ハロゲン化水素する(HClを放出する)温度は、約200であるので、活性化温度を低下させるようにおよび／または所与の温度で酸の収率を増大させるように促進剤を用いることが可能である。有用な促進剤としては、有機または無機の塩基、ハロゲン化アンモニウムまたはハロゲン化ホスホニウムのようなオニウム化合物が挙げられる。有用なハロゲン化オニウム化合物の例としては、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム、ハロゲン化テトラアリールアンモニウム、ハロゲン化混合アルキル／アリールアンモニウム、ハロゲン化テトラアルキルホスホニウム、ハロゲン化テトラアリールホスホニウム、およびハロゲン化混合アルキル／アリールホスホニウムが挙げられる。他の有用な促進剤としては、HClを熱的に放出しあつ塩化ビニルポリマーの活性化温度よりも低い活性化温度を有する任意の化合物またはポリマーが挙げられる。脱ハロゲン化水素は自己触媒的であるので、ハロゲン化ビニルポリマーの量を基準にして、1 ppm程度の少ない量を使用することが可能である。一般的には、促進剤は、0.1～2.5重量%の量で使用される。促進剤は、一般的には、キャスティングまたはコーティングの前にハロゲン化ビニルポリマーに添加される。

30

【0067】

前述のハロゲン化ビニルモノマーと重合しうるエチレン性不飽和コモノマーの例としては、他のハロゲン化ビニル、アルファ-オレフィン、たとえば、エチレン、プロピレン、およびブチレン；ビニルエステル、たとえば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、およびビニルヘキサノエート、またはそれらの部分加水分解生成物(たとえば、ビニルアルコール)；ビニルエーテル、たとえば、メチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、およびブチルビニルエーテル；アクリル酸エステル、たとえば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、およびブチルメタ

40

50

クリレート；ならびに他のモノマー、たとえば、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、およびジブチルマレエートが挙げられる。そのようなホモポリマーまたはコポリマーは、一般に知られており、多くは市販品として入手可能である。本発明に使用される最も好ましいハロゲン化ビニルポリマーは、塩化ビニルのホモポリマーである。

【0068】

本発明に有用でありかつ市販品として入手可能なポリ塩化ビニル樹脂の例としては、ゲオン(Geon)(商標)92中分子量ポーラスサスペンションポリ塩化ビニル樹脂、ゲオン(Geon)(商標)128高分子量ディスパージョングレードポリ塩化ビニル樹脂(両方とも、ビー・エフ・グッドリッヂ・カンパニー(The B. F. Goodrich Co.)により製造されている)、ダイヤモンド(Diamond)(商標)450中分子量ポリ塩化ビニル樹脂(当初はダイヤモンド・シャムロック・コーポレーション(Diamond Shamrock Corp.)により製造されたが、現在はビー・エフ・グッドリッヂ・カンパニー(The B. F. Goodrich Co.)からゲオン(Geon)(商標)110×426FGとして入手可能である)が挙げられる。これらのタイプの他の市販のポリ塩化ビニル樹脂は、本発明の組成物において同じように好適である。

【0069】

塩化ビニル含有ポリマーは、プラスチゾルまたはオルガノゾルのような分散体の形態で存在しうる。プラスチゾルまたはオルガノゾルの製造に使用される好適な可塑剤および溶媒/希釈剤に関する説明については、PVC百科辞典(Encyclopedia of PVC)、第1巻、エル・アイ・ナス(L. I. Nass)、マーセル・デッカー(Marcel Dekker)、1976年、p. 385を参照されたい。これらの分散体は、伝統的なコーティングまたはスクリーン印刷の技術を用いて配向ビニルアルコールポリマー層の表面に適用することができる。好適な分散体の例は、ノースカロライナ州パインヴィルのルトランド・インコーポレーテッド(Rutland Inc., Pineville, NC)製のポリ塩化ビニル系インクまたはミシガン州ポートヒューロンのアチソン・コロイズ・カンパニー(Acheson Colloids Company, Port Huron, MI)製のポリ塩化ビニル系一時的ソルダマスク(たとえば、ミニコ(Minico)(商標)-7200)である。

【0070】

他の選択肢として、非配向ポリ(ビニルアルコール)の表面にポリ塩化ビニル分散体を適用し、続いて、ポリ塩化ビニルの融解温度超かつ分解温度未満に加熱し、不粘着性ポリ塩化ビニルフィルムをビニルアルコールポリマー上に生成させることができ。その後、この構成体を配向させると、ポリ塩化ビニル供与体層およびビニルアルコールポリマーの配向が同時に行われる。

【0071】

熱酸発生剤は、ビニルアルコールポリマーの所望の脱水度を達成するのに十分な量で使用される。所望の脱水度は、所望のコントラストおよびフィルム厚さに依存して異なる可能性があるが、典型的には0.1~10%の範囲であり、利用可能なヒドロキシル基の好ましくは1~5%がビニレン基に変換される(すなわち、-CH₂-CHOH--CH=CH-)。所望の脱水度を達成するのに必要な熱酸発生剤の量は、熱分解で放出される酸の分子数、酸のpKa、ポリマーマトリックスの浸透性、ポリマーマトリックス中に存在する水の量、加熱継続時間、および温度に依存するであろう。一般的には、熱酸発生剤は、ビニルアルコールポリマーの量を基準にして、少なくとも約0.1、好ましくは少なくとも約1重量%の量で使用される。

【0072】

物品は、支持体層をさらに備えうる。配向ビニルアルコールポリマーは、一般的には配向方向を横切る方向に弱く、横方向応力が加わると容易に裂けるまたはフィブリル化される。支持体層は、配向ビニルアルコールポリマーフィルムに結合されるかまたは他の方式で固定されたとき、物品に機械的強度および支持作用を提供するので、物品の取扱いおよ

びさらなる加工がより容易になる可能性がある。支持体層は、実質的に透明であっても、半透明であっても、または不透明であってもよい。好ましくは、支持体層は、対象となる光学領域（典型的には、300～800 nmである）にわたり実質的に透明である。「実質的に透明」とは、支持体層が、対象となる光学領域にわたり、少なくとも約50%、好ましくは少なくとも75%、より好ましくは少なくとも90%の透過率値を有することを意味する。しかしながら、いくつかの実施形態では、ビニルアルコールポリマー/フィルムの少なくとも1つの主面が暴露されるかぎり、支持体層は、光学的に透明である必要はない。したがって、たとえば、ビニルアルコールポリマー層に結合される支持体層は、ビニルアルコールポリマーの対向表面の暴露および観察が可能である場合または使用前にそれが除去される場合、実質的に光透過性でなくてもよい。

