



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03807809.0

[43] 公开日 2005 年 7 月 27 日

[11] 公开号 CN 1646953A

[22] 申请日 2003.2.4 [21] 申请号 03807809.0

[30] 优先权

[32] 2002.4.4 [33] US [31] 10/117,774

[86] 国际申请 PCT/US2003/003258 2003.2.4

[87] 国际公布 WO2003/085427 英 2003.10.16

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.8

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 托德·D·约翰 杜安·D·范斯勒

小罗伯特·T·菲茨西蒙斯

韦恩·S·马奥尼

凯文·M·莱万多夫斯基

米歇尔·S·文德兰

巴布·N·加德丹

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 7 页 说明书 33 页 附图 2 页

[54] 发明名称 K 型偏光片及其制备

[57] 摘要

本发明公开一种制备偏光片的方法，其中通过在足以使乙烯醇聚合物部分脱水形成乙烯醇/聚(乙炔)共聚物的温度下辐射预偏光件来实现，该预偏光件包括取向的乙烯醇聚合物膜层和含有热酸产生剂的酸给体层。



1. 一种制备偏光片的方法，所述方法包括如下步骤：

加热预偏光件以活化热酸产生剂，

5 所述的预偏光件包括：

单轴取向的乙烯醇聚合物膜层，及

酸给体层，其包括热酸产生剂；

其中所述的热酸产生剂的活化温度为 200°C 或更低。

10

2. 如权利要求 1 的方法，其中所述的热酸产生剂包括卤代三嗪。

3. 如权利要求 1 的方法，其中所述的给体层包括分散在聚合物基质中的卤代三嗪。

15

4. 如权利要求 1 的方法，其中所述的给体层包括分散在聚合物基质中的卤代三嗪和羟基功能性化合物。

5. 如权利要求 1 的方法，其中所述的给体层包括分散在羟基功能性聚合物基质中的卤代三嗪。

20

6. 如权利要求 1 的方法，其中所述的给体层包括具有卤代三嗪侧基和羟基侧基的聚合物。

25

7. 如权利要求 1 的方法，其中所述的给体层包括下式的聚合物或共聚物：

30



8. 如权利要求 1 的方法，其中所述的酸给体层包括卤代乙烯基聚合物和任选的促进剂。

5 9. 如权利要求 8 的方法，其中所述的卤代乙烯基聚合物层包括氯乙烯的均聚物和共聚物和任选的促进剂。

10 10. 如权利要求 8 的方法，其中所述的促进剂包括卤化铵或卤化鎓化合物。

11. 如权利要求 1 的方法，其中所述的预偏光件被加热至足以使10 乙烯醇聚合物部分脱水形成聚乙烯醇/聚乙炔共聚物的温度。

12. 如权利要求 11 的方法，其中聚乙烯醇/聚乙炔共聚物的取向度和脱水度足以使最大的二色性比  $R_D$  至少为 4。15

13. 如权利要求 11 的方法，其中所述的脱水度是 0.1~10%。

14. 如权利要求 1 的方法，还包括在 90-200°C 加热所述的预偏光件的步骤。20

15. 如权利要求 14 的方法，其中所述的用来实现部分脱水的加热步骤在所述的用来活化所述的热酸产生剂的加热步骤之后进行。

25 16. 如权利要求 14 的方法，其中所述的用来实现部分脱水的加热步骤与所述的用来活化所述的热酸产生剂的加热步骤同时进行。

17. 如权利要求 1 的方法，其中所述的酸给体层包括在所述的乙  
烯醇聚合物膜层上的所述的热酸产生剂涂层。

18. 如权利要求 1 的方法，其中所述的酸给体层包括所述的热酸产生剂和玻璃化转变温度低于 25°C 的聚合物的混合物。

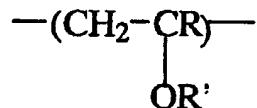
19. 如权利要求 1 的方法，其中所述的酸给体层包括所述的热酸产生剂和无定形聚合物的混合物。

20. 如权利要求 1 的方法，其中所述的酸给体层包括所述的热酸产生剂和疏水性聚合物的混合物。

10 21. 如权利要求 18 的方法，其中所述的给体聚合物层是结合层。

22. 如权利要求 1 的方法，其中所述的乙烯醇聚合物包括下式所示单元的聚合物和共聚物：

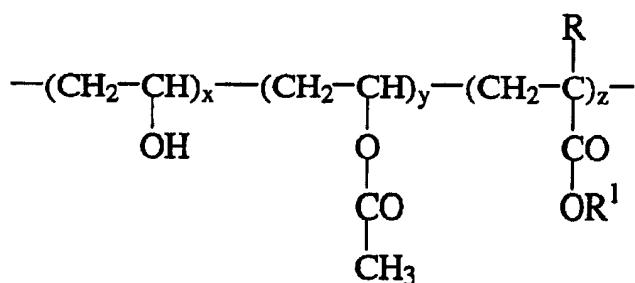
15



其中 R 是 H、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基或芳基；R'是 H 或可水解的官能团。

23. 如权利要求 22 的方法，包括下式的共聚物：

30



其中 R 是 H 或甲基；

R<sup>1</sup>是C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>烷基；

Y 是 0~30mol%:

40 Z 是 0.5~8mol%；及

X 是 70~99.5mol%。

24. 如权利要求 1 的方法，其中所述的乙烯醇聚合物选自聚(乙烯醇)及乙烯/乙烯醇共聚物。

5 25. 如权利要求 1 的方法，其中所述的预偏光件还包括载体层。

26. 如权利要求 25 的方法，其中所述的载体层与所述的取向的乙烯醇聚合物膜层结合。

10 27. 如权利要求 25 的方法，其中所述的载体层与所述的给体层结合。

28. 如权利要求 1 的方法，其中所述的热酸产生剂选自卤代三嗪和氯乙烯聚合物。

15 29. 如权利要求 1 的方法，其中所述的热酸产生剂的用量相对于乙烯醇聚合物的量而言至少为 0.1wt.%。

20 30. 如权利要求 1 的方法，其中所述的预偏光件包括乙烯醇聚合物膜层、扩散阻挡层和置于其间的所述给体层。

31. 如权利要求 1 的方法，其中所述的乙烯醇聚合物层通过溶液浇铸来制备。

25 32. 如权利要求 1 的方法，其中所述的乙烯醇聚合物层通过用熔体浇铸来制备。

33. 如权利要求 1 的方法，还包括用多元酸或其衍生物来稳定乙烯醇聚合物的步骤。

34. 如权利要求 33 的方法，包括使部分脱水的聚合物膜与硼酸盐溶液接触以交联乙烯醇聚合物的步骤。

5 35. 如权利要求 34 的方法，其中当所述的膜与硼酸盐溶液接触时可进一步被拉伸。

10 36. 如权利要求 1 的方法，其中所述的加热使所述的预偏光件具有预定的图案。

15 37. 如权利要求 1 的方法，其中所述的加热使所述的热酸产生剂释放 Brönsted 酸或 Lewis 酸，所述的酸从所述的给体层扩散进入所述的乙烯醇聚合物层中。

15 38. 如权利要求 1 的方法，其中所述的取向的乙烯醇聚合物膜层被单轴取向 2X~10X。

39. 一种制备偏光片的方法，所述方法包括如下步骤：

- a. 提供包括取向的乙烯醇聚合物膜的制件；  
b. 用含有热酸产生剂的聚合物组合物涂覆所述的取向的乙烯醇聚合物膜的表面；  
c. 层压所述的带有阻挡层的给体层；及  
d. 将所述的乙烯醇聚合物膜置于热源之下进行处理。

25 40. 如权利要求 39 的方法，其中步骤 a)所述的制件还包括与所述的取向的乙烯醇聚合物膜结合的载体层。

41. 如权利要求 1 的方法，还包括通过与甲硅烷化试剂接触来稳定所述的乙烯醇聚合物层的步骤。

42. 如权利要求 1 的方法，其中由所述的热酸产生剂产生的酸的 pKa 值≤0。

5 43. 如权利要求 1 的方法，其中所述的给体层置于带有预定图案的所述的乙烯醇聚合物层上。

44. 一种 K 型偏光片，其包括至少一层取向的聚乙烯醇/聚乙炔共聚物层和含有从热酸产生剂产生的残渣的酸给体层。

10 45. 如权利要求 44 的偏光片，其中所述的酸给体层包括所述的残渣和玻璃化转变温度低于 25°C 的聚合物的混合物。

46. 如权利要求 44 的偏光片，其中所述的酸给体层包括所述的残渣和无定形聚合物的混合物。

15 47. 如权利要求 44 的偏光片，其中所述的给体聚合物层包括所述的残渣和疏水性聚合物的混合物。

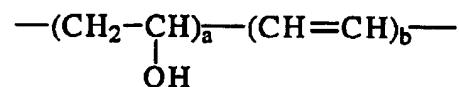
20 48. 如权利要求 44 的偏光片，其中所述的给体层包括所述的残渣和粘合剂的混合物。

49. 如权利要求 44 的偏光片，其中所述的聚乙烯醇/聚乙炔共聚物包括下式所示单体的共聚物：



30 其中 R 是 H、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基或芳基；R'是 H 或可水解的官能团。

50. 如权利要求 44 的偏光片，其中所述的聚乙烯醇/聚乙炔共聚物具有如下通式结构：



其中 $-(\text{CH}_2\text{---CHOH---})_a$ -代表聚乙烯醇嵌段， $-(\text{CH}=\text{CH})_b$ -代表聚乙炔共轭嵌段，a 和 b 是这样的数值要使  $a+b$  至少为 500， $a>b$ ，而且 b 足够大以产生共轭生色团。

## K型偏光片及其制备

### 5 发明领域

本发明涉及一种制备 K 型偏光片的方法，其以聚(乙烯醇)的单轴取向膜为特征，该取向膜含有共轭聚(乙炔)的光极化(二色性)嵌段。

### 背景技术

10 二色性偏光片是吸收性的线性偏光片，在入射光的吸收中具有矢量性的各向异性。因此取决于元件的振动方向，偏光片具有使元件差分吸收(和透过)入射光束的特性。一般地，偏光片沿着一个电磁矢量方向透过辐射能并沿着垂直的电磁矢量方向吸收能量。一旦入射光束进入二色性偏光片，其将遇到两种不同的吸收系数(一个低吸收系数和  
15 一个高吸收系数)，从而发射的光基本上在低吸收(高透过)方向振动。

20 合成偏光片的发展使得在广泛应用中利用光极化元件成为可能，如在液晶显示器的屏幕中，其中组合使用偏光片和可寻址的液晶材料以提供图像形成的基础。偏光片也用于多种光学应用中，如降低摄影或 CRT 显示器中的强光或镜面反射的亮度。

