

(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
2015 年 3 月 5 日(05.03.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/030004 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1337 (2006.01) G02F 1/13363 (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072320
- (22) 国際出願日: 2014 年 8 月 26 日(26.08.2014)
- (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 2013-178446 2013 年 8 月 29 日(29.08.2013) 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: 畑中 真 (HATANAKA, Tadashi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 大村 浩之(OMURA, Hiroyuki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 後藤 耕平(GOTO, Kohei); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 菅野 裕太(KANNO, Yuta); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 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: 萼 経夫, 外(HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 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, ST, 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 (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))

(54) Title: CURED-FILM-FORMING COMPOSITION, ALIGNMENT MATERIAL, AND PHASE DIFFERENCE MATERIAL

(54) 発明の名称: 硬化膜形成組成物、配向材および位相差材

(57) Abstract: [Problem] To provide a cured-film-forming composition for providing an alignment material that has superior vertical alignment properties and is capable of vertically aligning polymerizable liquid crystals with high sensitivity even upon a resin film, and for providing a phase difference material that uses such an alignment material. [Solution] A cured-film-forming composition, characterized by comprising: (A) a polymer obtained by reacting the carboxyl group of a compound having a carboxyl group and a vertical-alignment group with the epoxy group of a polymer having at least one epoxy group on a side chain or terminal thereof; and at least one compound selected from the group consisting of (B) a cross-linking agent and (C) an acid catalyst. An alignment material, characterized by being obtained using said composition. A phase difference material, characterized by being obtained using said composition.

(57) 要約: 【課題】優れた垂直配向性を備え、樹脂フィルム上でも高感度で重合性液晶を垂直に配向させることができる配向材と、そのような配向材を用いる位相差材を提供するための硬化膜形成組成物を提供すること。【解決手段】(A) エポキシ基を側鎖または末端に 1 個以上有するポリマーのエポキシ基に対して、カルボキシル基及び垂直配向性基を有する化合物のカルボキシル基を反応させたポリマー、並びに (B) 架橋剤及び (C) 酸触媒からなる群から選択される少なくとも一種の化合物を含有することを特徴とする硬化膜形成組成物、当該組成物を用いて得られることを特徴とする配向材、当該組成物を用いて得られることを特徴とする位相差材。

WO 2015/030004 A1

明 細 書

発明の名称：硬化膜形成組成物、配向材および位相差材

技術分野

[0001] 本発明は液晶分子を垂直に配向させる垂直配向材に適する硬化膜形成組成物に関する。特に本発明は、液晶表示装置（liquid crystal display；LCD）、具体的には正の誘電異方性を有する液晶（ $\Delta\epsilon > 0$ ）が充填されたIPS液晶表示装置（In-plane Switching LCD；面内配向スイッチングLCD）の視野角特性を改善するために使用される、+Cプレート（ポジティブCプレート）を作成するのに有用な硬化膜形成組成物、配向材および位相差材に関する。

背景技術

[0002] IPS-LCDは、液晶分子の垂直方向の傾きが発生しないため、視野角による輝度変化／色変化が少ないのが特徴であるが、コントラスト比と輝度、応答速度を高くしにくい点が弱点として挙げられる。例えば特許文献1に開示されるように、提案初期のIPS-LCDでは、視野角の補償フィルムが使用されておらず、こうした視野角の補償フィルムを使用していないIPS-LCDでは、傾斜角の暗状態における相対的に大きな光漏れのため、低いコントラスト比の値を示すという短所がある。

[0003] 特許文献2には、+Cプレートと+Aプレート（ポジティブAプレート）を使用したIPS-LCD補償フィルムが開示されている。本文献には、そこに記載の液晶表示素子について、以下の構成が示されている。

1) 液晶層面に平行な電場が印加できる電極により供給される両基板の間に水平配向を有する液晶層が挟まれている。

2) 一枚以上の+Aプレートと+Cプレートが両偏光板に挟まれている。

3) +Aプレートの主光軸は、液晶層の主光軸に垂直である。

4) 液晶層の位相差値 R_{LC} 、+Cプレートの位相差値 R_{+C} 、+Aプレートの位相差値 R_{+A} は、次式を満たすように決められる。

$$R_{LC} : R_{+C} : R_{+A} \doteq 1 : 0.5 : 0.25$$

5) +Aプレートと+Cプレートの位相差値に対し偏光板の保護フィルムの厚み方向の位相差値の関係は示されていない(TAC、COP、PNB)。

[0004] また、傾斜角での暗状態の光漏れを最小化することにより正面及び傾斜角での高いコントラスト特性、低い色ずれ(Color Shift)を有するIPS-LCDを提供することを目的とした、+Aプレートと+Cプレートを有するIPS-LCDが開示されている(特許文献3)。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平2-256023号公報

特許文献2：特開平11-133408号公報

特許文献3：特開2009-122715号公報

特許文献4：特開2001-281669号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来提案されているように、+Cプレートは偏光板の視野角が大きいところでの光漏れを補償することが出来るため、IPS-LCDの光学補償フィルムとして非常に有用である。しかし、従来一般的に知られている延伸処理による方法では、垂直配向(ポジティブCプレート)性を発現させることは難しい。

また、従来提案されているポリイミドを用いた垂直配向膜は、膜作成にあたりN-メチル-2-ピロリドン等のポリイミドの溶剤を使用する必要がある。このためガラス基材では問題にならないが、基材がフィルムの場合、配向膜形成時に基材にダメージを与えてしまうという問題がある。その上、ポリイミドを用いた垂直配向膜では、高温での焼成が必要となり、フィルム基材が高温に耐えられないという問題がある。

さらに、長鎖アルキルを有するシランカップリング剤等で基材を直接処理

することにより、垂直配向膜を形成する方法も提案されているが、基材表面にヒドロキシ基が存在していない場合には処理が難しく、基材が制限されるという問題がある（特許文献４）。

[0007] 本発明は、以上の知見や検討結果に基づいてなされたものであり、その解決しようとする課題は、優れた垂直配向性を有するとともに、光学補償フィルムに求められる透明性や溶剤耐性を備え、樹脂フィルム上でも低温短時間の焼成条件で安定して重合性液晶を垂直に配向させることができる配向材を提供するための硬化膜形成組成物を提供することである。

[0008] そして、本発明の別の目的は、上記硬化膜形成組成物から得られ、優れた垂直配向性を備え、樹脂フィルム上でも低温短時間の焼成条件で安定して重合性液晶を垂直に配向させることができる配向材とその配向材を用いて形成された＋Ｃプレートに有用な位相差材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは上記目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、側鎖に長鎖アルキル基を有するアクリル共重合体をベースとする硬化膜形成材料を選択することにより、基材の種類を問わずに優れた垂直配向性を有する硬化膜を形成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明は第１観点として、

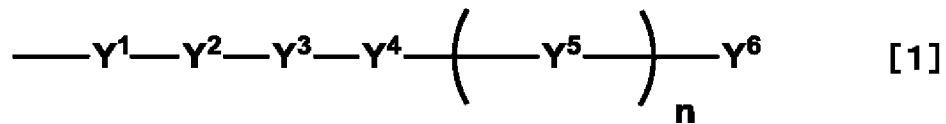
（Ａ）エポキシ基を側鎖または末端に１個以上有するポリマーのエポキシ基に対して、カルボキシル基及び垂直配向性基を有する化合物のカルボキシル基を反応させたポリマー、並びに

（Ｂ）架橋剤及び（Ｃ）酸触媒からなる群から選択される少なくとも一種の化合物

を含有する硬化膜形成組成物であって、

前記垂直配向性基は下記式（１）で表される基であることを特徴とする、硬化膜形成組成物に関する。

[化1]



(式 [1] 中、

Y¹は単結合を表し、

Y²は単結合または炭素原子数 1～15 のアルキレン基を表すか、ベンゼン環、シクロヘキサン環または複素環から選ばれる 2 価の環状基を表し、前記環状基上の任意の水素原子が、炭素原子数 1～3 のアルキル基、炭素原子数 1～3 のアルコキシル基、炭素原子数 1～3 のフッ素含有アルキル基、炭素原子数 1～3 のフッ素含有アルコキシル基またはフッ素原子で置換されていてもよく、

Y³は単結合または炭素原子数 1～15 のアルキレン基を表し、

Y⁴は単結合を表すか、ベンゼン環、シクロヘキサン環または複素環から選ばれる 2 価の環状基、または炭素原子数 17～30 であってステロイド骨格を有する 2 価の有機基を表し、前記環状基上の任意の水素原子が、炭素原子数 1～3 のアルキル基、炭素原子数 1～3 のアルコキシル基、炭素原子数 1～3 のフッ素含有アルキル基、炭素原子数 1～3 のフッ素含有アルコキシル基またはフッ素原子で置換されていてもよく、