10

【0073】

ビニルアルコールポリマー層に結合または固定することが可能でありかつ偏光子の光学特性に有害な影響を及ぼさない任意の好適な材料を支持体層として使用することが可能である。有用な透過性ポリマーとしては、セルロースエステル、たとえば、ニトロセルロースおよびセルロースアセテート；ポリエステル、ポリカーボネート、ならびにポリアクリレートが挙げられる。好ましいポリマーは、ポリエチレンテレフタレートである。

【0074】

支持体層は、典型的には、0.5ミル～20ミル（13 μm～510 μm）の範囲の厚さである。支持体層とビニルアルコールポリマー層は、ラミネートや接着剤などの任意の好適な手段により結合させることができある。好適な溶融加工性ビニルアルコールポリマーを用いて2層を共押出することが可能であるか、またはビニルアルコールポリマーを支持体層の表面上に溶融コーティングすることが可能である。

20

【0075】

一実施形態では、支持体層は、配向ビニルアルコールポリマー/フィルムに剥離可能に固定することが可能である。支持体層は、たとえば、感圧接着剤と低接着性バックサイズ剤（LAB）とを組み合わせることにより、ビニルアルコールポリマー層に剥離可能に固定することが可能である。接着剤または低接着性バックサイズ剤のいずれかを支持体層の表面上にコーティングすることが可能である。感圧接着剤を支持体層の表面上にコーティングし、低接着性バックサイズ剤をビニルアルコールポリマー層の表面上にコーティングした場合、剥離すると接着剤は支持体層と共に残存するであろう。反対に、感圧接着剤をビニルアルコールポリマー層の表面上にコーティングし、低接着性バックサイズ剤を支持体層の表面上にコーティングした場合、剥離すると接着剤はビニルアルコールポリマー層と共に残存するであろう。

30

【0076】

偏光子は、放出初期の酸分子の拡散を誘導するためにおよび／または露出表面からの酸の損失を減少させるために1層以上のバリヤー層をさらに備えていてもよい。バリヤー層は、配向ビニルアルコールポリマー層の1つ以上の露出表面に結合することが可能であるか、または酸供与体層（そのような層が存在する場合）の露出表面に結合することが可能である。好ましい一実施形態では、偏光性物品は、配向ビニルアルコールポリマー層を一主面上に固定してなる酸供与体層と、供与体層の他の主面に固定されたバリヤー層と、を備える。そのような構成体（すなわち、ビニルアルコールポリマー層／供与体層／バリヤー層）では、放出初期の酸の損失は、バリヤー層により防止され、その代わりに、放出初期の酸は、ビニルアルコールポリマー層の方向に誘導され、そこで、脱水を行うように反応しうる。そのような構成体は、第2のバリヤー層を備えていてもよい（すなわち、バリヤー層／ビニルアルコールポリマー層／供与体層／バリヤー層）。この場合、放出初期の酸のさらなる損失が防止される。

40

【0077】

バリヤー層は、放出初期の酸と非反応性でありかつ光エネルギーに暴露したときに放出初期の酸の拡散損失を防止する任意の材料から製造可能である。バリヤー層を通過する放出初期の酸の浸透を最小限に抑えるために、バリヤー層のT_gは、一般的には、本発明の

50

方法の操作温度を超えるので、バリヤー層は、放出初期の酸が発生するときガラス状態にある。一実施形態では、ポリマーの T_g は、一般的には少なくとも 25¹⁰、好ましくは少なくとも 50¹⁵、最も好ましくは少なくとも 100²⁰ である。他の実施形態では、ポリブロピレンやポリエチレンのような高結晶性ポリマーをバリヤー層として使用することが可能である。

【0079】

好ましくは、バリヤー層は、供与体層の正面にコーティング、結合、または他の方式で固定されたポリマーフィルム層を構成する。所望により、バリヤー層をビニルアルコールポリマーフィルム層に剥離可能に固定することが可能であるので、光エネルギーへの暴露およびビニルアルコールポリマーの脱水を行った後でそれを除去することができる。一実施形態では、プレ偏光子は、配向ビニルアルコールポリマー層と塩化ビニルポリマー層との構成体を構成しうる。この構成体を加熱して塩化ビニルポリマーの熱分解を開始させると、HCl²⁵ が生成され、これは、ビニルアルコールポリマー層中を拡散して所望の脱水を行う。

【0080】

バリヤー層は、実質的に透明であっても、半透明であっても、または不透明であってもよい。好ましくは、バリヤー層は、対象となる光学領域（典型的には、300~800 nm²⁰ である）にわたり実質的に透明である。しかしながら、いくつかの実施形態では、使用前にバリヤー層が除去されるのであれば、バリヤー層は光学的に透明である必要はない。

【0081】

所望により、同一の層を支持体層およびバリヤー層の両方の層として機能させることも可能であるが、ただし、その層により、物品の機械的強度の改良および放出初期の酸の拡散防止の両方が達成されなければならない。

【0082】

所望により、接着剤層を本発明の偏光子の正面に適用することが可能である。先に記載したように、供与体層は、熱酸発生剤を分散してなる接着剤層を構成しうる。典型的には、接着剤層は、偏光子の支持体層の正面に適用され、ビニルアルコールフィルム層 / 支持体層 / 接着剤層の構成体を形成するであろう。接着剤層は、圧力、熱、溶媒、またはそれらの任意の組合せにより活性化させることができ、ポリ(-オレフィン)、ブロックコポリマー、アクリレート、ゴム / 樹脂、またはシリコーンをベースとした任意のタイプ³⁰ であってよい。接着剤は、回転ロッドダイ、スロットダイ、またはグラビアロールのような任意の従来のコーティング手段を用いて従来のコーティング重量（たとえば 0.0001~0.02 g / cm²）で利用可能である。また、支持体層は、従来のプライマーコーティングによる処理および / または火炎もしくはコロナ放電による活性化および / または接着剤層の接着性を増強する他の表面処理を行うことが可能である。