25 公知的合成偏光片是“K 型”偏光片，其中通过使聚乙烯醇脱水来制备线性二色性光极化材料。K-型偏光片也被称为固有偏光片，这是因为吸收生色团是在聚合物骨架中结合的结果，而不是由于加到聚合物基质中的染料的原因。这些偏光片包括取向聚乙烯醇的薄片，取向聚乙烯醇含有聚(乙炔)嵌段(即-[CH=CH-]<sub>n</sub>)的光极化(二色性)分子，其可通过在脱水催化剂(如盐酸水溶液的蒸汽)存在下加热取向聚乙烯醇形成。通过单轴取向聚乙烯醇基质中的生色团的跃迁力矩，共轭聚(乙炔)嵌段也被取向，并且材料成为可见的二色性。

30

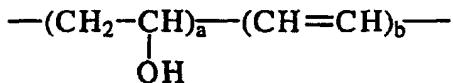
5

尽管 K 型偏光片可通过常规的酸方法来制备，但是这些方法必须包括处理有害量的酸(通常是盐酸)并与其接触。此外，汽相酸方法会导致非均匀催化脱水，从而使偏光片带有条纹或斑点，这使其不适于在多种精确的光学应用中使用。例如参见 U.S. 5,773,834 (Kadaba et al.)。因此，需要一种制备 K 型偏光片的方法，该方法不需使用大量有害和腐蚀性的酸(如 HCl 蒸汽)来实现脱水，并能制得高质量的均匀偏光片。

10

本发明提供一种制备偏光片的方法，其中在足以使乙烯醇聚合物部分脱水形成乙烯醇/聚(乙炔)共聚物的温度下加热，包括取向的乙烯醇聚合物膜层和含有热酸产生剂的酸给体层的预偏光件。当加热时，热酸产生剂释放一种或更多种酸分子。然后生成的酸与乙烯醇聚合物催化反应以使其脱水，从而沿乙烯醇聚合物的链产生亚乙烯基链节(即 -CH=CH-，其也被称为聚(乙炔)嵌段)。随着反应的进行，这些亚乙烯基链节的数量增大，产生不同长度的共轭亚乙烯基链节，并相对均匀地分布在聚合物基质中。例如，从部分脱水的聚(乙烯醇)生成的聚合物具有如下通式结构：

15



20

其中  $-(\text{CH}_2-\text{CHOH})_a-$  代表聚乙烯醇嵌段， $-(\text{CH}=\text{CH})_b-$  代表聚(乙炔)共轭嵌段， $a$  和  $b$  是使得  $a+b$  至少为 500、优选至少为 1000 的数字， $a>b$ ， $b$  足够大以产生共轭生色团。 $b$  通常约为 2~30。可以理解特定的聚合物链可以含有多个上述嵌段。共轭嵌段  $-(\text{CH}=\text{CH})_b-$  可随机分布在聚合物链上，并在本文中也可称为亚乙烯基嵌段或聚(乙炔)。

25

带有共轭亚乙烯基嵌段的聚合物链的取向使得膜层具有二色性。热酸产生剂的热反应的同时或之后，该偏光件可在足以实现所需的脱

水度和同时产生共轭亚乙烯基嵌段(聚(乙炔)嵌段)的温度和时间下进一步加热。

本发明提供预偏光件，其包括取向的乙烯醇聚合物层和酸给体层。  
5 热酸产生剂溶解或分散在给体层中，或可在乙烯醇聚合物层上包括热酸产生剂涂层。经加热生成的酸扩散进邻近的乙烯醇聚合物基质中以将乙烯醇聚合物部分脱水形成共轭亚乙烯基聚(乙炔)链节。本文所用的“预偏光片”指具有上述结构的偏光件，该偏光件经加热可转化成 K 型偏光片。一旦转化成偏光片，给体层和/或载体层可被选择性地除去。该预偏光件还可包括用于对乙烯醇聚合物层提供机械强度的载体层。该预偏光件还可包括用于引导生成的酸分子扩散、和/或降低酸从暴露的表面损失、和/或提高耐水性的阻挡层。该预偏光件还可包括用于将该预偏光片或随后产生的偏光片与基底固定的结合层。有利地是，该预偏光片可以根据需要制成带有预定图案、或标记、或具有常规光学性质的常规偏光片。  
10  
15

本发明的方法通过避免不论在熔池中、在发烟过程中或在加工步骤中作为涂层使用的大量腐蚀酸而克服了现有技术中的不足。热酸产生剂的使用可减少实现所需的脱水所必须的酸的量（相对现有技术），从而减少了接触酸产生的潜在危害，同时通过控制加热步骤中的温度和时间可容易地控制热产生的酸的形成。该方法的优点是使用常规的加工设备及容易得到的聚合物和热酸产生剂可制备高质量均匀偏光片。此外，该方法通过图案涂覆热酸产生剂可用于制备带有预定图案的偏光片。  
20  
25

#### 附图说明

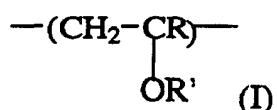
图 1 是本发明偏光片的剖视图。

图 2 是实施例 1E 的偏光片中吸光度对波长的曲线图。

图 3 是实施例 7b 的偏光片中吸光度对波长的曲线图。

### 详细说明

可以通过在热酸产生剂存在下加热使取向的乙烯醇聚合物膜部分脱水来制备本发明的偏光片。乙烯醇聚合物包括任何线性 1,3-多羟基化的聚合物、或共聚物、或其能够经脱水生成线性、共轭乙烯基聚合物的衍生物。有用的乙烯醇聚合物包括下式所示单元的聚合物和共聚物：



其中 R 是 H、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基或芳基；R'是 H 或可水解的官能团，如 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 酰基。优选地，R 和 R'是 H。除了聚乙烯醇聚合物和共聚物之外，15 具体可预期的是聚乙烯醇缩醛、缩酮和酯。可以与乙烯醇单体聚合产生乙烯醇共聚物的有用共聚单体包括任何可以以自由基形式聚合的单体，包括烯烃(如乙烯、丙烯和丁烯)、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯(如(甲基)丙烯酸甲酯)、乙烯乙酸酯和苯乙烯。具体可预期用在本发明中的是乙烯和乙烯醇的共聚物。一般地，共聚单体的量小于 30mol%，优选小于 10mol%。较高量会阻碍共轭亚乙烯基嵌段(聚(乙炔)嵌段)的形成，并有损于偏光片的性能。

25 优选的乙烯醇聚合物是聚乙烯醇的均聚物和共聚物。最优选的是聚乙烯醇的均聚物。商业上可获得的聚乙烯醇(如可从 Celanese Chemicals, Inc., Dallas, TX. 以商品名 CELVOL 得到的那些)可通过其粘度和水解百分比来分类。因低粘度的聚乙烯醇易于涂层，同时具有足够高的分子量以提供充足的防水性和良好的机械性能，所以是优选的。

30 本发明也可应用可熔化加工的聚乙烯醇。可熔化加工的聚乙烯醇可被塑化以增强其热稳定性，并使其能够被挤出或被熔化加工。增塑剂可以从外部加入或处于乙烯醇聚合物链中，即增塑剂聚合在或接枝到乙烯醇聚合物的骨架上。

可以在外部塑化的乙烯醇聚合物包括商业上可获得的产品，如从 Clariant Corp., Charlotte, N.C. 获得的 "Mowiol" 26-88 和 "Mowiol" 23-88 乙烯醇聚合物树脂。这些 "Mowiol" 乙烯醇聚合物树脂的水解度为 88%。  
5 "MOWIOL" 26-88 乙烯醇聚合物树脂的聚合度为 2100，其分子量约为 103,000g/mol。

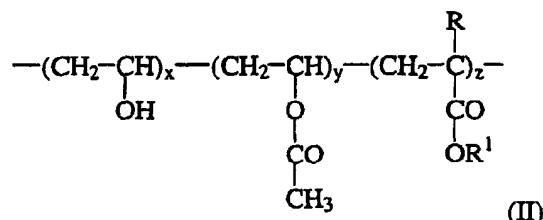
用于乙烯醇聚合物外部塑化的增塑剂是高沸点、水溶性并含羟基的有机化合物。此类化合物的实例包括丙三醇、聚乙二醇(如三甘醇和  
10 二甘醇)、三羟甲基丙烷及其混合物。水也可被用作增塑剂。增塑剂的加入量随乙烯醇聚合物的分子量而变化。通常，加入增塑剂的量为约 5%~约 30%，优选为约 7%~约 25%。较低分子量的乙烯醇聚合物通常所需的增塑剂量低于较高分子量的乙烯醇聚合物。用于混合外部塑化的乙烯醇聚合物的其它添加剂包括加工助剂(即来自 Hoechst A. G. 的  
15 Mowilith DS 树脂)、防结块剂(即硬脂酸、疏水二氧化硅)、着色剂等。

外部增塑的乙烯醇聚合物可通过在持续搅拌下向乙烯醇聚合物粉末或小球中缓慢加入有机增塑剂(和水)来混合，直至当混合物的温度到达约 82°C(180°F)~约 121°C(250°F)时增塑剂与乙烯醇聚合物混合。  
20 乙烯醇聚合物树脂的分子量越低，混合增塑剂所需的最大混合温度越低。将混合物在此温度下保持约 5~6 分钟。其后，将组合物冷却至约 71°C(160°F)到 93°C(200°F)，此时可以加入防结块剂。将混合物进一步冷却至约 66°C(150°F)，此时可以将乙烯醇聚合物颗粒从混合器中移出并进行挤出。

25 除非要加入调色剂等，当制备内部塑化的乙烯醇聚合物时，用于外部塑化乙烯醇聚合物的混合步骤可以省略。可以从商业上获得有用的内部增塑乙烯醇聚合物。此类产品包括可从 Celanese Inc. 得到的 "Vinex" 2034 和 "Vinex" 2025。

5

Celanese 的 Vinex 商标代表特定类的热塑性、水溶性的聚乙烯醇树脂。具体而言，包括"Vinex"2034 和"Vinex"2025 的"Vinex"2000 系列代表内部塑化的冷和热水可溶的聚乙烯醇共聚物树脂。此类内部塑化的乙烯醇共聚物在美国专利 4,948,857 中有描述。此类共聚物具有如下通式：



15

其中 R 是 H 或甲基；

R<sup>1</sup> 是 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 烷基；

Y 是 0~30mol%；

Z 是 0.5~8mol%；及

20

X 是 70~99.5mol%。

25

如美国专利 4,948,857 所公开的，这些共聚物易于制备并使聚合物具有良好的热塑性和热稳定性。这些共聚物保持了聚乙烯醇的强度特性，同时也显示出增强的柔韧性。上述通式(II)中代表的丙烯酸酯单体使共聚物具有内部塑化效果。共聚物的聚合度约为 100 直至 2500，但优选约为 200~800。聚合度用整个聚合物的分子量与式 I 所示单元的分子量的比值来定义。在美国专利 4,772,663 中讨论了其它的内部塑化的聚(乙烯醇)共聚物树脂及这些树脂的制备。"VINEX"2034 树脂通常具有约 8.0g/10 分钟的熔化指数和约 30°C(86°F)的玻璃化转变温度。"VINEX"2025 树脂通常具有 24g/10 分钟的熔化指数和约 29°C(84°F)的玻璃化转变温度。

