(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 9 月 18 日(18.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/142103 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 33/14 (2006.01) *C08L 37/00* (2006.01)
C08F 220/30 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
C08F 224/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056275

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 11 日(11.03.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-052597 2013 年 3 月 15 日(15.03.2013) JP

(71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目７番地１ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 櫻葉汀　ダニエルアントニオ(SAHADE Daniel Antonio); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町４８８番地６　日産化学工業株式会社　電子材料研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 小島　隆司, 外(KOJIMA Takashi et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目１６番１２号　銀座大塚ビル２階 Tokyo (JP).

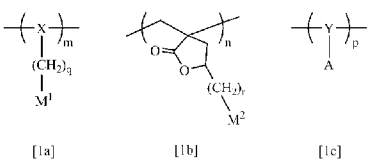
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

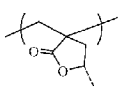
(54) **Title**: COMPOSITION AND SINGLE-COAT TYPE FILM WITH HORIZONTAL ALIGNMENT

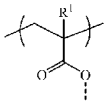
(54) 発明の名称 : 組成物及び単層塗布型水平配向フィルム

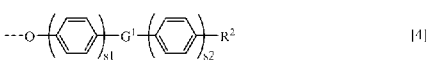

[1a]

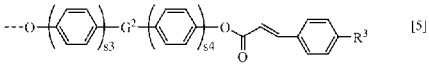
[1b]

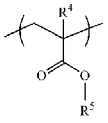
[1c]


[2]


[3]


[4]


[5]


[6]

(57) **Abstract**: A composition which comprises: (A) a polymer [A] that comprises repeating units represented by formulae [1a], [1b] and [1c]; (B) a polymer [B] that comprises repeating units represented by formula [6]; and (C) an organic solvent. In formulae [1a],[1b] and [1c]: X and Y are each independently a group represented by formula [2] or [3]; M^1 is a group represented by formula [4]; M^2 is a group represented by formula [5]; A is a straight-chain or branched alkyl group; m, n and p are numbers satisfying $0<m<1$, $0<n<1$, $0\leq p\leq 0.5$ and $m+n+p\leq 1$; and q and r are each independently an integer of 2 to 9. In formula [6], R^4 is a hydrogen atom or methyl, and R^5 is methyl, ethyl or propyl.

(57) 要約: （Ａ）式［１ａ］、［１ｂ］及び［１ｃ］で表される繰り返し単位を含有する重合体Ａ、（Ｂ）式［６］で表される繰り返し単位を含有する重合体Ｂ、及び（Ｃ）有機溶媒を含有する組成物を提供する。［式［１ａ］、［１ｂ］、［１ｃ］中、Ｘ及びＹは、それぞれ独立に式［２］又は［３］で表される基であり、Ｍ[1]は式［４］で表される基であり、Ｍ[2]は式［５］で表される基であり、Ａは、直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、ｍ、ｎ及びｐは、０＜ｍ＜１、０＜ｎ＜１、０≦ｐ≦０．５、かつ、ｍ＋ｎ＋ｐ≦１を満たす数であり、ｑ及びｒは、それぞれ独立に２～９の整数である。］（式［６］中、Ｒ[4]は水素原子又はメチル基である、Ｒ[5]はメチル基、エチル基又はプロピル基である。）

WO 2014/142103 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 組成物及び単層塗布型水平配向フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、組成物及び単層塗布型水平配向フィルムに関する。詳しくは、表示装置や記録材料等の用途に好適な光学特性を有する材料、特に、液晶ディスプレイ用の偏光板及び位相差板等の光学補償フィルム用として好適な液晶性重合体を含む組成物、及び該組成物から得られる単層塗布型水平配向フィルムに関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置の表示品位の向上や軽量化等の要求から、偏光板や位相差板等の光学補償フィルムとして、内部の分子配向構造が制御された高分子フィルムの要求が高まっている。この要求に応えるべく、重合性液晶化合物が有する光学異方性を利用したフィルムの開発がなされている。ここで用いられる重合性液晶化合物は、一般に、重合性基と液晶構造部位（スペーサ部とメソゲン部とを有する構造部位）とを有する液晶化合物であり、この重合性基としてアクリル基が広く用いられている。

[0003] このような重合性液晶化合物は、一般的に、紫外線等の放射線を照射して重合する方法で重合体（フィルム）とされる。例えば、アクリル基を有する特定の重合性液晶化合物を支持体間に担持し、この化合物を液晶状態に保持しつつ放射線を照射して重合体を得る方法（特許文献１）や、アクリル基を有する２種類の重合性液晶化合物の混合物又はこの混合物にカイラル液晶を混合した組成物に光重合開始剤を添加し、紫外線を照射して重合体を得る方法（特許文献２）が知られている。

[0004] また、液晶配向膜を必要としない重合性液晶化合物や重合体を用いた配向フィルム（特許文献３、４）、光架橋部位を含有した重合体を用いた配向フィルム（特許文献５、６）等、様々な単層塗布型配向フィルムが報告されてきた。しかし、上記フィルム作製プロセスによって得られたフィルムの配向

方向には、基板の表面の影響によるずれが見られる問題があり、このような問題を解決することが望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭６２－７０４０７号公報

特許文献2：特開平９－２０８９５７号公報

特許文献3：欧州特許出願公開第１０９０３２５号明細書

特許文献4：国際公開第２００８／０３１２４３号

特許文献5：特開２００８－１６４９２５号公報

特許文献6：特開平１１－１８９６６５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記問題に鑑みなされたものであり、簡単なプロセスによる単層塗布型水平配向フィルム作製が可能であり、配向方向のずれの問題を解決することが可能な組成物、及び該組成物から得られる単層塗布型水平配向フィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、γ－ブチロラクトン骨格を主鎖に含有するとともに、ラクトン環のγ位から延びる側鎖上にケイ皮酸エステル構造を有する重合体を用いることで、偏光紫外線露光後に安定なネットワーク構造が形成されるためか、液晶配向膜を使用することなく、高い屈折率異方性（Δｎ）を有する単層塗布型水平配向フィルムが得られること、更に、当該重合体にアルキル鎖を導入することで有機溶媒に対する溶解性が向上し、より高いΔｎを有する単層塗布型水平配向フィルムを低温条件下で作製可能となることを見出した。更に、本発明者は、上記重合体を含む組成物にポリ（メタ）アクリル酸エステルを添加剤として加えることで、より配向方向のコントロールに優れ、高い光学異方性を示す単層塗布

型水平配向フィルムを容易に得ることができることを見出し、本発明を完成した。

[0008] すなわち、本発明は、下記組成物及び単層塗布型水平配向フィルムを提供する。

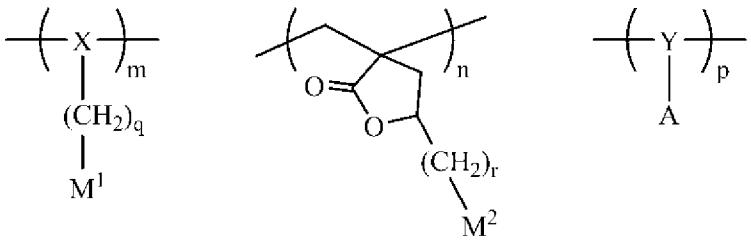
１．（Ａ）下記式［１ａ］、［１ｂ］及び［１ｃ］で表される繰り返し単位を含有する重合体Ａ、

（Ｂ）下記式［６］で表される繰り返し単位を含有する重合体Ｂ、及び

（Ｃ）有機溶媒

を含有することを特徴とする組成物。

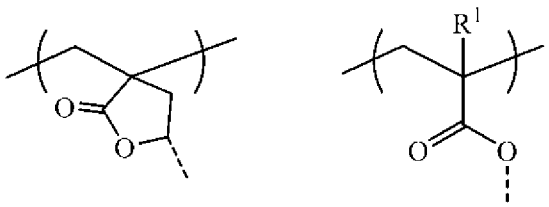
[化1]



[1a] [1b] [1c]

［式中、Ｘ及びＹは、それぞれ独立に下記式［２］又は［３］で表される基であり、

[化2]

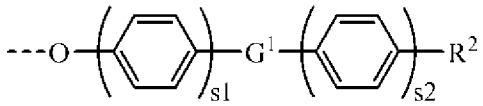


[2] [3]

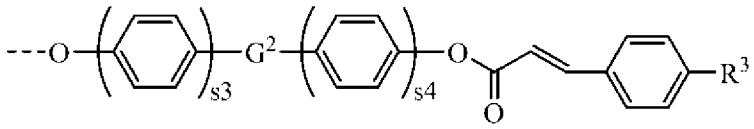
（式［３］中、R^1は水素原子又はメチル基である。破線は結合手である。）

M^1は下記式［４］で表される基であり、M^2は下記式［５］で表される基であり、

[化3]



[4]



[5]

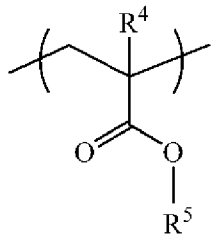
（式［４］及び［５］中、ｓ１、ｓ２、ｓ３及びｓ４は、それぞれ独立に１又は２であり、G^1及びG^2は、それぞれ独立に単結合、－ＣＯＯ－又は－ＯＣＯ－であり、R^2及びR^3は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数１～１０のアルコキシ基である。破線は結合手である。）