【0083】

感圧接着剤 (psa) 層を使用する場合、本発明に有用な感圧接着剤は、自己粘着性であるかまたは粘着付与剤の添加を必要としうる。そのような材料としては、粘着性の付与された天然ゴム、粘着性の付与された合成ゴム、粘着性の付与されたスチレンブロックコポリマー、自己粘着性であるかもしくは粘着性の付与されたアクリレートまたはメタクリレートコポリマー、自己粘着性であるかもしくは粘着性の付与されたポリ- -オレフィン、および粘着性の付与されたシリコーンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好適な感圧接着剤の例は、米国再発行特許第 24,906 号 (ウルリッチ (Urich))、米国特許第 4,833,179 号 (ヤング (Young) ら)、同第 5,209,971 号 (バブ (Babu) ら)、同第 2,736,721 号 (デクスター (Dexter))、同第 5,461,134 号 (レイール (Leir) ら)、同第 4,391,687 号 (ヴェスレイ (Vesley))、および同第 5,112,882 号 (バブ (Babu)) の各明細書に記載されている。他のものは、高分子科学工業百科辞典 (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)、第 13 卷、⁴⁰ 50

ワイリー・インターライエンス・パブリッシャーズ (Wiley - Interscience Publishers)、ニューヨーク (New York)、1988年；高分子科学技術百科辞典 (Encyclopedia of Polymer Science and Technology)、第1巻、インターライエンス・パブリッシャーズ (Interscience Publishers)、ニューヨーク (New York)、1964年；および感圧接着剤便覧 (Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives)、ディー・サタス (D. Satas) 編、第2版、フォン・ノルトランド・レインホールド (Von Nostrand Reinhold)、ニューヨーク (New York)、1989年に記載されている。

【0084】

10

図1を参照すると、プレ偏光性物品10は、供与体層14の正面に固定されたオプションのバリヤー層12を備える。供与体層14は、オプションの支持体層18に支持された配向ビニルアルコールポリマー層16に固定されている。

【0085】

二色性偏光子は、ビニルアルコールポリマー（たとえば、ポリビニルアルコール）をキャリヤーウェブ、熱ローラー、または支持体層上に溶液コーティングすることにより製造可能である。分散体 / 溶液のコーティングは、さまざまな公知の方法により、たとえば、シューコーティング法、押出コーティング法、ロールコーティング法、カーテンコーティング法、または均一なコーティングを提供しうる任意の他のコーティング法のような技術を用いて基体にコーティングすることにより、達成可能である。基体へのポリビニルアルコールフィルムの固定を支援するために、基体をプライマーでコーティングしたりまたはコロナ放電で処理したりすることが可能である。コーティング後、ポリビニルアルコールフィルムを高温で乾燥させる。乾燥コーティングの厚さは、所望の光学特性に依存して異なる可能性があるが、典型的には 25 ~ 125 μm (1 ~ 5 ミル) である。

20

【0086】

溶液コーティングの代わりに、ビニルアルコールポリマー層を溶融加工することも可能である。溶液コーティングのときと同じように、ビニルアルコールを含む溶融体をキャリヤーウェブ上または好ましくは支持体層上にキャスティングすることが可能である。ビニルアルコールポリマーフィルムをメルトブローすることも可能である。ビニルアルコールポリマー溶融体を、当技術分野で公知の手段により、供与体層、支持体層、バリヤー層、および / または接着剤層のうちのいずれかと共に押出することも可能である。

30

【0087】

共押出物品は、さまざまな装置および当技術分野で周知のいくつかの溶融加工技術（典型的には、押出技術）を用いて製造することができる。そのような装置および技術は、たとえば、米国特許第3,565,985号および同第3,647,612号（シュレンク (Schrenk) ら）、同第5,589,122号および同第5,599,602号（レオナード (Leonard) ら）、ならびに同第5,660,922号（ヘリッジ (Herridge) ら）に開示されている。たとえば、押し出される材料のタイプに依存して、シングルもしくはマルチマニホールドダイ、フルムーンフィードブロック（たとえば、ルイス (Lewis) らに付与された米国特許第5,389,324号明細書に記載されているようなもの）、または、他のタイプの溶融加工装置を使用することが可能である。

40

【0088】

支持体層は、コーティングを施す前に、接着性をもたせるべく、無機もしくは高分子のプライマー層上への溶液コーティング、コロナ処理、または物理的処理により下塗することができる。これらの適用に好適な溶液系プライマーは、ポリエチレンテレフタレートフィルムの下塗に一般に使用される水溶性コポリエステル（たとえば、米国特許第4,659,523号に記載のもの）である。ビニルアルコールポリマーコーティング溶液は、重量基準で水中に 2 ~ 20 % のポリマーを含有すると思われるが、好ましい濃度は、5 ~ 15 % である。ビニルアルコールポリマーは、一般的には 80 ~ 100 % の間、好ましくは

50

95~100%、最も好ましくは97~99.5%の間の加水分解度を有する。

【0089】

供与体層は、ビニルアルコールポリマーフィルム（場合により、支持体層を有する）の主面上に、熱酸発生剤を含有する溶液または分散体としてコーティングすることが可能である。この層は、好ましくは、ビニルアルコールポリマーフィルムの配向後に追加されるであろう。供与体層は、ニートな熱酸発生剤の層を構成するものであってもよいし、またはポリマーマトリックス中の熱酸発生剤の混合物を構成するものであってもよい。他の選択肢として、ポリマー中の熱酸発生剤の分散体をビニルアルコールポリマーフィルム上に溶融コーティングするかまたはビニルアルコールポリマーフィルムと共に押出することが可能である。一般的には、熱酸発生剤の量は、ビニルアルコールポリマーの重量を基準にして、約0.1~30重量%であり、供与体層ポリマーマトリックスの0.1~20重量%であろう。

【0090】

ビニルアルコールポリマーフィルムは、好ましくは高温で配向されて、配向ビニルアルコールポリマーを生成する。温度は、好ましくは、ビニルアルコールポリマー層のガラス転移温度を超える。一般的には、温度は、80~185の間、好ましくは100~185の間であろう。フィルムは、原寸の2~10倍に一軸延伸することが可能である。好ましくは、フィルムは、原寸の3~7倍に一軸延伸されるであろう。フィルムは、レンジスオリエンターのときのように縦方向に、テンターを用いて幅方向に、または対角方向に、延伸可能である。配向ビニルアルコールポリマーの横方向強度は相対的な弱いので、先に記載したように、支持体フィルム層上に配向フィルムをキャスティングするか、ラミネートするか、または他の方式で固定することが有利である。しかしながら、キャストフィルムを配向させ、続いて、配向後に支持体フィルム層にボンディングするかまたは固定することも可能である。有用な配向方法は、当技術分野で公知であり、米国特許第5,973,834号明細書（カダバ（Kadaba）ら）、米国特許第5,666,223号明細書（ベネット（Bennett）ら）、および米国特許第4,895,769号明細書（ランド（Land）ら）を参照しうる。所望により、ビニルアルコールポリマー層を「湿式延伸」することが可能である。すなわち、水に接触させた状態で配向させることが可能である。

