(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.7
G02B 5/30

(11) 공개번호 10-2004-0093494
(43) 공개일자 2004년11월05일

(21) 출원번호 10-2004-7015624
(22) 출원일자 2004년10월01일
번역문 제출일자 2004년10월01일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/003050
(87) 국제공개번호 WO 2003/085426
(86) 국제출원출원일자 2003년01월31일
(87) 국제공개일자 2003년10월16일

(30) 우선권주장 10/117,630 2002년04월04일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427

(72) 발명자
존스,토드,디.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

팬슬러,두안,디.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

피츠시몬스,로버트,티.,쥬니어
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

마호니,웨인,에스.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

레반도브스키,케빈,엠.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

웬들랜드,마이클,에스.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

가담,바부,엔.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

(74) 대리인
장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) K-형 편광자 및 그의 제조 방법

요약

본 발명은 편광자 및 그의 전구체에 관한 것이다. 상기 전구체는 비닐알콜 중합체 및 열산발생제, 예를 들어 비닐 클로라이드 중합체 또는 클로로트리아진을 포함한다. 상기 전구체는 조사 및 가열시 전이되어 편광자를 이루는 폴리비닐알콜/폴리아세틸렌 공중합체를 화학적으로 형성한다.

대표도

도 1

색인어

K-형 편광자, 비닐알콜 중합체, 열산발생제, 예비편광물체, 부분 탈수

명세서

기술분야

본 발명은 공액화 폴리(아세틸렌)의 편광 (이색성(dichroic)) 블록을 갖는 폴리(비닐알콜)의 일축배향필름을 특징으로 하는 K-형 편광자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

이색성 편광자는 입사광의 흡수에서 벡터(vectoral) 비등방성을 갖는 흡수성 선형 편광자이다. 따라서, 편광자는 입사광선 성분의 진동 방향에 따라 입사광선 성분을 상이하게 흡수(및 투과)하는 성질을 갖는다. 일반적으로, 편광자는 전자기 벡터를 따라 조사에너지를 투과하고, 수직 전자기 벡터를 따라 에너지를 흡수할 것이다. 입사광선은 이색성 편광자에 들어가면서, 두 상이한 흡수계수를 만나는데, 그 중 하나는 높고 하나는 낮아서, 광은 실질적으로 낮은 흡수(높은 투과)의 방향으로 진동한다.

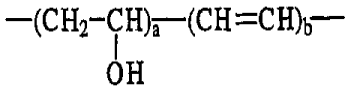
합성 편광자의 개발은 광범위한 용도(예를 들면 직교(crossed) 편광자가 어드레서블 액정 물질과 함께 사용되어 화상 형성을 위한 기초를 제공하는 액정 디스플레이 스크린)에서 편광요소가 널리 유용하도록 만든다. 편광자는 또한 많은 광학 용도에서, 예를 들면 섬광을 감소시키기 위해 사진 또는 CRT 모니터에서 경면반 사의 섬광 또는 광채를 감소시키는데에 사용된다.

공지된 합성 편광자중 하나가, 선형 이색성 편광 물질이 폴리(비닐알콜)의 탈수에 의해 제조된 'K-형' 편광자이다. K-형 편광자는 고유(inherent) 편광자라고도 공지되어 있을 수 있는데, 왜냐하면 흡수 발색단이 중합체 매트릭스에 첨가된 염료에 기인한 것이기 보다는 중합체 주쇄내 공액화의 결과이기 때문이다. 이러한 편광자는 수성 염산의 증기와 같은 탈수 촉매의 존재하에서 배향된 폴리(비닐알콜) 시트의 가열에 의해 형성된 폴리(아세틸렌) 블록(즉 $-[CH=CH-]_n$)의 편광 (이색성) 분자를 갖는 배향된 폴리(비닐알콜)의 시트를 포함한다. 폴리(비닐알콜) 매트릭스를 일축 배향시킴으로써, 발색단인 공액화 폴리(아세틸렌) 블록의 전이 모멘트도 배향되며 이 물질은 명백히 이색성이 된다.

K-형 편광자가 통상적인 산 공정에 의해 제조될 수 있는 반면에, 이러한 공정은 반드시 유해량의 산(통상적으로 염산)을 취급해야 하고 거기에 잠재적으로 노출됨을 포함한다. 또한, 증기-상 산 공정은 불균일 촉매작용적 탈수를 초래할 수 있는데, 이것은 편광자의 긁힘(streaking) 또는 얼룩(mottling)을 야기시켜, 편광자를 많은 정밀 광학 용도에 부적합하게 만들 수 있다. 예를 들면 미국특허 제 5,773,834 호(카다바(Kadaba) 등)를 참조하도록 한다. 따라서 유해하고 부식성인 산(예를 들면 HCl 증기)을 다량으로 사용하지 않고 탈수를 수행하며 고품질의 균일한 편광자를 제조할 수 있는 K-형 편광자의 제조 방법이 필요하다.

<u>발명의 개요</u>

본 발명은 배향된 비닐알콜 중합체 필름층 및 열산발생제(thermal acid generator)를 포함하는 산 공여층(acid donor layer)을 포함하는 예비편광물체(pre-polarizing article)를, 비닐알콜 중합체를 비닐알콜/폴리(아세틸렌) 공중합체로 부분 탈수시키기에 충분한 온도에서 열에너지에 노출시키는 편광자의 제조 방법을 제공한다. 열산발생제는 열에너지에 노출되면, 하나 이상의 산 분자를 방출한다. 이러한 초기(incipient) 산은 비닐알콜 중합체와 촉매작용적으로 반응하여 그것을 탈수시켜, 비닐알콜 중합체 쇄를 따라 비닐렌 세그먼트(즉 -CH=CH-, 이것은 폴리(아세틸렌) 블록이라고도 칭해짐)를 생성한다. 반응이 진행됨에 따라, 이러한 비닐렌 세그먼트는 수적으로 증가하여 중합체 매트릭스에 비교적 균일하게 분포된 다양한 길이의 공액화 비닐렌 세그먼트를 생성한다. 예를 들면, 부분 탈수된 폴리(비닐알콜)로부터 생성된 중합체는 하기 구조를 가질 수 있다.



상기 식에서, -(CH $_2$ -CHOH-) $_a$ -는 폴리(비닐알콜)의 블록이고, -(CH=CH) $_b$ -는 폴리(아세틸렌)의 공액화 블록이고, a 및 b는 a+b가 500 이상, 바람직하게는 1000 이상이 되게 하는 수로서, a>b이고, b는 공액화 발색단을 생성하기에 충분히 크다. 일반적으로 b는 약 2 내지 30이다. 특정 중합체쇄는 하나보다 많은 상기 블록을 포함할 수 있다는 것을 알 것이다. 중합체쇄상에 랜덤하게 분포될 수 있는 -(CH=CH) $_b$ -의 공액화 블록은 본원에서는 비닐렌 블록 또는 폴리(아세틸렌)이라고도 칭해질 수 있다.

중합체쇄의 배향과 함께 공액화 비닐렌 블록의 농도는 필름층에 이색성을 부여한다. 이러한 열산발생제의 열적 반응과 동시에 또는 그 이후에, 물체를, 목적하는 정도의 탈수 및 이와 동시에 공액화 비닐렌 블록(폴리(아세틸렌) 블록)의 생성이 일어나도록 하기에 충분한 시간 및 온도에서 더 가열할 수 있다.

본 발명은 배향된 비닐알콜 중합체층 및 산 공여층을 포함하는 예비편광자물체를 제공한다. 열산발생제는 공여층에 용해 또는 분산되어 있거나, 비닐알콜 중합체 층에 열산발생제의 코팅물을 이룰 수 있다. 가열시, 초기 산이 인접한 비닐알콜 중합체 매트릭스로 확산하여 비닐알콜 중합체를 부분 탈수시켜 공액화 비닐렌 폴리(아세틸렌) 세그먼트를 생성한다. 본원에서 사용된 '예비편광자'란 전술된 구조를 갖는 물체를 말하며, 이것은 가열시 K-형 편광자로 전환된다. 일단 편광자로 전환되면, 공여층 및(또는) 지지층은 임의로 제거될 수 있다. 예비편광자물체는 비닐알콜 중합체층에 기계적 강도를 제공하기 위한 지지층을 더 포함할 수 있다. 예비편광자물체는 초기 산 분자의 확산을 지시하고(하거나) 노출된 표면으로부터의 산의 손실을 감소시키고(시키거나) 내습성을 개선하기 위한 보호층을 더 포함할 수 있다. 예비편광자물체는 예비편광자 또는 후속적으로 생성된 편광자를 기재에 고정시키는 접착제층을 더 포함할 수 있다. 유리하게는 예비편광자는 특정 패턴 또는 표시(indicia), 또는 필요에 따르는 맞춤 광학 성질을 갖는 주문형 편광자를 제조할 수 있게 한다.

본 발명의 방법은 다량의 부식성 산을, 욕조에서나 발연 공정에서, 또는 공 정 단계에서 코팅으로서 사용하는 것을 회피함으로써 종래 기술의 결점을 극복한다. 열산발생제를 사용함으로써, 목적하는 정도의 탈수를 수행하는데 필요한 산의 양을 (종래 기술에 비해) 감소시키고, 산에의 유해한 잠재적 노출을 감소시키는 반면에, 열적으로 발생된 산의 생성을 가열 단계(들)의 온도 및 시간의 조절에 의해 쉽게 조절할 수 있다. 이 방법을 사용하면 유리하게도 통상적인 처리 장치 및 입수가 용이한 중합체 및 열산발생제를 사용하여 고품질의 균일한 편광자를 제조할 수 있다. 또한 이 방법은 열산발생제의 패턴 코팅에 의해 소정의 패턴을 갖는 편광자를 제조하는데 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 예비편광자의 횡단면도이다.

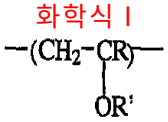
도 2는 실시예 1E의 편광자의 흡광도 대 파장의 그래프이다.

도 3은 실시예 7b의 편광자의 흡광도 대 파장의 그래프이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 편광자는 열산발생제의 존재하에서 가열에 의한 배향된 비닐알콜 중합체 필름의 부분 탈수에 의해 제조될 수 있다. 비닐알콜 중합체는 임의의 선형 1,3-폴리히드록실화 중합체 또는 공중합체, 또는 선형 공액화 비닐 중합체로 탈수될 수 있는 그의 유도체를 포함한다. 유용한 비닐알콜 중합체는 하기 화학식 I의 단위의 중합체 및 공중합체를 포함한다.

화학식 I



상기 식에서, R은 H, C_1-C_8 알킬 또는 아릴 기이고, R'은 H 또는 C_1-C_8 아실기와 같은 가수분해성 관능기이다. 바람직하게는, R 및 R'은 H이다. 폴리(비닐알콜) 중합체 및 공중합체 외에도, 폴리비닐 아세탈 및 케탈 및 에스테르도 특별히 고려된다. 비닐알콜 단량체와 중합되어 비닐알콜 공중합체를 형성할 수 있는 유용한 공단량체는 올레핀, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예를 들면 메틸(메트)아크릴레이트, 비닐 아세테이트 및 스티렌을 포함하는 임의의 자유-라디칼 중합성 단량체를 포함할 수 있다. 본 발명에 사용되는 것으로 특별히 고려되는 것은 에틸렌과 비닐알콜의 공중합체이다. 일반적으로 공단량체의 양은 30몰% 미만이고, 바람직하게는 10몰% 미만이다. 이보다 많은 양은 공액화 비닐렌 블록(폴리(아세틸렌) 블록)의 형성을 방해하며 편광자의 성능에 악영향을 미칠 수 있다.

바람직한 비닐알콜 중합체는 폴리비닐알콜의 단독중합체 및 공중합체이다. 폴리비닐알콜 단독중합체가 가장 바람직하다. 시판 폴리비닐알콜, 예를 들면 미국 텍사스주 달라스 소재의 셀라니즈 케미칼즈 인코포레이티드(Celanese Chemicals, Inc.)에서 셀볼(CELVOL)이라는 상표로 시판되는 것은 점도 및 % 가수분해도에 의해 분류된다. 낮은 점도를 갖는 폴리비닐알콜은 코팅하기에 쉬우면서도, 적당한 내습성 및 우수한 기계적 성질을 제공하기에 충분히 높은 분자량을 가지므로 바람직하 다.

본 발명에서는 용융-가공성 폴리비닐알콜도 사용될 수 있다. 용융-가공성 비닐알콜 중합체를 가소화시켜 그의 열안정성을 향상시키고 압출 또는 용융-가공이 가능하게 한다. 가소제를 비닐알콜 중합체쇄에 외부적으로 또는 내부적으로 첨가, 즉 가소제를 중합시키거나 비닐알콜 중합체 주쇄상에 그라프팅한다.

외부적으로 가소화될 수 있는 비닐알콜 중합체는, 미국 노쓰캐롤라이나주 샤를로테 소재의 클라리안트 코포레이션(Clariant Corp.)에서 시판되는 '모위올(Mowiol)' 26-88 및 '모위올' 23-88 비닐알콜 중합체 수지와 같은 시판 제품을 포함한다. '모위올' 비닐알콜 중합체 수지는 88%의 가수분해도를 갖는다. '모위올' 26-88 비닐알콜 중합체 수지는 2100의 중합도 및 약 103,000 g/mol의 분자량을 갖는다.