Y⁵はベンゼン環、シクロヘキサン環または複素環から選ばれる 2 価の環状基を表し、これらの環状基上の任意の水素原子が、炭素原子数 1～3 のアルキル基、炭素原子数 1～3 のアルコキシル基、炭素原子数 1～3 のフッ素含有アルキル基、炭素原子数 1～3 のフッ素含有アルコキシル基またはフッ素原子で置換されていてもよく、

n は 0～4 の整数を表し、n が 2 以上の場合、Y⁵ 同士は同一でも異なってもよく、

Y⁶は水素原子、炭素原子数 1～18 アルキル基、炭素原子数 1～18 のフッ素含有アルキル基、炭素原子数 1～18 のアルコキシル基または炭素原子数

1～18のフッ素含有アルコキシル基を表し、
Y²及びY³としてのアルキレン基、並びに、環状基上の置換基又はY⁶としてのアルキル基、フッ素含有アルキル基、アルコキシル基及びフッ素含有アルコキシ基は、直鎖状、枝分かれ状、又は環状の何れか又はそれらの組み合わせであってもよく、

またY²及びY³としてのアルキレン基、並びに、Y⁶としてのアルキル基、フッ素含有アルキル基、アルコキシル基及びフッ素含有アルコキシ基は、結合基同士が隣り合わない限り1ないし3の結合基で中断されていてもよく、
さらにY²、Y⁴又はY⁵が2価の環状基を表すか、Y⁴がステロイド骨格を有する2価の有機基を表すか、Y²又はY³がアルキレン基を表すか、或いはY⁶がアルキル基又はフッ素含有アルキル基を表すとき、該2価の環状基、該ステロイド骨格を有する2価の有機基、該アルキレン基、該アルキル基及び該フッ素含有アルキル基は、それらに隣接する基と結合基を介して結合していてもよく、

そして上記結合基は、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、 $-O-CO-NH-$ からなる群から選ばれる基を表し、

但し、Y²乃至Y⁶がそれぞれ表すところの炭素原子数1～15のアルキレン基、ベンゼン環、シクロヘキサン環、複素環、ステロイド骨格を有する2価の有機基、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数1～18のフッ素含有アルキル基、炭素原子数1～18のアルコキシル基及び炭素原子数1～18のフッ素含有アルコキシル基の炭素原子数の合計は6～30である）。

第2観点として、前記エポキシ基を側鎖または末端に1個以上有するポリマーが、主鎖に環構造を有する数平均分子量300乃至20,000のポリマーである、第1観点到記載の硬化膜形成組成物に関する。

第3観点として、前記エポキシ基を側鎖または末端に1個以上有するポリマーが、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールFエポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ

樹脂、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂及びポリオールの 1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物からなる群から選択されるいずれか一種のポリマーである、第 1 観点又は第 2 観点到記載の硬化膜形成組成物に関する。

第 4 観点として、(B) 成分の架橋剤がメチロール基またはアルコキシメチル基を有する架橋剤である、第 1 観点乃至第 3 観点的うち何れか一項に記載の硬化膜形成組成物に関する。

第 5 観点として、(A) 成分 100 質量部に基いて、1 質量部～100 質量部の (B) 成分を含有する第 1 観点乃至第 4 観点的うち何れか一項に記載の硬化膜形成組成物に関する。

第 6 観点として、(A) 成分 100 質量部に基いて、0.01 質量部～20 質量部の (C) 成分を含有する第 1 観点乃至第 5 観点的うち何れか一項に記載の硬化膜形成組成物に関する。

第 7 観点として、第 1 観点乃至第 6 観点的うち何れか一項に記載の硬化膜形成組成物を硬化させて得られることを特徴とする配向材に関する。

第 8 観点として、第 1 観点乃至第 6 観点的うち何れか一項に記載の硬化膜形成組成物から得られる硬化膜を使用して形成されることを特徴とする位相差材に関する。

発明の効果

[0011] 本発明の第 1 の態様によれば、優れた垂直配向性を備え、樹脂フィルム上でも低温短時間の焼成条件で安定して重合性液晶を垂直配向させることができる配向材を提供するために有用な硬化膜形成組成物を提供することができる。

[0012] 本発明の第 2 の態様によれば、優れた垂直配向性を備え、低温短時間の焼成条件で安定して重合性液晶を垂直配向させることができる配向材を提供することができる。

[0013] 本発明の第 3 の態様によれば、樹脂フィルム上でも高い効率で形成でき、高透明で高い溶剤耐性を有する位相差材を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] <硬化膜形成組成物>

本発明の硬化膜形成組成物は、（Ａ）成分であるエポキシ基を側鎖または末端に１個以上有するポリマーのエポキシ基に対して、カルボキシル基及び垂直配向性基を有する化合物のカルボキシル基を反応させたポリマーと、（Ｂ）成分である架橋剤及び（Ｃ）成分である酸触媒からなる群から選択される少なくとも一種の化合物を含有する。本発明の硬化膜形成組成物は、上記（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分に加えて、本発明の効果を損なわない限りにおいて、その他の添加剤を含有することができる。

以下、各成分の詳細を説明する。

[0015] <（Ａ）成分>

本発明の硬化膜形成組成物に含有される（Ａ）成分は、エポキシ基を側鎖または末端に１個以上有するポリマーのエポキシ基に対して、カルボキシル基及び垂直配向性基を有する化合物のカルボキシル基を反応させたポリマーである。なお、以下明細書において、（Ａ）成分のポリマーを“垂直配向ポリマー”とも称する。

[0016] エポキシ基を側鎖または末端に１個以上有するポリマーは、エポキシ基を有する付加重合性モノマーを用いた付加重合により製造することができる。或いは、エポキシ基を側鎖または末端に１個以上有するポリマーは、ヒドロキシ酸基を有する高分子化合物とエピクロルヒドリン、グリシジルトシレート等のエポキシ基を有する化合物との反応により製造することができる。

エポキシ基を側鎖または末端に１個以上有するポリマーの具体例として、例えば、ポリグリシジルメタクリレート、グリシジルメタクリレート共重合体、ポリ（３，４－エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート）、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート共重合体。ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦエポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂、トリメチロールプロパンの１，２－エポキシ

ー 4 ー (2 ー オキシラニル) シクロヘキサン付加物等が挙げられる。

これらエポキシ基を側鎖または末端に 1 個以上有するポリマーの中でも、主鎖に環構造を有するポリマーが好ましく、具体的には、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂、ポリオール の 1, 2 ー エポキシ ー 4 ー (2 ー オキシラニル) シクロヘキサン付加物等が液晶の塗布性が向上する点から好ましい。

これらエポキシ基を側鎖または末端に 1 個以上有するポリマーの分子量としてはポリスチレン換算数平均分子量 (以下、数平均分子量と称す。) が 300 乃至 20, 000 であることが好ましい。好ましくは 400 乃至 10, 000、より好ましくは、500 乃至 8, 000 のものである。

[0017] 上記エポキシ基を側鎖または末端に 1 個以上有するポリマーは市販品を好適に使用可能であり、具体例としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂としては、j E R 1 0 0 1、同 1 0 0 2、同 1 0 0 3、同 1 0 0 4、同 1 0 5 5、同 1 0 0 7、同 1 0 0 9、同 1 0 1 0、同 8 3 4、同 8 2 8 (以上、三菱化学 (株) 製) 等を、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂としては、j E R 8 0 6、同 8 0 7 (以上、三菱化学 (株) 製) 等を、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、j E R 1 5 2、同 1 5 4 (以上、三菱化学 (株) 製)、E P P N 2 0 1、同 2 0 2 (以上、日本化薬 (株) 製) 等を、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、E C N ー 1 2 9 9 (旭化成 (株) 製)、E O C N ー 1 0 2、E O C N ー 1 0 3 S、E O C N ー 1 0 4 S、E O C N ー 1 0 2 0、E O C N ー 1 0 2 5、E O C N ー 1 0 2 7 (以上、日本化薬 (株) 製)、j E R 8 0 S 7 5 (三菱化学 (株) 製) 等を、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂としては、j E R 1 5 7 S 7 0 (三菱化学 (株) 製) 等を、ポリオール の 1, 2 ー エポキシ ー 4 ー (2 ー オキシラニル) シクロヘキサン付加物としては E H P E ー 3 1 5 0 ((株) ダイセル製) 等を挙げることができる。

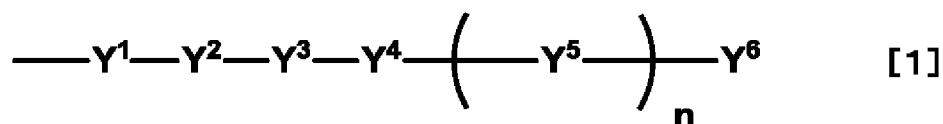
[0018] 本明細書において、垂直配向性基とは、例えば炭素原子数が6～20程度の炭化水素基を含む基を表し、具体的には後述する式〔1〕で表される基を指す。