30

35

可以从商业上获得各种水解度即约 50%~99.5+% 的聚乙烯醇及其共聚物。优选的聚乙烯醇水解度约为 80-99%。通常水解度越高，偏光片性能越好。此外，具有较高水解度的聚乙烯醇具有较好的防水性。

5

较高分子量的聚乙烯醇也具有较好的防水性，但粘度增加。在实施本发明中，需要发现聚乙烯醇性质的平衡，其中聚乙烯醇具有足够的防水性，既能在涂覆过程(刮涂、滚涂、压模、幕式淋涂)中易于操作又易于取向。许多商业级聚(乙烯醇)含有几个百分比的残留水和不能水解的聚乙酸乙烯酯。

10

酸给体层包括与乙烯醇聚合物层相邻的单独层。在最简单的实施方案中，该给体层可以包括涂覆于乙烯醇聚合物层表面之上的热酸产生剂涂层，或者热酸产生剂可溶解或分散于相邻的聚合物层中。热酸产生剂也可以按照预定的图案涂覆以形成带图案的偏光片。

15

如果酸给体层包括涂覆于乙烯醇聚合物层表面之上的热酸产生剂涂层，那么该涂层可用作乙烯醇聚合物层和阻挡层、载体层或粘结层之间的中间层。有利的是，可将热酸产生剂图案涂覆于乙烯醇聚合物层之上，从而制成带图案的偏光片。在这种情况下给体层的厚度可以薄至几微米。

20

如果酸给体层含有溶解或分散于相邻聚合物层中的热酸产生剂，那么聚合物可以选自如下条件的任何聚合物：与热酸产生剂和从其生成的生成酸均为非反应性，并能够通过聚合物基质扩散进相邻的乙烯醇聚合物层中。通常酸给体层含有非碱性聚合物涂层，其对于生成的酸通过基质的渗透速率较高。该给体层可以包括疏水聚合物。“疏水”聚合物可被定义为基本上不溶于水并在水中不溶胀的聚合物。给体层也可包括无定形聚合物层。渗透速率是基质对生成的酸的低吸收速率、通过基质的高扩散速率及从给体层界面解吸附并进入乙烯醇聚合物层内的高解吸附速率的组合的函数。较低渗透性的聚合物也可作给体层，只要为防止酸从表面损失而提供了阻挡层。此类给体层的厚度可以约为 0.1~5mils(2.5~125 微米)。通常给体层中热酸产生剂的量相对于给体层聚合物重量而言至少约为 0.1wt.%，优选至少约为 1wt.%。

25

30

由于生成的酸在聚合物基质中的溶解度和生成的酸通过聚合物基质的扩散分别是按 Henry's 和 Fick's 规则的函数，所以酸给体层的 T<sub>g</sub> 优选为 25°C 或低于 25°C，更优选为低于约 0°C。玻璃态的聚合物通常比橡胶态聚合物的渗透性低，所以将橡胶态的聚合物用作给体层。

5

本发明的方法包括再次加热步骤(除了引发热酸产生剂的加热步骤之外)，从而随后该偏光件被加热以使乙烯醇聚合物脱水。

10

在一个实施方案中，可以将给体层涂覆于取向的乙烯醇聚合物的表面上。这种涂覆方法包括用溶剂分散体或溶液进行的溶液涂覆。任选地，给体层可通过熔化共挤压的方式涂覆，或通过加热、加压或使用结合剂的方式将单独制成的给体层层压或结合到乙烯醇聚合物层上。如果使用结合剂，中间的结合层不应对生成的酸从给体层向乙烯醇聚合物层的扩散有不利的影响。

15

在一个实施方案中，可以将给体层涂覆于未取向的乙烯醇聚合物层表面上，并随后进行取向。然而，通过加热使乙烯醇聚合物层取向会过早地引发热酸产生剂，所以优选将给体层涂覆、结合或以其它固定方式结合在取向的乙烯醇聚合物层上。此外，给体层的取向能够减小对生成的酸的渗透性。然而，当给体层含有卤代乙烯基聚合物时，卤代乙烯基聚合物层的取向可提高酸的产生。

25

在一个实施方案中，给体层可包括压敏结合剂层，其中溶解或分散有热酸产生剂。可将此结合给体层涂覆于乙烯醇聚合物层的表面上，可按上述将其取向或随后进行取向。经乙烯醇聚合物的热活化和脱水之后，此实施方案可方便地提供用于将偏光片与基底固定并具有压敏结合层的偏光件。有用的结合剂包括但不限于粘性天然橡胶、粘性合成橡胶、粘性苯乙烯嵌段共聚物、自粘性或粘性的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物、自粘性或粘性的聚- $\alpha$ -烯烃和粘性硅树脂。有用的结合剂将在下文中详细描述。

30

5

10

15

20

25

30

也可以将酸给体层可松脱式地与乙烯醇聚合物层相固定。用于可松脱式地固定给体层的有用方法包括：选择对于乙烯醇聚合物具有低亲和力的结合剂、使用具有低结合性背面涂胶的中间层、使用使该层失去粘性的技术(如过交联技术)、或选择可以溶解在溶剂中的结合剂(该溶剂对乙烯醇聚合物没有溶解性)。通过可松脱式地固定给体层，相邻的乙烯醇聚合物层可以脱水生成聚(乙炔)嵌段，然后被除去以防止进一步释放酸和防止乙烯醇聚合物进一步脱水。在一个有用的实施方案中，偏光片可包括载体层/乙烯醇聚合物层/给体层的结构。在此结构中，可将该偏光片加热以获得所需的脱水度，其后除去给体层。

预偏光件包括两层或多层酸给体层。在优选的实施方案中，预偏光片包括两层酸给体层，且乙烯醇层置于其间。在此实施方案中，通过加热产生的生成酸从两个主要表面扩散至乙烯醇层。在另一个优选的实施方案中，该预偏光件可以包括给体层和乙烯醇层的交替层。

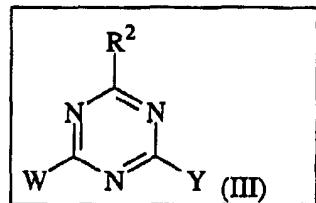
一旦加热，热酸产生剂发生分裂反应并释放一种或多种 Lewis 酸或 Brönsted 酸分子，从而从给体层扩散进乙烯醇聚合物基质中以催化乙烯醇聚合物的脱水并形成共轭聚(乙炔)嵌段。释放的酸分子可直接或间接地催化脱水反应。间接催化是指生成的酸(通常是 Lewis 酸)可与乙烯醇聚合物的羟基或残余水反应以生成 Brönsted 酸。有用的热酸产生剂直至活化温度都具热稳定性，并不与给体层聚合物发生热引发的反应，且易于溶解或分散于其中。优选的热酸产生剂使生成酸的  $pK_a$  值 $\leq 0$ 。

热酸产生剂包括任何聚合的或未聚合的化合物，并经加热时可释放一种或多种酸分子。有用的热酸产生剂其活化温度低于乙烯醇聚合物的分解温度，通常活化温度为  $200^{\circ}\text{C}$  或更少，优选为  $170^{\circ}\text{C}$  或更少。此外，如果用熔化体涂覆，那么热酸产生剂的活化温度高于给体层的熔化温度至少  $20^{\circ}\text{C}$ 。在本文中"活化温度"是指在给体层中热酸产生剂

可受热释放生成的酸的温度。通常热酸产生剂的活化温度为约 50°C~约 170°C。

一类有用的热酸引发剂包括聚合或未聚合的卤代三嗪。至少被一个三卤甲基取代的卤代三嗪化合物公开在例如美国专利 4,505,793 和 3,987,037 中。有用的卤代三嗪由下面的通式代表：

10



15

其中，

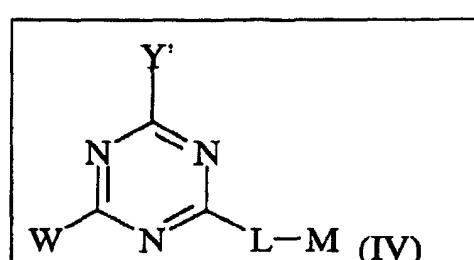
W 是-X 或-CX<sub>3</sub>，其中 X 是卤原子(优选为氯或溴)，

20 Y 是-W、-NH<sub>2</sub>、-NHR<sup>3</sup>、-NR<sup>3</sup><sub>2</sub> 或-OR<sup>3</sup>，其中 R<sup>3</sup> 是 1~4 个碳原子的烷基或 6~10 个碳原子的芳基，及  
R<sup>2</sup> 是-W、1~12 个碳原子的烷基、6~12 个碳原子的取代或未取代的芳基、2~12 个碳原子的烯基或 8~20 个碳原子的取代或未取代的芳烯基。

25

三嗪化合物也包括具有卤代三嗪部分侧基的聚合物。本发明有用的聚合的卤甲基-1,3,5-三嗪部分包括 U.S. 5,723,513(Bonham et al.)中所述的那些，并可由下面的通式(IV)代表：

35



40

其中 W 是-X 或-CX<sub>3</sub>，其中 X 是卤原子(优选为氯或溴)，

Y 代表选自-L-、-W、-NH<sub>2</sub>、-NHR<sup>3</sup>、-NR<sup>3</sup><sub>2</sub>、-OR<sup>3</sup> 和-R<sup>4</sup> 中的基团，其中每个 R<sup>3</sup> 独立地是 1~4 个碳原子的取代或未取代的烷基、6~10

个碳原子的取代或未取代的芳基， $R^4$  代表取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、取代的烯基或取代的多烯基、取代的炔基或取代的多炔基及取代或未取代的杂芳基，

5 L 代表连接基团或连接三嗪核与聚合部分的共价键，及

M 代表聚合物链。

当仅有一个 L 基团时，与聚合部分相连的卤甲基-1,3,5-三嗪部分将被认为是侧基或端基。如果有两个 L 基团时，即  $Y=-L-$ ，那么卤甲基-1,3,5-三嗪将被认为是聚合骨架的一部分。

10

适于本发明的卤甲基包括氯甲基、溴甲基和碘甲基，氯甲基和溴甲基是优选的。三卤甲基是优选的；三氯甲基和三溴甲基是最优选的。

15

当  $R^3$  或  $R^4$  代表烷基时，优选的是其含有 1~12 个碳原子，更优选为 1~6 个碳原子。

20

当  $R^3$  或  $R^4$  代表取代或未取代的芳基时，优选的是该基团包括不超过 5 个的稠合环，更优选是不超过 3 个的稠合环，例如苯基、萘基、蒽基。当  $R^3$  或  $R^4$  代表取代的芳基时，适合的取代基包括但不限于卤原子；烷基，优选含有 1~12 个碳原子；芳基；烷氧基；芳氧基；烷硫基；氨基；羧酸基及其酯；酰基；酰氨基；硝基；及磺酸基。