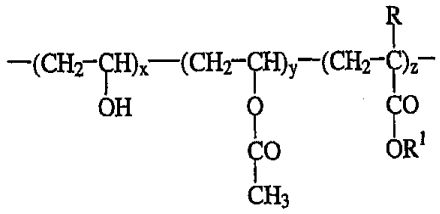
비닐알콜 중합체를 외부적으로 가소화하는데 유용한 가소제는 히드록실기를 갖는 고-비등점 수용성 유기 화합물이다. 이러한 화합물의 예는 글리세롤, 폴리에틸렌 글리콜, 예를 들면 트리에틸렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜, 트리메틸올 프로판, 및 이들의 조합을 포함한다. 물도 가소제로서 유용하다. 첨가되는 가소제의 양은 비닐알콜 중합체의 분자량에 따라 변한다. 일반적으로 가소제는 약 5 내지 약 30%, 바람직하게는 약 7 내지 약 25%의 양으로 첨가될 것이다. 보다 낮은 분자량의 비닐알콜 중합체는 전형적으로 보다 높은 분자량의 비닐알콜 중합체보다 더 적은 양의 가소제를 필요로 한다. 외부적으로 가소화된 비닐알콜 중합체의 배합을 위한 기타 첨가제는 가공조제(즉 훽스트 A.G.(Hoechst A.G.)의 모윌리쓰 DS(Mowilith DS) 수지), 블로킹 방지제(즉 스테아르산, 소수성 실리카), 착색제 등을 포함한다.

외부적으로 가소화된 비닐알콜 중합체를 배합하려면, 유기 가소제(및 전형적으로 물)를 비닐알콜 중합체 분말 또는 펠렛에, 가소제가 비닐알콜 중합체에 혼입될 때까지(배치가 약 82℃(180°F) 내지 약 121℃(250°F)가 되면 그렇게 됨), 천천히 첨가하면서 계속 혼합한다. 비닐알콜 중합체 수지의 분자량이 낮을수록, 가소제를 혼입시키는데 요구되는 최대 배치 온도는 낮아진다. 배치를 약 5 내지 6분 동안 이 온도로 유지한다. 이어서 배치를 약 71℃(160°F) 내지 93℃(200°F)로 냉각하고, 이 온도에서 블로킹 방지제를 첨가할 수 있다. 배치를 추가로 약 66℃(150°F)로 냉각하고, 이때에 비닐알콜 중합체 과립을 혼합기로부터 회수하여 압출할 수 있다.

내부적으로 가소화된 비닐알콜 중합체를 만드는 경우, 착색제 등을 첨가하는 것이 바람직하다는 것만 제외하고는, 비닐알콜 중합체를 외부적으로 가소화하는데 사용되는 배합 단계를 생략할 수 있다. 유용한 내부적으로 가소화된 비닐알콜 중합체는 시판된다. 이러한 제품은 셀라니즈사(Celanese Inc.)에서 시판되는 '비넥스(Vinex)' 2034 및 '비넥스' 2025를 포함한다.

셀라니즈의 비넥스는 열가소성 수용성 폴리비닐알콜 수지의 독특한 군이다. 구체적으로, '비넥스' 2034 및 '비넥스' 2025를 포함하는 '비넥스' 2000 시리즈는 내부적으로 가소화된, 냉수 및 열수에 가용성인 폴리비닐알콜 공중합체 수지이다. 이러한 내부적으로 가소화된 비닐알콜 공중합체는 미국특허 제 4,948,857 호에 기 술되어 있다. 이러한 공중합체는 하기 화학식 II를 갖는다.

화학식 II



상기 식에서, R은 수소 또는 메틸이고, R^1 은 C_6-C_{18} 알킬기이고, y는 0 내지 30 몰%이고, z는 0.5 내지 8 몰%이고, x는 70 내지 99.5 몰%이다.

미국특허 제 4,948,857 호에서 언급된 바와 같이, 이러한 공중합체들은 제조하기가 쉽고 우수한 열가소성 및 열안정성을 갖는 중합체를 제공한다. 이러한 공중합체는 폴리(비닐알콜)의 강성을 보유하면서도 증가된 가요성을 나타낸다. 상기 화학식 II로 대표되는 아크릴레이트 단량체는 공중합체에게 내부 가소화 효과를 부여한다. 공중합체의 중합도는 약 100 내지 2500일 수 있지만, 바람직하게는 약 200 내지 800이다. 중합도는 전체 중합체의 분자량 대 화학식 I의 단위의 분자량의 비로서 정의된다. 기타 내부적으로 가소화된 폴리(비닐알콜) 공중합체 수지 및 이러한 수지의 제조방법이 미국특허 제 4,772,663 호에 논의되어 있다. '비넥스' 2034 수지는 용융지수가 전형적으로 약 8.0g/10분이고, 유리전이온도가 약 30℃(86℉)이다. '비넥스' 2025 수지는 용융지수가 전형적으로 24g/10분이고, 유리전이온도가 약 29℃(84℉)이다.

폴리(비닐알콜) 및 그의 공중합체는 다양한 가수분해도, 즉 약 50% 내지 99.5+%로서 시판되고 있다. 바람직한 폴리(비닐알콜)은 약 80 내지 99%의 가수분해도를 갖는다. 일반적으로 가수분해도가 높을수록, 편광자 성질은 좋아진다. 또한 보다 높은 가수분해도를 갖는 폴리(비닐알콜)은 보다 좋은 내습성을 갖는다. 보다 높은 분자량의 폴리(비닐알콜)도 보다 좋은 내습성을 갖지만 증가된 점도를 갖는다. 본 발명의 실시에서, 폴리(비닐알콜)이 충분한 내습성을 갖고, 코팅 공정(나이프 코팅, 롤 코팅, 다이 코팅, 커튼 코팅 등)에서 쉽게 취급될 수 있고, 쉽게 배향될 수 있도록 성질의 균형을 찾는 것이 바람직하다. 폴리(비닐알콜)의 대부분의 상업적인 등급은 수 %의 잔류 수분 및 가수분해되지 않은 폴리(비닐아세테이트)를 함유한다.

산 공여층은 비닐알콜 중합체층에 인접한 개별적인 층을 포함한다. 가장 단순한 실시양태에서, 공여층은 비닐알콜 중합체층 표면상의 열산발생제의 코팅물을 포함하거나, 열산발생제가 인접한 중합체층에 용해 또는 분산될 수 있다. 또한, 열산발생제는 소정의 패턴으로서 코팅되어 패턴화된 편광자를 생성할 수 있다.

산 공여층이 비닐알콜 중합체층 표면상의 열산발생제의 코팅물을 포함하는 경우, 코팅물은 비닐알콜 중합체 층과 보호층, 지지층 또는 접착제층 사이의 중간층일 수 있다. 유리하게는, 열산발생제는 비닐알콜 중합체층에 패턴 코팅되어 패턴화된 편광자의 제조를 허용할 수 있다. 이러한 경우, 공여층의 두께는 수 마이크론 정도로 매우 얇을 수 있다.

산 공여층이 인접한 중합체층에 용해 또는 분산된 열산발생제를 포함하는 경우, 중합체는 열산발생제 및 이로부터 발생된 초기 산 모두에 대해 비-반응성이면 서, 중합체 매트릭스를 통해 인접한 비닐알콜 중합체층으로의 확산을 허용하는 임의의 중합체로부터 선택될 수 있다. 일반적으로 산 공여층은 비-염기성 중합체의 코팅물을 포함하는데, 이것은 매트릭스를 통한 초기 산의 높은 투과속도를 갖는다. 공여층은 소수성 중합체를 포함할 수 있다. '소수성' 중합체는 물에 대해 실질적으로 불용성이며, 물에서 감지할 수 있을 정도로 팽윤하지 않는 중합체로서 정의될 수 있다. 공여층은 또한 무정형 중합체층을 포함할 수 있다. 투과속도는 매트릭스에 의한 초기 산의 낮은 흡수속도와 매트릭스를 통한 높은 확산속도와 공여층의 계면으로부터 비닐알콜 중합체층으로의 높은 탈착속도의 조합의 함수이다. 표면(들)로부터의 산의 손실을 방지하기 위해 보호층이 사용되는 경우, 덜 투과성인 중합체가 공여층에 사용될 수 있다. 이러한 공여층의 두께는 약 0.1 내지 5 mil(2.5 내지 125 ㎛)일 수 있다. 일반적으로, 공여층내 열산발생제의 양은 공여층 중합체의 중량에 대해 약 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 약 1 중량% 이상이다.

중합체 매트릭스에 대한 초기 산의 용해도 및 중합체 매트릭스를 통한 초기 산의 확산이 각각 헨리(Henry) 및 픽(Fick)의 법칙의 함수이기 때문에, 산 공여층의 T_g 는 바람직하게는 25℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 약 0℃ 미만이다. 유리질 상태의 중합체는 일반적으로 고무질 상태의 것보다 덜 투과성이어서, 고무질 상태의 중합체가 공여층으로서 유용하다.

본 발명의 방법은, (열산발생제를 개시하는 가열 단계 이외에) 추가 가열 단계를 포함할 수 있고, 그에 의해 물체가 후속적으로 가열되어 비닐알콜 중합체의 탈수가 수행된다.

한 실시양태에서, 공여층을 배향된 비닐알콜 중합체의 표면상에 코팅할 수 있다. 이러한 코팅 방법은 용매 분산액 또는 용액으로부터의 용액 코팅을 포함할 수 있다. 다른 방법으로는, 공여층을 용융물로부터 코팅하거나, 공압출하거나, 아니면 개별적으로 제조된 공여층을 열, 압력 또는 접착제로써 비닐알콜 중합체층에 적층 또는 결합시킬 수 있다. 접착제를 사용할 경우, 중간 접착제층은 공여층으로부터 비닐알콜 중합체층으로의 초기 산의 확산에 악영향을 미치지 않아야 한다.

한 실시양태에서는, 공여층을 배향되지 않은 비닐알콜 중합체층의 표면상에 코팅한 후에 배향시킬 수 있다. 그러나, 비닐알콜 중합체층을 배향시키는 가열은 열산발생제를 조기에 개시시킬 수 있으므로, 공여층을 배향된 비닐알콜 중합체층에 코팅, 결합 또는 달리 부착시키는 것이 바람직하다. 더욱이, 공여층의 배향은 초기 산에의 투과성을 감소시

킬 수 있다. 그러나, 공여층이 비닐 할라이드 중합체를 포함하는 경우, 비닐 할라이드 중합체층의 배향은 산의 생성을 증진시킬 수 있다.

한 실시양태에서, 공여층은 열산발생제가 용해 또는 분산된 감압성 접착제의 층을 포함할 수 있다. 접착제 공여층은 배향되거나 전술된 바와 같이 후속적으로 배향될 수 있는 비닐알콜 중합체층의 표면상에 코팅될 수 있다. 열활성화시 및 그 결과 비닐알콜 중합체의 탈수시, 이러한 실시양태는 유리하게도 편광자를 기재상에 부착시키기 위한 감압성 접착제층을 갖는 편광물체를 제공한다. 유용한 접착제는 점착성 부여된(tackified) 천연 고무, 점착성 부여된 합성 고무, 점착성 부여된 스티렌 블록 공중합체, 자체-점착성 또는 점착성 부여된 아크릴레이트 또는 메타크릴 레이트 공중합체, 자체-점착성 또는 점착성 부여된 폴리-α-올레핀, 및 점착성 부여된 실리콘을 포함하지만 여기에만 국한되는 것은 아니다. 유용한 접착제는 다음에 보다 자세하게 기술된다.

산 공여층은 비닐알콜 중합체층에 탈착가능하게 부착될 수 있다. 공여층을 탈착가능하게 부착하는데 유용한 수단은 비닐알콜 중합체에 대해 낮은 친화도를 갖는 접착제의 선택, 저-접착력 백사이즈(backsize) 중간층의 사용, 층을 비-점착성으로 만드는 기법(예를 들면 과도한 가교의 유도)의 사용, 또는 비닐알콜 중합체에 대해 비-용매인 용매에 용해될 수 있는 접착제의 선택을 포함한다. 공여층을 탈착가능하게 부착함으로써, 인접한 비닐알콜 중합체층을 탈수시켜 폴리(아세틸렌) 블록을 형성한 후, 제거하여, 산의 추가의 방출 또는 비닐알콜 중합체의 추가의 탈수를 방지한다. 한 유용한 실시양태에서, 편광자는 지지층/비닐알콜 중합체층/공여층 구조를 포함할 수 있다. 이러한 구조에서는, 물체를 열에너지에 노출시켜 목적하는 정도의 탈수를 수행한 후, 공여층을 제거할 수 있다.

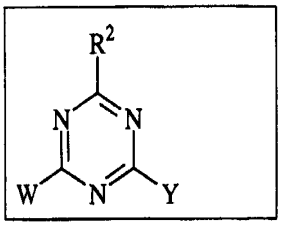
예비편광자물체는 둘 이상의 산 공여층을 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에서는, 두 산 공여층들 및 이들 사이에 위치된 비닐알콜층을 갖는 예비편광자가 제공된다. 이러한 실시양태에서는, 가열에 의해 발생된 초기 산이 두 주표면으로부터 비닐알콜층으로 확산한다. 또다른 바람직한 실시양태에서는, 예비편광자물체는 공여층과 비닐알콜층이 교대되는 층들을 포함할 수 있다.