従って、カルボキシル基及び垂直配向性基を有する化合物として、例えばカルボキシル基と炭素原子数6～20程度の炭化水素基を有する化合物が挙げられる。

炭素原子数6～20の炭化水素基としては、直鎖状、枝分かれ状又は環状の炭素原子数6～20のアルキル基または芳香族基を含む炭素原子数6～20の炭化水素基が挙げられる。

[0019] 垂直配向性基は、より具体的には、下記式〔1〕で表される基である。

[化2]



[0020] 式〔1〕中、Y¹は単結合を表す。

[0021] 式〔1〕中、Y²は単結合または炭素原子数1～15のアルキレン基を表す。

またY²として、ベンゼン環、シクロヘキサン環または複素環から選ばれる2価の環状基が挙げられ、これら環状基上の任意の水素原子は、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数1～3のアルコキシル基、炭素原子数1～3のフッ素含有アルキル基、炭素原子数1～3のフッ素含有アルコキシル基またはフッ素原子で置換されていてもよい。

上記複素環としてはピロール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、プリジン環、ピリミジン環、キノリン環、ピラゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、プリン環、チアジアゾール環、ピリダジン環、ピラゾリン環、トリアジン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、シンノリン環、フェナントロリン環、インドール環、キノキサリン環、ベンゾチアゾール環、フェノチアジ

ン環、オキサジアゾール環、アクリジン環等が挙げられ、より好ましいのは、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラゾリン環、カルバゾール環、ピリダジン環、ピラゾリン環、トリアジン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環である。

上記置換基として挙げたアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基が挙げられ、上記アルコキシル基としては、前記アルキル基の具体例として挙げた基に酸素原子-O-が結合した基を挙げることができる。また上記フッ素含有アルキル基、フッ素含有アルコキシル基としては、前記アルキル基及びアルコキシル基のうち任意の水素原子がフッ素原子で置換された基を挙げることができる。

これらのなかでも、合成の容易さの点から、 Y^2 はベンゼン環またはシクロヘキサン環であることが好ましい。

[0022] 上記式 [1] 中、 Y^3 は単結合または炭素原子数 1～15 のアルキレン基を表す。

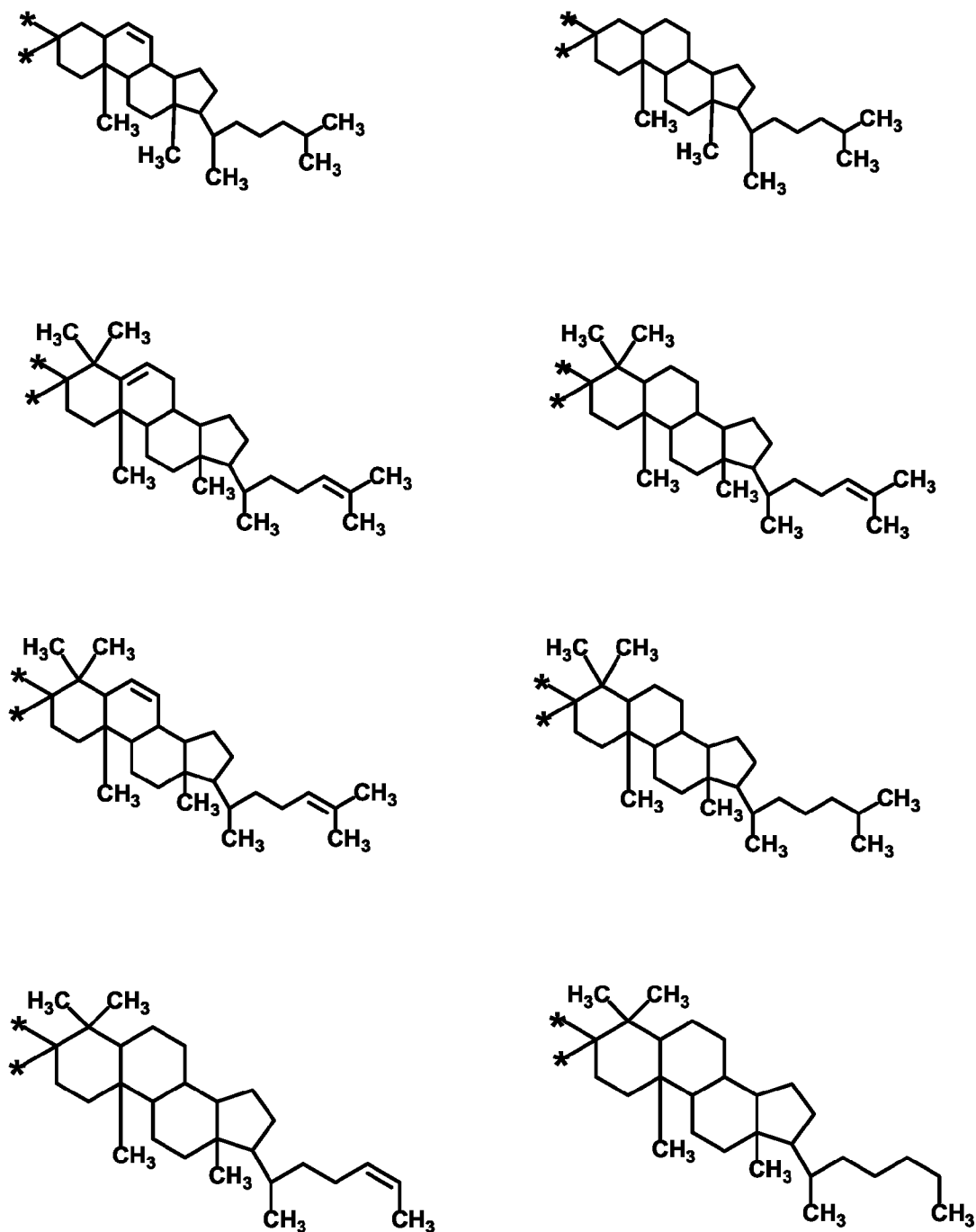
[0023] 上記式 [1] 中、 Y^4 は単結合を表すか、ベンゼン環、シクロヘキサン環または複素環から選ばれる 2 価の環状基を表し、これら環状基上の任意の水素原子が、炭素原子数 1～3 のアルキル基、炭素原子数 1～3 のアルコキシル基、炭素原子数 1～3 のフッ素含有アルキル基、炭素原子数 1～3 のフッ素含有アルコキシル基またはフッ素原子で置換されていてもよい。

上記複素環並びに置換基として挙げたアルキル基等は、前述の Y^2 で挙げたものとすることができる。

さらに、 Y^4 として、炭素原子数 17～30 であってステロイド骨格を有する有機基から選ばれる 2 価の有機基であってもよい。その好ましい例は、コレステリル、アンドロステリル、 β -コレステリル、エピアンドロステリル、エリゴステリル、エストリル、 11α -ヒドロキシメチルステリル、 11α -プロゲステリル、ラノステリル、メラトラニル、メチルテストロステリル、ノレチステリル、プレグネノニル、 β -シトステリル、スチグマステリル

ル、テストステリル、および酢酸コレステロールエステル等から選ばれる構造から水素原子を2個取り去った構造を有する2価の基である。より具体的には、例えば下記の通りである。

[化3]



(式中、*は結合位置を表す。)

これらのなかでも、合成の容易さの点から、Y⁴はベンゼン環、シクロヘキ

サン環または炭素原子数 17～30 であってステロイド骨格を有する 2 価の有機基であることが好ましい。

[0024] 式 [1] 中、 Y^5 はベンゼン環、シクロヘキサン環または複素環から選ばれる 2 価の環状基を表し、これらの環状基上の任意の水素原子が、炭素原子数 1～3 のアルキル基、炭素原子数 1～3 のアルコキシル基、炭素原子数 1～3 のフッ素含有アルキル基、炭素原子数 1～3 のフッ素含有アルコキシル基またはフッ素原子で置換されていてもよい。上記複素環並びに置換基として挙げたアルキル基等は、前述の Y^4 で挙げたものとすることができる。

これらのなかでも、 Y^5 はベンゼン環またはシクロヘキサン環であることが好ましい。

また式 [1] 中、 n は 0～4 の整数を表し、 n が 2 以上の場合、 Y^5 同士は同一の基であっても異なる基であってもよい。なかでも、原料の入手性や合成の容易さの点から、 n は 0～3 が好ましい。より好ましいのは、0～2 である。

[0025] 式 [1] 中、 Y^6 は水素原子、炭素原子数 1～18 のアルキル基、炭素原子数 1～18 のフッ素含有アルキル基、炭素原子数 1～18 のアルコキシル基または炭素原子数 1～18 のフッ素含有アルコキシル基を表す。