25

当  $R^3$  或  $R^4$  代表取代的芳基时，取代基不仅可包  $R^3$  或  $R^4$  代表芳基时适合的取代基而且包括取代的烯基或多烯基，优选地含有 1~6 个共轭碳-碳双键，更优选含有 1~2 个共轭碳-碳双键，并被芳基或杂芳基(如苯基、4-甲氧基-1-萘基、2-苯并噻唑)所取代；取代的炔基，优选地含有 1~3 个共轭碳-碳三键，更优选含有一个乙炔基，并被芳基或杂芳基(如苯基、2-噻吩基)所取代。

5

当  $R^4$  代表杂芳基时，优选的是该基团最多含有 3 个稠合环。优选的是杂原子可选自氮、氧、硫及其组合。用作  $R^4$  的杂芳基的实例包括但不限于从如下基团衍生的那些：呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡啶基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、咪唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并咪唑基、苯并三唑基、喹啉基、苯并噁唑基及苯并噻唑基。在卤甲基-1,3,5-三嗪上取代的杂芳基的其它实例公开于美国专利 3,987,037 和美国专利 4,772,534 中。

10

当  $R^4$  代表取代的烯基或多烯基时，优选的是该基团含有 1~6 个共轭碳-碳双键，更优选为 1~3 个共轭碳-碳双键，并被芳基或杂芳基(如苯乙烯基、2-苯并噁唑基)所取代。

15

当  $R^4$  代表取代的炔基时，优选的是该基团含有 1~3 个共轭碳-碳三键，更优选含有一个乙炔基，并被芳基或杂芳基(如苯基、2-吡啶基)所取代。

25

当  $R^3$  或  $R^4$  代表烷基、芳基或杂芳基时， $R^3$  或  $R^4$  及其取代基(如果需要)保持特别相同不是关键的。某些基团可被选择用来使本发明的聚合物具有特定性能或改变其物理性能，如溶解度、柔软度或硬度。任选地， $R^4$  及其取代基可使本发明聚合物中的三嗪部分发生以该聚合物的用途为基础的某种光谱反应。然而，取代基不应对本发明偏光片所需要的光学性质有不利的影响。

30

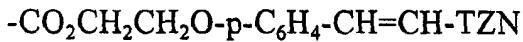
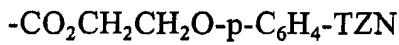
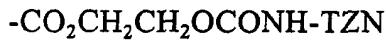
$L$  代表连接三嗪核与聚合部分的基团。 $L$  保持完全相同不是关键的，但选择的  $L$  不应干涉或对化合物的热敏感性有不利影响。 $L$  可从单一基团形成或也可从基团的组合形成。此外， $L$  也可是共价键。适于用作连接基团的基团包括氨基甲酸基(-NHCO<sub>2</sub>-)、脲基(-NHCONH-)、氨基(-NH-)、酰氨基(-CONH-)、例如含多达 10 个碳原子的脂肪族

5

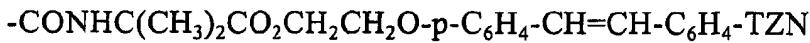
基、例如含多达 10 个碳原子的烷基、例如含多达 10 个碳原子的卤代烷基、例如含多达 10 个碳原子的烯基、例如含有一个环的芳基、苯乙烯基、酯基(-CO<sub>2</sub>-)、醚(-O-)及其组合。基于易于合成考虑，用于直接连接三嗪核的最优先基团是氨基甲酸基、脲基、氨基、烯基、芳基、酯基及醚基。

下面的基团可作为-L-基团组合的例子(TZN 代表如前所述的卤代三嗪部分):

10



15



20

在许多情况下，可以选择 L 使其含有反应性基团或聚合基团，从而可用在聚合反应中以制备含有卤甲基-1,3,5-三嗪部分的聚合物。通常在 L 中所含有的并用于聚合反应中的反应性基团包括但不限于羟基；异氰酸酯；胺；羧酸；乙烯基单体，如丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，乙烯基酯，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺和苯乙烯；乙烯基醚；及环状醚。在其它情况下，可以选择 L 使其含有可与官能团结合的反应性基团，而该官能团可与预制成的聚合物相连。这种反应性基团的实例包括但不限于异氰酸酯，羟基，胺，羧酸，酸酐和环氧化物。

25

30

可以合理地推出几乎所有的常用聚合物都能被改性成在其骨架中含有相连或混合的卤甲基-1,3,5-三嗪部分。常用聚合物的一些实例包括但不限于聚酰胺，聚酯，聚氨酯，聚硅氧烷，酚醛树脂，聚(芳基亚甲基)，聚苯乙烯，聚(丙烯酸酯)，聚(丙烯酸)，聚丙烯酰胺，聚丙烯

5

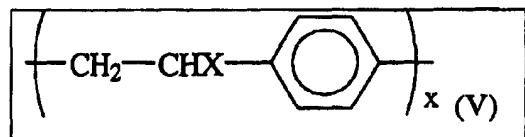
腈，聚乙烯，聚丁二烯，聚乙烯酯，聚乙烯醇，聚乙烯缩醛，聚乙烯醚，聚乙烯吡咯烷酮，聚乙烯吡啶，聚氯乙烯，聚环氧乙烷，聚环氧丙烷，聚乙二醇，聚丙二醇，聚乙烯亚胺，环氧树脂，苯氧基树脂，聚四氢呋喃，聚己酸内酯，聚(苯乙烯磺酸)，凝胶，烷基纤维素，羟烷基纤维素，羧甲基纤维素，淀粉和多聚糖。

10

通过将非碱性亲核试剂(如羟基化合物)加到给体层基质中可增强三嗪热酸产生剂的功效。在一个实施方案中，单、二或多羟基化合物可以加到给体层中。羟基化合物可是聚合的或未聚合的。在另一个实施方案中，给体层基质中所用的聚合物可以是羟基功能性的，如丙烯酸羟乙基酯的聚合物和共聚物。在另一个实施方案中，含有三嗪官能团侧链的聚合三嗪还可含有羟基侧链。

15

另一类有用的热酸引发剂包括下面通式的聚(亚苯基亚卤代乙烯基)聚合物和共聚物：



25

其中 X 是卤素，x 是该化合物聚合的数量。这种聚合物可按照 Macromolecules 30,6567, 1997 和 U.S. 5,558,904 中所述的通过在碱存在下聚合取代或未取代的 1,4-双(卤甲基)苯单体来制备。每个苯环的 2、3、5 和 6 位可以是未取代的，或被 C1~C10 烷基、C1~C10 烷氧基、芳基、芳氧基、卤素或其组合所取代。

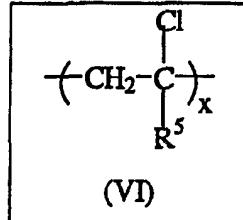
30

另一类有用的热酸产生剂包括卤代乙烯基（优选为氯乙烯）和任选的促进剂的均聚物和共聚物，包括聚合物混合物及其掺和物。卤代乙烯基聚合物(如氯乙烯聚合物)经加热脱卤化氢，释放出酸并生成聚(亚乙烯基)链节。脱卤化氢是自催化的，并可以通过加入可对卤代乙烯基聚合物提高催化量的酸的促进剂来增强。大部分商业上可得到

的氯乙烯聚合物含有抑制剂以延缓聚合物的热降解。优选的是卤代乙烯基聚合物不含有这种抑制剂和/或还含有促进剂。

有用的氯乙烯聚合物包括下面结构的聚合的单体单元：

10



15

其中  $x$  是该化合物聚合的数量， $\text{R}^5$  选自 -H、-CO<sub>2</sub>H、-CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、-O<sub>2</sub>CR<sup>6</sup>、-CONHR<sup>6</sup>、-CON(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>、-CN、-Cl 及 -Br，其中 R<sup>6</sup> 独立地是 1~4 个碳原子的取代或未取代的烷基、6~10 个碳原子的取代或未取代的芳基。有利的是利用卤代乙烯基聚合物(如聚氯乙烯)作为热酸产生剂可使得给体层在引发和乙烯醇聚合物层脱水后易于除去。参照式 VI，可以理解式中的氯原子可被其它的卤素原子如溴原子所代替。

20

25

30

促进剂被用来降低卤代乙烯基聚合物的热活化温度和/或提高卤代乙烯基聚合物产生酸的速率。例如，聚氯乙烯脱卤化氢(以释放 HCl)的温度约为 200°C，从而促进剂可被用来降低活化温度，和/或提高在给定温度下酸的产率。有用的促进剂包括有机或无机碱、鎓类化合物(如卤化铵或卤化𬭸)。有用的卤化鎓化合物的实例包括四烷基卤化铵、四芳基卤化铵、混合的烷基/芳基卤化铵、四烷基卤化𬭸、四芳基卤化𬭸、混合的烷基/芳基卤化𬭸。其它有用的促进剂包括任何经加热可放出 HCl 并且活化温度低于氯乙烯聚合物的化合物或聚合物。由于脱卤化氢是自催化的，因此相对于卤代乙烯基聚合物的量而言，可以使用小至 1ppm 的量。一般地，促进剂的用量为 0.1~25wt.%。促进剂通常在浇铸或涂覆前加到卤代乙烯基聚合物中。

35

可以与上述卤代乙烯基单体聚合的烯键式不饱和共聚单体的实例包括其它的卤代乙烯基； $\alpha$ -烯烃，如乙烯，丙烯和丁烯；乙烯酯，如

乙酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，丁酸乙烯酯和己酸乙烯酯，或其部分水解的产物，如乙烯醇；乙烯醚，如甲基乙烯醚，丙基乙烯醚，和丁基乙烯醚；丙烯酸酯，如丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯；及其它单体，如丙烯腈，偏氯乙烯，马来酸二丁酯。这种均聚物和共聚物是公知的并且许多可从商业上得到。大部分优先用于本发明中的卤代乙烯基聚合物是氯乙烯的均聚物。

用于本发明中并可从商业上得到的聚氯乙烯树脂的实例包括由 THE B.F. Goodrich Co. 制造的 Geon™ 92 中等分子量、多孔悬浮聚氯乙烯树脂和 Geon™ 128 高分子量分散级聚氯乙烯树脂，最初由 Diamond Shamrock Corp. 制造但现在可从 THE B.F. Goodrich Co. 以 Geon™ 110X426 FG 得到的 Diamond™ 450 中等分子量聚氯乙烯树脂。其它可从商业上得到的这些类型的聚氯乙烯树脂同样适用于本发明的组合物中。