열에너지에 노출시, 열산발생제는 단편화(fragmentation) 반응을 하여, 공여층으로부터 비닐알콜 중합체 매트릭스를 통해 확산하여 비닐알콜 중합체의 탈수를 촉진시켜 공액화 폴리(아세틸렌) 블록을 형성하는 루이스 또는 브뢴스테드 산 분자 하나 이상을 방출한다. 방출된 산 분자는 탈수 반응을 직접 또는 간접적으로 촉진시킬 수 있다. '간접적으로'란 초기 산, 전형적으로는 루이스 산이 비닐알콜 중합체의 히드록실기와 반응하거나 잔류 수분과 반응하여 브뢴스테드 산을 형성함을 뜻한다. 유용한 열산발생제는 활성화 온도까지 열안정하여, 공여층 중합체와 열적으로 유도된 반응을 하지 않으며, 거기에 용이하게 용해 또는 분산된다. 바람직한 열산발생제는 초기 산이 0 이하의 pKa 값을 갖는 것이다.

열산발생제는 열에너지에 노출시 하나 이상의 산 분자를 방출하는 임의의 중합체 또는 비-중합체 화합물을 포함한다. 유용한 열산발생제는 비닐알콜 중합체의 분해 온도 미만의 활성화 온도를 가지며, 일반적으로 200℃ 이하, 바람직하게는 170℃ 이하의 활성화 온도를 갖는다. 또한, 열산발생제는 용융물로부터 코팅되는 경우 공여층의 용융 온도보다 20℃ 이상 높은 활성화 온도를 가져야 한다. 본원에 사용되는 '활성화 온도'는 공여층에서 열산발생제에 의해 초기 산의 열적 방출이 일어나는 온도이다. 통상적으로 열산발생제는 약 50℃ 내지 약 170℃의 활성화 온도를 가질 것이다.

열산개시제의 유용한 종류중 하나는 중합체 또는 비-중합체 할로트리아진을 포함한다. 하나 이상의 트리할로메틸기로 치환된 할로겐화 트리아진 화합물은 예를 들어 미국 특허 4,505,793호 및 미국 특허 3,987,037호에 개시되어 있다. 유용한 할로트리아진은 하기 화학식 III으로 표시된다.

화학식 III



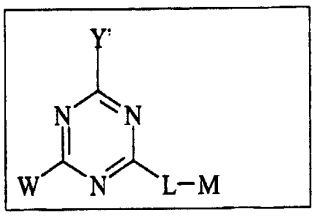
식중, W는 -X 또는 $-CX_3$ 이고, 이 때 X는 할로겐 원자(바람직하게는 염소 또는 브롬임)이고,

Y는 -W, $-NH_2$, $-NHR^3$, $-NR^3{}_2$ 또는 $-OR^3$ 이고, 이 때 R^3 은 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이고,

R^2 는 -W, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 2 내지 12의 알케닐기 또는 탄소수 8 내지 20의 치환 또는 비치환된 아르알케닐기이다.

또한, 트리아진 화합물은 펜던트(pendant) 할로겐화 트리아진 잔기를 갖는 중합체를 포함할 수 있다. 본 발명의 유용한 중합체 할로메틸-1,3,5-트리아진 잔기는 미국 특허 5,723,513호(Bonham 등)에 기재된 것들을 포함하고, 하기 화학식 IV로 표시될 수 있다.

화학식 IV



식중, W는 -X 또는 $-CX_3$ 이고, 이 때 X는 할로겐 원자(바람직하게는 염소 또는 브롬임)이고,

Y'는 -L, -W, $-NH_2$, $-NHR^3$, $-NR^3_2$, $-OR^3$ 및 $-R^4$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이 때 R^3 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 10의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고, R^4 는 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환된 알케닐기 또는 치환된 폴리알케닐기, 치환된 알키닐기 또는 치환된 폴리알키닐기, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로방향족기를 나타내고,

L은 트리아진 핵을 중합체 잔기에 연결시키는 연결기 또는 공유결합을 나타내고,

M은 중합체쇄를 나타낸다.

단지 하나의 L기가 존재하는 경우, 할로메틸-1,3,5-트리아진 잔기는 펜던트 또는 말단기로서 중합체 잔기에 부착된 것으로 간주될 것이다. 2개의 L기가 존재하는 경우, 즉 Y=-L-인 경우, 할로메틸-1,3,5-트리아진은 중합체 주쇄의 일부인 것 으로 간주될 것이다.

본 발명에 적합한 할로메틸기는 클로로-, 브로모- 및 요오도메틸기를 포함하고, 클로로- 및 브로모메틸기가 바람직하다. 트리할로메틸기가 바람직하고, 트리클로로메틸 및 트리브로모메틸기가 가장 바람직하다.

R^3 또는 R^4 가 알킬기를 나타내는 경우, 바람직하게는 탄소수가 1 내지 12, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 6이다.

R^3 또는 R^4 가 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내는 경우, 상기 기는 5개 이하의 융합된 고리, 바람직하게는 3개 이하의 융합된 고리, 예를 들어 페닐, 나프틸, 안트라세닐을 갖는 것이 바람직하다. R^3 또는 R^4 가 치환된 아릴기를 나타내는 경우, 적합한 치환체는 할로겐 원자, 알킬기, 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아미노기, 카르복실산기 및 그의 에스테르, 아실기, 아실 아미노기, 니트로기 및 술폰산기를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

R^3 또는 R^4 가 치환된 아릴기를 나타내는 경우, 치환체는 R^3 또는 R^4 가 아릴기를 나타내는 경우 적합한 치환체 뿐만 아니라, 치환된 알케닐 또는 폴리알케닐기, 바람직하게는 1 내지 6개의 공액화 탄소 대 탄소 이중결합, 더욱 바람직하게는 1 내지 2개의 공액화 탄소 대 탄소 이중결합을 가지며 아릴기 또는 헤테로방향족기(예를 들어, 페닐, 4-메톡시-1-나프틸, 2-벤조티아졸)로 치환된 알케닐 또는 폴리알 케닐기; 치환된 알키닐기, 바람직하게는 1 내지 3개의 공액화 탄소 대 탄소 삼중결합, 더욱 바람직하게는 1개의 에티닐기를 가지며 아릴 또는 헤테로방향족기(예를 들어, 페닐기, 2-티에닐)로 치환된 알키닐기를 포함할 수 있다.

R^4 가 헤테로방향족기를 나타내는 경우, 상기 기는 최대 3개의 융합된 고리를 함유하는 것이 바람직하다. 헤테로원자는 질소, 산소, 황 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. R^4 로서 유용한 헤테로방향족기의 예는 푸란기, 티오펜기, 피롤기, 피리딘기, 옥사졸기, 이소옥사졸기, 티아졸기, 이미다졸기, 벤조푸란기, 벤조티오펜기, 벤즈이미다졸기, 벤조트리아졸기, 퀴놀린기, 벤족사졸기 및 벤조티아졸기로부터 유도된 화합물을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 할로메틸-1,3,5-트리아진상에서 치환된 헤테로방향족기의 다른 예는 미국 특허 3,987,0

37호 및 미국 특허 4,772,534호에 기재되어 있다.

R^4 가 치환된 알케닐 또는 폴리알케닐기를 나타내는 경우, 상기 기는 1 내지 6개의 공액화 탄소 대 탄소 이중결합, 바람직하게는 1 내지 3개의 공액화 탄소 대 탄소 이중결합을 가지며 아릴 또는 헤테로방향족기(예를 들어, 스티릴, 2-벤족사졸)로 치환되는 것이 바람직하다.

R^4 가 치환된 알키닐기를 나타내는 경우, 상기 기는 1 내지 3개의 공액화 탄소 대 탄소 삼중결합, 바람직하게는 1개의 에티닐기를 가지며 아릴 또는 헤테로방향족기(예를 들어, 페닐, 2-피리딜)로 치환되는 것이 바람직하다.

R^4 가 헤테로방향족기로 치환된 경우, 이들 헤테로방향족기는 본원에 앞서 기재된 것과 동일할 수 있다.

R^3 또는 R^4 가 알킬기, 아릴기 또는 헤테로방향족기를 나타내는 경우, R^3 또는 R^4 및 존재하는 경우 그의 치환체의 특정한 확인은 중요하지 않다. 특정기는 용해도, 연화도 또는 경도와 같은 본 발명의 중합체의 물리적 특성을 부여 또는 개질하도록 선택될 수 있다. 또한, R^4 및 그의 치환체는 그의 의도하는 용도를 기초하여 본 발명의 중합체 내에서 트리아진 잔기에 대한 특정 스펙트럼 반응을 부여하도록 선택될 수 있다. 그러나, 치환체는 본 발명의 편광자의 목적하는 광학 특성에 악영향을 주어서는 안된다.

L은 중합체 잔기에 트리아진 핵을 연결시키는 기를 나타낸다. L의 정확한 확인은 중요하지 않지만, 화합물의 열적 민감성을 방해하거나 악영향을 주지 않도록 선택되어야 한다. L은 단일기로부터 형성되거나, 기들의 조합으로부터 형성될 수 있다. 또한, L은 공유결합일 수 있다. 연결기에 적합한 기는 카르바메이토($-NHCO_2-$), 우레아(-NHCONH-), 아미노(-NH-), 아미도(-CONH-), 지방족, 예를 들어 탄소수 10 이하의 지방족, 알킬, 예를 들어 탄소수 10 이하의 알킬, 할로알킬, 예를 들어 탄소수 10 이하의 할로알킬, 알케닐, 예를 들어 탄소수 10 이하의 알케닐, 아릴, 예를 들어 1개의 고리를 갖는 아릴, 스티릴, 에스테르($-CO_2-$), 에테르(-O-) 및 이들의 조합을 포함한다. 합성의 용이함을 기초로 하여, 트리아진 핵에 직접 부착 시키는데 가장 바람직한 기는 카르바메이토, 우레아, 아미노, 알케닐, 아릴, 에스테르 및 에테르이다.

하기 기는 통상의 -L-기 조합물(TZN은 앞서 기재된 바와 같은 할로트리아진 잔기를 나타냄)을 예시한다:

$-OCONH-TZN$

$--CH_2OCONH-TZN$

$--CO--p--C_6H_4--NHCONH-TZN$

$--CO_2CH_2CH_2OCONH-TZN$

$--CO_2CH_2CH_2O--p--C_6H_4-TZN$

$--CO_2CH_2CH_2O--p--C_6H_4--CH=CH-TZN$

$--CO_2CH_2CH_2NHCO_2CH_2CH_2O--m--C_6H_4--CH=CH-TZN$

$--CONHC(CH_3)_2CO_2CH_2CH_2O--p--C_6H_4--CH=CH--C_6H_4-TZN$

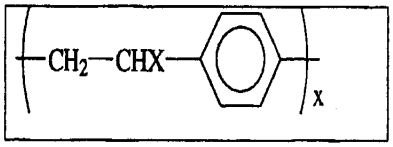
많은 경우, L은 할로메틸-1,3,5-트리아진 잔기를 함유하는 중합체를 제조하기 위해 중합 반응에서 유용할 수 있는 반응성기 또는 중합성기를 함유하도록 선택될 수 있다. L에 함유되며 중합 반응에 유용한 통상의 반응성기는 히드록실; 이소시아네이트; 아민; 카르복실산; 비닐 단량체, 예를 들어 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 에스테르, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 스티렌; 비닐 에테르; 및 시클릭 에테르를 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 다른 경우에서, L은 예비형성된 중합체에 부착된 관능기와 결합될 수 있는 반응성기를 함유하도록 선택될 수 있다. 그러한 반응성기의 예는 이소시아네이트, 히드록실, 아민, 카르복실산, 무수물 및 에폭시드를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

거의 모든 통상의 중합체는 그의 주쇄에 부착되거나 그의 내부에 혼입된 할로메틸-1,3,5-트리아진 잔기를 함유하도록 개질될 수 있다고 결론짓는 것이 합리적이다. 통상의 중합체의 일부의 예는 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리실록산, 페놀계 수지, 폴리(아릴 메틸렌), 폴리스티렌, 폴리(아크릴 에스테르), 폴리(아크릴산), 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리부타디엔, 폴리비닐 에스테르, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 아세탈, 폴리비닐 에테르, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 피리딘, 폴리비닐 클로라이드, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리프로필렌 옥시드, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌이민, 에폭시드 수지, 페녹시 수지, 폴리테트라히드로푸란, 폴리카프로락톤, 폴리(스티렌 술폰산), 젤라틴, 알킬셀룰로스, 히드록시알킬셀룰로스, 카르복시메틸셀룰로스, 전분 및 다당류를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

트리아진 열산발생제의 효율은 비-염기성 친핵체, 예를 들어 히드록실 화합물을 공여층 매트릭스에 첨가함으로써 증진될 수 있다. 한 실시양태에서, 모노, 디- 또는 폴리-히드록실 화합물이 공여층에 첨가될 수 있다. 히드록실 화합물은 중합체 또는 비-중합체일 수 있다. 또다른 실시양태에서, 공여층 매트릭스에 사용된 중합체는 히드록실 관능성, 예를 들어 히드록시에틸 아크릴레이트의 중합체 및 공중합체일 수 있다. 또다른 실시양태에서, 펜던트 트리아진 관능기를 갖는 중합체 트리아진은 펜던트 히드록실기를 더 포함할 수 있다.

열산개시제의 또다른 유용한 종류는 하기 화학식 V의 폴리(페닐렌 비닐렌 할라이드) 중합체 및 공중합체를 포함한다.