Ａは、炭素数２～１５の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、

ｍ、ｎ及びｐは、それぞれ０＜ｍ＜１、０＜ｎ＜１、０≦ｐ≦０．５、かつ、ｍ＋ｎ＋ｐ≦１を満たす数であり、

ｑ及びｒは、それぞれ独立に２～９の整数である。］

[化4]



[6]

（式［６］中、R^4は水素原子又はメチル基である、R^5はメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基又はシクロプロピル基である。）

２．１の組成物を基板に塗布し、次いで偏光を照射し、硬化させることにより得られる単層塗布型水平配向フィルム。

３．上記偏光が、直線偏光紫外線である２の単層塗布型水平配向フィルム。

４．２又は３の単層塗布型水平配向フィルムを備える光学部材。

発明の効果

[0009] 本発明の重合体は、γ－ブチロラクトン骨格を主鎖に含有する。そのため、この重合体を含有する組成物を塗布し、室温にて直線偏光を照射し、ポストベークを行うプロセスにより、高いΔｎを示す単層塗布型水平配向フィルムを作製することが可能である。また、更にアルキル基側鎖を有する単位を含む重合体とすることで、溶媒に対する溶解性の向上が得られる。

また、ケイ皮酸エステル構造を有する液晶性のベースポリマーの溶液に液晶性を示さないポリ（メタ）アクリル酸エステルを添加することにより、得られる配向フィルムの配向角度（水平方向）のずれが低減された単層塗布型水平配向フィルム得ることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例１で得られたフィルムのパターンの波長５５０ｎｍにおけるリタデーション値角度依存性（α角度）を示す図である。

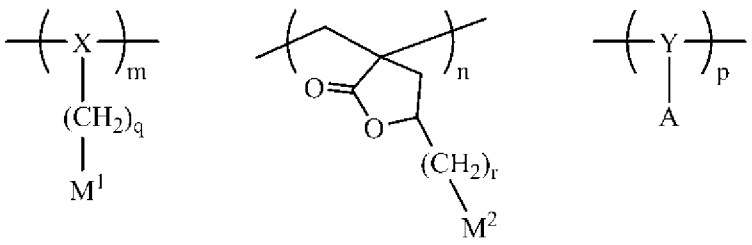
[図2]比較例１で得られたフィルムのパターンの波長５５０ｎｍにおけるリタデーション値角度依存性（α角度）を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] ［（Ａ）重合体Ａ］

本発明の組成物の（Ａ）成分である重合体（以下、重合体Ａ）は、下記式［１ａ］及び［１ｂ］で表される繰り返し単位を含有し、必要に応じて、更に下記式［１ｃ］で表される繰り返し単位を含有するものである。

[化5]

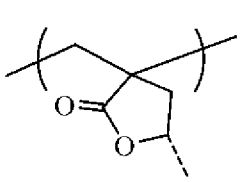


[1a] [1b] [1c]

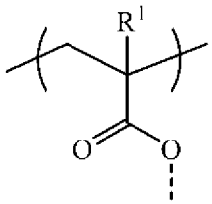
[0012] 式［１ａ］及び［１ｃ］中、Ｘ及びＹは、それぞれ独立に下記式［２］又

は［３］で表される基である。

[化6]



[2]



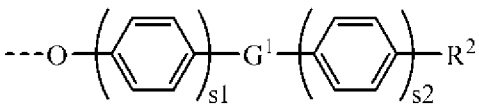
[3]

（式［３］中、R^1は水素原子又はメチル基である。破線は結合手である（以下同じ）。）

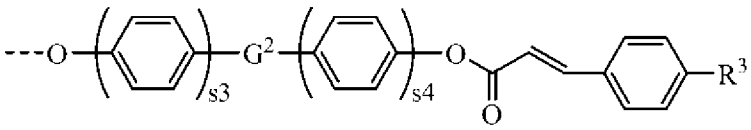
これらのうち、Ｘ、Ｙともに式［３］で表される基が好ましい。

[0013] 式［１ａ］中、M^1は下記式［４］で表される基であり、式［１ｂ］中、M^2は下記式［５］で表される基である。

[化7]



[4]



[5]

（式［４］及び［５］中、ｓ１、ｓ２、ｓ３及びｓ４は、それぞれ独立に１又は２であり、G^1及びG^2は、それぞれ独立に単結合、－ＣＯＯ－又は－ＯＣＯ－であり、R^2及びR^3は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数１～１０のアルコキシ基である。）

[0014] ここで、上記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられるが、本発明においては、フッ素原子が好ましい。

上記アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、またその炭素数も特に限定されるものではないが、本発明においては、直鎖の炭素数１～１０のアルキル基が好ましい。上記アルキル基の具体例としては、

メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロブチル基、ｎ－ペンチル基、シクロペンチル基、ｎ－ヘキシル基、シクロヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基等が挙げられる。これらのうち、炭素数１～３のアルキル基が更に好ましく、特にメチル基、エチル基等が好ましい。

[0015] 上記アルコキシ基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、またその炭素数も特に限定されるものではないが、本発明においては、直鎖の炭素数１～１０のアルコキシ基が好ましい。上記アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、イソブトキシ基、ｓ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基、ｎ－ペントキシ基、ｎ－ヘキシルオキシ基、ｎ－ヘプチルオキシ基、ｎ－オクチルオキシ基、ｎ－ノニルオキシ基、ｎ－デシルオキシ基等が挙げられる。これらのうち、炭素数１～３のアルコキシ基が更に好ましく、特にメトキシ基、エトキシ基等が好ましい。

なお、上記アルキル基、アルコキシ基において、その水素原子の一部又は全部がフッ素原子等のハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0016] 上記R^2又はR^3としてより好ましくは、水素原子、フッ素原子、シアノ基、メチル基、メトキシ基等である。

[0017] 上記G^1としては－ＣＯＯ－又は－ＯＣＯ－が好ましく、G^2としては単結合が好ましい。

[0018] 式［１ｃ］中、Ａは、直鎖状又は分岐状の炭素数２～１５のアルキル基である。上記アルキル基として具体的には、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、１－メチル－ｎ－ブチル基、２－メチル－ｎ－ブチル基、３－メチル－ｎ－ブチル基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピル基、１，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、２，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－ｎ－プロピル基、ｎ－ヘキシル基、１－メチル－ｎ－ペンチル基、２－

メチル－ｎ－ペンチル基、３－メチル－ｎ－ペンチル基、４－メチル－ｎ－ペンチル基、１，１－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、３，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、１－エチル－ｎ－ブチル基、２－エチル－ｎ－ブチル基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１，２，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－２－メチル－ｎ－プロピル基、ｎ－ヘプチル基、１－メチル－ｎ－ヘキシル基、２－メチル－ｎ－ヘキシル基、３－メチル－ｎ－ヘキシル基、１，１－ジメチル－ｎ－ペンチル基、１，２－ジメチル－ｎ－ペンチル基、１，３－ジメチル－ｎ－ペンチル基、２，２－ジメチル－ｎ－ペンチル基、２，３－ジメチル－ｎ－ペンチル基、３，３－ジメチル－ｎ－ペンチル基、１－エチル－ｎ－ペンチル基、２－エチル－ｎ－ペンチル基、３－エチル－ｎ－ペンチル基、１－メチル－１－エチル－ｎ－ブチル基、１－メチル－２－エチル－ｎ－ブチル基、１－エチル－２－メチル－ｎ－ブチル基、２－メチル－２－エチル－ｎ－ブチル基、２－エチル－３－メチル－ｎ－ブチル基、ｎ－オクチル基、１－メチル－ｎ－ヘプチル基、２－メチル－ｎ－ヘプチル基、３－メチル－ｎ－ヘプチル基、１，１－ジメチル－ｎ－ヘキシル基、１，２－ジメチル－ｎ－ヘキシル基、１，３－ジメチル－ｎ－ヘキシル基、２，２－ジメチル－ｎ－ヘキシル基、２，３－ジメチル－ｎ－ヘキシル基、３，３－ジメチル－ｎ－ヘキシル基、１－エチル－ｎ－ヘキシル基、２－エチル－ｎ－ヘキシル基、３－エチル－ｎ－ヘキシル基、１－メチル－１－エチル－ｎ－ペンチル基、１－メチル－２－エチル－ｎ－ペンチル基、１－メチル－３－エチル－ｎ－ペンチル基、２－メチル－２－エチル－ｎ－ペンチル基、２－メチル－３－エチル－ｎ－ペンチル基、３－メチル－３－エチル－ｎ－ペンチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、ｎ－ウンデシル基、ｎ－ドデシル基、ｎ－トリデシル基、ｎ－テトラデシル基、ｎ－ペンタデシル基等が挙げられる。

[0019] これらのうち、得られる重合体の有機溶媒に対する溶解性等を考慮すると

、炭素数４～１５、特に４～１２のアルキル基が好ましく、ｎ－ブチル基、２－エチル－ｎ－ヘキシル基、ｎ－ドデシル基等がより好ましい。

[0020] 式［１ａ］～［１ｃ］中、ｍ、ｎ及びｐは、それぞれ０＜ｍ＜１、０＜ｎ＜１、０≦ｐ≦０．５、かつ、ｍ＋ｎ＋ｐ≦１を満たす数である。Δｎの向上や重合体の溶解性の向上等の点から、ｍ、ｎ及びｐは、それぞれ０．２≦ｍ≦０．９、０．１≦ｎ≦０．８、０≦ｐ≦０．４を満たす数であることが好ましく、０．２≦ｍ≦０．８、０．１≦ｎ≦０．５、０．１≦ｐ≦０．３を満たす数であることが更に好ましい。