含有聚合物的氯乙烯可以是分散体的形式，如塑料溶胶或有机溶胶；参见 Encyclopedia of PVC, Vol.1, L.I.Nass, Marcel Dekker, 1976, p.385，其中公开了用于制备塑料溶胶或有机溶胶的适合增塑剂和溶剂/稀释剂。这些分散体可通过使用传统的涂覆技术或丝网印刷技术涂覆到取向的乙烯醇聚合物层的表面。适合的分散体的实例是可从 Rutland Inc, Pineville, NC 得到的聚氯乙烯基油墨或可从 Acheson Colloids Company, Port Huron, MI 得到的聚氯乙烯基临时焊接掩膜，如 Minico™ M-7200。

任选地，聚氯乙烯分散体可涂覆到未取向聚乙烯醇表面，然后在高于聚氯乙烯的熔化温度但低于降解温度下加热，从而在乙烯醇聚合物上生成无粘性的聚氯乙烯膜。随后取向这种结构，同时使聚氯乙烯给体层和乙烯醇聚合物取向。

热酸产生剂的用量足以使乙烯醇聚合物实现所需的脱水度。所需的脱水度可以随所需的对比度和膜厚度变化，但通常为 0.1~10%、优选为 1~5%的可用羟基能够转化为亚乙烯基(即-CH<sub>2</sub>-CHOH-→-CH=CH-)。实现所需的脱水度的热酸产生剂的量取决于在热分解中释放的酸分子的数量、酸的 pKa、聚合物基质的渗透性、在聚合物基质中存在的水量、加热的时间和温度。通常相对于乙烯醇聚合物的量而言，热酸产生剂的用量至少约为 0.1wt.%，优选至少约为 1wt.%。

偏光件还可包括载体层。通常取向的乙烯醇聚合物在从交叉方向到取向方向的过程中较弱，并在受到交叉压力时易于裂开或形成原纤维。用结合或以其它方式与取向的乙烯醇聚合物膜固定的载体层可提供机械强度并支持偏光件，所以可更容易处理和进一步加工。

载体层可以是基本上透明的、半透明的或不透明的。优选地载体层在感兴趣的光学区域(通常 300~800nm)中是基本上透明的。“基本上透明”是指载体层对感兴趣的光学区域的透过值至少约为 50%，优选至少为 75%，更优选至少为 90%。然而，在某些实施方案中，载体层不需要是光学透明的，只要乙烯醇聚合物膜的至少一个主要表面是暴露的。这样例如如果乙烯醇聚合物的相反表面是暴露的并且可看到，或者如果在使用前可将其移除，那么与乙烯醇聚合物层结合的载体层可以不是基本上光学透明的。

任何合适的材料都可以用作载体层，只要其可与乙烯醇聚合物层结合或固定并且对偏光片的光学特性没有不利影响。有用的透射聚合物包括纤维素酯，如硝基纤维素和纤维素乙酸酯；聚酯，聚碳酸酯和聚丙烯酸酯。优选的聚合物是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

载体层的厚度通常为 0.5mil~20mil(13μm~510μm)。载体层和乙烯醇聚合物层可通过任何适合的方式结合，包括层压和结合剂。在使用

适合的熔化加工的乙烯醇聚合物时，这两层可以共挤出，或者乙烯醇聚合物可以熔化涂覆在载体层的表面上。

5 在一个实施方案中，载体层可以可松脱式地与取向的乙烯醇聚合物膜相固定。载体层可以通过使用例如压敏结合剂与低结合性背面涂胶(LAB)的组合而可松脱式地与乙烯醇聚合物层相固定。结合剂或低结合性背面涂胶可涂覆在载体层的表面上。如果压敏结合剂被涂覆在载体层的表面上，并且低结合性背面涂胶被涂覆在乙烯醇聚合物层的表面上，那么结合剂将与载体层一起保留直至移除。相反，如果压敏结合剂被涂覆在乙烯醇聚合物层的表面上，并且低结合性背面涂胶被涂覆在载体层的表面上，那么结合剂将与乙烯醇聚合物层一起保留直至移除。  
10

15 偏光片还可包括用于引导生成的酸分子扩散、和/或降低酸从暴露的表面损失的一层或多层阻挡层。阻挡层可与取向的乙烯醇聚合物层的一个或多个暴露的表面结合，或如果酸给体层存在就与其暴露的表面结合。在一个优选的实施方案中，偏光件包括酸给体层，在其主要表面上取向的乙烯醇聚合物层与其相固定，还包括与给体层的其它主要表面相固定的阻挡层。在这种结构中，即乙烯醇聚合物层/给体层/阻挡层，生成的酸的损失可由阻挡层防止，代替的是生成的酸被引导进乙烯醇聚合物层中，并在其中反应以实现脱水。这种结构还可以包括第二阻挡层，即阻挡层/乙烯醇聚合物层/给体层/阻挡层，其中生成的酸的进一步损失被防止。  
20

25 阻挡层可用对生成的酸是非反应性的并可防止生成的酸经光能照射而扩散损失的任何材料来制备。为最小化生成的酸通过阻挡层的渗透性，阻挡层的  $T_g$  通常高于本发明方法的操作温度，所以当生成的酸产生时阻挡层处于玻璃态。在一个实施方案中，聚合物的  $T_g$  通常至少为 25°C，优选至少为 50°C，最优选至少为 100°C。在另一个实施方案中，高度结晶的聚合物如聚丙烯和聚乙烯可用作阻挡层。  
30

阻挡层对 HCl 的渗透系数小于给体层的，并通常在 23°C 下约为 20mol/m\*s\*Pa $\times 10^{-15}$ ，优选地在 23°C 下小于约 1mol/m\*s\*Pa $\times 10^{-15}$ 。

5 优选地，阻挡层包括被涂覆的并用结合或以其它方式与给体层的主表面固定的聚合物膜层。如果需要，阻挡层可以可松脱式地与乙烯醇聚合物膜层相固定，从而其可在用光能照射和乙烯醇聚合物脱水后被移除。在一个实施方案中，预偏光片可以包括取向的乙烯醇聚合物层和氯乙烯聚合物层，其可被加热以引发氯乙烯聚合物的热分解以产生 HCl，而 HCl 可扩散进乙烯醇聚合物层以实现所需要的脱水。  
10

15 阻挡层可以是基本上透明的、半透明的或不透明的。优选地阻挡层在感兴趣的光学区域(通常 300~800nm)中是基本上透明的。然而，在某些实施方案中阻挡层不需要是光学透明的，只要在使用前可将阻挡层移除。

如果需要，同一层可用作载体层和阻挡层，只要该层可提高偏光件的机械强度并可防止生成的酸的扩散。

20 如果需要，结合层可涂覆到本发明偏光片的主表面。如前所述，给体层可以包括其中分散有热酸产生剂的结合层。通常结合层被涂覆到偏光片载体层的主表面，从而形成结构乙烯醇膜层/载体层/结合层。结合层可由压力、热量、溶剂或其组合来活化，其可以是基于聚( $\alpha$ -olefin)、嵌段共聚物、丙烯酸酯、橡胶/树脂或硅树脂的任何物质。结合剂可按常规的涂覆重量来涂覆(例如 0.0001~0.02g/cm<sup>2</sup>)，并可使用任何常规的涂覆装置，如旋转杆模具、狭缝模具或照相凹版辊。载体层也可用常规的底漆涂层处理，和/或被火焰或电晕放电活化，和/或被其它的表面处理技术来处理以增强其与结合层的结合。  
25

当使用压敏结合剂(psa)层时，本发明中所用的压敏结合剂可以是自粘性的或需要加入增粘剂。这些材料包括但不限于粘性天然橡胶、粘性合成橡胶、粘性苯乙烯嵌段共聚物、自粘性或粘性的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物、自粘性或粘性的聚- $\alpha$ -烯烃和粘性硅树脂。适合的压敏结合剂的实例公开于美国专利 Re24,906(Ulrich)、4,833,179(Young et al.)、5,209,971(Babu et al.)、2,736,721(Dexter)、5,461,134(Leir et al.)、4,391,687(Vesley)、4,330,590 (Vesley) 和 5,112,882(Babu)中。其它的公开于 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 13, Wiley-Interscience Publishers, New York, 1988; the Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol.1, Interscience Publishers , New York , 1964 ; 及 Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives, D. Satas, Editor, 2<sup>nd</sup> Edition, Von Nostrand Reinhold, New York, 1989. 中。

参照图 1，预偏光件 10 包括任选的与给体层 14 的主表面固定的阻挡层 12。该给体层 14 与被任选的载体层 18 支持的取向的乙烯醇聚合物层 16 相固定。

二色性偏光片可通过将乙烯醇聚合物(如聚乙烯醇)溶液涂覆在载体网、加热的辊或载体层上来制备。分散体/溶液的涂覆可通过各种公知的方法来实现，例如包括用靴式涂覆、挤出涂覆、辊涂、幕式淋涂等涂覆基底或使用其它任何能够提供均匀涂层的涂覆方法。基底可用底漆涂覆或用电晕放电处理以有助于将聚乙烯醇膜固定在基底上。涂覆后，在高温下干燥聚乙烯醇膜。干燥涂层的厚度随所需的光学特性而变化，但通常为 25~125 $\mu\text{m}$ (1-5mil)。

作为溶液涂覆的选择，乙烯醇聚合物层也可被熔化处理。与溶液涂覆相同，含有乙烯醇的熔化体可浇铸在载体网上，或优选地浇铸在载体层上。乙烯醇聚合物膜也可以被熔化吹风。乙烯醇聚合物熔化体

也可以与给体层、载体层、阻挡层和/或结合层中的任一层按本领域公知的方式共挤出。

5 共挤出偏光件可使用本领域公知的各种设备和多种熔融处理技术(通常是挤出技术)来进行制备。这种设备和技术例如公开于美国专利3,565,985、3,647,612 (Schrenk et al.)、5,589,122、5,599,602 (Leonard et al.)、5,660,922 (Herridge et al.)中。例如，取决于挤出材料的类型，可以使用单或多管道模具、满月式加料套管(如 Lewis 等人的美国专利5,389,324 中所述的那些)或其它类型的熔化处理设备。

10

在溶液涂覆于无机或聚合底漆层上的涂覆、电晕处理或物理处理之前，为结合载体层可经涂漆处理。适于这些应用的溶液基底漆是如美国专利 4,659,523 中所述的常用于给聚对苯二甲酸乙二醇酯膜涂底漆的水溶性共聚酯。乙烯醇聚合物涂覆溶液按水的重量计应该含有15 2~20%的聚合物，优选的浓度为 5~15%。乙烯醇聚合物通常的水解度为 80~100%，优选为 95~100%，最优选为 97~99.5%。