화학식 V

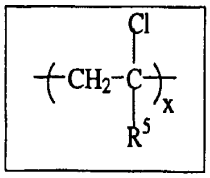


식중, X는 할로겐이고, x는 화합물이 중합체이도록 하는 수이다. 그러한 중합체는 문헌(Macromolecules 30, 6567, 1997) 및 미국 특허 5,558,904호에 기재된 바와 같은 염기의 존재하에 치환 또는 비치환된 1,4-비스(할로메틸)벤젠 단량체의 중합에 의해 제조될 수 있다. 벤젠 고리의 2, 3, 5 및 6 위치의 각각은 C1 내지 C10 알킬, C1 내지 C10 알콕시, 아릴기, 아릴옥시, 할로겐 또는 이들의 조합으로 치환되거나 비치환될 수 있다.

열산발생제의 또다른 유용한 종류는 비닐 할라이드, 바람직하게는 비닐 클로라이드의 단독중합체 및 공중합체(이들의 중합체 혼합물 및 블렌드를 포함함) 및 임의로는 촉진제를 포함한다. 비닐 할라이드 중합체, 예를 들어 비닐 클로라이드 중합체는 가열시 산의 방출 및 폴리(비닐렌) 세그먼트의 생성과 함께 할로겐화수소제거반응된다. 할로겐화수소제거반응은 자촉매적이고, 비닐 할라이드 중합체에 촉매량의 산을 제공하는 촉진제의 첨가에 의해 증진될 수 있다. 대부분의 상업적으로 이용가능한 비닐 클로라이드 중합체는 중합체의 열분해를 지연시키는 억제제를 함유한다. 비닐 할라이드 중합체는 그러한 억제를 함유하지 않고(거나) 촉진제를 더 함유하는 것이 바람직하다.

유용한 비닐 클로라이드 중합체는 하기 화학식 VI의 중합된 단량체 단위를 포함한다.

화학식 VI



식중, x는 화합물이 중합체이도록 하는 수이고, R^5는 -H, $-CO_2H$, $-CO_2R^6$, $-O_2CR^6$, $-CONHR^6$, $-CON(R^6)_2$, -CN, -Cl 및 -Br로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이 때 R^6는 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타낸다. 열산발생제로서 비닐 할라이드 중합체, 예를 들어 폴리(비닐 클로라이드)의 사용은 개시된 후 유리하게는 공여층이 쉽게 제거될 수 있게 하고, 비닐 알콜 중합체층이 탈수되게 한다. 화학식 VI를 참고하여, 나타낸 염소 원자는 브롬 원자와 같은 또다른 할로겐 원자로 치환될 수 있다는 것이 이해될 것이다.

촉진제는 비닐 할라이드 중합체의 열활성화 온도를 낮추고(거나) 비닐 할라이드 중합체가 산을 생성하는 속도를 증가시키는데 사용된다. 예를 들어, 폴리(비닐 클로라이드)가 할로겐화수소제거반응되는(HCl를 방출함) 온도는 약 200℃이므로, 촉진제는 활성화 온도를 낮추고(거나) 소정의 온도에서 산의 수율을 증가시키는데 사용될 수 있다. 유용한 촉진제는 유기 또는 무기 염기, 오늄 화합물, 예를 들어 암모늄 또는 포스포늄 할라이드를 포함한다. 유용한 오늄 할라이드 화합물의 예는 테트라알킬 암모늄 할라이드, 테트라아릴 암모늄 할라이드, 혼합 알킬/아릴 암모늄 할라이드, 테트라알킬 포스포늄 할라이드, 테트라아릴 포스포늄 할라이드, 및 혼합 알킬/아릴 포스포늄 할라이드를 포함한다. 다른 유용한 촉진제는 HCl를 열적으로 방출시키고 비닐 클로라이드 중합체보다 낮은 활성화 온도를 갖는 임의의 화합물 또는 중합체를 포함한다. 할로겐화수소제거반응이 자촉매적이기 때문에, 비닐 할라이드 중합체의 양에 대해 1 ppm

만큼 적은 양이 사용될 수 있다. 일반적으로, 촉진제는 0.1 내지 25 중량%의 양으로 사용된다. 촉진제는 일반적으로 캐스팅 또는 코팅 전에 비닐 할라이드 중합체에 첨가된다.

상기 비닐 할라이드 단량체와 중합될 수 있는 에틸렌성 불포화 공단량체의 예는 다른 비닐 할라이드, 알파-올레핀, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌; 비닐 에스테르, 예를 들어 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트 및 비닐 헥사노에이트 또는 이들의 부분 가수분해된 생성물, 예를 들어 비닐알콜; 비닐 에테르, 예를 들어 메틸 비닐 에테르, 프로필 비닐 에테르 및 부틸 비닐 에테르; 아크릴 에스테르, 예를 들어 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트; 및 다른 단량체, 예를 들어 아크릴로니트릴, 비닐리덴 클로라이드 및 디부틸 말레에이트를 포함한다. 그러한 단독중합체 및 공중합체는 일반적으로 공지되어 있고, 많은 것이 상업적으로 시판된다. 본 발명에 사용되는 가장 바람직한 비닐 할라이드 중합체는 비닐 클로라이드의 단독중합체이다.

본 발명에 유용하며 상업적으로 시판되는 폴리(비닐 클로라이드) 수지의 예는 게온(Geon)(상표명) 92 중간분자량의 다공성 현탁액 폴리(비닐 클로라이드) 수지, 게온(상표명) 128 고분자량 분산액 등급 폴리(비닐 클로라이드) 수지(이들 둘다는 The B.F.Goodrich Co.에 의해 제조됨) 및 다이아몬드(Diamond)(상표명) 450 중간분자량 폴리(비닐 클로라이드) 수지(원래 Diamond Shamrock Corp.에 의해 제조되었으나 현재 The B.F.Goodrich Co.로부터 게온(상표명) 110X426 FG로서 시판됨)을 포함한다. 이들 유형의 다른 상업적으로 시판되는 폴리(비닐 클로라이드) 수지가 동등하게 본 발명의 조성물에 적합하다.

비닐 클로라이드 함유 중합체는 플라스티졸(plastisol) 또는 오가노졸(organosol)과 같은 분산액 형태일 수 있다(플라스티졸 또는 오가노졸의 제조에 사용된 적합한 가소제 및 용매/희석제의 설명에 대해 문헌[Encyclopedia of PVC, Vol.1, L.I.Nass, Marcel Dekker, 1976, p.385] 참조). 이들 분산액은 통상의 코팅 또는 스크린 인쇄 기술을 사용하여 배향된 비닐알콜 중합체층의 표면에 도포될 수 있다. 적합한 분산액의 예는 폴리(비닐 클로라이드) 기재의 잉크(Rutland Inc.(미국 노쓰캐롤라이나주 파인빌 소재)) 또는 폴리(비닐 클로라이드) 기재의 일시 솔더 마스크(Acheson Colloids Company)(미국 미시간주 포트 후론 소재), 예를 들어 미니코(Minico)(상표명) M-7200이다.

또한, 폴리(비닐 클로라이드) 분산액은 비배향된 폴리(비닐알콜)의 표면에 도포될 수 있고, 후속적으로 폴리(비닐 클로라이드)의 용융 온도를 넘으나 분해 온도 미만인 온도로 가열되어 비닐알콜 중합체상에 점착성이 없는 폴리(비닐 클로라 이드) 필름을 생성한다. 이 구조물의 후속적인 배향은 폴리(비닐 클로라이드) 공여층과 비닐알콜 중합체의 동시적 배향을 생성한다.

열산발생제는 비닐알콜 중합체를 목적하는 정도로 탈수시키기에 충분한 양으로 사용된다. 목적하는 탈수도는 목적하는 콘트라스트 및 필름 두께에 따라 달라질 수 있지만, 전형적으로 비닐렌기로 전환되는 유효 히드록실기(즉 $-CH_2-CHOH- \rightarrow -CH=CH-$) 0.1 내지 10%, 바람직하게는 1 내지 5%이다. 목적하는 탈수도를 달성하는데 필요한 열산발생제의 양은 열분해에서 방출된 분자 산의 개수, 산의 pKa, 중합체 매트릭스의 투과성, 중합체 매트릭스내에 존재하는 물의 양, 가열 시간 및 온도에 따라 달라질 것이다. 일반적으로 열산발생제는 비닐알콜 중합체의 양에 대해 약 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 약 1 중량% 이상의 양으로 사용된다.

물체는 추가로 지지층을 포함한다. 배향된 비닐알콜 중합체는 일반적으로 배향 방향에 대해 횡방향으로 약하며, 횡방향 응력에 적용되면 쉽게 쪼개지거나 피브릴화된다(fibrillated). 지지층은 배향된 비닐알콜 중합체 필름에 결합되거나 달리 부착되어, 물체에 기계적 강도 및 지지성을 제공하므로, 물체의 취급 및 추가의 가공이 보다 쉬워질 수 있다. 지지층은 실질적으로 투명, 반투명 또는 불투명할 수 있다. 바람직하게는 지지층은 해당 광 영역, 전형적으로는 300 내지 800㎚에서 실질적으로 투명하다. '실질적으로 투명한'이란 지지층이 해당 광 영역에서 약 50% 이상, 바람직하게는 75% 이상, 더욱 바람직하게는 90% 이상의 투과율을 갖는다는 것을 뜻한다. 그러나 어떤 실시양태에서, 비닐알콜 중합체 필름의 하나 이 상의 주표면이 노출될 수 있다면, 지지층은 광학적으로 투명할 필요가 없다. 따라서 예를 들면 비닐알콜 중합체층에 결합된 지지층은, 비닐알콜 중합체의 반대 표면이 노출되어 보일 수 있는 경우 또는 사용전에 제거되는 경우, 실질적으로 광학적으로 투명하지 않을 수 있다.

임의의 적합한 물질이, 비닐알콜 중합체층에 결합 또는 부착될 수 있고, 편광자의 광학 성질에 악영향을 미치지 않는 지지층으로서 사용될 수 있다. 유용한 투과성 중합체는 셀룰로스 에스테르, 예를 들면 니트로셀룰로스 및 셀룰로스 아세테이트; 폴리에스테르, 폴리카르보네이트 및 폴리아크릴레이트를 포함한다. 바람직한 중합체는 폴리에틸렌 테레프탈레이트이다.

지지층은 두께가 전형적으로 0.5mil 내지 20mil(13㎛ 내지 510㎛)이다. 지지층 및 비닐알콜 중합체층을 적층 및 접착제를 포함하는 임의의 적합한 수단으로 결합시킬 수 있다. 적합한 용융-가공성 비닐알콜 중합체를 사용하여 두 층을 공압출하거나, 비닐알콜 중합체를 지지층의 표면상에 용융-코팅할 수 있다.

한 실시양태에서, 지지층을 배향된 비닐알콜 중합체 필름에 탈착가능하게 부착할 수 있다. 지지층을, 예를 들면 감압성 접착제와 저-접착력 백사이즈(LAB)의 조합을 사용하여 비닐알콜 중합체층에 탈착가능하게 부착할 수 있다. 접착

제 또는 저-접착력 백사이즈를 지지층의 표면상에 코팅할 수 있다. 감압성 접착제를 지지층의 표면상에 코팅하고 저-접착력 백사이즈를 비닐알콜 중합체층의 표면상에 코팅하면, 접착제는 제거시에 지지층에 남아있을 것이다. 반대로 감압성 접착제를 비닐알콜 중합체층의 표면상에 코팅하고 저-접착력 백사이즈를 지지층의 표면상에 코 팅하면, 접착제는 제거시에 비닐알콜 중합체층에 남아있을 것이다.

편광자는 초기 산 분자의 확산을 지시하고(하거나) 노출된 표면으로부터의 산의 손실을 감소시키기 위한 하나 이상의 보호층을 추가로 포함할 수 있다. 보호층은 배향된 비닐알콜 중합체층의 하나 이상의 노출된 표면에 결합되거나, 산 공여층이 존재하는 경우, 이러한 층의 노출된 표면에 결합될 수 있다. 한 바람직한 실시양태에서, 편광물체는 산 공여층과 이 공여층의 한 주표면에 부착된 배향된 비닐알콜 중합체층과, 공여층의 다른 주표면에 부착된 보호층을 포함한다. 이러한 구조, 즉 비닐알콜 중합체층/공여층/보호층에서, 초기 산의 손실은 보호층에 의해 방지되며, 그 대신에 초기 산은 비닐알콜 중합체층을 향해 가서, 여기에서 산은 반응하여 탈수를 수행할 수 있다. 이러한 구조는 추가로 제 2 보호층을 포함하여, 초기 산의 추가의 손실을 방지하는 보호층/비닐알콜 중합체층/공여층/보호층의 구조를 이룰 수 있다.

보호층은 초기 산과 반응하지 않고 광 에너지에 노출시 초기 산의 확산 손실을 방지하는 임의의 물질로부터 제조될 수 있다. 보호층을 통한 초기 산의 투과를 최소로 하기 위해서, 보호층의 T_g는 일반적으로 본 발명의 공정의 작업 온도보다 높아서 보호층은 초기 산이 발생됨에 따라 유리질 상태로 있게 된다. 한 실시양태에서, 중합체의 T_g는 일반적으로 25℃ 이상, 바람직하게는 50℃ 이상, 가장 바람직하게는 100℃ 이상이다. 또다른 실시양태에서는, 고도로 결정질인 중합체, 예를 들면 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌이 보호층으로서 사용될 수 있다.

