



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

646 095

⑯1 Gesuchsnummer: 5461/80

⑯3 Inhaber:
Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Chiyoda-ku/Tokyo
(JP)

⑯2 Anmeldungsdatum: 16.07.1980

⑯2 Erfinder:
Imada, Kiyoshi, Omiya-shi/Saitama-ken (JP)
Ueno, Susumu, Kashima-gun/Ibaraki-ken (JP)
Nishina, Yasuhide, Kashima-gun/Ibaraki-ken
(JP)
Nomura, Hirokazu, Kashima-gun/Ibaraki-ken
(JP)

⑯4 Patent erteilt: 15.11.1984

⑯5 Patentschrift
veröffentlicht: 15.11.1984

⑯4 Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑯4 Verfahren zur Herstellung eines polarisierenden Filmes oder Blattes.

⑯7 Das Verfahren dient zur Herstellung eines polarisierenden Filmes oder Blattes, welche auf einem Polyvinylalkohol basieren und welche sich leicht herstellen lassen und einfach handzuhaben sind. Es wird zuerst ein Substratfilm oder ein Substratblatt aus einem Vinylchloridharz einer Tief-Temperatur-Plasma-Behandlung ausgesetzt, danach wird die Oberfläche des Substrates mit einer wässrigen Lösung aus einem Polyvinylalkohol überzogen und das so erhaltene Produkt wird getrocknet, so dass eine Überzugsschicht aus dem Polyvinylalkohol gebildet wird, welche fest an die Substratoberfläche gebunden ist, was der erhöhten Affinität der Oberfläche wegen der Plasmabehandlung zu verdanken ist. Das so erhaltene mit Polyvinylalkohol überzogene Substrat wird gleichgerichtet gestreckt, und die gestreckte Polyvinylalkoholschicht wird mit Jod behandelt, um so die polarisierende Kraft zu erhalten. Die Haftfähigkeit zwischen dem Substrat und der Polyvinylalkoholschicht ist auch ohne Haftmittel so stark, dass die bis anhin vorhandenen Schwierigkeiten bei der Handhabung der zerbrechlichen gestreckten Polyvinylalkoholfilme ganz überwunden sind.

Die Verfahrensprodukte haben einen breiten Anwendungsbereich. Sie werden z.B. in optischen Instrumenten, polarisierenden Filmen, in der Photographie, Windschutzscheiben etc. verwendet, um ein Blenden zu vermeiden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines polarisierenden Filmes oder eines polarisierenden Blattes, dadurch gekennzeichnet, dass es die Schritte

a) ein Substratfilm oder ein Substratblatt aus einem auf Vinylchlorid basierenden Harz wird dem Kontakt in einer Atmosphäre aus Tief-Temperatur-Plasma mit einem Gas, welches keine Polymerisierbarkeit unter den Plasmabedingungen hat, ausgesetzt,

b) Überziehen des Plasma-behandelten Substratfilms oder Substratblattes mit einer wässrigen Lösung aus einem Polyvinylalkohol,

c) Trocknen des so überzogenen Filmes oder Blattes, um eine Überzugsschicht aus dem Polyvinylalkohol zu bilden, welche fest auf die Oberfläche des Substratfilms oder Substratblattes gebunden ist,

d) gleichgerichtetes Strecken des mit Polyvinylalkohol überzogenen Filmes oder Blattes, und

e) Unterwerfen des so gestreckten Filmes oder Blattes unter eine Jodbehandlung, aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyvinylalkohol einen Verseifungsgrad von wenigstens 95% aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Überzugsschicht aus dem Polyvinylalkohol fest auf die Oberfläche des Substratfilms oder Substratblattes gebunden ist und dass diese Schicht eine Dicke im Bereich von 0,001–0,1 mm aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung im Schritt (c) bei einer Temperatur von 50 °C–70 °C ausgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Streckung im Schritt (d) bei einer Temperatur von 50 °C–200 °C ausgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Streckung im Schritt (d) von 1,5–10-mal der ungestreckten Länge ist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines polarisierenden Filmes oder Blattes, oder genauer auf ein Verfahren zur Herstellung eines polarisierenden Filmes oder Blattes, basierend auf einem gleichgerichtet gestreckten und mit Jod behandelten Polyvinylalkoholfilm.