なかでも、 Y^6 は炭素原子数 1～18 のアルキル基、炭素原子数 1～10 のフッ素含有アルキル基、炭素原子数 1～18 のアルコキシル基または炭素原子数 1～10 のフッ素含有アルコキシル基であることが好ましい。より好ましくは、 Y^6 は炭素原子数 1～12 のアルキル基または炭素原子数 1～12 のアルコキシル基である。特に好ましくは、 Y^6 は炭素原子数 1～9 のアルキル基または炭素原子数 1～9 のアルコキシル基である。

なお、 Y^4 がステロイド骨格を有する 2 価の有機基である場合は、 Y^6 は水素原子が好ましい。

[0026] 上記式 [1] 中の定義において挙げたアルキレン基、アルキル基、フッ素含有アルキル基、アルコキシル基又はフッ素含有アルコキシ基は、直鎖状、枝分かれ状、又は環状の何れか又はそれらの組み合わせであってもよい。

例えば上記アルキル基は、例えば、メチル基、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、*sec*-ブチル基、*tert*-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*-ヘキシル基、

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。

上記アルキレン基としては、前記アルキル基から任意の水素原子を1個除去した二価の基を挙げることができる。

上記アルコキシル基としては、前記アルキル基の具体例として挙げた基に酸素原子-O-が結合した基を挙げることができる。

また上記フッ素含有アルキル基、フッ素含有アルコキシル基としては、前記アルキル基及びアルコキシル基のうち任意の水素原子がフッ素原子で置換された基を挙げることができる。

[0027] 上記 Y^2 及び Y^3 としてのアルキレン基、並びに、環状基上の置換基又は Y^6 としてのアルキル基、フッ素含有アルキル基、アルコキシル基及びフッ素含有アルコキシ基は、直鎖状、枝分かれ状、又は環状の何れか又はそれらの組み合わせであってもよい。

また、 Y^2 及び Y^3 としてのアルキレン基、並びに、 Y^6 としてのアルキル基、フッ素含有アルキル基、アルコキシル基及びフッ素含有アルコキシ基は、結合基同士が隣り合わない限り1ないし3の結合基で中断されていてもよい。

さらに、 Y^2 、 Y^4 又は Y^5 が2価の環状基を表すか、 Y^4 がステロイド骨格を有する2価の有機基を表すか、 Y^2 又は Y^3 がアルキレン基を表すか、或いは Y^6 がアルキル基又はフッ素含有アルキル基を表すとき、該2価の環状基、該ステロイド骨格を有する2価の有機基、該 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 、該アルキレン基、該アルキル基及び該フッ素含有アルキル基は、それらに隣接する基と結合基を介して結合していてもよい。

また上記結合基は、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OC$

O—、—NHCO—、—CONH—、—NH—CO—O—、—O—CO—NH—及び—NH—CO—NH—からなる群から選ばれる基を表す。

なお、Y²乃至Y⁶がそれぞれ表すところの炭素原子数1～15のアルキレン基、ベンゼン環、シクロヘキサン環、複素環、ステロイド骨格を有する2価の有機基、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数1～18のフッ素含有アルキル基、炭素原子数1～18のアルコキシル基及び炭素原子数1～18のフッ素含有アルコキシル基の炭素原子数の合計は6～30であり、例えば6～20である。

これらのうち、垂直配向性と重合性液晶の塗布性を考慮すると、垂直配向性基は、炭素原子数7～18、特に8～15のアルキル基を含む基であることが好ましい。

[0028] 好ましくは、カルボキシル基及び垂直配向性基を有する化合物とは、カルボキシル基が上記垂直配向性基に結合した化合物である。

[0029] 本発明における(A)成分の垂直配向ポリマーは、前述のエポキシ基を側鎖または末端に1個以上有するポリマーのエポキシ基に対して、カルボキシル基及び垂直配向性基を有する化合物のカルボキシル基を反応させたポリマーである。当該エポキシ基とカルボキシル基が反応することにより、—CH₂—CH(OH)—CH₂—という結合が生じることとなる。

[0030] 上記垂直配向ポリマーを得るための、エポキシ基を側鎖または末端に1個以上有するポリマーと、カルボキシル基及び垂直配向性基を有する化合物の使用量は、エポキシ基を側鎖または末端に1個以上有するポリマーのエポキシ1当量に対して、カルボキシル基及び垂直配向性基を有する化合物のカルボキシル基が5～60当量となるように使用することが好ましい。

エポキシ基を側鎖または末端に1個以上有するポリマーのエポキシ1当量に対して、カルボキシル基及び垂直配向性基を有する化合物のカルボキシル基が5当量未満の場合、得られた垂直配向ポリマーにおいて所望の垂直配向性が十分に得られない場合がある。またカルボキシル基及び垂直配向性基を有する化合物のカルボキシル基が60当量を超えると、該垂直配向ポリマー

を用いて硬化膜（配向材）を形成し、その上に重合性液晶溶液等を塗布しようする際に液晶の塗布性が低下する（液晶のハジキが発生する）虞がある。

また、垂直配向性基を含有せず、カルボキシル基を有する化合物を、カルボキシル基及び垂直配向性基を有する化合物を反応させたエポキシ基を側鎖または末端に1個以上有するポリマーの、エポキシ残基に反応させてもよい。その場合、エポキシ基を側鎖または末端に1個以上有するポリマーのエポキシ1当量に対するカルボキシル基の量は、カルボキシル基及び垂直配向性基を有する化合物のカルボキシル基と、垂直配向性基を含有せずカルボキシル基を有する化合物のカルボキシル基の合計量で、5～60当量とすることが好ましい。

[0031] 本発明に用いる垂直配向ポリマーを得る手順は特に限定されないが、例えば、エポキシ基を側鎖または末端に1個以上有するポリマーとカルボキシル基及び垂直配向性基を有する化合物と、場合により垂直配向性基を含有せずカルボキシル基を有する化合物を、反応触媒等とを共存させた溶剤中において、50乃至150℃の温度下で反応させることにより得られる。その際、用いられる溶剤は、エポキシ基を側鎖または末端に1個以上有するポリマーとカルボキシル基及び垂直配向性基を有する化合物、及び重合開始剤等を溶解するものであれば特に限定されない。その具体例としては、後述する＜溶剤＞に挙げるものを好適に使用できる。反応触媒としては、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリプロピルアンモニウムクロリド、ベンジルトリプロピルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラプロピルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムブロミド等の四級アンモニウム塩；テトラフェニルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロミド、エチルトリフェニルホスホニウムクロリド、エチルトリフェニルホスホ

ニウムブロミド等の4級ホスホンニウム塩などを挙げることができる。

前記方法により得られる垂直配向ポリマーは、通常、溶剤に溶解した溶液の状態である。後述するように、得られた垂直配向ポリマーの溶液をそのまま（A）成分（の溶液）として使用することができる。

[0032] また、上記方法で得られた垂直配向ポリマーの溶液を、攪拌下のジエチルエーテルや水等に投入して再沈殿させ、生成した沈殿物を濾過・洗浄した後に、常圧又は減圧下で、常温乾燥又は加熱乾燥し、垂直配向ポリマーの粉体とすることができる。前記操作により、垂直配向ポリマーと共存する反応触媒及び未反応の化合物を除去することができ、その結果、精製した垂直配向ポリマーの粉体を得られる。一度の操作で十分に精製できない場合は、得られた粉体を溶剤に再溶解させ、上記の操作を繰り返し行えばよい。

本発明においては、垂直配向ポリマーは粉体形態で、あるいは精製した粉末を後述する溶剤に再溶解した溶液形態で用いてもよい。

[0033] また、本発明においては、（A）成分の垂直配向ポリマーは、複数種の垂直配向ポリマーの混合物であってもよい。

[0034] <（B）成分>

本発明の硬化膜形成組成物における（B）成分は、架橋剤である。

（B）成分である架橋剤は、前記（A）成分の熱架橋可能な官能基と架橋を形成する基、例えばメチロール基またはアルコキシメチル基を有する架橋剤であることが好ましい。

これらの基を有する化合物としては、例えば、アルコキシメチル化グリコールウリル、アルコキシメチル化ベンゾグアナミンおよびアルコキシメチル化メラミン等のメチロール化合物が挙げられる。

[0035] アルコキシメチル化グリコールウリルの具体例としては、例えば、1，3，4，6-テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル、1，3，4，6-テトラキス（ブトキシメチル）グリコールウリル、1，3，4，6-テトラキス（ヒドロキシメチル）グリコールウリル、1，3-ビス（ヒドロキシメチル）尿素、1，1，3，3-テトラキス（ブトキシメチル）尿素、1