【0091】

物品がビニルアルコールポリマー層および供与体層を備えている場合、ビニルアルコール層の配向時に使用されるのと同一の加熱ステップを用いて、熱酸発生剤の作動およびそれに伴う脱水を行うことが可能である。しかしながら、最初に、供与体層の不在下でビニルアルコールポリマー層を配向させ、続いて、配向ビニルアルコールポリマー層に供与体層を結合させるか、接着させるか、または他の方式で固定し、次に、熱酸発生剤を熱的に作動させることが好ましい。

【0092】

しかしながら、当然のことではあるが、一軸配向において、フィルムの横方向の収縮をテンター装置により拘束することが可能であり、そのような拘束により、フィルムに小さい二軸配向度が付加される。横方向の延伸を2倍未満に制限することが好ましい。フィルムを第1の方向（たとえば、縦方向）に配向させ、続いて、収縮の拘束の結果として垂直方向に2倍を超えて配向させた場合、偏光子の性能が損なわれると考えられる。

【0093】

一般的には、ビニルアルコールポリマー層の配向度および共役ポリ（アセチレン）ブロックを与える脱水度は、安定化ステップ（以下で詳述する）の前において、1.1超、一般的には4~10の最大二色比 R_D を付与するのに十分な大きさである。二色比は、 $R_D = A_{\perp} / A_{\parallel}$ として定義される。ここで、 A_{\perp} および A_{\parallel} は、それぞれ、配向方向に平行な方向および垂直な方向の吸光係数である。吸収は、サンプルビームと参照ビームの両方に配置された偏光子を有するUV/VIS分光光度計を用いて測定可能である。二色比（対象となるスペクトル領域にわたり平均された二色比）の測定では、サンプルビームと参照ビ

ームは両方とも白色光である。フィルムサンプルの配向軸をサンプルビーム中の偏光子の光軸に平行にして、300~800 nmの間の吸収スペクトルを測定し、次に、サンプル偏光子を90°回転させてから測定する。したがって、最大吸光率の波長における吸収(A_{\perp} および A_{\parallel} で表される)が決定されるので、それから R_D を計算することができる。偏光子の光軸は、参照偏光子を透過する偏光光の平面である。

【0094】

第1の配向(または延伸)の温度は、フィルム特性に影響を及ぼす。配向温度の制御は、当技術分野で公知のごとく、熱ロールの温度を制御することにより、または放射エネルギーの追加を制御することにより(たとえば、赤外線ランプにより)、達成しうる。温度制御方法を組み合わせて利用することが可能である。

10

【0095】

所望により、ビニルアルコールポリマーフィルムの配向方向を実質的に横切る方向に支持体層を配向させることができある。実質的に横切るとは、支持体層をビニルアルコールポリマーフィルム層の配向方向から±45°の方向に配向させうることを意味する。支持体層をそのように配向させることにより、非配向支持体層のときよりも大きな強度が横方向で得られる。

【0096】

実際には、ビニルアルコールポリマー層のコーティングの前または後、支持体層を配向させることができある。一実施形態では、ビニルアルコールポリマーを実質的に一軸配向させて、2層の配向方向が実質的に横切るように、支持体層に結合させることができある。他の実施形態では、支持体層を第1の方向に配向させ、その上にビニルアルコールポリマーを結合させるかまたはコーティングし、第1の配向方向を実質的に横切る第2の方向に複合物品を配向させることができある。この実施形態では、得られる物品は、二軸配向の支持体層および実質的に一軸配向のビニルアルコールポリマー層を備える。

20

【0097】

一般的には、支持体層は、配向させる場合、実質的に横切る方向に2倍~10倍延伸されるであろう。さらに、使用するポリマーおよび偏光性物品の所望の機械的性質に依存して、ビニルアルコールポリマーフィルムとして同一の方向に2倍~10倍配向させることができある。延伸後、従来の手段を用いて支持体層を熱セットさせてもよい。

【0098】

30

得られた物品を加熱して放出初期の酸を生成させることができあり、この酸は、続いて、ビニルアルコールポリマー層中におよび/または前記層を通って拡散し、その脱水を触媒することにより、ポリ(アセチレン)の共役ブロックを生成する。所望の脱水度を付与するのに十分な時間をかけて物品を加熱する。この時間は、使用する酸発生剤および温度に依存して、数分から数時間まで変動しうる。

【0099】

熱酸発生剤の使用により、酸の熱的生成に由来する残留生成物を生じる可能性がある。たとえば、ハロトリアジンは、加熱すると、ビニルアルコールポリマーのヒドロキシル基とハロトリアジンとの反応の結果として、所望の酸に加えて、ペンダントトリアジン基を有するビニルアルコールポリマーを生成する。熱酸発生剤として塩化ビニルポリマーを使用すると、塩化ビニルポリマー鎖に沿って、脱ハロゲン化水素されたセグメント(-CH=CH-)が生成されるであろう。そのような残留物は、少量で存在し、得られた偏光子の所望の光学特性を通常妨害しない。残留物は、供与体層中に見いだされる可能性がある。残留物は、赤外、紫外、およびNMR分光法、ガスもしくは液体クロマトグラフィー、マススペクトロメトリー、またはそのような技術の組合せのような従来の分析技術により検出可能である。したがって、本発明は、配向ビニルアルコールフィルム層と、供与体層と、熱酸発生剤に由来する検出可能量の残留物と、を含みうる。

40

【0100】

所望により、物品のあらかじめ選択された領域だけを放射エネルギーに暴露し、その結果として、ビニルアルコールポリマーの対応する領域だけを脱水してポリ(アセチレン)

50

ブロックを生成させ、パターン化偏光子が得られるようにすることが可能である。したがって、本発明は、未変換ビニルアルコールポリマーの領域に隣接してあらかじめ選択されたパターンで配設された配向ビニルアルコールポリマー／ポリ（アセチレン）コポリマーの少なくとも1層を含む偏光子を提供する。他の選択肢として、熱酸発生剤をパターンコーティングすることにより、たとえば、塩化ビニルポリマー層をパターンコーティングすることにより、あらかじめ選択されたパターン化領域を製造することが可能である。そのような構成体では、供与体層を剥離可能にビニルアルコールポリマー層に固定することが好ましく、こうすれば、それを取り除いてさらなる脱水を防止することが可能である。