[0021] また、式［１ａ］及び［１ｂ］中、ｑ及びｒは、それぞれ独立に２～９の整数であるが、３～６が好ましく、特にｑとしては５又は６がより好ましい。

[0022] 重合体Ａは、重量平均分子量が３，０００～２００，０００であることが好ましく、４，０００～１５０，０００であることがより好ましく、５，０００～１００，０００であることが更に好ましい。重量平均分子量が２００，０００を超えると、溶媒に対する溶解性が低下しハンドリング性が低下する場合があり、重量平均分子量が３，０００未満であると、熱硬化時に硬化不足になり溶媒耐性及び耐熱性が低下する場合がある。

なお、本発明において、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算測定値である。

[0023] また、重合体Ａは、本発明の効果を損なわない限り、式［１ａ］～［１ｃ］以外の他の繰り返し単位を含んでもよい。上記他の繰り返し単位を与える重合性化合物としては、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、マレイミド化合物、アクリルアミド化合物、アクリロニトリル、マレイン酸無水物、スチレン化合物等が挙げられる。

[0024] 上記他の繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位１００モル％中、０～１０モル％が好ましい。上記他の繰り返し単位の含有率が大きすぎると、重合体Ａの特性、例えば液晶性等の特性が低下する場合がある。

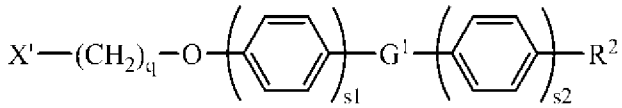
[0025] 重合体Ａは、１種単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができ

る。

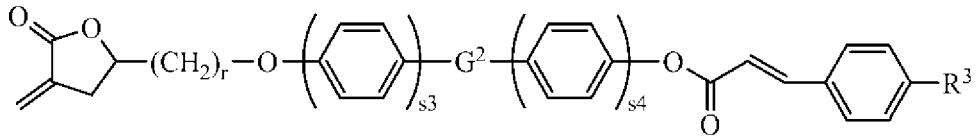
[0026] ［重合性化合物の合成］

重合体Ａの原料となる重合性化合物は、下記式［７］、［８］又は［９］で表される。

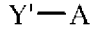
[化8]



[7]



[8]

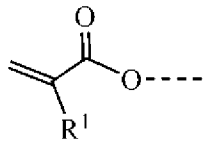


[9]

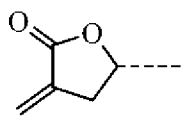
［式中、R^2、R^3、G^1、G^2、Ａ、ｑ、ｒ、及びｓ１～ｓ４は、上記と同じ。

Ｘ’及びＹ’は、それぞれ独立に下記式［１０］又は［１１］で表される重合性基である。

[化9]



[10]



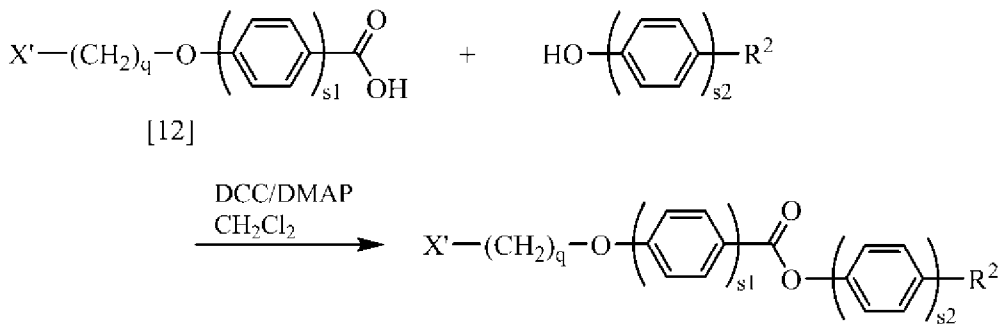
[11]

（式中、R^1は上記と同じ。）］

[0027] 上記式［７］で表される重合性化合物は、例えば、以下のようにして製造される。

[0028] G^1が－ＣＯＯ－の場合、下記スキームで表されるように、式［１２］で表される安息香酸誘導体とフェノール誘導体とを、溶媒中、縮合剤の存在下で縮合させることにより製造される。

[化10]

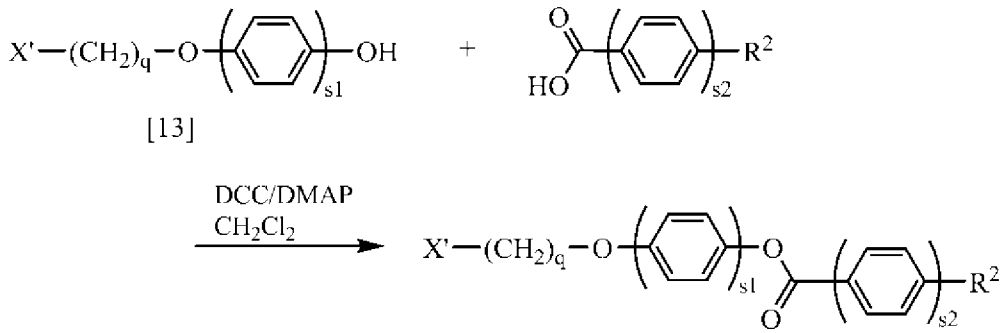


[12]

（式中、R^2、X’、q、ｓ１及びｓ２は上記と同じ。ＤＣＣはＮ，Ｎ’－ジシクロヘキシルカルボジイミド、ＤＭＡＰは４－ジメチルアミノピリジンを表す。）

[0029] G^1が－ＯＣＯ－の場合、下記スキームで表されるように、式［１３］で表されるフェノール誘導体と安息香酸誘導体とを、溶媒中、縮合剤の存在下で縮合させることにより製造される。

[化11]



[13]

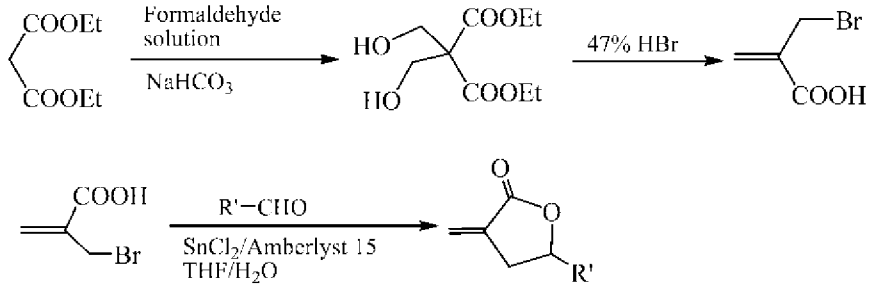
（式中、R^2、X’、q、ｓ１及びｓ２は上記と同じ。）

[0030] 上記式［１２］及び［１３］で表される化合物は、X’が式［１０］で表される基の場合は、SYNTHON Chemicals社又はみどり化学（株）から市販品として入手可能である。

また、上記式［１２］及び［１３］で表される化合物は、X’が式［１１］で表される基の場合は、例えば、Talaga等（P. Talaga, M. Schaeffer, C. Benezra and J. L. Stampf, Synthesis, 530 (1990)）が提案する手法を用いて合成することができる。この手法は、下記合成スキーム（Ａ１）で表されるように、$SnCl_2$を用いて２－（ブロモメチル）アクリル酸と、アルデヒ

ド又はケトンとを反応させる方法である。なお、２－（ブロモメチル）アクリル酸は、Ramarajan等が提案する方法で得ることができる（K. Ramarajan, K. Kamalingam, D. J. O'Donnell and K. D. Berlin, Organic Synthesis, vol. 61, pp. 56-59 (1983)）。

[0031] [化12]

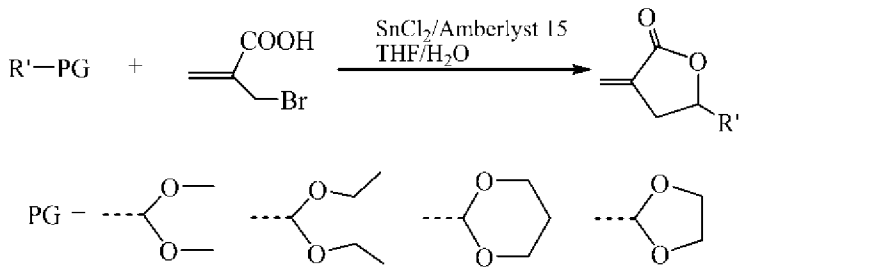


（式中、R'は一価の有機基を表し、Ａｍｂｅｒｌｙｓｔ（登録商標）１５は、ロームアンドハース社製イオン交換樹脂である。ＴＨＦはテトラヒドロフランを表す。Ｅｔはエチル基を表す。）

[0032] また、$SnCl_2$を用いた２－（ブロモメチル）アクリル酸の反応では、アルデヒド又はケトンの代わりに対応するアセタール又はケタールとの反応により、α－メチレン－γ－ブチロラクトン構造を得ることもできる。

アセタール又はケタールとしては、ジメチルアセタール基、ジエチルアセタール基、１，３－ジオキサン基、１，３－ジオキソラン基等を有する化合物が挙げられる。下記合成スキーム（Ａ２）に、アセタール又はケタールを用いた場合の合成法及び保護基を示す。

[0033] [化13]