， 1， 3， 3-テトラキス（メトキシメチル）尿素、 1， 3-ビス（ヒドロキシメチル）-4， 5-ジヒドロキシ-2-イミダゾリノン、および 1， 3-ビス（メトキシメチル）-4， 5-ジメトキシ-2-イミダゾリノン等が挙げられる。市販品として、日本サイテック・インダストリーズ（株）（旧 三井サイテック（株））製グリコールウリル化合物（商品名：サイメル（登録商標） 1 1 7 0、パウダーリンク（登録商標） 1 1 7 4）等の化合物、メチル化尿素樹脂（商品名：UFR（登録商標） 6 5）、ブチル化尿素樹脂（商品名：UFR（登録商標） 3 0 0、U-VAN 1 0 S 6 0、U-VAN 1 0 R、U-VAN 1 1 H V）、DIC（株）（旧 大日本インキ化学工業（株））製尿素／ホルムアルデヒド系樹脂（高縮合型、商品名：ベッカミン（登録商標） J-3 0 0 S、同 P-9 5 5、同 N）等が挙げられる。

[0036] アルコキシメチル化ベンゾグアナミンの具体例としてはテトラメトキシメチルベンゾグアナミン等が挙げられる。市販品として、日本サイテック・インダストリーズ（株）（旧 三井サイテック（株））製（商品名：サイメル（登録商標） 1 1 2 3）、（株）三和ケミカル製（商品名：ニカラック（登録商標） BX-4 0 0 0、同 BX-3 7、同 BL-6 0、同 BX-5 5 H）等が挙げられる。

[0037] アルコキシメチル化メラミンの具体例としては、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン等が挙げられる。市販品として、日本サイテック・インダストリーズ（株）（旧 三井サイテック（株））製メトキシメチルタイプメラミン化合物（商品名：サイメル（登録商標） 3 0 0、同 3 0 1、同 3 0 3、同 3 5 0）、ブトキシメチルタイプメラミン化合物（商品名：マイコート（登録商標） 5 0 6、同 5 0 8）、（株）三和ケミカル製メトキシメチルタイプメラミン化合物（商品名：ニカラック（登録商標） MW-3 0、同 MW-2 2、同 MW-1 1、同 MS-0 0 1、同 MX-0 0 2、同 MX-7 3 0、同 MX-7 5 0、同 MX-0 3 5）、ブトキシメチルタイプメラミン化合物（商品名：ニカラック（登録商標） MX-4 5、同 MX-4 1 0、同 MX-3 0 2）等が挙げられる。

[0038] また、このようなアミノ基の水素原子がメチロール基またはアルコキシメチル基で置換されたメラミン化合物、尿素化合物、グリコールウリル化合物及びベンゾグアナミン化合物を縮合させて得られる化合物であってもよい。例えば、米国特許第6323310号に記載されているメラミン化合物およびベンゾグアナミン化合物から製造される高分子量の化合物が挙げられる。前記メラミン化合物の市販品としては、商品名：サイメル（登録商標）303等が挙げられ、前記ベンゾグアナミン化合物の市販品としては、商品名：サイメル（登録商標）1123（以上、日本サイテック・インダストリーズ（株）（旧 三井サイテック（株））製）等が挙げられる。

[0039] さらに、（B）成分の架橋剤として、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド等のヒドロキシメチル基（すなわちメチロール基）またはアルコキシメチル基で置換されたアクリルアミド化合物またはメタクリルアミド化合物を使用して製造されるポリマーも用いることができる。

[0040] そのようなポリマーとしては、例えば、ポリ（N-ブトキシメチルアクリルアミド）、N-ブトキシメチルアクリルアミドとスチレンとの共重合体、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミドとメチルメタクリレートとの共重合体、N-エトキシメチルメタクリルアミドとベンジルメタクリレートとの共重合体、及びN-ブトキシメチルアクリルアミドとベンジルメタクリレートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとの共重合体等が挙げられる。このようなポリマーの重量平均分子量（ポリスチレン換算値）は、1,000～500,000であり、好ましくは、2,000～200,000であり、より好ましくは3,000～150,000であり、更に好ましくは3,000～50,000である。

[0041] これらの架橋剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0042] 本発明の硬化膜形成組成物における（B）成分の架橋剤の含有量は、（A

）成分である化合物１００質量部に基づいて１質量部～１００質量部であることが好ましく、より好ましくは５質量部～８０質量部である。架橋剤の含有量が過小である場合には、硬化膜形成組成物から得られる硬化膜の溶剤耐性が低下し、垂直配向性が低下する。他方、含有量が過大である場合には垂直配向性および保存安定性が低下することがある。

[0043] <（Ｃ）成分>

本発明の硬化膜形成組成物における（Ｃ）成分は酸触媒である。

（Ｃ）成分である酸触媒としては、例えば、酸または熱酸発生剤を好適に使用できる。この（Ｃ）成分は、本発明の硬化膜形成組成物の熱硬化反応を促進させることにおいて有効である。

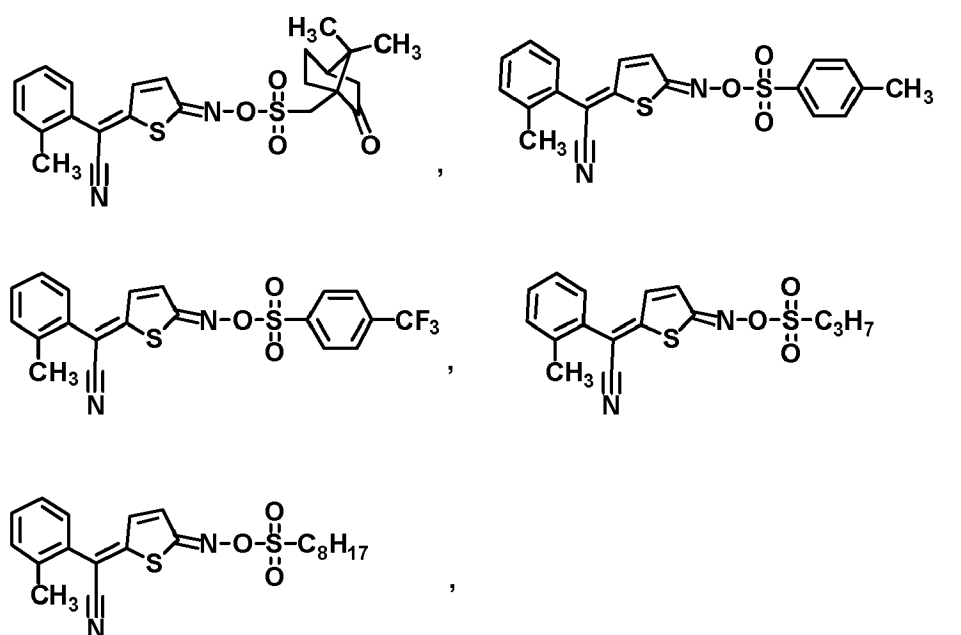
（Ｃ）成分は、具体的には、上記酸としてスルホン酸基含有化合物、塩酸またはその塩が挙げられる。そして上記熱酸発生剤としては、加熱処理時に熱分解して酸を発生する化合物、すなわち温度８０℃から２５０℃で熱分解して酸を発生する化合物であれば、特に限定されるものではない。

[0044] 上記酸の具体例としては、例えば、塩酸またはその塩；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、カンファースルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ｐ－フェノールスルホン酸、２－ナフタレンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、ｐ－キシレン－２－スルホン酸、ｍ－キシレン－２－スルホン酸、４－エチルベンゼンスルホン酸、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロオクタンスルホン酸、パーフルオロ（２－エトキシエタン）スルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ノナフルオロブタン－１－スルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等のスルホン酸基含有化合物またはその水和物や塩等が挙げられる。

[0045] また熱により酸を発生する化合物としては、例えば、ビス（トシルオキシ）エタン、ビス（トシルオキシ）プロパン、ビス（トシルオキシ）ブタン、ｐ－ニトロベンジルトシレート、ｏ－ニトロベンジルトシレート、１，２，