【0101】

酸を発生させる加熱ステップと併行してまたはその後で、物品をさらに加熱してビニルアルコールポリマーの脱水を促進すると同時にビニルアルコールポリマー主鎖上にポリ（アセチレン）ブロックを生成させることが可能である。そのような加熱ステップの温度および持続時間は、完成偏光子の光学特性に影響を及ぼしうる。当然のことながら、所与の光学特性を得るうえで時間と温度のバランスが存在する。たとえば、より長い暴露時間を使うことにより、より低い透過率の偏光子を所与の温度で得ることが可能である。所与の暴露時間では、より高い温度で、より低い透過率を達成することが可能である。有用な温度および時間は、90～約200の範囲および数秒～数時間の範囲である。一般的には、高い透過率の偏光子が望まれる場合、低い加熱温度が好ましい。より低い透過率の偏光子が望まれる場合、より高い加熱温度を使用すべきである。加熱と照射を併行して行う場合、加熱および暴露の時間は、同一である必要はない。

10

【0102】

得られる偏光子の光学特性は、米国特許第5,666,223号明細書（ベネット（Bennett）ら）に記載されている方法により改良することが可能である。とくに、二度目に配向偏光子を約5%～約160%延伸する第2の配向ステップにより、明所視比および二色比の改善を達成することができる。そのような追加の配向により、偏光子の変色を防止し、UV線に対する安定性を増大させることができる。

【0103】

本発明の方法は、配向照射偏光子をボラート水溶液に接触させて緩和および架橋を行う安定化ステップをさらに含みうる。そのようなステップは、照射および加熱の後、ならびに第2の配向ステップ（利用する場合）と併行してまたはその後で、行うことが可能である。偏光子をホウ酸化する場合、安定化溶液は、一般的には、ホウ酸もしくはアルカリボラートまたはそれらの混合物を含むであろう。そのようなホウ酸化ステップにより、ビニルアルコールポリマーの表面上にポリビニルオルトボラートの層が提供されると考えられる。

30

【0104】

一般的には、ホウ酸の濃度は、ボラートの濃度よりも高い。有用な溶液は、たとえば、1～6重量%のボラートおよび5～20重量%のホウ酸を含む。偏光子は、周囲温度からほぼ沸点までの温度で1～10分間にわたりボラート溶液に接触させることができると、ボラートにより架橋する前にビニルアルコールフィルム層の膨潤を行うために、好ましくは少なくとも約50～85である。

40

【0105】

さらに、ボラート水溶液により放出初期の酸を洗浄により除去し、これにより、ビニルアルコールポリマーのさらにさらなる脱水を防止し、熱および水分の有害な影響に対して偏光子を安定化させる。

【0106】

ボラート以外の試剤を用いてビニルアルコールフィルム層を安定化させることも可能である。一般的には、任意の多塩基酸またはその誘導体（たとえば、エステル）を安定化ステップで使用することができる。他の有用な安定化剤は、米国特許第4,818,624号明細書（ドウネイ（Downey））に記載されているようなオルガノシランである。そのようなオルガノシランはビニルアルコールポリマーの表面上の遊離ヒドロキシル基を

50

シリル化すると考えられる。安定化剤の他の手段としては、アルデヒド（とりわけ、ジアルデヒド）とのケタール形成、および無機化合物（たとえば、ゲルマニウム酸およびゲルマネート、チタン塩およびエステル、クロメートおよびバナデート、および第二銅塩および他の第IB族塩）との会合を挙げることもできる。

【0107】

これまで偏光子材料が使用されてきた箇所、たとえば、液晶ディスプレイパネル、サングラス、サンバイザー、窓ガラス、グレア除去パネル（たとえば、CRTモニター、投影スクリーンおよびモニター、ならびに広告ディスプレイと共に使用されるもの）で、本発明の偏光子を使用することが可能である。

【実施例】

10

【0108】

以下に注記のある場合を除いて、これらの実施例で使用される材料はすべて、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッヂ・ケミカルス（Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI）から市販品として入手可能である。

【0109】

実施例1

以下に記載されているようにポリ（イソオクチルアクリレート-co-イソボルニルアクリレート）ポリマーを溶液重合により調製した。イソオクチルアクリレート（IOA、90質量部）、イソボルニルアクリレート（IBA、10質量部）、ベンジルジメチルケタール（0.2質量部、ベンシルバニア州チェスターのサートマー・ウェスト（Sartomer, West Chester PA）からエサキュア（Esacure）KB-1として入手可能）、およびエチルアセテート（100質量部、ニュージャージー州ギブスタウンのイーエム・サイエンス（EM Science, Gibbstown, NJ）から入手可能）の混合物を、反応容器に添加し、N₂で15分間スパージングし、攪拌しながらUV光（シルバニア（Silvana）F40/350BL蛍光灯2台、マサチューセッツ州ダンバース（Danvers, MA））に18時間暴露した。このサンプルを50質量部のエチルアセテートで希釈し、以下の実施例の製造に使用した。10質量部の先に記載のポリマーを0~0.4質量部のシアヌル酸クロリドおよび0~1質量部の1-デカノールと混合することにより、一連の実施例を製造した。

20

【0110】

30

8パス湿潤フィルムアブリケーターを用いて、あらかじめ配向されたポリ（ビニルアルコール）（PVA）フィルム上に0.508mmの湿潤厚さで、各溶液をコーティングした。12.7~15.2μmの厚さを有するPVAフィルムは、4:1の延伸比を有していた。これを、厚さ0.152mmのポリ（エチレンテレフタレート）（PET）フィルムのポリ（ビニリデンクロリド）下塗表面にラミネートした。

【0111】

配向前のキャストPVAフィルム（厚さ0.048~0.051mm）は、イーストマン・コダック（Eastman Kodak）（ニューヨーク州ロチェスター（Rochester, NY））から入手したものであり、約2000の重合度および98~99モル%の加水分解レベルを有するポリ（ビニルアルコール）で構成されていた。得られたコーティングを65°で5分間乾燥させた。シリコーン低接着性バックサイズ剤（LAB）を有するPETフィルム（厚さ0.051mm）を、LAB側を下向きにして、得られた酸供与体層表面にラミネートし、拡散バリヤーとして作用させた。

40

【0112】

得られたサンドイッチ構成体をオープンに8分間入れ、その間、温度を133°から156°まで上昇させてPVAからポリアセチレンへの部分変換を行った。熱に暴露した後、構成体のうちの3つ（実施例1E、1F、および1H）は、斑状の海老茶色に変化したことから、PVAが部分脱水されてポリ（アセチレン）を生じたことが示唆された。PET/LAB拡散バリヤーを取り除き、エチルアセテートでポリ（イソオクチルアクリレート-co-イソボルニルアクリレート）をPVAフィルムから洗浄除去した。サンプルビ