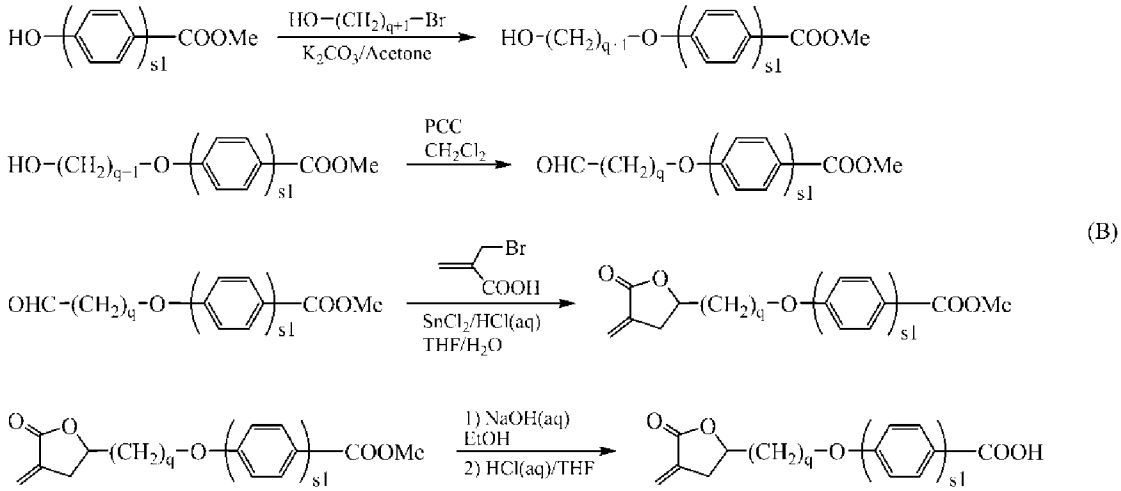


（式中、R'は上記と同じ。）

[0034] 上記合成スキーム（Ａ１）又は（Ａ２）の手法を応用した下記合成スキー

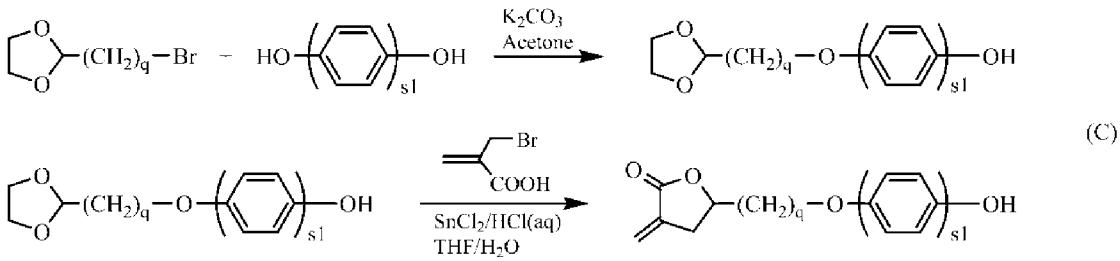
ム（Ｂ）又は（Ｃ）の手法により、式［１２］又は［１３］で表される化合物を合成することができる。

[化14]



（式中、ｑ及びｓ１は上記と同じ。ＭｅはメチＬ基を表す。ＰＣＣはピリジニウムクロロクロマートを表す。）

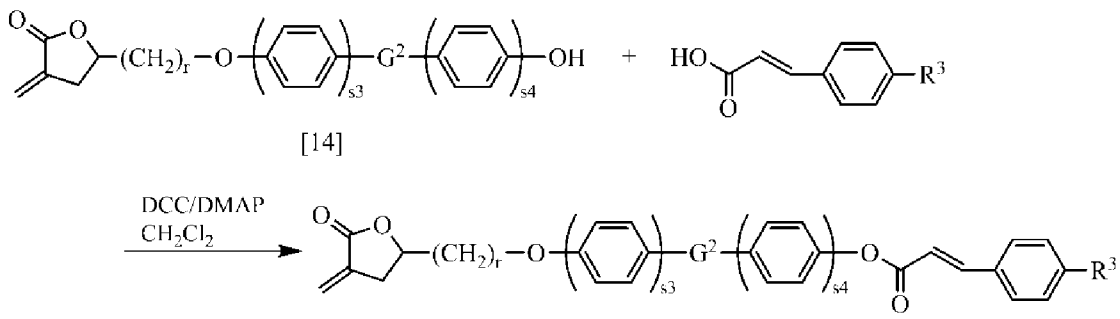
[0035] [化15]



（式中、ｑ及びｓ１は上記と同じ。）

[0036] 式［８］で表される化合物は、例えば、下記スキームで表されるように、式［１４］で表される化合物とケイ皮酸化合物とを、溶媒中、縮合剤の存在下で縮合させることにより製造される。

[化16]

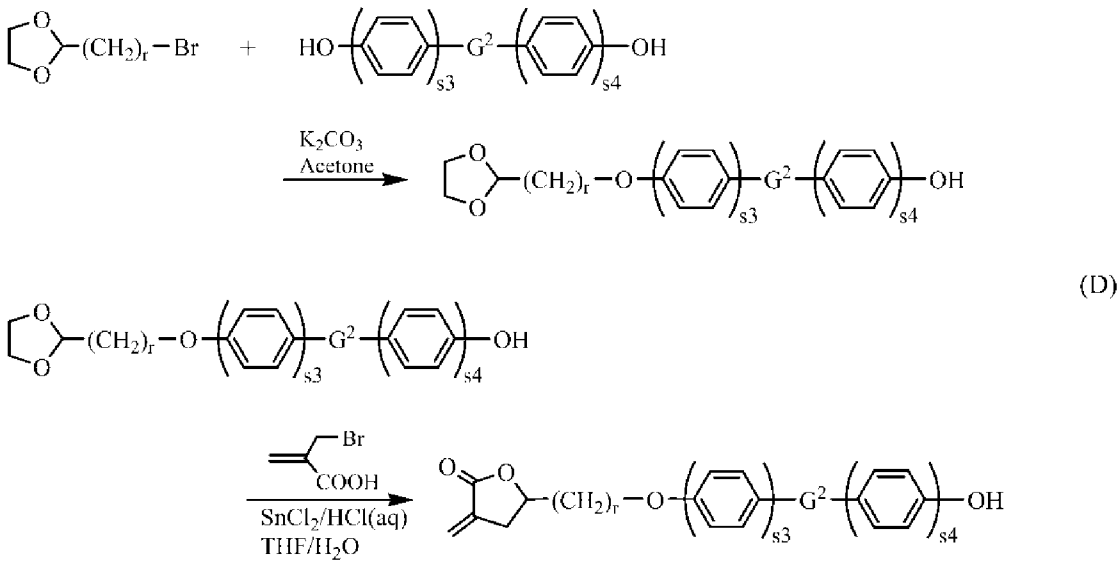


[14]

（式中、R^3、G^2、ｒ、ｓ３及びｓ４は、上記と同じ。）

[0037] 式［１４］で表される化合物は、例えば、下記合成スキーム（Ｄ）に示される方法によって得られる。

[化17]



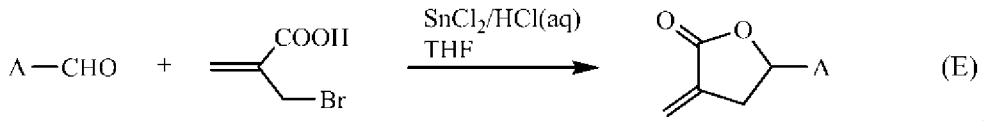
(D)

（式中、G^2、ｒ、ｓ３及びｓ４は、上記と同じ。）

[0038] 式［９］で表される化合物は、Ｙ’が式［１０］で表される基の場合は、市販品として入手可能である。

[0039] また、式［９］で表される化合物は、Ｙ’が式［１１］で表される基の場合は、下記合成スキーム（Ｅ）に示す方法によって合成することもできる。

[化18]



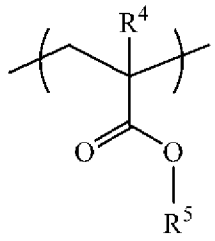
(E)

（式中、Ａは上記と同じ。）

[0040] ［（Ｂ）重合体Ｂ］

（Ｂ）成分の重合体（以下、重合体Ｂ）は、下記式［６］で表される繰り返し単位を含有するものである。

[化19]



[6]

[0041] 式［６］中、R^4は水素原子又はメチル基である、R^5はメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基又はシクロプロピル基である。R^4としてはメチル基が好ましい。また、R^5としてはメチル基が好ましい。

[0042] 重合体Ｂは、重量平均分子量が３，０００～１，０００，０００であることが好ましく、５，０００～６００，０００であることがより好ましく、５，０００～１００，０００であることが更に好ましい。重量平均分子量が１，０００，０００を超えると、溶媒に対する溶解性が低下しハンドリング性が低下する場合がある。

[0043] 重合体Ｂは、繰り返し単位１種からなる単独重合体でも複数の繰り返し単位からなる共重合体でもよい。重合体Ｂが共重合体である場合は、全ての繰り返し単位が式［６］を満たすことが好ましい。また、重合体Ｂは単独重合体であることが特に好ましい。

[0044] 重合体Ｂの添加量は、重合体Ａ１００質量部に対して１～１５質量部が好ましく、２～１０質量部がより好ましい。

[0045] 重合体Ｂは、１種単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0046] ［重合体の合成］