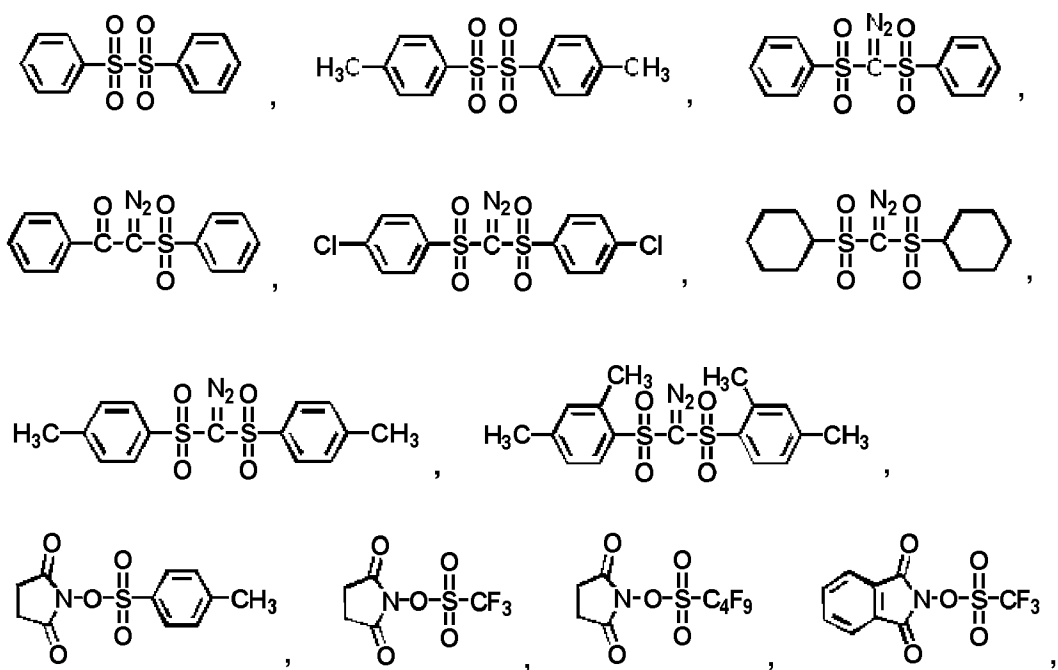
3-フェニレントリス（メチルスルホネート）、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩、p-トルエンスルホン酸モルホニウム塩、p-トルエンスルホン酸エチルエステル、p-トルエンスルホン酸プロピルエステル、p-トルエンスルホン酸ブチルエステル、p-トルエンスルホン酸イソブチルエステル、p-トルエンスルホン酸メチルエステル、p-トルエンスルホン酸フェネチルエステル、シアノメチルp-トルエンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエチルp-トルエンスルホネート、2-ヒドロキシブチルp-トルエンスルホネート、N-エチル-p-トルエンスルホンアミド、さらに下記式で表される化合物：

[0046] [化4]

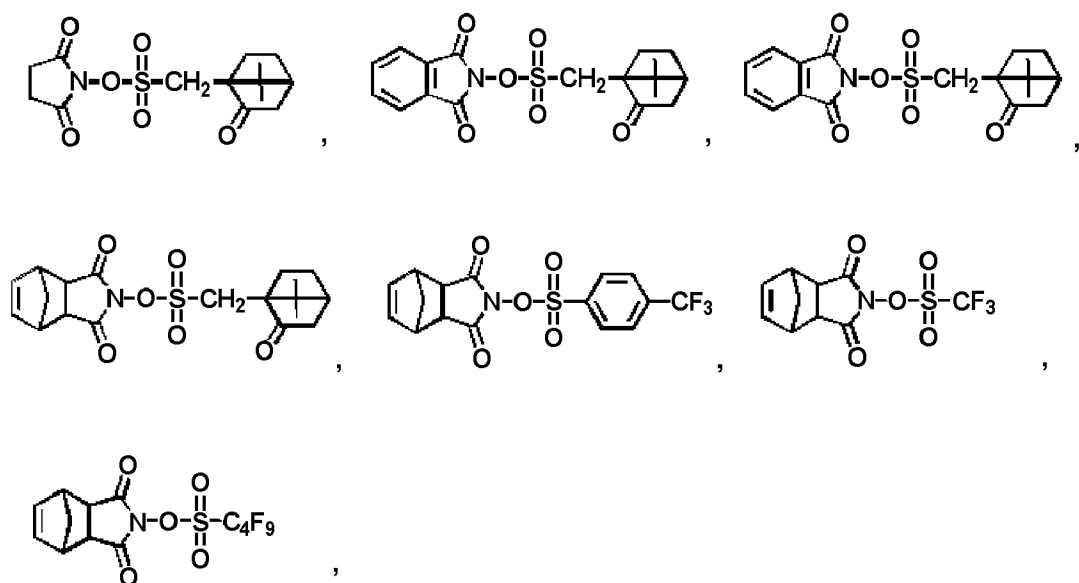


[0047]

[化5]

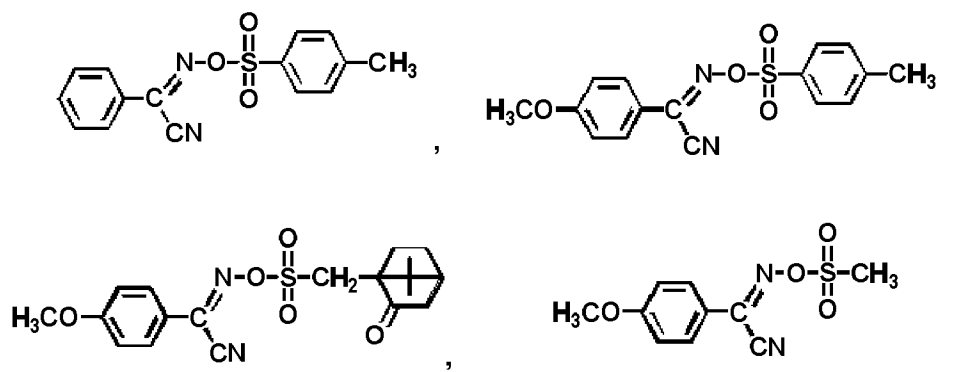


[0048] [化6]

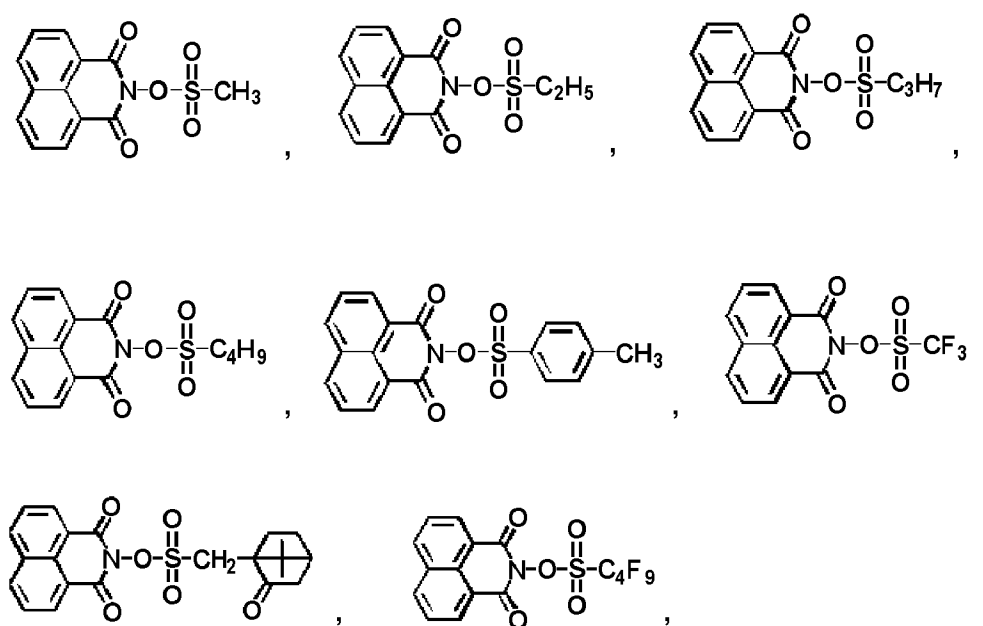


[0049]

[化7]

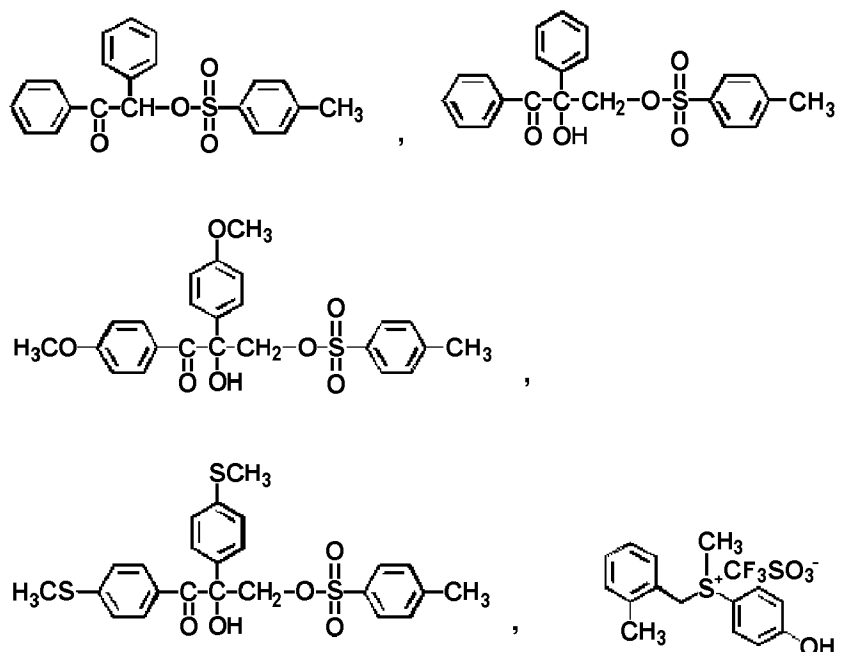


[0050] [化8]