50

ームと参照ビームの両方に配置された偏光子を有する分光光度計（パーキン・エルマー・ラムダ（Perkin Elmer Lambda）900 UV-VIS/NIR分光計）により、得られた部分脱水PVAフィルムのUV-VIS吸収スペクトルを測定した。PVAフィルムの吸収スペクトルを、フィルムの配向軸を偏光子の光軸に平行に配置して測定し、次に、垂直に配置して測定した。平行位置における構成体の最大吸光度の波長（ λ_{max} ）での吸光度（A）を垂直位置における同一波長での吸光度で割ることにより、二色比（R_D）（ $R_D = A_{\parallel} / A_{\perp}$ ）を計算した。結果を表1に示す。

【0113】

【表1】

10

表 1

実施例	シアヌル酸	1-デカノール	色	R _D	λ_{max}
	クロリド	質量部			
1A*	0	0	無	NA	NA
1B	0.02	0.052	無	NA	NA
1C	0.02	0	無	NA	NA
1D	0.041	0.112	無	NA	NA
1E	0.121	0.312	斑状、海老茶色	3.714	552
1F	0.201	0.517	斑状、海老茶色	1.473	552
1G	0.201	0	無	NA	NA
1H	0.401	1.038	斑状、暗海老茶色	2.936	552

* 比較例

20

【0114】

これらの測定結果は、海老茶色に変化した実施例が偏光子であることを示している。このことは、それらのR_D値がすべて1よりも有意に大きいことにより実証される。それらはまた、遊離アルコールの添加により、酸の生成が促進されることを示している（実施例1Fおよび1G）。実施例1EのUV-VIS吸収スペクトルを図2に示す。

30

【0115】

実施例2

ポリ（IOA-co-IBA）ポリマーを実施例1に記載されているように生成させた。10質量部のこのポリマーを0~0.4質量部のシアヌル酸クロリドおよび0~1.05質量部の1-デカノールと一緒に混合することにより、一連の実施例を製造した。これらの溶液を用いて実施例1に記載されているようにサンドイッチ構成体を製造した。その後、それらを165℃のオーブン中に15分間入れることにより変換させた。熱に暴露した後、実施例2Aを除くすべての実施例は、PVAの部分脱水に特徴的な海老茶色を呈した。結果を表2にまとめる。

40

【0116】

【表2】

表 2

実施例	シアヌル酸クロリド	1-デカノール	色
	(質量部)	(質量部)	
2A*	0	0	無
2B	0.02	0.057	不均一な淡赤褐色
2C	0.041	0.109	不均一な赤褐色
2D	0.12	0.312	不均一な赤褐色
2E	0.2	0.521	不均一な暗赤褐色
2F	0.2	0	不均一な赤褐色
2G	0.28	0.73	不均一な暗赤褐色
2H	0.401	1.049	不均一な暗赤褐色

*比較例

【0117】

とくに、実施例2Eおよび2Fは、これらの構成体で酸を発生させるうえで遊離アルコールが有利であるが必要とされるわけではないことを示している。

【0118】

実施例3

イソオクチルアクリレート(IOA)とアクリルアミドとのコポリマーを溶液重合により調製した。95質量部のIOA、5質量部のアクリルアミド(ACM)、0.4質量部の2,2'-アゾビス(2-メチルブトロニトリル)、2質量部の2-ブロパノール(ニュージャージー州ギブスタウンのイーエム・サイエンス(E M S c i e n c e , G i b b s t o w n , N J))、および150質量部のエチルアセテート(ニュージャージー州ギブスタウンのイーエム・サイエンス(E M S c i e n c e , G i b b s t o w n , N J))からなる混合物を調製した。この混合物を窒素ガスで15分間スパージングし、その後、攪拌しながら65度で24時間加熱した。10質量部の得られたポリマー溶液を0.2質量部のシアヌル酸クロリドおよび0.52質量部の1-デカノールと一緒に混合することにより、サンプルを調製した。この混合物は、一晩で白色に変化した。実施例1に記載されているようにサンドイッチ構成体を製造し変換させた。加熱後、実施例は、PVAの部分脱水に特徴的な海老茶色に変化した。

【0119】

実施例4

以下の実施例では、K型偏光子を形成するために酸供与体としてポリマーマトリックスを用いずに小分子を用いることについて説明する。攪拌子を有し凝縮器を備えたフラスコに、シアヌル酸クロリド(18.4g、0.1モル)、ポリ(エチレングリコール)モノメチルエーテル(55.0g、0.1モル)、トリエチルアミン(10.1g、0.1モル)、およびトルエン(150ml、ニュージャージー州ギブスタウンのイーエム・サイエンス(E M S c i e n c e , G i b b s t o w n , N J))を添加し、混合物を6時間還流させることにより、熱酸発生剤を生成させた。反応混合物を冷却し、濾過により沈殿を除去し、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去した。生成物は黄色の油であった。69.9gを捕集した。

【0120】

8パス湿潤フィルムアプリケーターを用いて、黄色の油をPVAフィルム(実施例1に記載されている)上に0.254mmの厚さでコーティングした。サンプルの一部をPET(厚さ0.152mm)でカバーし、サンプルの一部をカバーせずに残した。サンプルを165のオーブンに5分間入れてPVAの部分変換を行った。加熱後、油を水で洗浄

10

20

30

40

50

除去した。サンプルのカバーされた部分およびカバーされていない部分は両方とも、PVAの部分脱水に特徴的な海老茶色に変化したが、色は不均一であった。

【0121】

実施例5

以下の実施例では、K型偏光子を形成するために他のタイプのトリアジン系HC1源と組み合わせて酸官能性ポリマー供与体マトリックスを用いることについて説明する。90質量%のイソオクチルアクリレートおよび10質量%のアクリル酸を含有する溶液ポリマーを、実施例1に概説された手順に従って合成した。このポリマー溶液に、米国特許第5,723,513号明細書(Bonhamら)に記載されているように調製した5質量%の2-(3,4-ジメトキシフェニル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-[1,3,5]トリアジンを溶解させた。その後、実施例1に記載されているPVA/PET基体、コーティング手順、PET/LABバリヤー層、および変換手順を用いて、K型偏光子を製造した。この偏光子は、PVAの脱水を伴うポリアセチレンへの変換の後、特徴的な海老茶色を呈したが、いくらか斑状の外観を示した。形成された偏光子は、525nm程度の高い R_{D} および3.35程度の高い R_{D} を有していた。