20

给体层可以用含有热酸产生剂的溶液或分散体的形式涂覆在乙烯醇聚合物膜的主表面上(任选地带有载体层)。给体层优选地可在乙烯醇聚合物膜的取向后加上。给体层可以包括纯热酸产生剂层，或者包括在聚合物基质中的热酸产生剂的混合物。任选地，聚合物中的热酸产生剂的分散体可熔化涂覆在乙烯醇聚合物膜上或与其共挤出。一般地，热酸产生剂的量相对于乙烯醇聚合物的重量而言约为0.1~30wt.%，并可以占给体层聚合物基质的 0.1~20wt.%。

25

乙烯醇聚合物膜优选在高温下取向以形成取向的乙烯醇聚合物。此温度优选高于乙烯醇聚合物层的玻璃化转变温度。一般地，此温度应为 80~185°C，优选为 100~185°C。该膜可单轴拉伸至原尺寸的 2~10 倍。优选地，该膜可单轴拉伸至原尺寸的 3~7 倍。该膜也可通过长度方向用取向机沿机械方向拉伸，或用拉幅机沿宽度方向拉伸，或对角

5

线拉伸。由于取向的乙烯醇聚合物相对较弱的交叉强度，所以利于用浇铸、层压或以其它方式将取向膜固定在如前所述的支持膜层上。然而浇铸膜可被取向，并在取向后结合或固定到支持膜层上。有用的取向方法在本领域是公知的，可以参考 U.S. 5,973,834(Kadaba et al.)、U.S. 5,666,223(Bennett et al.)和 U.S. 4,895,769(Land et al.)。如果需要，乙烯醇聚合物层可以“润湿拉伸”，即在与水接触时取向。

10

当偏光件包括乙烯醇聚合物和给体层时，在乙烯醇层的取向中使用相同的加热可用来引发热酸产生剂，同时伴随有脱水。然而优选的是在没有给体层下首先取向的乙烯醇聚合物层，随后结合、胶粘或以其它方式将给体层与取向的乙烯醇聚合物层固定，然后加热引发热酸产生剂。

15

然而可以理解，在单轴取向中，该膜受拉幅机横向收缩的限制，而这种限制使该膜的双轴取向程度较小。优选的是限制横向拉伸到小于 2X。可以认为如果该膜在第一方向(例如机械方向)取向，然后在垂直方向取向超过 2X，那么由于收缩的限制偏光片的性能会受到损害。

20

25

一般地，在稳定化步骤前(下文将详述)，乙烯醇聚合物层的取向度和共轭聚(乙炔)嵌段的脱水度足以使最大二色性比  $R_D$  大于 1.1，通常为 4~10。二色性比定义为： $R_D = A_{\parallel}/A_{\perp}$ ，其中  $A_{\parallel}$  和  $A_{\perp}$  分别是与取向方向平行和垂直方向的吸收常数。吸收可使用 UV/VIS 分光光度计来测量，其在样品光束和参考光束中均放有偏光片。为测量二色性比(感兴趣的光谱区的二色性比)，样品光束和参考光束都是白光。测量 300~800nm 间的吸收光谱，其中膜样品的方向轴平行于样品光束中的偏光片的光轴，然后旋转样品偏光片 90°。这样可测定最大吸收率波长处的吸收，并由  $A_{\parallel}$  和  $A_{\perp}$  所定义，再从中计算出  $R_D$ 。偏光片的光轴是通过参考偏光片的极化光的平面。

第一取向(或拉伸)的温度影响膜的性能。取向温度的控制可通过控制加热辊的温度或通过控制加入的辐射能(例如本领域公知的红外灯)来实现。可以用温度控制方法的组合。

5 如果需要，载体层可以取向在与乙烯醇聚合物膜的取向方向基本上交叉的方向。基本上交叉是指载体层可以取向在与乙烯醇聚合物膜层的取向方向成±45°的方向。这样取向的载体层与未取向的载体层相比可在交叉方向上提供较强强度。

10 在实际中，载体层可在涂覆乙烯醇聚合物层之前或之后取向。在一个实施方案中，乙烯醇聚合物可以基本上单轴的方式取向并与取向载体层结合，从而这两层的取向方向基本上交叉。在另一个实施方案中，载体层在第一方向取向，乙烯醇聚合物结合或涂覆于其上，并且复合偏光件取向在与第一取向方向基本上交叉的第二方向。在这种实施方案中生成的偏光件包括双轴取向载体层和基本上单轴取向的乙烯  
15 醇聚合物层。

20 一般地，取向的载体层将在基本上交叉的方向拉伸约 2X~10X，并可在与乙烯醇聚合物膜相同的方向再取向 2X~10X，这取决于所用的聚合物和对偏光件所需要的机械性能。拉伸后可使用常规方法热固着载体层。

25 生成的偏光件可被加热以形成生成的酸，随后其可扩散进和/或通过乙烯醇聚合物层以使其催化脱水，从而产生聚(乙炔)的共轭嵌段。偏光件被加热至足以得到所需的脱水度的时间，所需时间可在几分钟在几小时内变化，这取决于所用的酸产生剂和温度。

30 使用热酸产生剂可从热产生的酸中产生残渣产物。例如，卤代三嗪经加热除了产生所需要的酸外，还会产生带有三嗪基团侧链的乙烯醇聚合物，这是乙烯醇聚合物的羟基和卤代三嗪间反应的结果。使用

5

氯乙烯聚合物作为热酸产生剂会沿氯乙烯聚合物链产生脱卤化氢的链节(-CH=CH-)。这种残渣的量较小，通常不会干扰生成的偏光片所需要的性能。在给体层中也发现这种残渣。通过常规分析技术(如红外，紫外和 NMR 光谱，气相色谱或液相色谱，质谱或这些技术的组合)可以来检测残渣。这样，本发明可包括取向的乙烯醇膜层、给体层和可检测量的从热酸产生剂中生成的残渣。

10

如果需要，偏光件仅有预定区域被辐射能照射，其结果是乙烯醇聚合物仅有相应区域经脱水生成聚(乙炔)嵌段和带图案的偏光片。这样，本发明提供偏光片，其包括取向的乙烯醇聚合物层/带预定图案并与未转化的乙烯醇聚合物区域相邻的聚(乙炔)共聚物层中的至少一层。任选地，带预定图案的区域可通过图案涂覆热酸产生剂来实现，如图案涂覆氯乙烯聚合物层。在这种结构中，优选的是给体层可松脱式地与乙烯醇聚合物层相固定，从而其可被移除并防止进一步脱水。

15

20

25

在产生酸的加热步骤的同时或之后，偏光件可被进一步加热以促进乙烯醇聚合物的脱水，同时在乙烯醇聚合物骨架上生成聚(乙炔)嵌段。加热步骤的温度和时间可以影响最终偏光片的光学性能。可以理解对于给定的光学性能在时间和温度间存在一种平衡。例如在给定温度下通过加热较长时间可使偏光片的透过较低。在给定的加热时间下，在较高温度下加热可实现较低透过。有用的温度为约 90°~约 200°C，时间为几秒至几小时。一般地，如果需要较高透过的偏光片，那么较低加热温度是优选的。如果需要较低透过的偏光片，那么应该使用较高加热温度。如果加热和照射同时进行，那么加热和照射时间不需要相同。

30

通过如 U.S. 5,666,223(Bennett et al)中所述的方法可以提高生成的偏光片的光学性能。特别地，通过二次取向步骤可以提高适光性和二色性比，其中取向偏光片被二次拉伸约 5%~约 160%。这种额外的取向也可以防止偏光片脱色并提高对 UV 照射的稳定性。

5

本发明的方法还包括稳定化步骤，其中取向的、照射的偏光片与硼酸盐水溶液接触以实现松弛和交联。这种步骤可在照射和加热之后进行，或者如果使用二次取向步骤就与其同时或之后进行。当偏光片被硼酸化时，稳定化溶液通常包括硼酸或碱性硼酸盐或其混合物。可以认为这种硼酸化步骤可在乙烯醇聚合物表面上提供聚硼酸乙烯酯层。

10

通常硼酸的浓度大于硼酸盐的浓度。有用的溶液例如包括1~6wt.%的硼酸盐和5~20 wt%的硼酸。偏光片可在从环境温度至沸腾温度、但优选至少约为50~85°C下与硼酸盐溶液接触1~10分钟，以在用硼酸盐进行交联前使乙烯醇膜层溶胀。

15

此外，硼酸盐水溶液可洗去生成的酸，这样可防止乙烯醇聚合物进一步脱水，并进一步稳定偏光片以防止热和水分的不利影响。

20

硼酸盐之外的试剂也可被用来稳定乙烯醇膜层。通常任何多元酸或其衍生物(如酯)可用于稳定化步骤中。另一种有用的稳定化试剂是有机硅烷，如U.S. 4,818,624(Downey)中所述的那些。可以认为这种有机硅烷可以甲硅烷化乙烯醇聚合物表面上的自由羟基。稳定化试剂的其它实例包括醛(尤其是二醛)的缩酮形式和无机化合物(如锗酸和锗酸盐、钛盐和酯、铬酸盐、钒酸盐、铜盐和其它IB族的盐)。

25

本发明的偏光片可用于此前使用偏光片材料的应用中，例如液晶显示器平板、太阳镜、防晒板、窗玻璃、强光消除平板(如用于CRT显示器)、投影屏幕、监视器和广告显示器。

### 实施例

30

除非另有指明，这些实施例中用的所有材料都可从Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI购得。

## 实施例 1

通过下述的溶液聚合法制备聚(丙烯酸异辛酯-共-丙烯酸异冰片酯)聚合物。将丙烯酸异辛酯(IOA, 90 重量份)、丙烯酸异冰片酯(IBA, 10 重量份)、苯偶酰二甲基缩酮(0.2 重量份, 可从 Sartomer, West Chester PA 以 Esacure KB-1 得到)和乙酸乙酯(100 重量份, 可从 EM Science, Gibbstown, NJ 得到)的混合物加到反应容器中, 注入 N<sub>2</sub> 15 分钟, 搅拌下用 UV 光照射(两个 Sylvania F40/350 BL 荧光管, Danvers, MA)18 小时。样品用 50 重量份的乙酸乙酯稀释, 并用于制备下面的实施例。通过混合 10 重量份的上述聚合物、0-0.4 重量份的氰尿酰氯和 0-1 重量份的 1-癸醇实施一系列实施例。

使用八通道湿膜涂覆器, 将每一溶液以 0.508mm 的湿厚度涂覆在预先取向的聚乙烯醇(PVA)膜上。厚度为 12.7-15.2μm 的 PVA 膜其拉伸比为 4:1, 并层压在 0.152mm 厚的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)膜的涂有聚(偏氯乙烯)的表面上。