[0051]

[化9]



等が挙げられる。

[0052] 本発明の硬化膜形成組成物における（C）成分の含有量は、（A）成分の化合物100質量部に対して、好ましくは0.01質量部～20質量部、より好ましくは0.1質量部～15質量部、更に好ましくは0.5質量部～10質量部である。（C）成分の含有量を0.01質量部以上とすることで、充分な熱硬化性および溶剤耐性を付与することができる。しかし、20質量部より多い場合、組成物の保存安定性が低下する場合がある。

[0053] <溶剤>

本発明の硬化膜形成組成物は、主として溶剤に溶解した溶液状態で用いられる。その際に使用する溶剤は、（A）成分、（B）成分および／または（C）成分、並びに所望により添加し得る後述するその他添加剤を溶解できればよく、その種類および構造などは特に限定されるものでない。

[0054] 溶剤の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、2-メチル-1-ブタノール、n-ペンタノール、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、メチルセロソルブアセテート

、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコール、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、プロピレングリコール、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メチルエーテルアセテート、プロピ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プロピルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ブタノン、3-メチル-2-ペンタノン、2-ペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-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、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、シクロペンチルメチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、およびN-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

[0055] 本発明の硬化膜形成組成物を用い、樹脂フィルム上に硬化膜を形成して配向材を製造する場合は、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、2-ヘプタノン、イソブチルメチルケトン、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、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メチルエーテルアセテート等が、樹脂フィルムが耐性を示す溶剤であるという点から好ましい。

[0056] これらの溶剤は、1種単独でまたは2種以上の組合せで使用するができる。

[0057] <その他添加剤>

さらに、本発明の硬化膜形成組成物は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、必要に応じて、密着向上剤、シランカップリング剤、界面活性剤、

レオロジー調整剤、顔料、染料、保存安定剤、消泡剤、酸化防止剤等を含むことができる。

[0058] <硬化膜形成組成物の調製>

本発明の硬化膜形成組成物は、(A)成分の垂直配向ポリマーと、(B)成分の架橋剤および／又は(C)成分の酸触媒とを含有し、所望により更に本発明の効果を損なわない限りにおいてその他の添加剤を含有することができる組成物である。そして通常は、それらが溶剤に溶解した溶液の形態として用いられる。

[0059] 本発明の硬化膜形成組成物の好ましい例は、以下のとおりである。

[1] : (A)成分100質量部に基いて、1質量部～100質量部の(B)成分を含有する硬化膜形成組成物。

[2] : (A)成分100質量部に基いて、1質量部～100質量部の(B)成分、溶剤を含有する硬化膜形成組成物。

[3] : (A)成分100質量部に基いて、0.01質量部～20質量部の(C)成分、溶剤を含有する硬化膜形成組成物。

[4] : (A)成分100質量部に基いて、1質量部～100質量部の(B)成分、0.01質量部～20質量部の(C)成分、溶剤を含有する硬化膜形成組成物。

[0060] 本発明の硬化膜形成組成物を溶液として用いる場合の配合割合、調製方法等を以下に詳述する。

本発明の硬化膜形成組成物における固形分の割合は、各成分が均一に溶剤に溶解している限り、特に限定されるものではないが、1質量%～60質量%であり、好ましくは2質量%～50質量%であり、より好ましくは2質量%～20質量%である。ここで、固形分とは、硬化膜形成組成物の全成分から溶剤を除いたものをいう。

[0061] 本発明の硬化膜形成組成物の調製方法は、特に限定されない。調製法としては、例えば、溶剤に溶解した(A)成分の溶液に(B)成分および／または(C)成分等を所定の割合で混合し、均一な溶液とする方法、或いは、こ

の調製法の適当な段階において、必要に応じてその他添加剤をさらに添加して混合する方法が挙げられる。

[0062] 本発明の硬化膜形成組成物の調製においては、溶剤中の反応によって得られる垂直配向ポリマーの溶液をそのまま使用することができる。この場合、例えば、(A)成分の溶液に前記と同様に(B)成分および／または(C)成分等を入れて均一な溶液とする。この際に、濃度調整を目的としてさらに溶剤を追加投入してもよい。このとき、(A)成分の生成過程で用いられる溶剤と、硬化膜形成組成物の濃度調整に用いられる溶剤とは同一であってもよく、また異なってもよい。

[0063] また、調製された硬化膜形成組成物の溶液は、孔径が0.2 μm 程度のフィルタなどを用いて濾過した後、使用することが好ましい。

[0064] <硬化膜、配向材および位相差材>

本発明の硬化膜形成組成物の溶液を基板（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、クロムなどが被覆された基板、ガラス基板、石英基板、ITO基板等）やフィルム基板（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（COP）フィルム、シクロオレフィンコポリマー（COC）フィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、アクリルフィルム、ポリエチレンフィルム等の樹脂フィルム）等の上に、バーコート、回転塗布、流し塗布、ロール塗布、スリット塗布、スリットに続いた回転塗布、インクジェット塗布、印刷などによって塗布して塗膜を形成し、その後、ホットプレートまたはオーブン等で加熱乾燥することにより、硬化膜を形成することができる。該硬化膜はそのまま配向材としても適用できる。

[0065] 加熱乾燥の条件としては、硬化膜（配向材）の成分が、その上に塗布される重合性液晶溶液に溶出しない程度に、架橋剤による架橋反応が進行すればよく、例えば、温度60℃～200℃、時間0.4分間～60分間の範囲の中から適宜選択された加熱温度および加熱時間が採用される。加熱温度およ

び加熱時間は、好ましくは70℃～160℃、0.5分間～10分間である。

[0066] 本発明の硬化性組成物を用いて形成される硬化膜（配向材）の膜厚は、例えば、0.05 μm～5 μmであり、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る。

[0067] 本発明の硬化膜組成物から形成された配向材は耐溶剤性および耐熱性を有しているため、この配向材上に、垂直配向性を有する重合性液晶溶液などの位相差材料を塗布し、配向材上で配向させることができる。そして、配向状態となった位相差材料を300～400 nmの紫外線を照射して硬化させることにより、光学異方性を有する層として位相差材を形成することができる。そして、配向材を形成する基板がフィルムである場合には、位相差フィルムとして有用となる。

[0068] また、上記のようにして形成された、本発明の配向材を有する2枚の基板を用い、スペーサを介して両基板上の配向材が互いに向かい合うように張り合わせた後、それらの基板の間に液晶を注入して、液晶が配向した液晶表示素子とすることもできる。

このように本発明の硬化膜形成組成物は、各種位相差材（位相差フィルム）や液晶表示素子等の製造に好適に用いることができる。

実施例

[0069] 以下、例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものでない。

[0070] [実施例で用いる略記号]

以下の実施例で用いる略記号の意味は、次のとおりである。

<（A）成分の垂直配向ポリマー及び（B）成分の架橋剤（ポリマー） 原料>

JER-1001：三菱化学（株）製ビスフェノールA型エポキシ樹脂 分子量900

JER-1055：三菱化学（株）製ビスフェノールA型エポキシ樹脂 分

子量 1,600

JER-157S70 : 三菱化学 (株) 製エポキシ化ビスフェノール A ノボラック樹脂

ECN-1299 : 旭化成 (株) 製クレゾールノボラック樹脂

EHPE-3150 : (株) ダイセル製トリメチロールプロパンの 1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル) シクロヘキサン付加物

LAUA : ラウリン酸

5CCA : 4'-ペンチル-(1, 1'-ビスクロヘキサン)-4-カルボン酸

BMAA : N-ブトキシメチルアクリルアミド

BTEAC : ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド

AIBN : α , α' -アゾビスイソブチロニトリル

[0071] <(B) 成分 : 架橋剤>

CYM303 : ヘキサメトキシメチルメラミン

[0072] <(C) 成分 : 酸触媒>

PTSA : p-トルエンスルホン酸・一水和物

[0073] <溶剤>

PM : プロピレングリコールモノメチルエーテル

MI BK : イソブチルメチルケトン

[0074] 以下の合成例に従い得られたアクリル共重合体の数平均分子量及び重量平均分子量は、日本分光 (株) 製GPC装置 (Shodex (登録商標) カラムKF803LおよびKF804L) を用い、溶出溶媒テトラヒドロフランを流量 1 mL/分でカラム中に (カラム温度 40℃) 流して溶離させるという条件で測定した。尚、下記の数平均分子量 (以下、 M_n と称す。) および重量平均分子量 (以下、 M_w と称す。) は、ポリスチレン換算値にて表した。