【0122】

実施例6

以下の実施例では、ポリアセチレンを与えるポリビニルアルコールの脱水を触媒するHC1源としてシアヌル酸クロリドと組み合わせてアルコール官能性コポリマーを使用することによりK型偏光子を形成することについて説明する。

【0123】

イソポルニルアクリレート(iba、24.98g)とイソオクチルアクリレート(ioa、225.04g)とのストック混合物を調製した。続いて、この混合物に、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(バゾ(VAZO)67、デラウェア州ウィルミントンのデュポン・ケミカルス(Dupont Chemicals, Wilmington, DE)から入手可能)、およびエチルアセテートを、以下の表3に記載されているように添加した。

【0124】

【表3】

30

表3

実施例	IOA/IBA 混合物	HEMA	バゾ(VAZO) 67	エチルアセテート
6A	52.5 g	—	0.0211 g	97.5 g
6B	50.0 g	2.50 g	0.0218 g	97.5 g
6C	47.8 g	4.77 g	0.0215 g	97.5 g
6D	43.8 g	8.74 g	0.0211 g	97.5 g

【0125】

これらの混合物を窒素で20分間スパージングし、70°の水振盪機浴中に入れた。混合物を~20時間にわたり加熱および攪拌した。続いて、約25gの各溶液を0.5gのシアヌル酸クロリドと混合した。その後、実施例1に記載されているように、PETで支持されたポリビニルアルコール配向フィルム上にこれらをコーティングした。8パス湿潤フィルムアプリケーターを用いて0.38mmの公称湿潤コーティング厚さでコーティングを行った。乾燥するまで、サンプルを45°で加熱した。その後、シリコーンLABで処理されたPETの層(厚さ0.051mm)をコポリマー層の上側に光圧でラミネートし、全構成体を165°で10分間加熱した。特徴的な海老茶色の強度により示唆される変換の量は、一般的には、アルコールの濃度と共に増大し、最も暗い色は、実施例6Dで観測された。この色は、フィルムを横切って一般に不均一であった。実施例6Dは、55°

40

50

2 nmの_{max}および4.22のR_Dを有していた。

【0126】

実施例7

以下の実施例では、ポリビニルアルコールからポリアセチレンへの変換用のHCl源として促進剤と組み合わせてポリ塩化ビニル(PVC)を使用することによりK型偏光子を形成することについて説明する。以下の表にまとめられているように、一連の4つの配合物は、好ましいものであった。高密度透明HD013809は、ノースカロライナ州パイントヴィルのルトランド・プラスチック・テクノロジーズ(Rutland Plastic Technologies, Inc., Pineville, NC)から入手可能なPVC系スクリーン印刷用オルガノゾルである。ワンダーマスク(Wondermask)Pは、テキサス州アマリロのテクスプレー・インコーポレーテッド(Texspray, Inc., Amarillo, TX)から入手可能なアクリル系の剥離可能なソルダマスクである。簡単な混合により、配合物を調製した。オルガノゾルまたはソルダマスクに添加する前にテトラブチルアンモニウムプロミドを水に溶解させた。

【0127】

【表4】

表4

実施例 No.	HD013809	ワンダーマスク (Wondermask) P	蒸留水	NBu ₄ Br	20
7a	20 g	-	-	-	
7b	20 g	-	1 g	2 g	
7c*	-	20 g	-	-	
7d*	-	20 g	1 g	2 g	

*比較例

【0128】

混合後、8パス湿潤フィルムアプリケーターを用いて0.254mmの公称湿潤厚さでこれらの配合物をポリエステルバッキングで支持された配向ポリビニルアルコールフィルム上にコーティングした。使用したポリビニルアルコールフィルムおよびポリエステルバッキングは、実施例1に記載したものであった。フィルムを66で1時間乾燥させた。この時点では、ポリアセチレンを形成するポリビニルアルコールの脱水に特徴的な海老茶色を示す証拠はなかった。続いて、フィルムを約163で3分間加熱した。剥離によりオルガノゾルまたはソルダマスクを除去した後、比較例7cまたは7dのいずれも、ポリビニルアルコールの脱水を示す証拠をなんら示さなかった。これに対して、実施例7bは、プラスチゾルフィルムを除去した後、深みのある均一な海老茶色を呈した。このフィルムのUV-visスペクトルを図3に示す。形成された偏光子は、560nmの_{max}および4.68のR_Dを有していた。市販のPVC中に抑制剤が存在することが原因で実施例7aが失敗に終わったと考えられる。

【0129】

実施例8

メトキシ-2-エチルヘキシルオキシポリ(フェニレンビニレン)(MePPV)の塩素含有前駆体ポリマーを、米国特許第5,558,904号明細書の実施例5に従って合成した。ポリマーを配向PVA上に10質量%の溶液としてキャスティングした。ポリマーを周囲条件で空気乾燥させた後、シリコーンテープ(ミネソタ州セントポールのスリーエム・カンパニー(3M Co., St. Paul, MN))のバリヤーコーティングをフィルムの一部分上に配置した。165で10分間加熱したところ、バリヤーコーティングのない領域を含めてポリマーによりカバーされたすべての領域にわたりK型偏光フィ

10

30

40

50

ルムが形成された。このことは、ポリアセチレンを与えるPVAの脱水に伴う特徴的な海老茶色の形成および公知の偏光子を用いた確認により確定された。

【0130】

実施例9

この実施例では、供与体層中にHC1を生成させる熱的手段を用いて形成される偏光子のパターン形成性を示す。PVC含有高密度透明HD013809、水、およびNBu₄Brの混合物を、実施例7に記載されているように、PETで支持された配向ポリビニルアルコール上にコーティングした。66度～45分間乾燥させた後、オルガノゾルフィルムの一部分をポリビニルアルコールから引き剥がした。続いて、残存するサンドイッチ構成体を165度2分間加熱した。脱水によるポリビニルアルコール中のポリアセチレンブロックの形成に特徴的な海老茶色は、PVC系フィルムによりカバーされたままの領域においてのみ見いだされた。したがって、PVCが存在するところだけに偏光子が形成されるので、フィルム中に所望のパターンを形成することが可能である。