HCl에 대한 보호층의 투과계수는 공여층의 것보다 낮으며 일반적으로 23℃에서 약 $20 mol/m*s*Pa \times 10^{-15}$ 이고, 바람직하게는 23℃에서 약 $1 mol/m*s*Pa \times 10^{-15}$ 미만이다.

바람직하게는 보호층은 공여층의 주표면에 코팅되거나 결합되거나 달리 부착된 중합체 필름층을 포함한다. 필요하다면, 보호층을 비닐알콜 중합체 필름층에 탈착가능하게 부착함으로써, 보호층이 광 에너지에 노출되고 비닐알콜 중합체가 탈수된 후 보호층을 제거할 수 있게 한다. 한 실시양태에서, 예비편광자는 비닐 클로라이드 중합체의 열분해를 개시하도록 가열되어 비닐알콜 중합체층중으로 확산되는 HCl를 생성하여 목적하는 탈수를 수행하는, 배향된 비닐알콜 중합체층 및 비닐 클로라이드 중합체층의 구조물을 포함할 수 있다.

보호층은 실질적으로 투명, 반투명 또는 불투명할 수 있다. 바람직하게는 보호층은 해당 광 영역, 전형적으로는 300 내지 800㎚에서 실질적으로 투명하다. 그러나 몇몇 실시양태에서는, 보호층이 사용전에 제거된다면, 보호층은 광학적으로 투명할 필요가 없다.

필요한 경우, 층이 물체의 기계적 강도를 개선할 뿐만 아니라 초기 산의 확산을 방지한다면, 동일한 층이 지지층과 보호층 둘 다로서 작용할 수 있다.

필요하다면, 접착제층이 본 발명의 편광자의 주표면에 도포될 수 있다. 전술된 바와 같이, 공여층은 열산발생제가 분산된 접착제층을 포함할 수 있다. 전형적으로 접착제층은 편광자의 지지층의 주표면에 도포되어, 비닐알콜 필름층/지지층/접착제층의 구조를 이룬다. 접착제층은 압력, 열, 용매 또는 그의 임의의 조합에 의해 활성화될 수 있으며, 폴리(α-올레핀), 블록 공중합체, 아크릴레이트, 고무/수지 또는 실리콘을 기재로 하는 임의의 유형일 수 있다. 접착제를 회전 로드 다이, 슬롯 다이 또는 그라비어 롤과 같은 임의의 통상적인 코팅 수단을 사용하여 통상적인 코팅 중량(예를 들면 0.0001 내지 0.02g/㎠)으로 도포할 수 있다. 지지층을 통상적인 프라이머 코팅으로 처리하고(하거나), 화염 또는 코로나 방전에 의해 활성화하고(하거나), 달리 표면 처리하여 접착제층의 지지층에의 접착을 향상시킬 수 있다.

감압성 접착제(psa) 층이 사용되는 경우, 본 발명에서 유용한 감압성 접착제는 자체-점착성일 수 있거나 점착성 부여제의 첨가를 필요로 한다. 이러한 물질은 점착성 부여된 천연 고무, 점착성 부여된 합성 고무, 점착성 부여된 스티렌 블록 공중합체, 자체-점착성 또는 점착성 부여된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 공중합체, 자체-점착성 또는 점착성 부여된 폴리-α-올레핀 및 점착성 부여된 실리콘을 포함하나, 여기에만 국한되는 것은 아니다. 적합한 감압성 접착제의 예는 미국특허 제 Re24,906 호(울리치(Ulrich)), 제 4,833,179 호(영(Young) 등), 제 5,209,971 호(바부(Babu) 등), 제 2,736,721 호(덱스터(Dexter)), 제 5,461,134 호(레이르(Leir) 등), 제 4,391,687 호(베슬레이(Vesley)), 제 4,330,590 호(베슬레이) 및 제 5,112,882 호(바부)에 기술되어 있다. 또다른 것이 문헌[Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol.13, Wiley-Interscience Publishers, New York, 1988], 문헌[Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol 1, Interscience Publishers, New York, 1964] 및 문헌[Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives, D.Satas, Editor, 2nd Edition, Von Nostrand Reinhold, New York, 1989]에 기술되어 있다.

도 1에서, 예비편광물체(10)는 공여층(14)의 주표면에 부착된 임의적 보호층(12)을 포함한다. 공여층(14)은 임의적 지지층(18)에 의해 지지된, 배향된 비닐알콜 중합체층(16)에 부착되어 있다.

비닐알콜 중합체, 예를 들면 폴리비닐알콜을 담체 웹, 가열된 롤러 또는 지지층상에 용액 코팅함으로써, 이색성 편광자를 제조할 수 있다. 분산액/용액의 코팅을, 예를 들면 슈 코팅(shoe coating), 압출 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅 또는 균일한 코팅을 제공할 수 있는 임의의 기타 코팅 방법과 같은 기법을 사용해서 기재를 코팅함을 포함하는 다양한 공지된 방법을 사용하여 수행할 수 있다. 기재를 프라이머로 코팅하거나 코로나 방전으로 처리하여, 폴리비닐알콜 필름이 기재에 고정되는 것을 도울 수 있다. 코팅 후, 폴리비닐알콜 필름을 승온에서 건조한다. 건조된 코팅의 두께는 목적하는 광학 성질에 따라 달라질 수 있지만, 전형적으로는 25 내지 125㎛(1 내지 5mil)이다.

용액 코팅의 대안으로서, 비닐알콜 중합체층을 용융-가공할 수도 있다. 용액 코팅에서와 마찬가지로, 비닐알콜을 포함하는 용융물을 담체 웹, 또는 바람직하게는 지지층상에 캐스팅할 수 있다. 비닐알콜 중합체 필름을 용융분사(melt-blown)할 수도 있다. 비닐알콜 중합체 용융물을, 당해 분야에 공지된 수단을 사용하여 임의의 공여층, 지지층, 보호층 및(또는) 접착제층과 함께 공압출할 수도 있 다.

공압출된 물체를 당해 분야에 잘 공지된 다양한 설비 및 수많은 용융-가공 기법(전형적으로는 압출 기법)을 사용하여 제조할 수 있다. 이러한 설비 및 기법이 예를 들면 미국특허 제 3,565,985 호, 제 3,647,612 호(쉬렝크(Schrenk) 등), 제 5,589,122 호, 제 5,599,602 호(레오나르드(Leonard) 등) 및 제 5,660,922 호(헤리지(Herridge) 등)에 개시되어 있다. 예를 들면 압출되는 물질의 유형에 따라서, 단일 또는 다중-매니폴드 다이, 풀 문 피드블록(full moon feedblock)(루이스(Lewis) 등의 미국특허 제 5,389,324 호에 기술된 것), 또는 기타 유형의 용융-가공 설비를 사용할 수 있다.

지지층을 무기 또는 중합체성 프라이머층상에의 용액 코팅, 코로나 처리 또는 물리적 처리에 의해 코팅하기 전에, 접착을 위해 프라이밍(priming)할 수 있다. 이러한 용도에 적합한 용액-기재 프라이머는, 미국특허 제 4,659,523 호에 기술된 바와 같은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 프라이밍하는데 통상적으로 사용되는 수용성 코폴리에스테르이다. 비닐알콜 중합체 코팅 용액은 수중에 중합체를 중량을 기준으로 2 내지 20%로 함유해야 하며, 바람직한 농도는 5 내지 15%이다. 비닐알콜 중합체는 일반적으로 80 내지 100%, 바람직하게는 95 내지 100%, 가장 바람직하게는 97 내지 99.5%의 가수분해도를 갖는다.

공여층을, 열산발생제를 함유하는 용액 또는 분산액으로서, (임의적으로 지지층을 갖는) 비닐알콜 중합체 필름의 주표면상에 코팅할 수 있다. 바람직하게는, 비닐알콜 중합체 필름을 배향시킨 후에 공여층을 첨가할 수 있다. 공여층은 순수 열산발생제의 층을 포함하거나 중합체 매트릭스중 열산발생제의 혼합물을 포함할 수 있다. 한편으로는, 중합체중 열산발생제의 분산액을 비닐알콜 중합체 필름상에 용융-코팅하거나 비닐알콜 중합체 필름과 함께 공압출할 수 있다. 일반적으로, 열산발생제의 양은 비닐알콜 중합체의 중량에 대해 약 0.1 내지 30 중량%이고, 공여층 중합체 매트릭스에 대해 0.1 내지 20 중량%일 수 있다.

비닐알콜 중합체 필름을 바람직하게는 승온에서 배향시켜, 배향된 비닐알콜 중합체를 형성한다. 온도는 바람직하게는 비닐알콜 중합체층의 유리전이온도보다 높다. 일반적으로 온도는 80 내지 185℃, 바람직하게는 100 내지 185℃여야 한다. 필름을 원래 치수의 2 내지 10배로 일축 신장할 수 있다. 바람직하게는 필름을 원래 치수의 3 내지 7배로 일축 신장할 것이다. 필름을 종방향 배향기를 사용하여 기계방향으로, 텐터를 사용해서 너비 방향으로, 또는 대각선 각도로 신장할 수 있다. 배향된 비닐알콜 중합체는 비교적 약한 횡방향 강도를 갖기 때문에, 배향된 필름을 전술된 바와 같은 지지 필름층상에 캐스팅, 적층 또는 달리 부착하는 것이 유리하다. 그러나 캐스트 필름을 배향시킨 후에 지지 필름층에 결합 또는 부착할 수 있다. 유용한 배향 방법이 당해 분야에 공지되어 있으며, 미국특허 제 5,973,834 호(카다바(Kadaba) 등), 미국특허 제 5,666,223 호(베네트(Bennett) 등) 및 미국특허 제 4,895,769 호(란드(Land) 등)를 참고할 수 있다. 필요한 경우, 비닐알콜 중합체층은 '습식 신장', 즉 물과 접촉하는 동안 배향될 수 있다.

물체가 비닐알콜 중합체층 및 공여층을 포함하는 경우, 비닐알콜층의 배향시 사용되는 동일한 가열 단계가 열산발생제 개시 및 동시적 탈수에 사용될 수 있다. 그러나, 공여층의 부재하에 비닐알콜 중합체층을 먼저 배향시키고, 후속적으로 공여층을 배향된 비닐알콜 중합체층에 결합, 접착 또는 달리 부착시킨 후, 열산발생제를 열적으로 개시키는 것이 바람직하다.

그러나, 일축 배향에서, 필름을 텐터 장치를 사용해서 측방향으로의 수축을 억제할 수 있으며, 이러한 억제는 적은 정도의 이축 배향을 필름에 부여한다는 것을 알 것이다. 횡방향으로의 신장을 2X 미만으로 제한하는 것이 바람직하다. 필름을 제 1 방향(예를 들면 기계방향)으로 배향시킨 후 2X보다 크게 수직 방향으로 배향시켜 수축을 억제하면, 편광자의 성능이 손상된다고 생각된다.

일반적으로 비닐알콜 중합체층의 배향도 및 공액화 폴리(아세틸렌)블록으로의 탈수도는 안정화 단계(이후에 상세하게 기술됨) 이전에 1.1보다 큰, 일반적으로는 4 내지 10의 최대 이색성 비 R_D를 부여하기에 충분하다. 이색성 비는 $R_D = A_{=}/A_{\perp}$ (여기서 $A_{=}$ 및 $A_{\perp}$는 각각 배향 방향에 대해 평행한 방향에서의 흡수상수 및 수직인 방향에서의 흡수상수이다)로서 정의된다. 샘플광선과 기준광선 둘 다에 위치된 편광자를 갖는 UV/VIS 분광광도계를 사용하여 흡광도를 측정할 수 있다. 이색성 비(해당 스펙트럼 영역에 걸쳐 평균된 이색성 비)의 측정을 위해서, 샘플광선 및 기준광선은 둘 다 백색광이다. 필름 샘플의 배향축을 샘플광선내 편광자의 광축에 평행하게 하고, 이어서 샘플 편광자를

90 ° 로 회전시켜, 300 내지 800㎚에서의 흡수 스펙트럼을 측정한다. 따라서 $A_{=}$ 및 $A_{\perp}$ 로서 표현되는 최대 흡수 파장에서의 흡광도를 결정하며, 이로부터 R_D 를 계산할 수 있다. 편광자의 광축은 기준 편광자를 통과 하는 편광 광의 평면이다.

제 1 배향 (또는 신장) 온도는 필름 성질에 영향을 미친다. 당해 분야에 공지되어 있는 바와 같이, 가열된 롤의 온도를 조절하거나 조사에너지의 첨가를 조절함으로써(예를 들면 적외선 램프를 사용하여) 배향 온도를 조절할 수 있다. 온도 조절 방법들의 조합을 사용할 수도 있다.

필요하다면, 지지층을 비닐알콜 중합체 필름의 배향 방향에 대해 실질적으로 횡방향으로 배향시킬 수 있다. 실질적으로 횡방향이란, 지지층을 비닐알콜 중합체 필름층의 배향 방향으로부터 ±45 ° 방향으로 배향시킬 수 있음을 뜻한다. 지지층을 이러한 방향으로 배향시키면, 그의 횡방향 강도가 배향되지 않은 지지층의 것보다 더 커진다.