Es ist gut bekannt, dass Filme aus einem Polyvinyl-alkohol, die gleichgerichtet gestreckt, mit Jod gefärbt und anschliessend einer stabilisierenden Behandlung ausgesetzt worden sind, einen polarisierenden Effekt ausüben. Diese auf Polyvinylalkohol basierenden polarisierenden Filme weisen verschiedene Mängel auf: Die gestreckten Polyvinyl-alkoholfilme sind sehr zerbrechlich und sie müssen mit der äussersten Vorsicht bei der Jodbehandlung und der Stabilisierungsbehandlung gehandhabt werden; die so erhaltenen polarisierenden Filme müssen so rasch als möglich klebend an ein verstärkendes Substrat gebunden werden, um ein mögliches Brechen des Filmes zu verhindern; bedingt durch den Bruch des Filmes im Schritt des Bindens mit einem Klebstoff werden nicht immer durchwegs befriedigende Resultate erhalten.

Entsprechend ist es schon lange gewünscht, ein neues Verfahren zur Herstellung eines polarisierenden Filmes oder Blattes aus einem Polyvinylalkohol als Basismaterial zu ent-

wickeln, ohne dass die weiter oben genannten Probleme auftreten würden.

Es ist daher ein Ziel der hier vorliegenden Erfindung, einen neuen und verbesserten polarisierenden Film oder ein neues und verbessertes polarisierendes Blatt zu liefern und gleichzeitig ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung eines polarisierenden Filmes oder Blattes mit einem Polyvinylalkohol als Basismaterial vorzustellen, ohne dass die weiter oben im Stand der Technik beschriebenen Probleme auftreten würden.

Gemäss der hier vorliegenden Erfindung enthält das Verfahren zur Herstellung eines polarisierenden Filmes oder Blattes, basierend auf einem Polyvinylalkohol, die folgenden Schritte:

a) ein Film oder ein Blatt aus einem auf Vinylchlorid basierenden Harz als ein Substrat wird dem Kontakt unterworfen in einer Atmosphäre aus Tief-Temperatur-Plasma mit einem Gas, das keine Polymerisierbarkeit im Plasma hat,

b) Überziehen der Oberfläche des so Plasma-behandelten Substrates mit einer wässrigen Lösung, welche einen darin gelösten Polyvinylalkohol enthält,

c) Trocknen des Substrates, welches mit der wässrigen Lösung überzogen worden ist, welche den Polyvinylalkohol enthält, um einen getrockneten Film aus dem Polyvinyl-alkohol zu bilden, der fest an die Oberfläche des Substrates gebunden ist,

d) gleichgerichtetes Strecken des so mit Polyvinylalkohol überzogenen Substrates und

e) Behandlung des Filmes aus dem Polyvinylalkohol,

welcher an das gestreckte Substrat gebunden ist, mit Jod. Das oben beschriebene erfindungsgemäss Verfahren schliesst nicht den mühsamen Schritt der Behandlung des zerbrechlichen gestreckten Filmes aus einem Polyvinyl-alkohol ein, so dass ein auf Polyvinylalkohol basierender polarisierender Film oder ein entsprechendes Blatt leicht hergestellt werden kann, sogar von Personen, welche keine entsprechende Berufserfahrung haben.

Ferner haben die polarisierenden Filme oder Blätter, welche mit dem oben beschriebenen erfindungsgemässen Verfahren erhalten worden sind, ganz hervorragende Eigenschaften, die weiter unten beschrieben werden, ohne den Gebrauch eines Klebstoffs.

Das auf Vinylchlorid basierende Harz, aus dem der Substratfilm oder das Substratblatt hergestellt ist, kann nicht nur ein homopolymeres Polyvinylchlorid, sondern auch jede Art von copolymeren Harzen sein, von denen die monomere Hauptkomponente, beispielsweise 50 Gew.-% oder mehr, Vinylchlorid ist. Polymermischungen sind auch geeignet. Die Dicke des Substratfilms oder des Substratblattes sollte unter Berücksichtigung des Gleichgewichtes zwischen den mechanischen Bruchfestigkeiten und der Durchlässigkeit des Lichtes entsprechend dem Bedürfnis bestimmt werden. Filme oder Blätter mit dem passenden Harztypus und der gewünschten Dicke können ohne weiteres als Handelsprodukte bezogen werden.