重合体Ａ及びＢを合成する方法としては、特に限定されず、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等を採用し得る。これらのうち、特にラジカル重合が好ましく、具体的には、溶媒中、上記繰り返し単位を与え得る重合性化合物を重合開始剤の存在下で加熱し、重合させればよい。

[0047] 上記重合開始剤としては、従来公知のものから適宜選択して用いることができる。例えば、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド等の過酸化物；過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、アゾビスメチルブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系化合物等が挙げられる。これらは、１種単独で又は２種以上組み合わせて使用することができる。

[0048] 上記重合開始剤の使用量は、重合性化合物１ｍｏｌに対して、０．０１～０．０５ｍｏｌ程度が好ましい。

反応温度は、０℃から使用する溶媒の沸点までで適宜設定すればよいが、２０～１００℃程度が好ましい。反応時間は、０．１～３０時間程度が好ましい。

[0049] 重合反応に用いられる溶媒としては、特に限定されるものではなく、上記重合反応で一般的に使用されている各種溶媒から適宜選択して用いればよい。具体的には、水；メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、イソブタノール、ｔ－ブタノール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、イソペンタノール、ｔ－ペンタノール、１－ヘキサノール、１－ヘプタノール、２－ヘプタノール、３－ヘプタノール、２－オクタノール、２－エチル－１－ヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等のエーテル類；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピ

ルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類；ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、ｎ－ノナン、ｎ－デカン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン，アニソール等の脂肪族又は芳香族炭化水素類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の脂肪酸類；ニトロプロパン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド，アセトニトリル等が挙げられる。これらは、１種単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

[0050] 重合体Ａ及びＢが上記他の繰り返し単位を含む場合、その合成方法としては、上記重合の際に、上記他の繰り返し単位を与える重合性化合物を共存させて重合すればよい。

[0051] なお、重合体Ａ及びＢは、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体のいずれでもよい。

[0052] ［（Ｃ）有機溶媒］

（Ｃ）成分の有機溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等の極性溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル等のエステル類；３－メトキシプロピオン酸メチル、２－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、２－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、２－エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシエステル類；エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル等のグリコールジアルキルエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエー

テル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のジグリコールジアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールモノアルキルエーテル類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等のジグリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート等のグリコールモノアルキルエーテルエステル類；シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、２－ヘプタノン等のケトン類等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、１種単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

[0053] これらの中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、シクロヘキサノン、トルエンとシクロヘキサノンの混合溶媒等が好ましい。

有機溶媒の使用量は、組成物中、６０～９５質量％程度とすることが好適である。

[0054] ［その他の成分］

また、本発明の組成物には、基板との親和性を向上させる目的で、界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、特に限定されるものではなく、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等が挙げられるが、基板との親和性改善効果の高いフッ素系界面活性剤が好ましい。

[0055] フッ素系界面活性剤の具体例としては（以下、商品名）、エフトップＥＦ３０１、ＥＦ３０３、ＥＦ３５２（（株）トーケムプロダクツ製）、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｒ－３０（ＤＩＣ（株）製）、フロラードＦＣ

４３０、ＦＣ４３１（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードＡＧ７１０、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、ＳＣ１０２、ＳＣ１０３、ＳＣ１０４、ＳＣ１０５、ＳＣ１０６（旭硝子（株）製）等が挙げられるが、これらに限定されない。なお、界面活性剤は１種単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができ、その添加量は重合体Ａ及びＢの合計１００質量部に対して５質量部以下が好ましい。

[0056] 更に、本発明の組成物には、基板との密着性を向上させる目的で、密着促進剤を添加してもよい。密着促進剤としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類；トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類；ヘキサメチルジシラザン、Ｎ，Ｎ’－ビス（トリメチルシリル）ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類；ビニルトリクロロシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－（Ｎ－ピペリジニル）プロピルトリメトキシシラン等のシラン類；ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、２－メルカプトベンズイミダゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、２－メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物；１，１－ジメチルウレア、１，３－ジメチルウレア等の尿素化合物；チオ尿素化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0057] 密着促進剤は１種単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができ、その添加量は重合体Ａ及びＢの合計１００質量部に対して１質量部以下が好ましい。

[0058] ［組成物］

本発明の組成物は、（Ａ）少なくとも１種の重合体Ａ、（Ｂ）少なくとも１種の重合体Ｂ、（Ｃ）有機溶媒、及び必要に応じてその他の成分を混合することにより得られる。本発明の組成物の調製方法は特に限定されるものではなく、有機溶媒に、重合体Ａ、重合体Ｂ及びその他の成分を同時に又は任意の順序で添加し、混合すればよい。

[0059] ［単層塗布型水平配向フィルム］

以上説明した本発明の組成物を基板（例えば、シリコン／二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、金属、例えば、アルミニウム、モリブデン、クロム等が被覆された基板、ガラス基板、石英基板、ＩＴＯ基板等）やフィルム（例えば、トリアセチルセルロース（ＴＡＣ）フィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、アクリルフィルム等の樹脂フィルム）等の上に、バーコート、スピンコート、フローコート、ロールコート、スリットコート、スリットコートに続いたスピンコート、インクジェット法、印刷法等の方法によって塗布して塗膜を形成し、その後、ホットプレート又はオーブン等で加熱乾燥することにより、膜を形成することができる。

[0060] 加熱乾燥の条件としては、例えば、温度５０～１００℃、時間０．１～６０分間の範囲の中から適宜選択された加熱温度及び加熱時間が採用される。上記加熱温度及び加熱時間は、好ましくは５０～８０℃、０．１～２分間である。

[0061] このようにして形成された膜に、直線偏光照射を行い、ポストベークを行うことにより、単層塗布型水平配向フィルムが得られる。

直線偏光の照射方法としては、通常１５０～４５０ｎｍの波長の紫外線～可視光線が用いられ、室温又は加熱した状態で、直線偏光を照射することによって行われる。

[0062] また、ポストベークは、ホットプレート又はオーブン等で加熱すればよく、その温度及び時間は、好ましくは９０～１５０℃、２～２０分間であり、より好ましくは９５～１２０℃、５～２０分間である。

[0063] 本発明の単層塗布型水平配向フィルムの膜厚は、使用する基板の段差や光学的、電気的性質を考慮し適宜選択することができ、例えば、０．１～３μｍが好適である。

[0064] このようにして得られた本発明の単層塗布型水平配向フィルムは、表示装置や記録材料等の用途に好適な光学特性を有する材料であり、特に、液晶ディスプレイ用の偏光板及び位相差板等の光学補償フィルムとして好適である。

実施例

[0065] 以下、合成例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。なお、実施例における各物性の測定方法及び測定条件は、以下のとおりである。

［１］ＮＭＲ

化合物を重水素化クロロホルム（$CDCl_3$）に溶解し、核磁気共鳴装置（３００ＭＨｚ、ジオール社製）を用いて^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定した。

［２］平均分子量測定

昭和電工（株）製Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ－１０１（溶媒：テトラヒドロフラン、検量線：標準ポリスチレン）を用いて、数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）を測定した。

［３］フィルムのリタデーション値

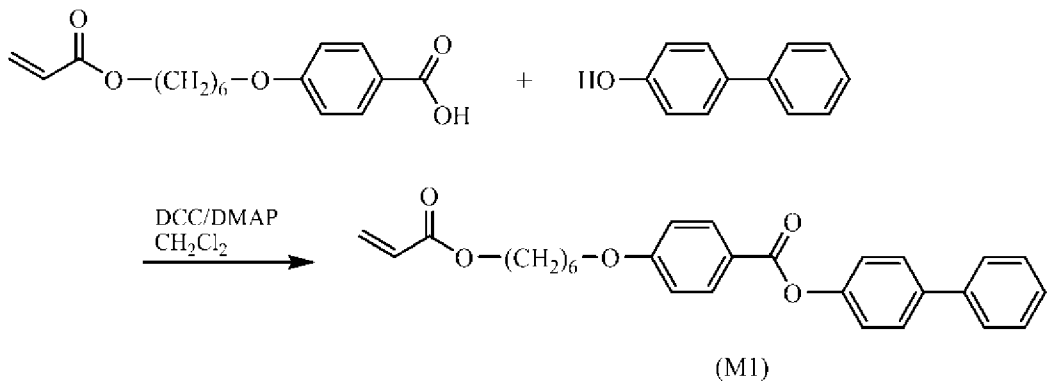
リタデーション測定装置（ＲＥＴＳ－１００、大塚電子（株）製）を用いて波長５５０ｎｍのリタデーション値のα角度依存性を測定した。

［４］偏光顕微鏡観察

（株）ニコン製の偏光顕微鏡Ｅ６００－Ｐｏｌを用いて観察を行った。

[0066] ［合成例１］重合性化合物（Ｍ１）の合成

[化20]



(M1)