실제로는, 비닐알콜 중합체층을 코팅하기 전후에 지지층을 배향시킬 수 있다. 한 실시양태에서는, 비닐알콜 중합체를 실질적으로 일축 배향시키고 이것을 배향된 지지층에 결합시켜, 두 층의 배향 방향이 실질적으로 횡방향이도록 만든다. 또다른 실시양태에서는, 지지층을 제 1 방향으로 배향시키고, 이 지지층에 비닐알콜 중합체를 결합 또는 코팅시키고, 이 복합체를 제 1 배향 방향에 실질적으로 횡방향인 제 2 방향으로 배향시킬 수 있다. 이 실시양태에서, 이렇게 얻어진 물체는 이축 배향된 지지층 및 실질적으로 일축 배향된 비닐알콜 중합체층을 포함한다.

지지층을 배향시킬 경우, 일반적으로 지지층을 실질적으로 횡방향으로 약 2배 내지 10배로 신장할 것이며, 사용된 중합체 및 편광물체의 목적하는 기계적 성질에 따라서는, 비닐알콜 중합체 필름과 동일한 방향으로 2배 내지 10배로 추가로 배향시킬 수 있다. 지지층을 신장한 후에는 이것을 통상적인 수단을 사용해서 열고정시킬 수 있다.

이렇게 얻어진 물체을 가열하여 초기 산을 생성하고, 이 산은 후속적으로 비닐알콜 중합체층내로 확산하고(거나) 비닐알콜 중합체층을 통해 확산함으로써 그의 탈수를 촉진시켜 폴리(아세틸렌)의 공액화 블록을 생성한다. 물체는 목적하는 탈수도를 부여하기에 충분한 시간 동안 가열되고, 사용되는 산발생제 및 온도에 따라 수분 내지 수시간 범위일 수 있다.

열산발생제를 사용하면, 산의 열적 생성 과정에서 잔류물이 생길 수 있다. 예를 들면 할로트리아진은 가열시 목적하는 산 외에도 비닐알콜 중합체의 히드록실기와 할로트리아진 사이의 반응의 결과로서 펜던트 트리아진기를 갖는 비닐알콜 중합체를 생성한다. 열산발생제로서 비닐 클로라이드 중합체의 사용은 비닐 클로라이드 중합체쇄를 따라 할로겐화수소제거된 세그먼트(-CH=CH-)를 생성할 것이다. 이러한 잔류물은 소량으로 존재하며, 통상적으로는 수득된 편광자의 목적하는 광학 성질을 방해하지 않는다. 잔류물은 공여층에서도 발견될 수 있다. 잔류물을 통상적인 분석 기법, 예를 들면 적외선, 자외선 및 NMR 분광분석법, 기체 또는 액체 크로마토그래피, 질량 분광분석법, 또는 이러한 기법들의 조합을 사용해서 검출할 수 있다. 따라서, 본 발명은 배향된 비닐알콜 필름층, 공여층 및 열산발생제로부터 유래된 검출가능한 양의 잔류물을 포함할 수 있다.

필요한 경우, 물체의 소정의 영역만을 조사에너지에 노출시킬 수 있고, 그 결과 비닐알콜 중합체의 상응하는 영역만이 탈수되어 폴리(아세틸렌) 블록을 형성 하므로 패턴화된 편광자가 생성된다. 따라서, 본 발명은 전환되지 않은 비닐알콜 중합체의 영역에 인접하는, 소정의 패턴으로 배열된 배향된 비닐알콜 중합체/폴리(아세틸렌) 공중합체의 하나 이상의 층을 포함하는 편광자를 제공한다. 별법으로, 소정의 패턴화된 영역은 열산발생제의 패턴 코팅에 의해, 예를 들어 비닐 클로라이드 중합체층의 패턴 코팅에 의해 제조될 수 있다. 그러한 구조물에서, 공여층은 비닐알콜 중합체층에 탈착가능하게 부착되어 공여층이 제거되고 추가 탈수가 방지되도록 하는 것이 바람직하다.

산이 발생되는 가열 단계와 동시에 또는 그 후에, 물체를 추가 가열하여 비닐알콜 중합체의 탈수를 촉진시킴과 동시에 비닐알콜 중합체 주쇄상에 폴리(아세틸렌) 블록을 형성할 수 있다. 이러한 가열 단계의 온도 및 시간은 최종 편광자의 광학 성질에 영향을 미칠 수 있다. 특정 광학 성질의 경우 시간과 온도 사이에는 균형이 존재한다는 것을 알 것이다. 예를 들면 특정 온도에서는, 보다 긴 노출 시간을 사용하면 보다 낮은 투과성의 편광자를 제조할 수 있다. 특정 노출 시간에서는, 보다 높은 온도를 사용하면 보다 낮은 투과성의 편광자를 제조할 수 있다. 유용한 온도 및 시간은 90 내지 약 200℃의 온도 및 수초 내지 수시간의 시간이다. 일반적으로 높은 투과성의 편광자를 원할 경우, 낮은 가열 온도가 바람직하다. 보다 낮은 투과성의 편광자를 원할 경우에는, 보다 높은 가열 온도를 사용해야 한다. 가열 및 조사를 동시에 수행할 경우에는, 가열 시간과 노출 시간이 동일할 필요가 없다.

이렇게 얻어진 편광자의 광학 성질을, 미국특허 제 5,666,223 호(베네트 등) 에 기술된 공정으로 개선시킬 수 있다. 배향된 편광자를 두번째로 약 5 내지 약 160%로 신장하는 제 2 배향 단계를 사용해서 포토픽(photopic) 및 이색성비를 특별히 개선할 수 있다. 이러한 추가의 배향은 편광자의 변색을 방지하고 UV 조사에 대한 안정성을 증가시킬 수 있다.

본 발명의 공정은 배향되고 조사된 편광자를 붕산염 수용액과 접촉시켜 완화(relaxation) 및 가교를 수행하는 안정화

단계를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 단계를 조사 및 가열 후에 수행할 수 있고, 제 2 배향 단계를 사용하는 경우, 제 2 배향 단계와 동시에 또는 그 후에 수행할 수 있다. 편광자를 붕산염으로 처리할 경우, 안정화 용액은 일반적으로 붕산 또는 알칼리 붕산염 또는 이들의 혼합물을 포함할 것이다. 이러한 붕산염 처리 단계를 통해 비닐알콜 중합체의 표면상에 폴리비닐 오르토보레이트의 층이 생성된다고 생각된다.

일반적으로 붕산의 농도는 붕산염의 농도보다 높다. 유용한 용액은 예를 들면 붕산염을 1 내지 6 중량%로 포함하고 붕산을 5 내지 20 중량%로 포함한다. 비닐알콜 필름층을 붕산염으로 가교시키기 전에 팽창시키기 위해서, 상온 내지 약 비등점의 온도, 바람직하게는 약 50 내지 85℃에서 1 내지 10분동안 편광자를 붕산염 용액과 접촉시킬 수 있다.

또한, 붕산염 수용액은 초기 산을 씻어버리므로, 비닐알콜 중합체의 추가의 탈수를 방지하므로, 열 및 습기의 악영향에 대해 편광자를 추가로 안정화시킨다.

붕산염 외의 제제를 사용하여 비닐알콜 필름층을 안정화시킬 수 있다. 일반적으로, 임의의 다가 산 또는 그의 유도체(예를 들면 에스테르)를 안정화 단계에서 사용할 수 있다. 또다른 유용한 안정화제는 유기실란, 예를 들면 미국특허 제 4,818,624 호(다우니(Downey))에 기술된 것이다. 이러한 유기실란은 비닐알콜 중합체 표면상의 자유 히드록실기를 실릴화한다고 생각된다. 다른 안정화제는 알데히드, 특히 디알데히드를 사용한 케탈 형성, 무기 화합물, 예를 들면 게르마늄산 및 게르마늄산염, 티탄염 및 에스테르, 크롬산염, 바나듐산염, 쿠프르산 및 기타 IB족 염과의 회합을 포함할 수 있다.

본 발명의 편광자를, 지금까지 편광자 물질이 사용되어 온 용도, 예를 들면 액정 디스플레이 패널, 선글라스, 선바이저(sun visor), 창유리, 섬광 제거 패널, 예를 들면 CRT 모니터와 함께 사용되는 것, 프로젝션 스크린 및 모니터 및 광고 디스플레이에 사용할 수 있다.

실시예

하기 기재된 것을 제외하고는, 이들 실시예에 사용된 모든 물질은 알드리치 케미칼스(Aldrich Chemicals)(미국 위스콘신주 밀워키 소재)에서 상업적으로 시판되는 것이다.

실시예 1

하기 기재된 바와 같이 용액 중합에 의해 폴리(이소옥틸 아크릴레이트-co-이소보르닐 아크릴레이트)중합체를 제조하였다. 이소옥틸 아크릴레이트(IOA, 90 중량부), 이소보르닐 아크릴레이트(IBA, 10 중량부), 벤질 디메틸 케탈(0.2 중량부, 사르토머(Sartomer)(미국 펜실바니아주 웨스터 체스터 소재)에서 에사큐어(Esacure) KB-1로서 시판됨) 및 에틸 아세테이트(100 중량부, EM 사이언스(EM Science)(미국 뉴저지주 깁스타운 소재)에서 시판됨)의 혼합물을 15분 동안 N_2로 스파징된 반응 용기에 가하고, UV 광(2개의 실바니아(Sylvania) F40/350 BL 형광 튜브(미국 매사추세츠주 댄버스 소재))에 18시간 동안 교반과 함께 노출시켰다. 이 샘플을 에틸 아세테이트 50 중량부로 희석시키고, 하기 실시예를 제조하는데 사용하였다. 일련의 실시예는 상기 기재된 중합체 10 중량부를 시아누르 클로라이드 0 내지 0.4 중량부 및 1-데칸올 0 내지 1 중량부와 혼합함으로써 제조하였다.

8-경로(eight-path) 습식 필름 도포기를 사용하여, 각각의 용액을 앞서 배향된 폴리(비닐알콜)(PVA) 필름상에 0.508㎜의 습윤 두께로 코팅하였다. 두께가 12.7 내지 15.2 ㎛인 PVA 필름은 4:1의 연신비를 가지며, 이것을 두께 0.152㎜의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 필름의 폴리(비닐리덴 클로라이드)-프라이밍된 표면에 적층하였다.

배향 전, 미국 뉴저지주 로체스터 소재의 이스트만 코닥(Eastman Kodak)으로부터 캐스트 PVA 필름(두께 0.048 내지 0.051㎜)을 입수했는데, 이것은 중합도가 약 2000이고 가수분해도가 98 내지 99 몰%인 폴리(비닐알콜)로 이루어졌다. 이렇게 얻은 코팅을 65℃에서 5분 동안 건조하였다. 실리콘 저-접착력 백사이즈(LAB)을 갖는 PET 필름(두께 0.051㎜)을 확산 보호층으로서 작용하는 얻어진 산 공여층 표면에 LAB 측면을 밑으로 적층하였다.

얻어진 샌드위치 구조물을 133℃로부터 156℃로 온도를 상승시키면서 오븐에 서 8분 동안 배치하여 PVA를 폴리아세틸렌으로 부분 전환시켰다. 가열 노출후, 3개의 구조물(실시예 1E, 1F 및 1H)은 얼룩 밤색으로 변하였고, 이는 PVA가 폴리(아세틸렌)으로 부분 탈수된 것을 나타내었다. PET/LAB 확산 보호층을 제거하고, 에틸 아세테이트를 사용하여 PVA 필름으로부터 폴리(이소옥틸아크릴레이트-co-이소보르닐 아크릴레이트)을 씻어내었다. 샘플광선과 기준광선 둘 다에 편광자를 갖는 분광광도계(퍼킨 엘머 람다 900 US/VIS/NIR 분광계)를 사용하여, 위에서 얻어진 부분 탈수된 PVA 필름의 UV-VIS 흡수 스펙트럼을 측정하였다. PVA 필름의 흡수 스펙트럼은 편광자의 광축에 평행하게 놓이고 이어서 수직하게 놓인 필름의 배향축으로 측정하였다. 평행한 위치에 있는 구조물의 최대 흡수 파장(λ_{max})에서의 흡광도(A)를 동일한 파장에서 수직인 위치에서의 흡광도로 나눔으로써($R_D = A_{=}/A_{\perp}$) 이색성 비(R_D)를 계산하였다. 그 결과를 표 1에 명시하였다.

[표 1]

실시예	시아누르 클로라이드(중량부)	1-데칸올(중량부)	색	R_D	λ_{max} (nm)
1A *	0	0	없음	NA	NA
1B	0.02	0.052	없음	NA	NA
1C	0.02	0	없음	NA	NA
1D	0.041	0.112	없음	NA	NA
1E	0.121	0.312	얼룩 밤색	3.714	552
1F	0.201	0.517	얼룩 밤색	1.473	552
1G	0.201	0	없음	NA	NA
1H	0.401	1.038	얼룩 암밤색	2.936	552
* 비교예					

이들 측정은 밤색으로 변한 실시예가 모두 1보다 상당히 큰 그의 R_D 값으로 입증되는 바와 같이 편광자이라는 것을 나타낸다. 또한, 이들 측정은 유리 알콜의 첨가가 산의 생성을 돕는다는 것을 나타낸다(실시예 1F 및 1G). 실시예 1E의 UV-VIS 흡수 스펙트럼은 도 2에 나타내었다.