Der erste Schritt des erfindungsgemässen Verfahrens besteht im Kontakt der Oberfläche des Substratfilms oder des Substratblattes in einer Atmosphäre von Tief-Temperatur-Plasma mit einem Gas, das keine Polymerisierbarkeit unter den Plasmabedingungen hat, zweckmässig unter einem Druck im Bereich von 0,001 Torr bis 10 Torr. Das Tief-Temperatur-Plasma kann ohne weiteres hergestellt werden in der gasförmigen Atmosphäre in dem weiter oben genannten Druckbereich unter Anwendung eines elektrischen Hochfrequenzstromes, beispielsweise 13,56 MHz, mit 10 bis 500 Watt Leistung der Elektroden, wobei eine elektrische Entladung durch die Atmosphäre erzielt wird. Befriedigende Resultate könnten erhalten werden, entweder durch die

Elektrodenentladung oder durch die Elektroden freie Entladung. Die optimale Zeit für die Plasmabehandlung kann stark differieren und hängt von der Energiedichte der Plasmaatmosphäre ab, liegt jedoch gewöhnlich im Bereich von wenigen Sekunden bis mehreren Minuten.

Es ist klar, dass das Frequenzband für die elektrische Entladung im allgemeinen nicht auf die weiter oben erwähnte Hochfrequenzregion begrenzt ist, sondern sich auch von direktem Strom über Niederfrequenz in Mikrowellenregionen erstrecken kann. Die Art der elektrischen Entladung ist also nicht begrenzt und kann im übrigen auch die Glimmentladung, die Funkenentladung und die stille Entladung umfassen. Äussere Elektroden und innere Elektroden wie auch eine aufgewickelte Elektrode können als Entladungselektroden verwendet werden, die mit der Stromversorgung verbunden sind, entweder durch eine kapazitive Kupplung oder eine induktive Kupplung. Wie auch immer, es ist ein Erfordernis, dass die Oberfläche des geformten Artikels nie der thermischen Denaturierung durch die Wärme, welche durch die elektrische Entladung entwickelt wird, ausgesetzt ist.

Mit dem Ausdruck «mit einem Gas, das keine Polymerisierbarkeit unter den Plasmabedingungen hat» wird ein Gas verstanden, aus dem Produkte mit hohen Molekulargewichten nicht gebildet werden, wenn ein Tief-Temperatur-Plasma hergestellt wird in der Tief-Druckatmosphäre des Gases. Geeignete Gase sind meistens anorganischen Ursprungs und es seien die folgenden Beispiele aufgezählt: Helium, Neon, Argon, Stickstoff, Stickoxyde, Stickstoffdioxyd, Sauerstoff, Luft, Kohlenstoffmonoxyd, Kohlenstoffdioxyd, Wasserstoff, Chlor und Chlorwasserstoff. Diese Gase können entweder einzeln oder als Gemisch von zwei oder mehreren davon verwendet werden. Der Druck der gasförmigen Atmosphäre in der Plasma bildenden Kammer ist zweckmäßig im Bereich von 0,001 Torr bis 10 Torr oder vorzugsweise von 0,01 Torr bis 1 Torr, um stabile Plasmaentladungen zu erhalten.

Der nächste Schritt besteht aus dem Überziehen der so Plasma-behandelten Oberfläche des Filmes oder Blattes aus dem auf Vinylchlorid basierenden Harz mit einer wässrigen Lösung eines Polyvinylalkohols. Jede Art von Polyvinylalkoholen kann im erfundungsgemäßen Verfahren verwendet werden. Umfasst sind auch total verseifte Polyvinylalkohole und teilverseifte Polyvinylalkohole, falls davon eine wässrige Lösung des Polymers hergestellt werden kann. Polyvinylalkohole mit einem Verseifungsgrad grösser als 95% sind in den meisten Fällen bevorzugt. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad oder das durchschnittliche Molekulargewicht der Polyvinylalkohole sind also nicht beschränkt. Diese Parameter des Polyvinylalkohols sollten in Übereinstimmung mit der gewünschten Wirkungsweise im polarisierenden Film oder polarisierenden Blatt, welche damit hergestellt werden, bestimmt werden. Die Konzentration und die Viskosität der wässrigen Lösung sind die Faktoren, welche die Dicke der Überzugsschicht aus dem Polyvinylalkohol auf der Oberfläche des Filmes oder des Blattes aus dem auf Vinylchlorid basierenden Harz, welches zu überziehen ist, bestimmen, und daher sollten diese Faktoren entsprechend der gewünschten polarisierenden Wirkung bestimmt werden. Allgemein gesagt können Überzugsschichten mit genügender Dicke fast nicht erhalten werden mit einer wässrigen Lösung aus einem Polyvinylalkohol, mit einer Konzentration weniger als 0,1 Gew.-%. Demgegenüber können wässrige Lösungen mit einem Polyvinylalkohol mit einer Konzentration, welche mehrere Gew.-% übersteigt, nur mit Schwierigkeiten erhalten werden, bedingt durch die begrenzte Löslichkeit des Polymers in Wasser. Falls eine Überzugsschicht aus einem Polyvinylalkohol gewünscht wird, mit einer Dicke, die jene übertrifft, die mit einer wässrigen Lösung