【0131】

実施例10

以下の実施例では、K型偏光子を形成するためにハロトリアジン官能性ポリマー系HC1源を用いることについて説明する。80%イソオクチルアクリレートおよび20%イソボルニルアクリレートを含有するシロップを調製した。それとは別に、2-ヒドロキシエチルアクリレートをシアヌル酸クロリド(トリクロロトリアジン)と1:1のモル比で室温で反応させることにより、ハロトリアジン官能性アクリレートを生成させた。90質量%のIOA/IBAシロップ、10質量%のハロトリアジン官能性アクリレート、および0.5質量%のダラキュア(Daracur)TM1173開始剤(ニューヨーク州ホーソンのチバ・スペシャルティ(Ciba Specialty, Hawthorn, NY)を含んでなるシロップから、ハロトリアジン官能性ポリマーを生成させた。このシロップを実施例1のときと同様にポリ(エチレンテレフタレート)バッキング上の配向ポリ(ビニルアルコール)フィルム上にコーティングし、バリヤー層としてポリ(エチレンテレフタレート)剥離ライナーでカバーした。構成体をUV光に30分間暴露してモノマーを重合させてから、165度に10分間加熱した。この偏光子は、PVAの脱水を伴うポリアセチレンへの変換の後、特徴的な海老茶色を呈した。

【0132】

実施例11

以下の実施例では、K型偏光子を形成するためにHC1源としてハロトリアジン官能性ポリマーと組み合わせて1-デカノールを用いることについて説明する。80%イソオクチルアクリレートおよび20%イソボルニルアクリレートを含有するシロップを調製した。2-ヒドロキシエチルアクリレートをシアヌル酸クロリドと1:1のモル比で室温で反応させることにより、ハロトリアジン官能性アクリレートを生成させた。78質量%のIOA/IBAシロップ、13質量%の1-デカノール、9質量%のハロトリアジン官能性アクリレート、および0.5質量%のダラキュア(Daracur)TM1173(ニューヨーク州ホーソンのチバ・スペシャルティ(Ciba Specialty, Hawthorn, NY)を含んでなるシロップから、トリアジン官能性ポリマーを生成させた。このシロップを実施例1のときと同様にポリ(エチレンテレフタレート)バッキング上の配向ポリ(ビニルアルコール)フィルム上にコーティングし、バリヤー層としてポリ(エチレンテレフタレート)剥離ライナーでカバーした。構成体をUV光に30分間暴露してから、165度に10分間加熱した。この偏光子は、PVAの脱水を伴うポリアセチレンへの変換の後、特徴的な海老茶色を呈した。

【0133】

実施例12

パサック(Patthak)(巨大分子(Macromolecules)1986年、第19巻、p.1035-1042)により報告されたようにメチル-クロロアクリレートを合成した。エチルアセテート中でダラキュア(Daracur)1173(ニュー

10

20

30

40

50

ヨーク州ホーソンのチバ・スペシャルティ (C i b a S p e c i a l t y , H a w t h o r n , N Y) を用いて光化学的重合を行うことにより、メチル - クロロアクリレートのホモポリマーを生成させた。このホモポリマーのメチレンクロリド溶液を用いて、配向 P V A フィルムの表面上にフィルムを製造した。得られた構成体を 165 に 10 分間加熱した。この偏光子は、バリヤーフィルムのある領域およびない領域における P V A の脱水を伴うポリアセチレンへの変換の後、特徴的な海老茶色を呈した。

【図面の簡単な説明】

【0134】

【図 1】本発明のプレ偏光子の断面図である。

【図 2】実施例 1 E の偏光子の吸光度対波長のプロットである。

【図 3】実施例 7 b の偏光子の吸光度対波長のプロットである。

10

【図 1】

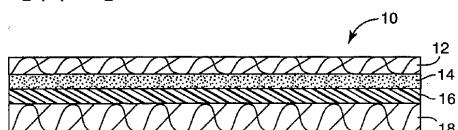


Fig. 1

【図 2】

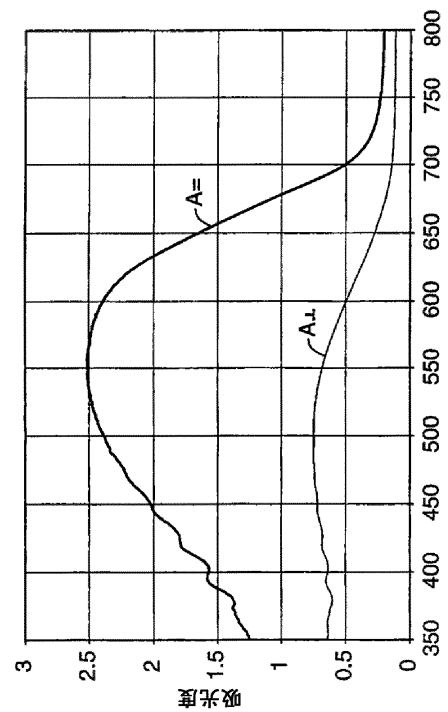
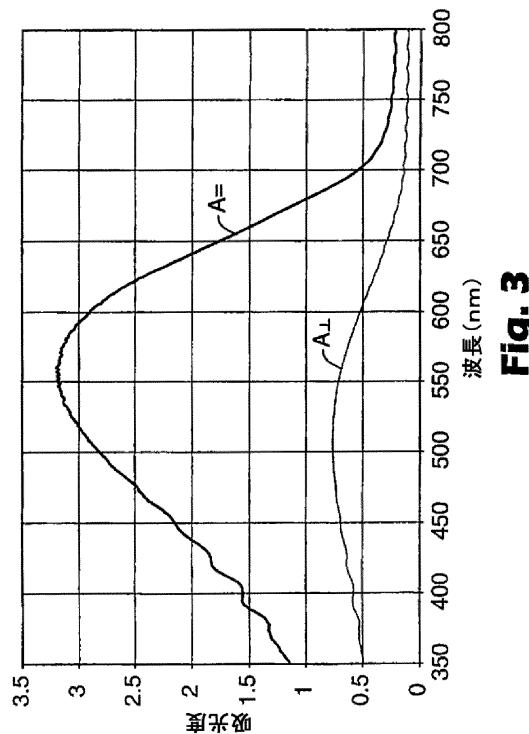


Fig. 2

【図3】

**Fig. 3**

フロントページの続き

- (72)発明者 ファンスラー, ドゥアン ディー.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427
- (72)発明者 フィットシモンズ, ロバート ティー. ジュニア
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427
- (72)発明者 マホニー, ウェイン エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427
- (72)発明者 レワンドウスキー, ケビン エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427
- (72)発明者 ウェンドランド,マイケル エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427
- (72)発明者 ガッダム, バブ エヌ.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427

審査官 森内 正明

- (56)参考文献 特表2005-527847(JP, A)
特開昭56-14533(JP, A)
特開平8-262228(JP, A)
特開平11-248937(JP, A)
特表平10-508123(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/30