실시예 2

폴리(IOA-co-IBA) 중합체를 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조하였다. 이 중합체 10 중량부를 시아누르 클로라이드 0 내지 0.4 중량부 및 1-데칸올 0 내지 1.05 중량부와 밤새 혼합함으로써, 일련의 실시예를 제조하였다. 실시예 1에 기재된 바와 같이 이들 용액으로 샌드위치 구조물을 제조하였다. 그 후, 이들을 165℃의 오븐에서 15분 동안 배치시킴으로써 전환시켰다. 열에 노출후, 실시예 2A를 제외한 모든 실시예는 PVA의 부분 탈수의 밤색 특성을 나타내었다. 결과를 하기 표 2에 요약하였다.

[표 2]

실시예	시아누르 클로라이드(중량부)	1-데칸올(중량부)	색
2A *	0	0	없음
2B	0.02	0.057	불균일한 연한 적갈색
2C	0.041	0.109	불균일한 적갈색
2D	0.12	0.312	불균일한 적갈색
2E	0.2	0.521	불균일한 암적갈색
2F	0.2	0	불균일한 적갈색
2G	0.28	0.73	불균일한 암적갈색
2H	0.401	1.049	불균일한 암적갈색
* 비교예			

특히, 실시예 2E 및 2F는 유리 알콜이 이들 구조물에서 산을 생성하는데 유리하나 요구되는 것은 아니라는 것을 입증한다.

실시예 3

이소옥틸 아크릴레이트(IOA)와 아크릴아미드의 공중합체를 용액 중합에 의해 제조하였다. IOA 95 중량부, 아크릴아미드(ACM) 5 중량부, 2,2'-아조비스(2-메틸부트로니트릴) 0.4 중량부, 2-프로판올(EM Science(미국 뉴저지주 깁스타운 소재)) 2 중량부 및 에틸 아세테이트(EM Science(미국 뉴저지주 깁스타운 소재)) 150 중량부의 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 질소 가스로 15분 동안 스파징한 후, 교반과 함께 65℃에서 24시간 동안 가열하였다. 생성된 중합체 용액 10 중량부를 시아누르 클로라이드 0.2 중량부 및 1-데칸올 0.52 중량부와 밤새 혼합함으로써, 샘플을 제조하였다. 이 혼합물은 밤새 백색으로 변하였다. 샌드위치 구조물을 제조하고, 실시예 1에서와 같이 전환시켰다. 가열후, 실시예는 PVA의 부분 탈수의 밤색 특성으로 변하였다.

실시예 4

하기 실시예는 K-형 편광자를 생성하기 위한 산 공여체로서 중합체 매트릭스없이 작은 분자의 사용을 기재하고 있다. 시아누르 클로라이드(18.4 g, 0.1 mol), 폴리(에틸렌 글리콜)모노메틸 에테르(55.0 g, 0.1 mol), 트리에틸 아민(10.1 g, 0.1 mol) 및 톨루엔(150 ml, EM Science(미국 뉴저지주 깁스타운 소재))을 교반 막대가 있으며 응축기가 장착된 플라스크에 첨가하여 혼합물을 6시간 동안 환류시킴으로써 열산발생제를 제조하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 여과하여 침전물을 제거하고, 용매를 회전 증발기로 제거하였다. 생성물은 황색 오일이었고, 69.9 g이 수득되었다.

8-경로 습식 필름 도포기를 사용하여, 상기 황색 오일을 PVA 필름(실시예 1에 기재됨)상에 0.254㎜의 두께로 코팅하였다. 샘플의 일부를 PET(0.152 mm 두께) 로 피복하고, 샘플의 일부는 피복하지 않은 상태로 남겨두었다. 샘플을 165℃의 오븐에서 5분 동안 배치하여 PVA의 부분 전환을 수행하였다. 가열후, 오일을 물로 세척하였다. 샘플의 피복 및 비피복된 부분은 색이 불균일하지만 PVA의 부분 탈수의 밤색 특성으로 변하였다.

실시예 5

하기 실시예는 산관능성 중합체 공여체 매트릭스를 또다른 유형의 트리아진 기재의 HCl 공급원과 조합하여 사용하여 K-형 편광자를 생성하는 것을 기재하고 있다. 이소옥틸 아크릴레이트 90 중량%와 아크릴산 10 중량%를 함유하는 용액 중합체를 실시예 1에 개시된 과정에 따라 합성하였다. 이 중합체 용액에 미국 특허 5,723,513호(Bonham 등)에 기재된 바와 같이 제조된 5 중량%의 2-(3,4-디메톡시페닐)-4,6-비스-트리클로로메틸-[1,3,5]트리아진을 용해시켰다. 그 후, PVA/PET 기재, 코팅 과정, PET/LAB 보호층 및 실시예 1에 기재된 전환 과정을 사용하여 K-형 편광자를 제조하였다. 이 편광자는 다소 외관이 얼룩하지만, PVA의 폴리아세틸렌으로의 탈수와 관련된 전환후 밤색 특성을 나타내었다. 형성된 편광자는 525 nm 만큼 높은 λ_{max} 및 3.35 만큼 높은 R_D 를 가졌다.

실시예 6

하기 실시예는 알콜 관능성 공중합체를 HCl의 공급원으로서의 시아누르 클로라이드와 조합하여 사용하여 폴리비닐알콜의 폴리아세틸렌으로의 탈수를 촉진하고, 그에 의해 K-형 편광자를 제조하는 것을 기재하고 있다.

이소보르닐 아크릴레이트(IBA, 24.98 g)와 이소옥틸 아크릴레이트(IOA, 225.04 g)의 원료 혼합물을 제조하였다. 후속적으로, 이 혼합물에 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)(VAZO 67, Dupont Chemicals(미국 델라웨어주 윌밍톤 소재)에서 시판됨) 및 에틸 아세테이트를 하기 표 3에 기재된 바와 같이 가하였다.

[표 3]

실시예	IOA/IBA 혼합물	HEMA	VAZO 67	에틸 아세테이트
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

이들 혼합물을 20분 동안 질소로 스파징하고, 70℃ 물 진탕기 조에 배치하였다. 혼합물을 가열하고, 약 20시간 동안 교반하였다. 후속적으로, 대략 25 g의 각각의 용액을 시아누르 클로라이드 0.5 g과 혼합하였다. 그 후, 이를 실시예 1에 기재된 바와 같이 PET상에 지지된 폴리비닐알콜 배향된 필름상으로 코팅하였다. 8-경로 습식 필름 도포기를 사용하여 공칭 습윤 코팅 두께 0.38 mm로 코팅을 수행하였다. 건조할 때까지 샘플을 45℃에서 가열하였다. 그 후, 실리

콘 LAB로 처리된 PET의 층(0.051 mm 두께)을 약한 압력으로 공중합체층의 상부에 적층시키고, 총 구조물을 165℃에서 10분 동안 가열하였다. 밤색 특성의 강도로 나타나는 바와 같이 전환률의 양은 일반적으로 알콜의 농도와 함께 증가하였고, 가장 어두운 색이 실시예 6D에 대해 관찰되었다. 이 색은 일반적으로 필름을 가로질러 불균일하였다. 실시예 6D는 552 nm의 λ_{max} 및 4.22의 R_D 를 가졌다.

실시예 7

하기 실시예는 폴리비닐알콜의 폴리아세틸렌으로의 전환을 위해 HCl의 공급원으로서 촉진제와 조합하여 폴리비닐클로라이드(PVC)를 사용하여 K-형 편광자를 생성하는 것을 기재하고 있다. 일련의 4가지 조성물이 하기 표에 요약한 바와 같이 바람직하였다. 고밀도 투명(High Density Clear) HD013809는 루틀랜드 플라스틱 테크놀로지스,인크(Rutland Plastic Technologies, Inc.)(미국 노쓰캐롤라이나주 파인빌 소재)에서 시판되는 PVC 기재의 스크린 인쇄 오가노졸이었다. 원더마스크(Wondermask) P는 테크스프레이사(Techspray, Inc.)(미국 텍사스주 아마릴로 소재)에서 시판되는 아크릴 기재의 박리가능한 솔더 마스크이었다. 조성물을 간단한 혼합에 의해 제조하였다. 테트라부틸암모늄 브로마이드를 오가노졸 또는 솔더 마스크에 첨가하기 전에 물에 용해하였다.

[표 4]

실시예 번호	HD013809	원더마스크 P	증류수	NBu_4Br
7a	20 g	-	-	-
7b	20 g	-	1 g	2 g
7c *	-	20 g	-	-
7d *	-	20 g	1 g	2 g
* 비교예				

혼합후, 이들 조성물을 8-경로 습식 필름 도포기를 사용하여 폴리에스테르 배킹상에 지지된 배향된 폴리비닐알콜 필름상으로 공칭 습윤 코팅 두께 0.254 mm로 코팅하였다. 사용된 폴리비닐알콜 필름 및 폴리에스테르 배킹은 실시예 1에 기재되었다. 필름을 66℃에서 1시간 동안 건조하였다. 이 때, 폴리아세틸렌을 형성하는 폴리비닐알콜의 탈수의 밤색 특성에 대한 증거가 존재하지 않았다. 후속적으 로, 필름을 대략 163℃에서 3분 동안 가열하였다. 박리에 의해 오가노졸 또는 솔더 마스크의 제거후, 비교예 7c 또는 7d의 어떤 것도 폴리비닐알콜의 탈수에 대한 어떠한 증거도 나타내지 않았다. 대조적으로, 실시예 7b는 플라스티졸 필름의 제거후 진한 균일한 밤색을 나타내었다. 이 필름의 UV-VIS 스펙트럼은 도 3에 나타나 있다. 형성된 편광자는 560 nm의 λ_{max} 및 4.68의 R_D 를 가졌다. 실시예 7a는 상업적으로 시판되는 PVC에서의 억제제의 존재로 인해 실패하였다고 믿어진다.

실시예 8

메톡시-2-에틸헥실옥시 폴리(페닐렌 비닐렌)(MePPV)에 대한 염소 함유 전구체 중합체를 미국 특허 5,558,904호의 실시예 5에 따라 합성하였다. 중합체를 10 중량% 용액으로서 배향된 PVA상으로 캐스팅하였다. 중합체를 주변 조건에서 공기 건조시킨 후, 실리콘 테이프(3M Co., 미국 미네소타주 세인트 폴 소재)의 보호 코팅물을 필름의 일부상에 배치하였다. 165℃에서 10분 동안 가열할 때, K 형 편광 필름이 보호 코팅물을 함유하지 않은 영역을 비롯하여 중합체에 의해 피복된 모든 영역상에 형성되었다. 이를 PVA의 폴리아세틸렌으로의 탈수와 관련된 밤색 특성의 형성 및 공지된 편광자를 사용한 입증에 의해 결정하였다.

실시예 9

본 실시예는 공여층에서 HCl을 생성하는 가열 수단을 사용하여 생성된 편광자의 패턴성을 나타낸다. PVC 함유 고밀도 투명 HD013809, 물 및 NBu_4Br의 혼합물을 실시예 7에 기재된 바와 같이 PET 상에 지지된 배향된 폴리비닐알콜상으로 코팅 하였다. 오가노졸 필름의 일부를 66℃에서 약 45분 동안 건조시킨 후 폴리비닐알콜로부터 박리 제거하였다. 후속적으로, 잔류 샌드위치 구조물을 165℃에서 2분 동안 가열하였다. 탈수에 의한 폴리비닐알콜중 폴리아세틸렌 블록 형성의 밤색 특성은 PVC 기재의 필름에 의해 피복된 잔류하는 영역에서만 발견되었다. 따라서, 편광자는 단지 PVC가 존재하는 곳에서만 생성되었고, 이는 필름중 목적하는 패턴의 형성을 가능하게 한다.

실시예 10

하기 실시예는 할로트리아진 관능성 중합체 기재의 HCl 공급원을 사용하여 K-형 편광자를 제조하는 것을 기재하고 있다. 80% 이소옥틸 아크릴레이트 및 20% 이소보르닐 아크릴레이트를 함유하는 시럽을 제조하였다. 별도로, 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 시아누르 클로라이드(트리클로로트리아진)과 실온에서 1:1 몰비로 반응시킴으로써 할로트리아진 관능성 아크릴레이트를 제조하였다. 90 중량% IOA/IBA 시럽, 10 중량% 할로트리아진 관능성 아크릴레이트 및 0.5 중량% 다라쿠르(Daracur)(상표명) 1173 개시제(Ciba Specialty, 미국 뉴욕주 호톤 소재)를 포함하는 시럽으로부터 할로트리아진 관능성 중합체를 제조하였다. 이 시럽을 실시예 1에서와 같이 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 배킹상의 배향된 폴리(비닐알콜) 필름상에 코팅하고, 보호층으로서 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 릴리이스 라이너로 피복하였다. 상기 구조물을 30분 동안 UV 광에 노출시켜 단량체를 중합한 후, 10분 동안 165℃로 가열하였다. 이 편광자는 PVA의 폴리아세틸렌으로의 탈수와 관련된 전환후 밤색 특성을 나타내었다.