aus dem Polyvinylalkohol mit der maximalen Konzentration erhalten wird, ist es angezeigt, dass das Überziehen mit der Lösung mehrmal wiederhol wird mit dem Trocknen nach jedem Überziehen. Gewöhnlich ist eine Dicke von 0,001 bis 5 0,1 mm bevorzugt.

Anders als die Oberfläche eines Filmes oder Blattes aus einem auf Vinylchlorid basierenden Harz, die nicht mit Tief-Temperatur-Plasma behandelt worden ist, ist die Plasma-behandelte Oberfläche des Filmes oder Blattes nicht abstoßend 10 für eine wässrige Lösung, so dass die wässrige Lösung aus dem Polyvinylalkohol gleichförmig auf der Oberfläche ausgebreitet werden kann, ungeachtet dem Verfahren des Überziehens, welches z. B. aus Eintauchen, Streichen, Sprühen oder anderen geeigneten Verfahren bestehen kann. Üblicherweise wird die Plasma-behandelte Oberfläche des Filmes oder Blattes so rasch als möglich nach der beendeten Plasmabehandlung mit der wässrigen Lösung aus dem Polyvinylalkohol überzogen, damit der bevorzugte Oberflächenzustand, welcher durch die Plasmabehandlung erhalten worden 15 ist, nicht durch mögliche Veränderungen beeinflusst werden kann. Normalerweise werden keine bemerkbaren Veränderungen betreffend dem Aufziehvermögen der Plasma-behandelten Oberfläche gegenüber der wässrigen Lösung mit dem Polyvinylalkohol beobachtet, wenn das Überziehen innerhalb von 24 Stunden nach der Beendigung der Plasmabehandlung erfolgt.

Der Film oder das Blatt für das Substrat, welches mit der wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols überzogen ist, wird danach getrocknet, so dass die getrocknete Schicht des Polyvinylalkohols auf die Oberfläche des Substrates gebunden ist. Dieser Trocknungsvorgang wird zweckmäßig ausgeführt bei einer Temperatur von Zimmertemperatur bis 130 °C oder vorzugsweise von 50 °C bis 70 °C. In jedem Falle muss darauf geachtet werden, dass keine thermische Deformation des Substratfilms oder Substratblattes aus dem auf Vinylchlorid basierenden Harz bei einer übermäßig hohen Trocknungstemperatur verursacht wird. Vorzugsweise wird der Trocknungsvorgang unter einem reduzierten Druck vorgenommen, um die Verdampfung des Wassers zu beschleunigen. Es sollte während des Trocknungsvorganges vermieden werden, dass eine Schaum- oder Blasenbildung eintreten kann, hervorgerufen durch den Wasserdampf in der wässrigen Überzugsschicht.

Die getrocknete Überzugsschicht aus dem Polyvinylalkohol ist fest und integrierend an die Oberfläche des Substratfilms oder Substratblattes gebunden und blättert im nachfolgenden Verfahrensschritt zur Herstellung des gewünschten polarisierenden Filmes oder Blattes nicht mehr ab. Diese unerwartet starke Bindung, sogar ohne die Verwendung eines Klebstoffs, wird wahrscheinlich erhalten dank der Verstärkung der Benetzbarkeit, der Bildung von funktionellen Gruppen und der Aufrauhung der Substratoberfläche, welche mit Tief-Temperatur-Plasma behandelt worden ist.