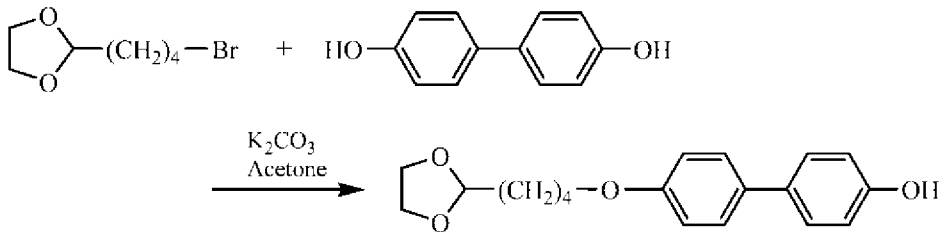
[0067] ４－（６－アクリロイルオキシ－１－ヘキシルオキシ）安息香酸（SYNTHON Chemicals社製）２９．２ｇ（１００ｍｍｏｌ）、４－ヒドロキシビフェニル１７．０ｇ（１００ｍｍｏｌ）、ＤＭＡＰ０．６ｇ、及び少量のジブチルヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）を室温にて攪拌下、塩化メチレン２００ｍＬに懸濁させ、それに塩化メチレン１００ｍＬにＤＣＣ２４．０ｇ（１１６ｍｍｏｌ）を溶解させた溶液を加えて終夜攪拌した。析出したＤＣＣウレアをろ別し、そのろ液を、０．５ｍｏｌ／Ｌ塩酸１５０ｍＬ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液１５０ｍＬ、飽和食塩水１５０ｍＬにて順次２回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、エタノールによる再結晶で精製し、目的の重合性化合物（Ｍ１）３９．６ｇを得た（収率８９％）。ＮＭＲの測定結果を以下に示す。

^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ：1.57(m, 4H), 1.70(m, 2H), 1.86 (m, 2H) , 4.00(m, 2H) , 4.19(m, 2H), 5.82(m, 1H), 6.12(m, 1H), 6.39(m, 1H), 6.97(d, 2H), 7.29(m, 2H), 7.36(m, 1H), 7.47(m, 2H), 7.62(m, 4H), 8.18(m, 2H)

[0068] ［合成例２］重合性化合物（Ｍ２）の合成

（１）中間体化合物（Ｐ２）の合成

[化21]



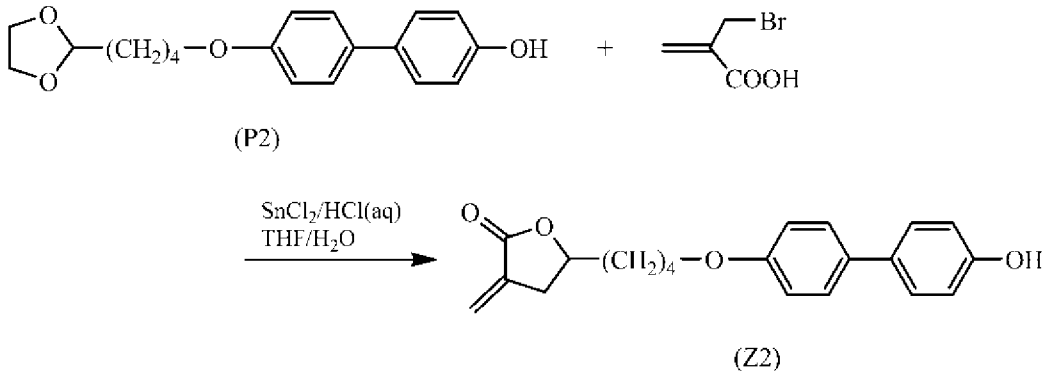
(P2)

[0069] 冷却管付き５００ｍＬナスフラスコに、ビフェノール１８．６ｇ（１００ｍｍｏｌ）、２－（４－ブロモ－１－ブチル）－１，３－ジオキソラン１０．０ｇ（４８ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム１３．８ｇ（１００ｍｍｏｌ）、及びアセトン２００ｍＬを加えて混合物とし、温度６４℃で２４時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、反応液を純水５００ｍＬに注ぎ、白色の固体を得た。この固体をメタノールと混合し、ろ過を行い、溶媒を留去したところ、白色の固体を得た。次に、この固体をクロロホルムと混合し、ろ過を行い、溶媒を留去して、白色の固体７．２ｇを得た。この固体をＮＭＲで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、中間体化合物（Ｐ２）であることが確認された。（収率４８％）

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ：1.62 (m, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 3.85 (m, 2H), 4.00 (m, 4H), 4.90 (m, 1H), 6.87 (m, 4H), 7.42 (m, 4H)

[0070] （２）中間体化合物（Ｚ２）の合成

[化22]



(P2)

(Z2)

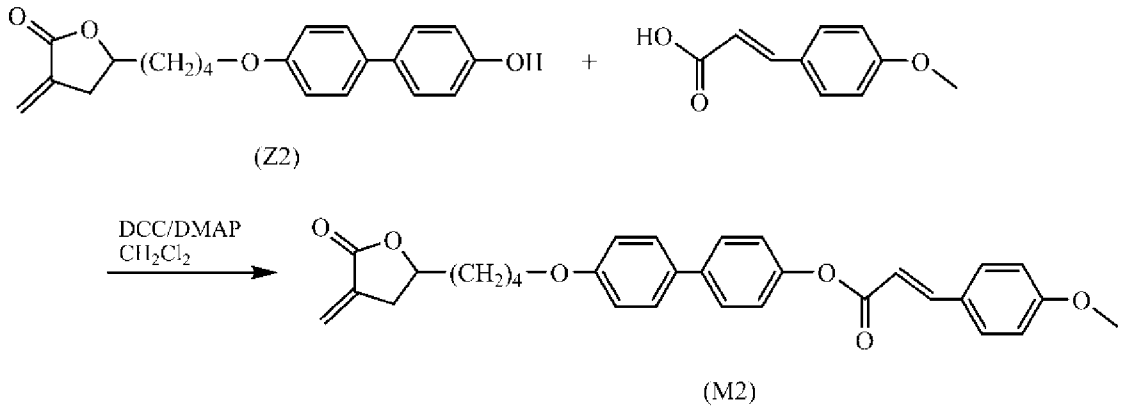
[0071] 次に、冷却管付き３００ｍＬナスフラスコに、上記で得られた中間体化合物（Ｐ２）７．２ｇ（２３ｍｍｏｌ）、２－（ブロモメチル）アクリル酸４

．１ｇ（２５ｍｍｏｌ）、ＴＨＦ６０ｍＬ、塩化スズ（ＩＩ）４．７ｇ（２５ｍｍｏｌ）、及び１０質量％ＨＣｌ水溶液１９ｍＬを加えて混合物とし、温度７０℃で５時間撹拌して反応させた。反応終了後、反応液を純水２００ｍＬに注ぎ、白色固体６．１gを得た。この固体をＮＭＲで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、中間体化合物（Ｚ２）であることが確認された。（収率７８％）

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ：1.60-1.95 (m, 6H), 2.64 (m, 1H), 3.11 (s, 1H), 4.02 (t, 2H), 4.60(m, 1H), 4.82(s, 1H), 5.64 (s, 1H), 6.24 (s, 1H), 6.88 (d, 2H), 6.94 (d, 2H), 7.44 (m, 4H)

[0072] （３）重合性化合物（Ｍ２）の合成

[化23]



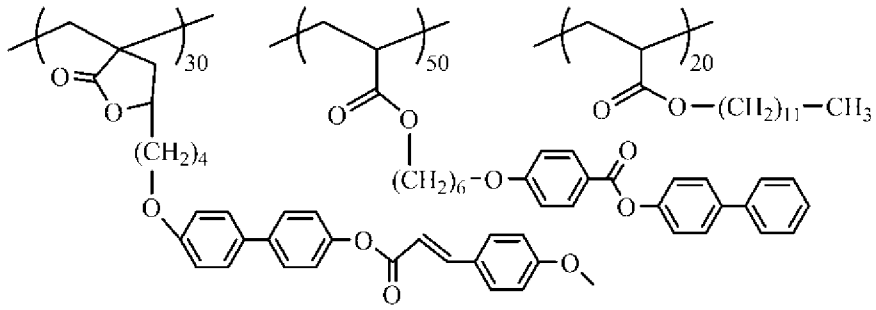
[0073] 中間体化合物（Ｚ２）３．４ｇ（１０ｍｍｏｌ）、４－メトキシケイ皮酸１．８ｇ（１０ｍｍｏｌ）、ＤＭＡＰ０．０８ｇ、及び少量のＢＨＴを室温にて撹拌下、塩化メチレン３０ｍＬに懸濁させ、それに塩化メチレン１５ｍＬにＤＣＣ２．６ｇ（１３ｍｍｏｌ）を溶解させた溶液を加えて終夜撹拌した。析出したＤＣＣウレアをろ別し、そのろ液を、０．５ｍｏｌ／Ｌ塩酸５０ｍＬ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液５０ｍＬ、飽和食塩水５０ｍＬにて順次２回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、エタノールによる再結晶で精製し、目的の重合性化合物（Ｍ２）４．３ｇを得た（収率８６％）。ＮＭＲの測定結果を以下に示す。

^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ：1.60-1.90(m, 6H), 2.63(m, 1H), 3.09(m, 1H), 3.87(s,

3H), 4.03(m, 2H), 4.57(m, 1H), 5.64(m, 1H), 6.24 (d, 1H), 6.54 (d, 1H), 6.95(m, 4H), 7.26(m, 2H), 7.44(m, 2H), 7.57(m, 4H), 7.86(d, 1H)

[0074] ［合成例３］重合体（１）の合成

[化24]



(1)