실시예 11

하기 실시예는 HCl의 공급원으로서 할로트리아진 관능성 중합체와 조합하여 1-데칸올을 사용하여 K-형 편광자를 제조하는 것을 기재하고 있다. 80% 이소옥틸 아크릴레이트 및 20% 이소보르닐 아크릴레이트를 함유하는 시럽을 제조하였다. 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 시아누르 클로라이드와 실온에서 1:1 몰비로 반응시킴으로써 할로트리아진 관능성 아크릴레이트를 제조하였다. 78 중량% IOA/IBA 시럽, 13 중량% 1-데칸올, 9 중량% 할로트리아진 관능성 아크릴레이트 및 0.5 중량% 다라쿠르(상표명) 1173 개시제(Ciba Specialty, 미국 뉴욕주 호톤 소재)를 포함하는 시럽으로부터 트리아진 관능성 중합체를 제조하였다. 이 시럽을 실시예 1에서와 같이 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 배킹상의 배향된 폴리(비닐알콜) 필름의 상부에 코팅하고, 보호층으로서 사용된 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 릴리이스 라이너로 피복하였다. 상기 구조물을 30분 동안 UV 광에 노출시킨 후, 10분 동안 165℃로 가열하였다. 이 편광자는 PVA의 폴리아세틸렌으로의 탈수와 관련된 전환후 밤색 특성을 나타내었다.

실시예 12

메틸 α-클로로아크릴레이트를 문헌(Pathak, Macromolecules 1986, 19, 1035-1042)에 보고된 바와 같이 합성하였다. 메틸 α-클로로아크릴레이트의 단독중합체를 다라쿠르 1173(Ciba Specialty, 미국 뉴욕주 호톤 소재)과 함께 에틸 아세테이트중 광화학적 중합에 의해 제조하였다. 상기 단독중합체의 메틸렌 클로라이드 용액을 사용하여 배향된 PVA 필름의 표면상에 필름을 제조하였다. 생성된 구 조물을 10분 동안 165℃로 가열하였다. 이 편광자는 보호 필름을 함유한 영역 및 함유하지 않은 영역에서 PVA의 폴리아세틸렌으로의 탈수와 관련된 전환후, 밤색 특성을 나타내었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
배향된 비닐알콜 중합체 필름층, 및

열산발생제(thermal acid generator)를 포함하는 산 공여층(acid donor layer)

을 포함하고, 상기 열산발생제의 활성화 온도는 200℃ 이하인 예비편광물체(pre-polarizing article).

청구항 2.
제1항에 있어서, 열에너지에 노출시켜 비닐알콜 중합체의 폴리(비닐알콜)/폴리(아세틸렌) 공중합체로의 부분 탈수를 수행함으로써 편광물체를 생성하는 것인 예비편광물체.

청구항 3.
제1항에 있어서, 상기 산 공여층이 상기 비닐알콜 중합체 필름층에 상기 열산발생제의 코팅물을 포함하는 예비편광물체.

청구항 4.
제1항에 있어서, 상기 산 공여층이 상기 열산발생제와 유리전이온도 25℃ 미만의 중합체의 혼합물을 포함하는 예비편광물체.

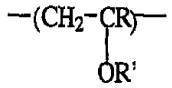
청구항 5.
제1항에 있어서, 상기 산 공여층이 상기 열산발생제와 무정형 중합체의 혼합물을 포함하는 예비편광물체.

청구항 6.
제1항에 있어서, 상기 산 공여층이 상기 열산발생제와 소수성 중합체의 혼합물을 포함하는 예비편광물체.

청구항 7.
제4항에 있어서, 상기 공여 중합체층이 접착제층인 예비편광물체.

청구항 8.
제1항에 있어서, 상기 비닐알콜 중합체가 하기 화학식 I의 단량체의 중합체 및 공중합체를 포함하는 예비편광물체.

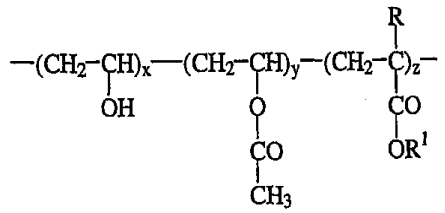
<화학식 I>



상기 식에서, R은 H, C_1-C_8 알킬 또는 아릴 기이고, R'은 H 또는 가수분해성 관능기이다.

청구항 9.
제8항에 있어서, 하기 화학식 II의 공중합체를 포함하는 예비편광물체.

<화학식 II>



상기 식에서, R은 수소 또는 메틸이고,

R^1은 C_6-C_{18} 알킬기이고,

y는 0 내지 30 몰%이고,

z는 0.5 내지 8 몰%이고,

x는 70 내지 99.5 몰%이다.

청구항 10.
제1항에 있어서, 상기 비닐알콜 중합체가 폴리(비닐알콜) 및 에틸렌/비닐알콜 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 예비편광물체.

청구항 11.
제1항에 있어서, 지지층을 더 포함하는 예비편광물체.

청구항 12.
제11항에 있어서, 상기 지지층이 상기 배향된 비닐알콜 중합체 필름층에 결합되어 있는 예비편광물체.

청구항 13.
제11항에 있어서, 상기 지지층이 상기 공여층에 결합되어 있는 예비편광물체.

청구항 14.
제1항에 있어서, 상기 열산발생제가 할로트리아진 및 비닐 할라이드 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 예비편광물체.

청구항 15.
제1항에 있어서, 상기 열산발생제가 비닐알콜 중합체의 양에 대해 0.1 중량% 이상의 양으로 사용되는 예비편광물체.

청구항 16.
제1항에 있어서, 비닐알콜 중합체 필름층, 확산 보호층 및 이들 사이에 배치된 상기 공여층을 포함하는 예비편광물체.

청구항 17.
제1항에 있어서, 상기 비닐알콜 중합체층이 다가 산 또는 그의 유도체로 안정화되는 예비편광물체.

청구항 18.
제1항에 있어서, 상기 비닐알콜 중합체층이 붕산염으로 안정화되는 예비편광물체.

청구항 19.
제1항에 있어서, 제1 및 제2 배향된 비닐알콜층들 및 이들 사이에 배치된 공여층을 포함하는 예비편광물체.

청구항 20.
제19항에 있어서, 배향된 비닐알콜층의 각각의 노출된 표면상에 보호층을 더 포함하는 예비편광물체.

청구항 21.
제1항에 있어서, 상기 비닐알콜 중합체층이 용액 캐스팅에 의해 제조되는 예 비편광물체.

청구항 22.
제1항에 있어서, 상기 비닐알콜 중합체층이 용융물로부터 캐스팅에 의해 제조되는 예비편광물체.

청구항 23.
제2항에 있어서, 부분 탈수된 비닐알콜 중합체층이 붕산염 용액으로 처리되어 비닐알콜 중합체를 가교시킨 것인 예비편광물체.

청구항 24.
제1항에 있어서, 상기 배향된 비닐알콜 중합체 필름층이 2배 내지 10배 일축 배향된 것인 예비편광물체.

청구항 25.
제1항에 있어서, 상기 공여층이 상기 비닐알콜 중합체층에 소정의 패턴으로 배치되어 있는 예비편광물체.

청구항 26.
제1항에 있어서, 공여층 및 배향된 비닐알콜 중합체가 교대되는 층을 포함하는 예비편광물체.

청구항 27.
제1항에 있어서, 상기 열산발생제가 할로트리아진을 포함하는 예비편광물체.

청구항 28.
제1항에 있어서, 상기 공여층이 중합체 매트릭스에 분산된 할로트리아진을 포함하는 예비편광물체.

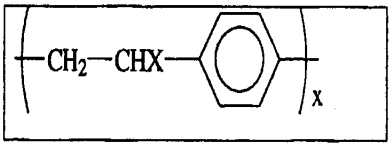
청구항 29.
제1항에 있어서, 상기 공여층이 중합체 매트릭스에 분산된 할로트리아진 및 히드록시 관능성 화합물을 포함하는 예비편광물체.

청구항 30.
제1항에 있어서, 상기 공여층이 히드록실 관능성 중합체 매트릭스에 분산된 할로트리아진을 포함하는 예비편광물체.

청구항 31.
제1항에 있어서, 상기 공여층이 펜던트(pendant) 할로트리아진기 및 펜던트 히드록실기를 갖는 중합체를 포함하는 예비편광물체.

청구항 32.
제1항에 있어서, 상기 공여층이 하기 화학식 V의 중합체 또는 공중합체를 포함하는 예비편광물체.

<화학식 V>



청구항 33.
제1항에 있어서, 상기 산 공여층이 비닐 할라이드 중합체 및 임의로 촉진제를 포함하는 예비편광물체

청구항 34.
제33항에 있어서, 상기 비닐 할라이드 중합체층이 비닐 클로라이드의 단독중합체 및 공중합체, 및 임의로는 촉진제를 포함하는 예비편광물체.

청구항 35.
제34항에 있어서, 상기 촉진제가 암모늄 또는 포스포늄 할라이드 화합물을 포함하는 예비편광물체.

청구항 36.
제1항의 예비편광물체를 가열시켜 제조된, 배향된 폴리(비닐알콜)/폴리(아세틸렌) 공중합체의 하나 이상의 층 및 열산발생제로부터의 잔류물을 함유하는 산 공여층을 포함하는 K-형 편광자.

청구항 37.
제36항에 있어서, 상기 산 공여층이 상기 잔류물과 유리전이온도 25℃ 미만의 중합체의 혼합물을 포함하는 편광자.

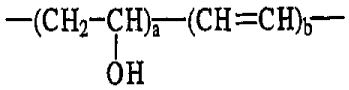
청구항 38.
제36항에 있어서, 상기 산 공여층이 상기 잔류물과 무정형 중합체의 혼합물을 포함하는 편광자.

청구항 39.
제36항에 있어서, 상기 공여 중합체층이 상기 잔류물과 소수성 중합체의 혼합물을 포함하는 편광자.

청구항 40.
제36항에 있어서, 상기 공여층이 상기 잔류물과 접착제의 혼합물을 포함하는 편광자.

청구항 41.
제36항에 있어서, 가열시켜 폴리(비닐알콜)을 폴리(비닐알콜)/폴리(아세틸렌) 공중합체로 전환시킨 편광자.

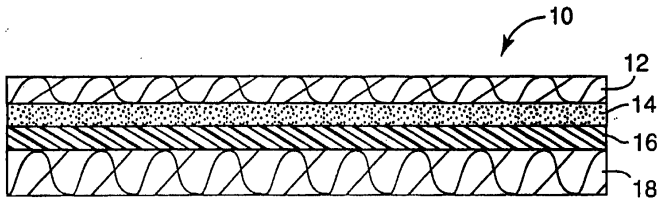
청구항 42.
제32항에 있어서, 상기 폴리(비닐알콜)/폴리(아세틸렌) 공중합체가 하기 구조를 갖는 편광자.



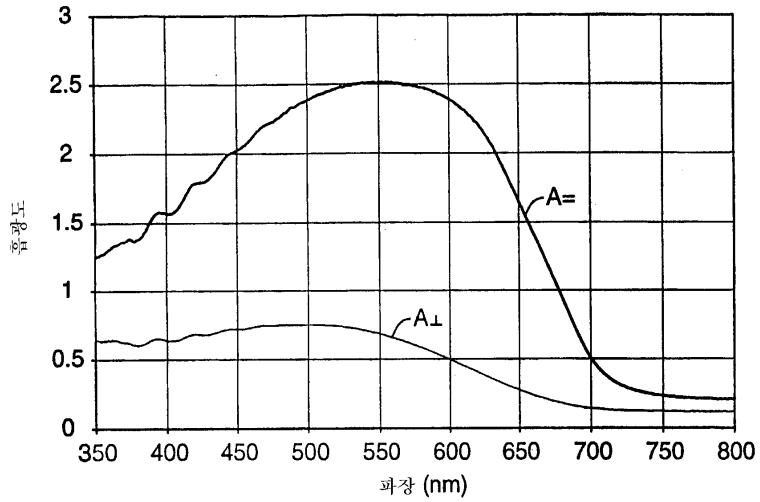
상기 식에서, $-(CH_2-CHOH)_a-$는 폴리(비닐알콜)의 블록이고, $-(CH=CH)_b-$는 폴리(아세틸렌)의 공액화 블록이고, a 및 b는 a+b가 500 이상이 되게 하는 수로서, a>b이고, b는 공액화 발색단을 생성하기에 충분히 크다.

도면

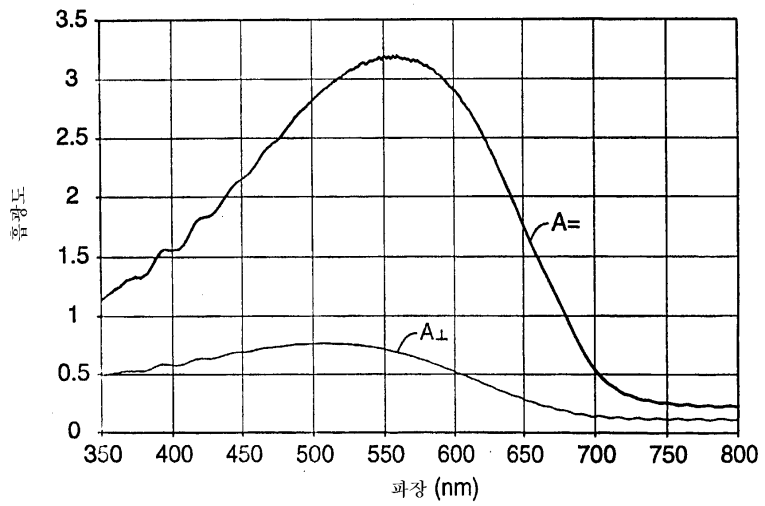
도면1



도면2


3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
흡광도
A=
A⊥
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
파장 (nm)

도면3


3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
흡광도
A=
A⊥
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
파장 (nm)