Der nächste Schritt des erfundungsgemäßen Verfahrens ist die Streckung des Verbundfilmes oder Verbundblattes aus dem auf Vinylchlorid basierenden Harz, welches mit dem Polyvinylalkohol ganz überzogen ist. Diese gleichgerichtete Streckung wird vorzugsweise ausgeführt unter Verwendung eines herkömmlichen Streckrollers bei einer Temperatur von etwa 50 °C bis 200 °C. Das Verhältnis der Streckung ist gewöhnlich im Bereich von 1,5 bis 10-mal oder vorzugsweise von 2 bis 5-mal der ungestreckten Länge des Filmes oder Blattes, vom Standpunkt aus betrachtet, einen genügenden Polarisationsgrad zu erhalten. Es sei hier festgehalten, dass in diesen Streckungsschritt die Überzugsschicht aus dem Polyvinylalkohol nie von der Substratoberfläche abblättert, und dass die feste Bindung sogar nach der Voll-

endung der Streckung mit dem grössten Streckungsverhältnis erhalten bleibt, was ein sehr beachtlicher Vorteil der hier vorliegenden Erfindung gegenüber den im Stand der Technik angegebenen Methoden ist.

Das gestreckte Verbundblatt oder der gestreckte Verbundfilm wird anschliessend der Behandlung mit Jod ausgesetzt. Das Verfahren dieser Behandlung ist ohne spezielle Beschränkungen bekannt, und der gestreckte Verbundfilm oder das gestreckte Verbundblatt wird in eine wässrige Lösung eingetaucht, welche beispielsweise Jod und Kaliumjodid gelöst enthält.

Vorzugsweise wird nach der Vollendung der Jodbehandlung der Film oder das Blatt einer Stabilisierungsbehandlung unterworfen, mit dem Ziel, ein Entweichen von Jod zu verhindern. Diese Stabilisierungsbehandlung wird ausgeführt, indem man den Jod-behandelten Film oder das Jod-behandelte Blatt in eine wässrige Lösung eintaucht, welche beispielsweise Borsäure, Natriumthiosulfat und Kaliumjodid enthält, und falls nötig, wird auf eine Temperatur bis 60 °C erwärmt.

Der so erhaltene polarisierende Film oder das so erhaltene polarisierende Blatt wird danach entsprechend dem Bedürfnis einer Wärmebehandlung unterworfen, um das gewünschte Produkt zu ergeben. Wenn das Produkt in der Form eines relativ dicken Blattes vorliegt, so kann es als solches verwendet werden, doch wenn das Produkt in Form eines dünnen Filmes vorliegt, ist es angezeigt, dass der dünne polarisierende Film zwischen Filme eingeklemmt wird, beispielsweise Zelluloseacetat, um so ein polarisierendes Blatt oder eine polarisierende Platte zu ergeben, die leicht handzuhaben sind. In jedem Fall ist es wünschenswert, um die Feuchtigkeit-Widerstandsfähigkeit des polarisierenden Filmes oder des polarisierenden Blattes zu erhöhen, die Oberfläche mit einer weiteren Schicht aus einer wässrigen Emulsion aus einem Acrylharz, Copolymeren aus Ethylen und Vinylacetat oder Vinylidenchloridharz zu überziehen, um so eine weitere Überzugsschicht zu bilden.

Ein alternativer Weg, um ein mechanisch resistentes polarisierendes Blatt gemäss der hier vorliegenden Erfindung zu erhalten, besteht darin, dass zwei Blätter aus einem Vinylchloridharz je einer Plasmabehandlung ausgesetzt werden, auf einer Seite davon mit einer Überzugsschicht aus dem Polyvinylalkohol überzogen werden, gefolgt von der Streckung und der Jodbehandlung wie weiter oben beschrieben, und dass diese beiden Blätter derart miteinander aminiert werden, dass die Schichten aus dem Polyvinylalkohol direkt miteinander in Kontakt stehen und dass die blanken Oberflächen der Substratblätter nach aussen schauen.

Die hier vorliegende Erfindung liefert ein neues Verfahren zur Herstellung von polarisierenden Filmen oder Blättern von hervorragender Qualität verbunden mit Billigkeit und einem kontinuierlichen Verfahren. Die polarisierenden Filme oder Blätter gemäss der hier vorliegenden Erfindung sind verwendbar, beispielsweise für Sonnenbrillen, optische Verwendungsmöglichkeiten, «Displays», Spannungsprüfinstrumente, Abblendüberzüge für Automobile und ähnliches. Im folgenden wird die hier vorliegende Erfindung mit Beispielen weiter erläutert.