[0075] 冷却管を備えたフラスコに、合成例１で得られた重合性化合物（Ｍ１）０．４４ｇ（１．０ｍｍｏｌ）、合成例２で得られた重合性化合物（Ｍ２）０．３０ｇ（０．６ｍｍｏｌ）、ｎ－ドデシルアクリレート０．１０ｇ（０．４ｍｍｏｌ）、ＮＭＰ８．０ｇ、ＡＩＢＮ１７ｍｇを仕込み、フラスコ内を窒素置換した後、温度６０℃で２０時間攪拌して反応させた。得られた反応溶液を２００ｍＬのメタノールに投入し、白色粉末を沈殿させた。この白色粉末をろ過した後、室温で真空乾燥を行い、重合体（１）を０．６０ｇ得た（収率７１％）。

得られた重合体のＭｎは１０，８２８、Ｍｗは２３，８２２であった（Ｍｗ／Ｍｎ＝２．２）。

[0076] ［合成例４］ポリメタクリル酸メチル（ＰＭＭＡ）の合成

冷却管を備えたフラスコに、メチルメタクリレート１０．０ｇ（１００ｍｍｏｌ）、トルエン１００ｍＬ、ＡＩＢＮ１６０ｍｇを仕込み、フラスコ内を窒素置換した後、温度６０℃で２０時間攪拌して反応させた。得られた反応溶液を６００ｍＬのヘキサンに投入し、白色粉末を沈殿させた。この白色粉末をろ過した後、室温で真空乾燥を行い、ＰＭＭＡを８．１ｇ得た（収率８１％）。

得られた重合体のＭｎは９，０４５、Ｍｗは１９，８９９であった（Ｍｗ／Ｍｎ＝２．２）。

[0077] ［合成例５］ポリアクリル酸ドデシル（ＰＤＡ）の合成

冷却管を備えたフラスコに、ｎ－ドデシルアクリレート１２．０ｇ（５０ｍｍｏｌ）、１，４－ジオキサン１００ｇ、ＡＩＢＮ８０ｍｇを仕込み、フラスコ内を窒素置換した後、温度６０℃で２０時間攪拌して反応させた後、得られた反応溶液を２，０００ｍＬの水／メタノール（１／１）に投入した。得られた生成物が粘性液体であったため、生成物をデカンテーションにより分離し、乾燥させることにより、ＰＤＡを７．４ｇ得た（収率６２％）。

得られた重合体のＭｎは１４，１２０、Ｍｗは３８，１２４であった（Ｍｗ／Ｍｎ＝２．７）。

[0078] ［実施例、比較例］組成物の調製及びフィルムの作製・評価

合成例で得られた重合体を用いて組成物を調製し、フィルムを作製し、その特性を検討した。

[0079] ［実施例１］

重合体（１）３００ｍｇ、ＰＭＭＡ（ＡＬＤＲＩＣＨ社製、Ｍｗ＝１２０，０００）１５ｍｇ、及び界面活性剤であるＲ－３０（ＤＩＣ（株）製）０．６ｍｇをトルエン／シクロヘキサノン（７５／２５、ｗ／ｗ）１．７００ｇに溶解し、組成物を得た。

[0080] ［実施例２］

重合体（１）３００ｍｇ、合成例４で合成したＰＭＭＡ１５ｍｇ、及び界面活性剤であるＲ－３０（ＤＩＣ（株）製）０．６ｍｇをトルエン／シクロヘキサノン（７５／２５、ｗ／ｗ）１．７００ｇに溶解し、組成物を得た。

[0081] ［実施例３］

重合体（１）３００ｍｇ、合成例４で合成したＰＭＭＡ３０ｍｇ、及び界面活性剤であるＲ－３０（ＤＩＣ（株）製）０．６ｍｇをトルエン／シクロヘキサノン（７５／２５、ｗ／ｗ）１．７００ｇに溶解し、組成物を得た。

[0082] ［実施例４］

重合体（１）３００ｍｇ、ポリメタクリル酸エチル（ＰＥＭＡ）（ＡＬＤＲＩＣＨ社製、Ｍｗ＝５１５，０００）１５ｍｇ、及び界面活性剤であるＲ

－３０（ＤＩＣ（株）製）０．６ｍｇをトルエン／シクロヘキサノン（７５／２５、ｗ／ｗ）１．７００ｇに溶解し、組成物を得た。

[0083] ［比較例１］

重合体（１）３００ｍｇ及び界面活性剤であるＲ－３０（ＤＩＣ（株）製）０．６ｍｇをトルエン／シクロヘキサノン（７５／２５、ｗ／ｗ）１．７００ｇに溶解し、組成物を得た。

[0084] ［比較例２］

重合体（１）３００ｍｇ、ポリメタクリル酸ブチル（ＰＢＭＡ）（ＡＬＤＲＩＣＨ社製、Ｍｗ＝３３７，０００）１５ｍｇ、及び界面活性剤であるＲ－３０（ＤＩＣ（株）製）０．６ｍｇをトルエン／シクロヘキサノン（７５／２５、ｗ／ｗ）１．７００ｇに溶解し、組成物を得た。

[0085] ［比較例３］

重合体（１）３００ｍｇ、ポリメタクリル酸ｔ－ブチル（ＰｔＢＭＡ）（ＡＬＤＲＩＣＨ社製、Ｍｗ＝１７０，０００）１５ｍｇ、及び界面活性剤であるＲ－３０（ＤＩＣ（株）製）０．６ｍｇをトルエン／シクロヘキサノン（７５／２５、ｗ／ｗ）１．７００ｇに溶解し、組成物を得た。

[0086] ［比較例４］

重合体（１）３００ｍｇ、合成例５で合成したＰＤＡ１５ｍｇ、及び界面活性剤であるＲ－３０（ＤＩＣ（株）製）０．６ｍｇをトルエン／シクロヘキサノン（７５／２５、ｗ／ｗ）１．７００ｇに溶解し、組成物を得た。

[0087] ［配向フィルムの作製］

各組成物をＴＡＣフィルム上にバーコート（バー＃５）により塗布し、ホットプレートを用いて６０℃で２分間プリベークした後、室温まで放冷した。このとき、フィルム上に得られた膜は透明であった。

次に、１０×１０ｃｍのＴＡＣフィルムに形成された塗膜を下記プロセスによって露光した後、オーブンを用いて１１０℃で１５分間ポストベークした。得られたフィルムの膜厚は１μｍ程度であり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に対して水平配向していることを確認した。

［露光方法（パターン化プロセス）］

・パターン１：マスクなしで直線偏光紫外線２０ｍＪ／ｃｍ^{2}照射を行った。

・パターン２：パターン１による露光後、フィルムの半分をマスクし、更に垂直の方向（角度９０°）から直線偏光紫外線６０ｍＪ／ｃｍ^{2}照射を行った。この方法により、配向方向９０°の差を示すパターン化フィルムを得た。なお、露光の際、ＴＡＣフィルムの延伸方向を定めて照射を行い、パターン１とパターン２が延伸方向を軸に左右対称となるように照射を行った。

[0088] 得られたフィルムのリタデーション値（Δｎｄ）及びΔαを下記表１に示す。なお、Δαは、配向角度（９０°）からの角度のずれを表す。

[0089] [表1]

	重合体B	露光条件	Δnd（nm）	Δα
実施例1	PMMA	パターン1	151	1°未満
		パターン2	149	
実施例2	PMMA	パターン1	157	1°未満
		パターン2	152	
実施例3	PMMA	パターン1	144	1°未満
		パターン2	139	
実施例4	PEMA	パターン1	160	1°
		パターン2	157	
比較例1	なし	パターン1	156	2°
		パターン2	155	
比較例2	PBMA	パターン1	151	2°
		パターン2	141	
比較例3	PtBMA	パターン1	163	3°
		パターン2	150	
比較例4	PDA	パターン1	151	2°
		パターン2	145	

[0090] 表１から明らかなように、ＰＭＭＡやＰＥＭＡを添加したことによって、ＴＡＣフィルム上で作製したパターン化フィルムの配向方向の角度のずれを低減させることができた。

[0091] また、図１及び２に実施例１及び比較例１フィルムのリタデーション値のα角度依存性を示す。実施例１（図１）と比較例１（図２）とを比較すると、実施例１では、α角度４５°の時に両方のパターンのリタデーション値がＯｎｍ程度であるのに対し、比較例１では各パターンのリタデーション値の

ずれが見られた。

請求の範囲

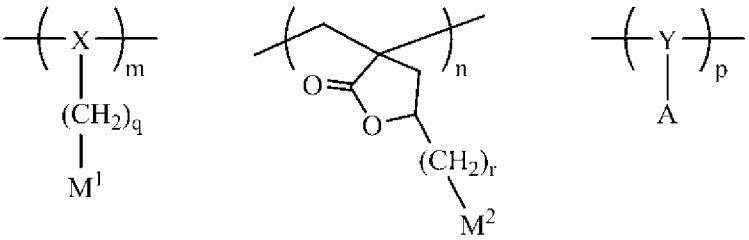
[請求項1] （Ａ）下記式［１ａ］、［１ｂ］及び［１ｃ］で表される繰り返し単位を含有する重合体Ａ、

（Ｂ）下記式［６］で表される繰り返し単位を含有する重合体Ｂ、及び

（Ｃ）有機溶媒

を含有することを特徴とする組成物。

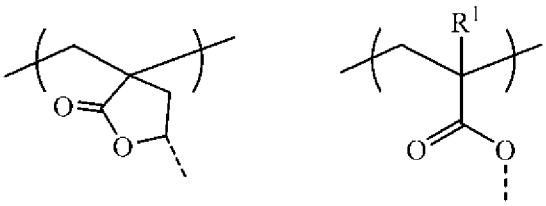
[化1]



[1a] [1b] [1c]