在取向前, 从 Eastman Kodak (Rochester, NY)得到浇铸的 PVA 膜(0.048-0.051mm 厚), 其由聚合度约为 2000、水解水平为 98-99mole% 的聚乙烯醇组成。生成的涂层在 65°C 干燥 5 分钟。将带有硅树脂低结合性背面涂胶(LAB)的 PET 膜(0.051mm 厚)沿 LAB 侧层压至生成的酸给体层表面以用作扩散阻挡层。

生成的夹心结构置于烘箱中 8 分钟, 同时将温度从 133°C 升至 156°C, 以影响 PVA 到聚乙炔的部分转化。加热后, 三种结构(实施例 1E、实施例 1F、实施例 1H)转变成斑杂的栗红色, 表明 PVA 到聚(乙炔)的部分脱水。除去 PET/LAB 扩散阻挡层, 用乙酸乙酯将聚(丙烯酸异辛酯-共-丙烯酸异冰片酯)从 PVA 膜洗掉。生成的部分脱水的 PVA 膜的 UV-VIS 吸收光谱用分光光度计(Perkin Elmer Lambda 900 US/VIS/NIR Spectrometer)来测量, 其在样品光束和参考光束中均放有

偏光片。测量 PVA 膜的吸收光谱，其中膜的取向轴先平行于偏光片的光轴然后与其垂直。通过用平行位置时此结构的最大吸光率波长( $\lambda_{\max}$ )处的吸光率(A)除以垂直位置时相同波长处的吸光率来计算二色性比( $R_D$ ) ( $R_D = A_{\parallel}/A_{\perp}$ )。结果如表 1 所示。

5

表 1

| 实施例 | 氰尿酰氯<br>重量份 | 1-癸醇<br>重量份 | 颜色      | $R_D$ | $\lambda_{\max}$<br>nm |
|-----|-------------|-------------|---------|-------|------------------------|
| 1A* | 0           | 0           | 无       | NA    | NA                     |
| 1B  | 0.02        | 0.052       | 无       | NA    | NA                     |
| 1C  | 0.02        | 0           | 无       | NA    | NA                     |
| 1D  | 0.041       | 0.112       | 无       | NA    | NA                     |
| 1E  | 0.121       | 0.312       | 斑杂的栗红色  | 3.714 | 552                    |
| 1F  | 0.201       | 0.517       | 斑杂的栗红色  | 1.473 | 552                    |
| 1G  | 0.201       | 0           | 无       | NA    | NA                     |
| 1H  | 0.401       | 1.038       | 斑杂的暗栗红色 | 2.936 | 552                    |

\*比较例

这些测量结果表明转变成栗红色的实施例是偏光片，并可由它们的  $R_D$  值证明， $R_D$  值都明显大于 1。这也表明加入自由醇有助于产生酸(实施例 1F 和实施例 1G)。实施例 1E 的 UV-VIS 吸收光谱表明在图 2 中。

## 实施例 2

按实施例 1 所述制备聚(IOA-共-IBA)聚合物。通过将 10 重量份的这种聚合物与 0-0.4 重量份的氰尿酰氯和 0-1.05 重量份的 1-癸醇混合过夜实施一系列实施例。用这些溶液按实施例 1 所述的得到夹心结构。然后通过将它们置于 165°C 的烘箱中 15 分钟实现转化。加热后除了实施例 2A 外所有实施例都表现出部分脱水的 PVA 的栗红色特性。结果列于表 2 中。

表 2

| 实施例 | 氰尿酰氯<br>重量份 | 1-癸醇<br>重量份 | 颜色       |
|-----|-------------|-------------|----------|
| 2A* | 0           | 0           | 无        |
| 2B  | 0.02        | 0.057       | 不均匀的亮红棕色 |
| 2C  | 0.041       | 0.109       | 不均匀的红棕色  |
| 2D  | 0.12        | 0.312       | 不均匀的红棕色  |
| 2E  | 0.2         | 0.521       | 不均匀的暗红棕色 |
| 2F  | 0.2         | 0           | 不均匀的红棕色  |
| 2G  | 0.28        | 0.73        | 不均匀的暗红棕色 |
| 2H  | 0.401       | 1.049       | 不均匀的暗红棕色 |

\*比较例

5 特别地，实施例 2E 和实施例 2F 证实自由醇有助于在这些结构中产生酸，但不是要求的。

### 实施例 3

通过溶液聚合制备丙烯酸异辛酯(IOA)和丙烯酰胺的共聚物。制  
10 备 95 重量份的 IOA、5 重量份的丙烯酰胺(ACM)、0.4 重量份的 2,2'-偶氯双(2-甲基丁腈)、2 重量份的 2-丙醇(EM Science, Gibbstown, NJ)和 150 重量份的乙酸乙酯(EM Science, Gibbstown, NJ)的混合物。向混合物通入氮气 15 分钟，然后搅拌下在 65°C 下加热 24 小时。通过将 10 重量份的生成的聚合物溶液与 0.2 重量份的氰尿酰氯和 0.52 重量份的  
15 1-癸醇混合过夜得到样品。过夜后该混合物变白。按实施例 1 所述的得到夹心结构并进行转化。加热后，该实施例转化为部分脱水的 PVA 的栗红色特性。

### 实施例 4

5

下面的实施例说明不含聚合物基质的小分子用作酸给体来制备 K 型偏光片。向装有搅拌棒和冷器凝的烧瓶中加入氰尿酰氯(18.4g, 0.1mol)、聚(乙二醇)单甲醚(55.0g, 0.1mol)、三乙胺(10.1g, 0.1mol)和甲苯(150ml, EM Science, Gibbstown, NJ), 回流混合物 6 小时得到热酸产生剂。冷却反应混合物, 过滤除沉淀, 用旋转蒸发器除去溶剂。产物为黄色油, 得到 69.9g。

10

使用八通道湿膜涂覆器, 将黄色油以 0.254mm 的厚度涂覆在 PVA 膜上(如实施例 1 所述)。部分样品用 PET(0.152mm 厚)覆盖, 部分样品未覆盖。将样品置于 165°C 的烘箱中 5 分钟以实现 PVA 的部分转化。加热后油用水洗掉。覆盖和未覆盖的样品部分都表现出部分脱水的 PVA 的栗红色特性, 尽管颜色是不均匀的。

20

下面的实施例说明使用酸功能性聚合物给体基质与任选类型的三嗪基 HCl 源来制备 K 型偏光片。按实施例 1 中表明的方法合成含有 90wt%的丙烯酸异辛酯和 10wt%的丙烯酸的溶液聚合物。在这种聚合物溶液中溶解了按 U.S. 5,723,513(Bonham et al.)所制备的 5wt%的 2-(3,4-二甲氧基苯基)-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪。然后利用 PVA/PET 基底、实施例 1 中所述的涂覆过程、PET/LAB 阻挡层和转化过程制得 K 型偏光片。转化后这种偏光片表现出与 PVA 脱水形成聚乙炔相关的栗红色特性, 尽管外观上有一点斑杂。形成的偏光片其 $\lambda_{max}$  为 525nm,  $R_D$  为 3.35。

25

### 实施例 6

下面的实施例说明使用醇功能性的共聚物与氰尿酰氯作为 HCl 来源以将聚乙烯醇催化脱水形成聚乙炔, 从而制备 K 型偏光片。

30

制备丙烯酸异冰片酯(IBA, 24.98g)和丙烯酸异辛酯(IOA, 225.04g)的原料混合物。随后如下面的表 3 所示, 向混合物中加入甲基丙烯酸

2-羟乙基酯(HEMA)、2,2'-偶氯双(2-甲基丁腈)(VAZO 67, 可从 Dupont Chemicals, Wilmington, DE 得到)和乙酸乙酯。

表 3

| 实施例 | IOA/IBA 混合物 | HEMA  | VAZO 67 | 乙酸乙酯  |
|-----|-------------|-------|---------|-------|
| 6A  | 52.5g       | -     | 0.0211g | 97.5g |
| 6B  | 50.0g       | 2.50g | 0.0218g | 97.5g |
| 6C  | 47.8g       | 4.77g | 0.0215g | 97.5g |
| 6D  | 43.8g       | 8.74g | 0.0211g | 97.5g |

5

向混合物通入氮气 20 分钟，然后置于 70°C 的水混合浴中。将混合物加热搅拌~20 小时。随后将约 25g 的每份溶液与 0.5g 的氰尿酰氯混合。然后按实施例 1 所述，将它们涂覆到被支持在 PET 上的聚乙烯醇取向膜上。涂覆是使用八通道湿膜涂覆器来进行的，额定湿涂层厚度为 0.38mm。在 45°C 下加热样品至干。然后将用硅树脂 LAB 处理的 PET 层(0.051mm 厚)利用轻压力层压在共聚物层的上部，并将整个结构在 165°C 下加热 10 分钟。由栗红色特性的强度表征的转化量通常随醇的浓度增加，而在实施例 6D 中观察到最暗的颜色。这种颜色在膜中通常是不均匀的。实施例 6D 中  $\lambda_{max}$  为 552nm,  $R_D$  为 4.22。

10  
15

### 实施例 7

下面的实施例说明使用聚氯乙烯(PVC)与促进剂作为 HCl 来源以将聚乙烯醇转化成聚乙炔，从而制备 K 型偏光片。下面表中列出的四种制剂是优选的。高密度透明 HD013809 是可从 Rutland Plastic Technologies, Inc., Pineville, NC. 得到的 PVC 基丝网印刷有机溶胶。Wondermask P 是可从 Techspray, Inc., Amarillo, TX. 得到的丙烯酸基可剥离的焊接掩膜。这些制剂可通过简单混合来制备。在加入有机溶胶或焊接掩膜之前将四丁基溴化铵溶解在水中。

25

表 4

| 实施例序号 | HD013809 | Wondermask P | 蒸馏水 | NBu <sub>4</sub> Br |
|-------|----------|--------------|-----|---------------------|
| 7a    | 20g      | -            | -   | -                   |
| 7b    | 20g      | -            | 1g  | 2g                  |
| 7c*   | -        | 20g          | -   | -                   |
| 7d*   | -        | 20g          | 1g  | 2g                  |

\*比较例

混合后，使用八通道湿膜涂覆器将这些制剂涂覆在被支持在聚酯基底上的取向聚乙烯醇膜上，额定湿厚度为 0.254mm。所用的聚乙烯醇膜和聚酯基底如实施例 1 中所述的。将该膜在 66°C 下干燥 1h。此时，没有表现出聚乙烯醇脱水形成聚乙炔的栗红色特性。随后将该膜在约 163°C 下加热 3 分钟。通过剥离除去有机溶胶或焊接掩膜后，比较例 7c 或比较例 7d 都没表现出聚乙烯醇脱水的现象。相比而言，在除去塑料溶胶膜后实施例 7b 表现出较深的均匀栗红色。该膜的 UV-vis 光谱如图 3 所示。形成的偏光片其  $\lambda_{max}$  为 560nm, R<sub>D</sub> 为 4.68。可以认为实施例 7a 失败是由于在可从商业上得到的 PVC 中存在抑制剂的原因。