Beispiel 1

Eine Harzzusammensetzung bestehend aus 100 Gewichtsteilen eines homopolymeren Polyvinylchloridharzes mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von etwa 700 (TK-700, ein Produkt der Shin-Etsu Chemical Co., Japan) 5 Gewichtsteilen eines auf Exoxyverbindungen basierenden Stabilisators (0-130P, ein Produkt der Adeka Argus Chemical Co., Japan), 0,2 Gewichtsteilen Kalziumstearat und 1,0 Gewichtsteilen eines Organozinn enthaltenden Sta-

bilisators (T-17MJ, ein Produkt der Katsuda Kako Co., Japan) wurde in einem Roller bei 180 °C während 10 Minuten verrieben und anschliessend durch Formpressen bei 185 °C in ein Blatt von 0,2 mm Dicke geformt.

Dieses Blatt wurde in eine Apparatur gegeben für die Plasmaentwicklung, und beide Oberflächen des Blattes wurden während 10 Minuten der Atmosphäre aus Tief-Temperatur-Plasma ausgesetzt, erzeugt durch die elektrische Entladung unter Anwendung eines elektrischen 150 Watt Hochfrequenzstromes bei 13,56 MHz, währenddem der Druck in der Plasmakammer kontrolliert wurde und bei einem Druck von 0,4 Torr gehalten wurde und wobei Argon-Gas unter reduziertem Druck hindurchgeleitet wurde.

Das so Plasma-behandelte Substratblatt wurde in eine 15%ige (Gew.-%) wässrige Lösung aus einem Polyvinylalkohol mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von etwa 2000 und einem Verseifungsgrad von etwa 99,5% oder höher (Poval C-20, ein Produkt der Shin-Etsu Chemical Co.) getaut, wieder aus der Lösung herausgezogen und während drei Tagen luftgetrocknet, um Überzugsschichten aus Polyvinylalkohol von 0,03 mm Dicke zu bilden, welche fest an die Oberflächen des Substratblattes gebunden waren.

Das mit Polyvinylalkohol überzogene Substratblatt aus dem Polyvinylchloridharz wurde anschliessend bei einer 25 Temperatur von 90 °C unter Verwendung einer Streckmaschine gestreckt und zwar mit einem Verhältnis von 300%.

Dieses gestreckte Blatt wurde einer Jodbehandlung unterworfen, indem es während 30 Sekunden in eine wässrige Lösung eingetaucht wurde, welche 1,5% (Gew.-%) Jod und 30 7,5% (Gew.-%) Kaliumjodid enthielt, gefolgt von einer Stabilisierungsbehandlung durch einminütiges Eintauchen in eine wässrige Lösung, welche 10% (Gew.-%) Borsäure, 0,2% (Gew.-%) Natriumthiosulfat und 0,25% (Gew.-%) Kaliumjodid enthielt.

Die Polarisierungseigenschaften des so erhaltenen Blattes waren wie folgt:

Lichtdurchlässigkeit durch ein einzelnes Blatt	40,8%
Lichtdurchlässigkeit durch zwei Blätter, welche im rechten Winkel gekreuzt sind	2,3%
Polarisationsgrad	92,0%.

Beispiel 2

Eine Harzzusammensetzung bestehend aus 50 Gewichtsteilen aus einem homopolymeren Polyvinylchloridharz mit 45 einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von etwa 700 (TK-700, ein Produkt der Shin-Etsu Chemical Co.), 50 Gewichtsteilen eines Copolymeren aus Vinylchlorid und Vinylacetat (SC-500T, ein Produkt der gleichen Firma), 0,2 Gewichtsteilen Kalziumstearat und 1,0 Gewichtsteilen eines Organozinn enthaltenden Stabilisators (M-101D, ein Produkt der Tokyo Fine Chemical Co., Japan) wurde in einem Roller bei einer Temperatur von 160 °C während 10 Minuten verrieben und anschliessend durch Formpressen bei einer Temperatur von 170 °C in ein Blatt mit einer Dicke von 0,5 mm 55 geformt.

Dieses Blatt wurde einer Behandlung mit Tief-Temperatur-Plasma ausgesetzt, mit den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1, aber mit der Ausnahme, dass der Druck der Argon-Atmosphäre bei 0,2 Torr anstelle von 0,4 Torr gehalten 60 wurde.