［式中、Ｘ及びＹは、それぞれ独立に下記式［２］又は［３］で表される基であり、

[化2]

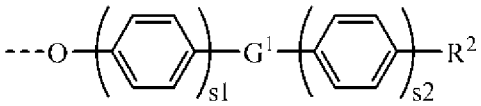


[2] [3]

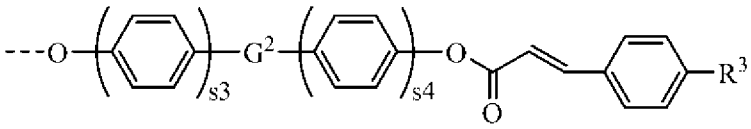
（式［３］中、R^1は水素原子又はメチル基である。破線は結合手である。）

M^1は下記式［４］で表される基であり、M^2は下記式［５］で表される基であり、

[化3]



[4]



[5]

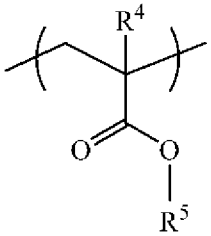
（式［４］及び［５］中、ｓ１、ｓ２、ｓ３及びｓ４は、それぞれ独立に１又は２であり、G^1及びG^2は、それぞれ独立に単結合、－ＣＯＯ－又は－ＯＣＯ－であり、R^2及びR^3は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数１～１０のアルコキシ基である。破線は結合手である。）

Ａは、炭素数２～１５の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、

ｍ、ｎ及びｐは、それぞれ０＜ｍ＜１、０＜ｎ＜１、０≦ｐ≦０．５、かつ、ｍ＋ｎ＋ｐ≦１を満たす数であり、

ｑ及びｒは、それぞれ独立に２～９の整数である。］

[化4]



[6]

（式［６］中、R^4は水素原子又はメチル基である、R^5はメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基又はシクロプロピル基である。）

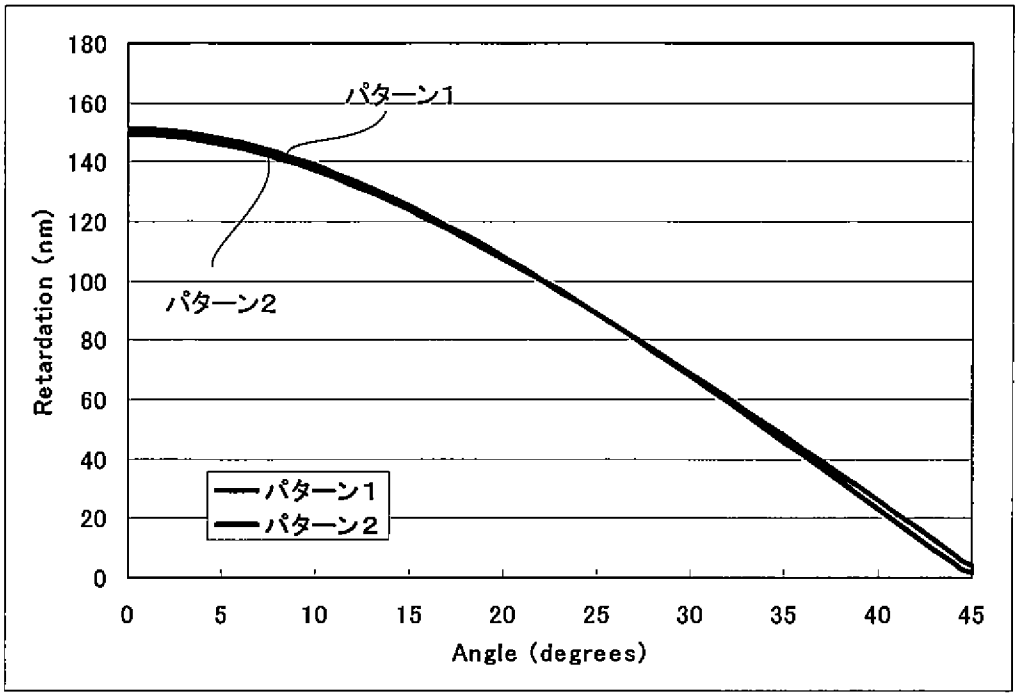
[請求項2] 請求項１記載の組成物を基板に塗布し、次いで偏光を照射し、硬化させることにより得られる単層塗布型水平配向フィルム。

[請求項3] 上記偏光が、直線偏光紫外線である請求項２記載の単層塗布型水平

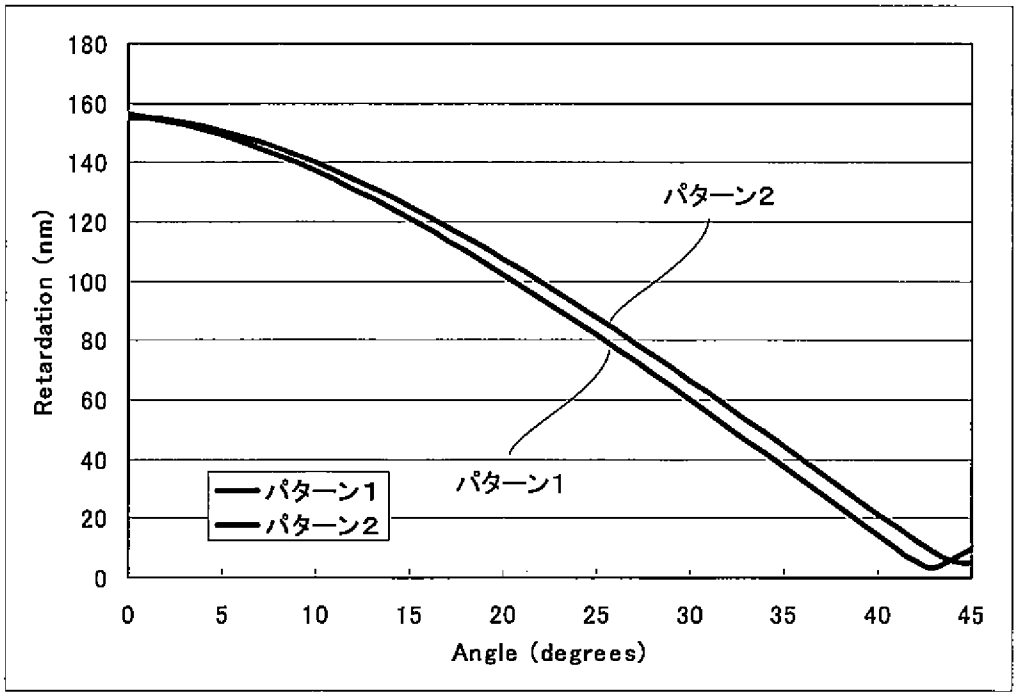
配向フィルム。

[請求項4] 請求項２又は３記載の単層塗布型水平配向フィルムを備える光学部材。

[図1]


180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
Retardation (nm)
パターン1
パターン2
パターン1
パターン2
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
Angle (degrees)

[図2]


180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
Retardation (nm)
パターン2
パターン1
パターン1
パターン2
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
Angle (degrees)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/056275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L33/14(2006.01)i, *C08F220/30*(2006.01)i, *C08F224/00*(2006.01)i, *C08L37/00*(2006.01)i, *G02B5/30*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L33/14, C08F220/30, C08F224/00, C08L37/00, G02B5/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/072652 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 19 June 2008 (19.06.2008), examples; claims & JP 5212643 B & EP 2062882 A1 & KR 10-2009-0094429 A & TW 200838856 A	1-4
A	WO 2010/044384 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 22 April 2010 (22.04.2010), examples; claims & CN 102159560 A & KR 10-2011-0067108 A & TW 201033185 A	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 April, 2014 (09.04.14)	22 April, 2014 (22.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/056275

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/077600 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 14 June 2012 (14.06.2012), examples; claims & CN 103221400 A & TW 201235451 A	1-4
A	WO 2008/044536 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 17 April 2008 (17.04.2008), examples; claims & JP 5201352 B & US 2010/0044632 A1 & EP 2070918 A1 & KR 10-2009-0061036 A & TW 200831477 A	1-4
P,A	WO 2013/133078 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 12 September 2013 (12.09.2013), examples; claims (Family: none)	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５６２７５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L33/14(2006.01)i, C08F220/30(2006.01)i, C08F224/00(2006.01)i, C08L37/00(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L33/14, C08F220/30, C08F224/00, C08L37/00, G02B5/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2008/072652 A1（日産化学工業株式会社）2008.6.19, 実施例, 請求の範囲 & JP 5212643 B & EP 2062882 A1 & KR 10-2009-0094429 A & TW 200838856 A	1-4
A	WO 2010/044384 A1（日産化学工業株式会社）2010.4.22, 実施例, 請求の範囲 & CN 102159560 A & KR 10-2011-0067108 A & TW 201033185 A	1-4

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０９．０４．２０１４	２２．０４．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３７０８
河野　隆一朗
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2012/077600 A1（日産化学工業株式会社）2012.6.14, 実施例, 請求の範囲 & CN 103221400 A & TW 201235451 A	1-4
A	WO 2008/044536 A1（日産化学工業株式会社）2008.4.17, 実施例, 請求の範囲 & JP 5201352 B & US 2010/0044632 A1 & EP 2070918 A1 & KR 10-2009-0061036 A & TW 200831477 A	1-4
PA	WO 2013/133078 A1（日産化学工業株式会社）2013.9.12, 実施例, 請求の範囲 （ファミリーなし）	1-4