### 15 实施例 8

按 US 5,558,904 的实施例 5 合成含氯的前体聚合物甲氧基-2-乙基己氧基聚(亚苯基亚乙烯基) (MePPV)。将聚合物以 10wt% 的溶液浇铸在取向 PVA 上。在将聚合物在环境条件下空气干燥后，将硅树脂条带的阻挡涂层(3M Co., St. Paul, MN)置于膜的一部分上。在 165°C 下加热 10 分钟后，在被聚合物覆盖的所有区域上方形成 K 型极化膜，包括没有阻挡涂层的区域。这可通过与 PVA 脱水形成聚乙炔相关的栗红色特性的形成并通过公知的偏光片来确定。

### 实施例 9

5

此实施例表明使用加热方法在给体层中产生 HCl 从而生成带图案的偏光片。如实施例 7 所述，将含有 PVC 的高密度透明 HD013809、水和  $NBu_4Br$  所成的混合物涂覆在被取向 PET 支持的聚乙烯醇上。在 66°C 干燥~45 分钟后，将有机溶胶膜的一部分从聚乙烯醇剥离。随后将剩余的夹心结构在 165°C 下加热 2 分钟。仅在 PVC 基膜仍覆盖的那些区域发现通过聚乙烯醇脱水形成聚乙炔嵌段的栗红色特性。这样，仅在 PVC 存在的区域产生偏光片，从而在膜中形成所需要的图案。

10

### 实施例 10

15

20

下面的实施例说明使用卤代三嗪功能性的聚合物基 HCl 源来制备 K 型偏光片。制备含有 80%丙烯酸异辛酯和 20%丙烯酸异冰片酯的浆料。单独地通过使丙烯酸 2-羟乙基酯与氰尿酰氯(三氯三嗪)以 1:1 的摩尔比在室温下反应来制备卤代三嗪功能性的丙烯酸酯。从由 90wt% 的 IOA/IBA 浆料、10wt%的卤代三嗪功能性的丙烯酸酯和 0.5wt%的 Daracur<sup>TM</sup> 1173 引发剂(Ciba Specialty, Hawthorn, NY)所成的浆料制备卤代三嗪功能性的聚合物。按实施例 1 所述将浆料涂覆在置于聚(对苯二甲酸乙二醇酯)基底上的取向聚乙烯醇膜上，并用作为阻挡层的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)的可松脱式衬垫来覆盖。将此结构用 UV 光照射 30 分钟以聚合单体，然后在 165°C 下加热 10 分钟。该偏光片表现出与 PVA 脱水形成聚乙炔相关的栗红色特性。

25

30

### 实施例 11

下面的实施例说明使用 1-癸醇与卤代三嗪功能性的聚合物作为 HCl 来源来制备 K 型偏光片。制备含有 80%丙烯酸异辛酯和 20%丙烯酸异冰片酯的浆料。通过使丙烯酸 2-羟乙基酯与氰尿酰氯以 1:1 的摩尔比在室温下反应来制备卤代三嗪功能性的丙烯酸酯。从由 78wt% 的 IOA/IBA 浆料、13wt%的 1-癸醇、9wt%的卤代三嗪功能性的丙烯酸酯和 0.5wt%的 Daracur<sup>TM</sup> 1173(Ciba Specialty, Hawthorn, NY)所成的浆料制备三嗪功能性的聚合物。按实施例 1 所述的将浆料涂覆在置于聚(对苯二甲酸乙二醇酯)基底上的取向聚乙烯醇膜上，并用作为阻挡层的聚

(对苯二甲酸乙二醇酯)的可松脱式衬垫来覆盖。将此结构用 UV 光照射 30 分钟，然后在 165°C 下加热 10 分钟。该偏光片表现出与 PVA 脱水形成聚乙炔相关的栗红色特性。

5

### 实施例 12

按 Pathak(*Macromolecules* 1986, 19, 1035-1042)中所述的合成 $\alpha$ -氯丙烯酸甲酯。通过在乙酸乙酯中用 1173 (Ciba Specialty, Hawthorn, NY) 进行光化学聚合制备 $\alpha$ -氯丙烯酸甲酯的均聚物。用均聚物的二氯甲烷溶液在取向 PVA 膜表面上形成膜。得到的结构在 165°C 下加热 10 分钟。在有阻挡层和没有阻挡层的区域该偏光片都表现出与 PVA 脱水形成聚乙炔相关的栗红色特性。  
10

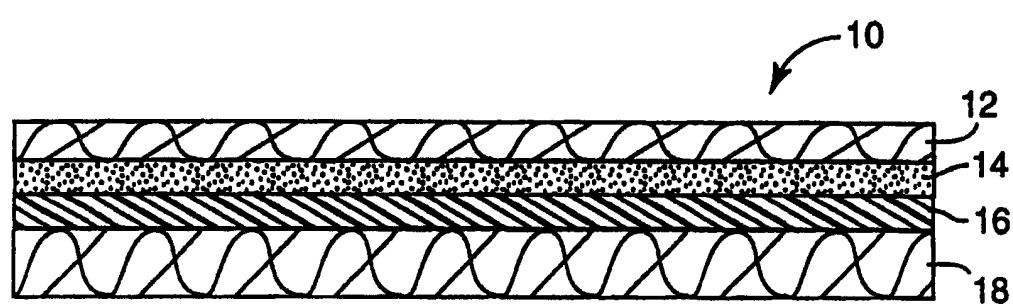


图1

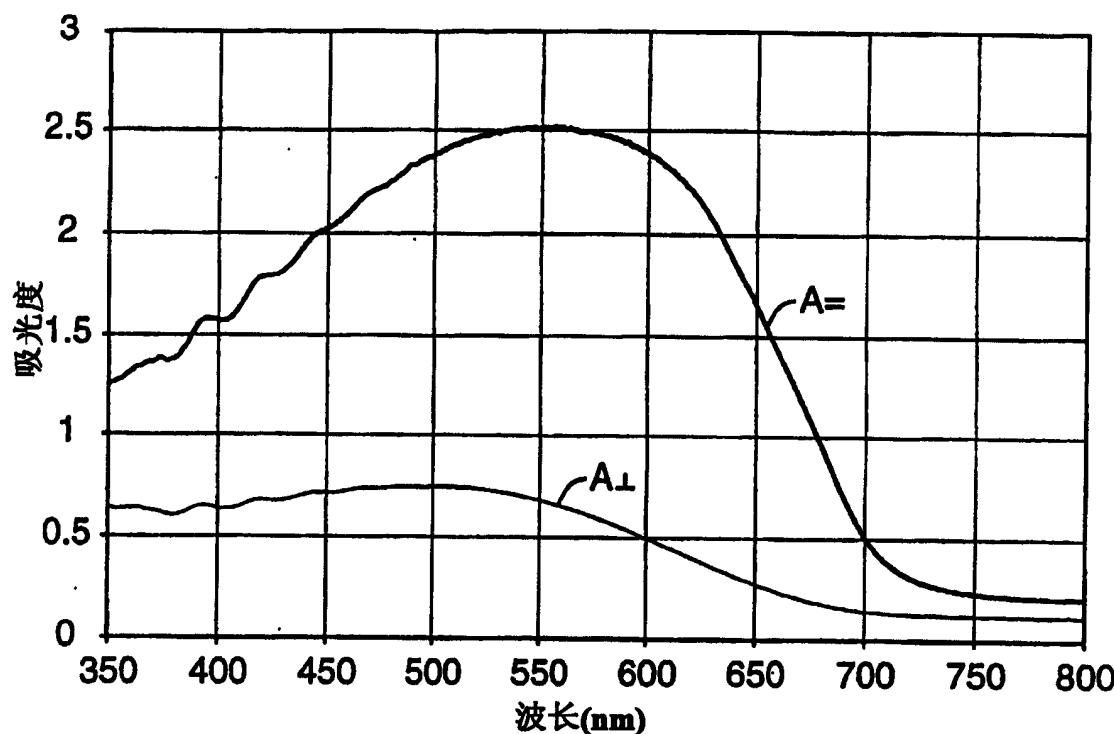


图2

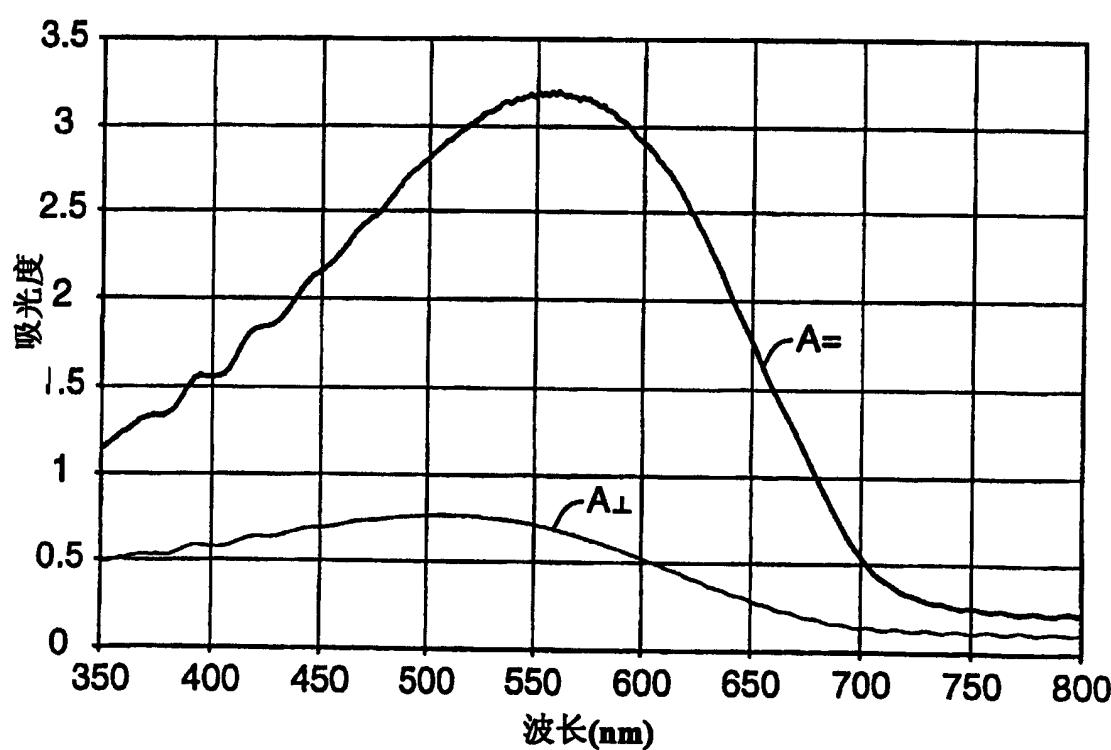


图3