Dieses Plasma-behandelte Blatt wurde in einer 10%-ige (Gew.-%) wässrige Lösung aus einem Polyvinylalkohol mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von etwa 500 und einem Verseifungsgrad von etwa 98% oder höher (Poval 65 C-05, ein Produkt der Shin-Etsu Chemical Co.) getaut und dann wieder herausgezogen und luftgetrocknet, um Überzugsschichten aus dem Polyvinylalkohol zu bilden, mit einer Dicke von etwa 0,08 mm, welche fest an beide Oberflä-

chen des Substratblattes gebunden waren. Das so erhaltene Polyvinylalkohol-überzogene Blatt wurde anschliessend gestreckt bei einer Temperatur von 120 °C unter Verwendung einer Streckmaschine, und zwar mit einem Streckverhältnis von 200%.

Die Jodbehandlung des gestreckten Blattes wurde ausgeführt, indem das Blatt während 15 Sekunden in eine wässrige Lösung eingetaucht wurde, welche 3,0% (Gew.-%) Jod und 7,5% (Gew.-%) Kaliumjodid, gefolgt von einer Stabilisierungsbehandlung, wobei das Blatt während einer Minute bei einer Temperatur von 60 °C in eine wässrige Lösung eingetaucht wurde, welche 7,5% (Gew.-%) Borsäure, 0,2% (Gew.-%) Natriumthiosulfat und 0,25% (Gew.-%) Kaliumjodid enthielt.

Die Polarisationseigenschaften des so erhaltenen Blattes waren wie folgt:

Lichtdurchlässigkeit durch ein einzelnes Blatt	27,6%
Lichtdurchlässigkeit durch zwei Blätter, welche im rechten Winkel zueinander gekreuzt waren	1,6%
Polarisationsgrad	92,5%

Beispiel 3

Ein käuflich erwerbbares Polyvinylchloridharz-Blatt mit einer Dicke von etwa 0,2 mm (PL Blatt, ein Produkt der Shin-Etsu Polymer Co., Japan) wurde in eine Apparatur für die Plasmaherstellung gegeben, und beide Oberflächen des Blattes wurden während 5 Minuten einer Atmosphäre von Tief-Temperatur-Plasma ausgesetzt, hergestellt durch die elektrische Entladung, unter Anwendung eines elektrischen 300 Watt Hochfrequenzstromes bis 13,56 MHz, wobei der

5

Druck in der Plasmakammer kontrolliert wurde und bei einem Druck von 0,4 Torr durch Durchleiten von Sauerstoffgas unter reduziertem Druck gehalten wurde.

Das so Plasma-behandelte Blatt wurde in eine 7%-ige 5 (Gew.-%) wässrige Lösung aus einem Polyvinylalkohol mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von etwa 1750 und einem Verseifungsgrad von etwa 99% (Poval C-17, ein Produkt der Shin-Etsu Chemical Co.) getaucht und wurde wieder herausgezogen und luftgetrocknet, um so Überzugsschichten aus dem Polyvinylalkohol von etwa 0,06 mm 10 Dicke zu bilden, welche fest auf die Oberflächen des Substratblattes gebunden waren.

Das Polyvinylalkohol-überzogene Blatt wurde bei einer Temperatur von 100 °C gestreckt unter Verwendung einer 15 Streckmaschine und mit einem Streckverhältnis von 250% und wurde anschliessend der Jodbehandlung ausgesetzt, indem das Blatt während 20 Sekunden in eine wässrige Lösung getaucht wurde, welche 2% (Gew.-%) Jod und 15% (Gew.-%) Kaliumjodid enthielt, gefolgt von der Stabilisierungsbehandlung bei einer Temperatur von 60 °C durch einminutiges Eintauchen in eine wässrige Lösung, welche 10% (Gew.-%) Borsäure, 0,2% (Gew.-%) Natriumthiosulfat und 0,3% (Gew.-%) Kaliumjodid enthielt.

Die Polarisationseigenschaften des so erhaltenen Blattes 25 sind die folgenden:

Lichtdurchlässigkeit durch ein einzelnes Blatt	37%
Lichtdurchlässigkeit durch zwei Blätter, welche im rechten Winkel zueinander gekreuzt sind	2,2%
Polarisationsgrad	93,2%

35

40

45

50

55

60

65