[0075] <合成例 1>

JER-1001 50.0 g、LAUA 6.25 g、BTEAC 0

、14 gをPM 131.58 gに溶解し、110℃にて16時間反応させることにより垂直配向ポリマー（固形分濃度30質量%）（P1）を得た。得られた垂直配向ポリマーのエポキシ価を測定し、LAUAが全て反応した分のエポキシ基が消失したことを確認した。

<合成例2>

jER-1055 50.0 g、LAUA 3.54 g、BTEAC 0.079 gをPM 125.0 gに溶解し、110℃にて16時間反応させることにより垂直配向ポリマー（固形分濃度30質量%）（P2）を得た。得られた垂直配向ポリマーのエポキシ価を測定し、LAUAが全て反応した分のエポキシ基が消失したことを確認した。

<合成例3>

jER-157S70 50.0 g、LAUA 14.3 g、BTEAC 0.33 gをPM 150.8 gに溶解し、110℃にて16時間反応させることにより垂直配向ポリマー（固形分濃度30質量%）（P3）を得た。得られた垂直配向ポリマーのエポキシ価を測定し、LAUAが全て反応した分のエポキシ基が消失したことを確認した。

<合成例4>

ECN-1299 50.0 g、LAUA 14.0 g、BTEAC 0.32 gをPM 150.2 gに溶解し、110℃にて16時間反応させることにより垂直配向ポリマー（固形分濃度30質量%）（P4）を得た。得られた垂直配向ポリマーのエポキシ価を測定し、LAUAが全て反応した分のエポキシ基が消失したことを確認した。

<合成例5>

EHPE-3150 50.0 g、LAUA 5.59 g、BTEAC 0.036 gをPM 129.8 gに溶解し、110℃にて16時間反応させることにより垂直配向ポリマー（固形分濃度30質量%）（P5）を得た。得られた垂直配向ポリマーのエポキシ価を測定し、LAUAが全て反応した分のエポキシ基が消失したことを確認した。

[0076] <合成例 6>

BMAA 25.0 g、重合触媒としてAIBN 1.04 gをPM 48.4 gに溶解し、85℃にて20時間反応させることによりアクリル共重合体溶液（固形分濃度35質量%）（P6）を得た。得られたアクリル共重合体のMnは4,800、Mwは3,100であった。

<合成例 7>

EHPE-3150 50.0 g、5CCA 24.4 g、BTEAC 0.49 gをPM 174.7 gに溶解し、110℃にて16時間反応させることにより垂直配向ポリマー（固形分濃度30質量%）（P7）を得た。得られた垂直配向ポリマーのエポキシ価を測定し、5CCAが全て反応した分のエポキシ基が消失したことを確認した。

[0077] <実施例 1～7、比較例 1, 2>

表1に示す組成にて実施例1乃至7、並びに比較例1及び2の各硬化膜形成組成物を調製し、それぞれについて垂直配向性の評価を行った。

[0078]

[表1]

表 1

	(A)成分※ ¹ (g)	(B)成分※ ² (g)	(C)成分 (g)	溶剤 (g)
実施例1	P1 10	CYM303 0.45	PTSA 0.15	PM/MIBK 38/15
実施例2	P2 10	CYM303 0.45	PTSA 0.15	PM/MIBK 38/15
実施例3	P3 10	CYM303 0.45	PTSA 0.15	PM/MIBK 38/15
実施例4	P4 10	CYM303 0.45	PTSA 0.15	PM/MIBK 38/15
実施例5	P5 10	CYM303 0.45	PTSA 0.15	PM/MIBK 38/15
実施例6	P1 10	P6 1.29	PTSA 0.15	PM/MIBK 38/15
実施例7	P7 10	CYM303 0.45	PTSA 0.15	PM/MIBK 38/15
比較例1	P1 10	—	—	PM/MIBK 30.5/12.5
比較例2	JER-1001 3.0	CYM303 0.45	PTSA 0.15	PM/MIBK 42/15

※1: (A)成分: P1～P5、P7は垂直配向ポリマー溶液のg数

※2: (B)成分のうちP6はアクリル共重合体溶液のg数

[0079] [垂直配向性の評価]

実施例および比較例の各硬化膜形成組成物を、無アルカリガラス上にスピンコーターを用いて2000回転30秒で塗布した。同様に実施例及び比較例の各硬化膜形成組成物を、PETフィルム上にバーコーターを用いてWet膜厚4 μ mにて塗布した。その後、それぞれ温度100℃で60秒間、熱循環式オープン中で加熱乾燥を行い、ガラス上及びPETフィルム上にそれぞれ硬化膜を形成した。

この硬化膜上に、メルク（株）製の垂直配向用重合性液晶溶液RMS03-015を、バーコーターを用いてWet膜厚6 μ mにて塗布し、室温23℃にて60秒間放置した。この基板上の塗膜を300mJ/cm²で露光し、位相差材を作製した。なお、ガラス上及びPETフィルム上に上記重合性液

晶溶液を直接塗布（硬化膜形成組成物による硬化膜形成なし）し、同様の手順で作製した位相差材を比較例 3 とした。

作製したこれら位相差材を、大塚電子（株）製位相差測定装置 R E T S 1 0 0 を用いて面内位相差の入射角度依存性を測定した。入射角度 0 度での面内位相差値が 0、入射角度 ± 50 度での面内位相差が 38 ± 5 nm の範囲にあるものを垂直配向していると判断した。

得られた結果を表 2 に示す。

[0080] [液晶塗布性の評価]

実施例および比較例の各硬化膜形成組成物を、P E T フィルム上にバーコーターを用いて W e t 膜厚 $4 \mu\text{m}$ にて塗布した。その後、温度 100°C で 60 秒間、熱循環式オープン中で加熱乾燥を行い、P E T フィルム上に硬化膜を形成した。

この硬化膜上に、メルク（株）製の垂直配向用重合性液晶溶液 R M S 0 3 - 0 1 5 を、バーコーターを用いて W e t 膜厚 $6 \mu\text{m}$ にて塗布し、室温 23°C にて 60 秒間放置した。この基板上の塗膜を $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で露光し、位相差材を作製した。なお、P E T フィルム上に上記重合性液晶溶液を直接塗布（硬化膜形成組成物による硬化膜形成なし）し、同様の手順で作製した位相差材を比較例 3 とした。

この位相差材を目視にて観察し、液晶のハジキによるピンホールが発生していないものを液晶塗布性が良好と判断した。

得られた結果を表 2 に示す。

[0081]

[表2]

表 2

	垂直配向性		液晶塗布性
	ガラス	PET	
実施例1	○	○	良好
実施例2	○	○	良好
実施例3	○	○	良好
実施例4	○	○	良好
実施例5	○	○	良好
実施例6	○	○	良好
実施例7	○	○	良好
比較例1	×	×	良好
比較例2	×	×	良好
比較例3	○	×	良好

* 比較例3は基材上に直接重合性液晶組成物を塗布した。

[0082] 表2に示すように、実施例1乃至7の硬化膜形成組成物より得た硬化膜を配向材として用いた位相差材は、使用した基材によらず、いずれも良好な垂直配向性を示し、また液晶の塗布性も良好であった。

[0083] 一方、架橋剤（B）及び酸触媒（C）の何れも含んでいない比較例1の硬化膜形成組成物より得た硬化膜を配向剤として用いた位相差材、並びに、垂直配向性基を含まない成分（A）を使用した比較例2の硬化膜形成組成物より得た硬化膜を配向材として用いた位相差材は、垂直配向性が得られなかった。

また、硬化膜を形成せずに得た比較例3の位相差材は、ガラス上では垂直配向性を示したもののPET上では垂直配向性を示さなかった。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明による硬化膜形成組成物は、液晶表示素子の液晶配向膜や、液晶表示素子に内部や外部に設けられる光学異方性フィルムを形成するための配向材を形成する材料として非常に有用であり、特に、IPS-LCDの光学補

償フィルム向け材料として好適である。

請求の範囲

[請求項1]

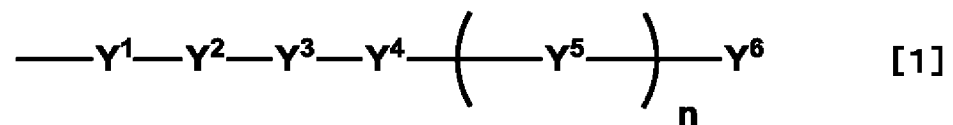
(A) エポキシ基を側鎖または末端に1個以上有するポリマーのエポキシ基に対して、カルボキシル基及び垂直配向性基を有する化合物のカルボキシル基を反応させたポリマー、並びに

(B) 架橋剤及び(C) 酸触媒からなる群から選択される少なくとも一種の化合物

を含有する硬化膜形成組成物であって、

前記垂直配向性基は下記式(1)で表される基であることを特徴とする、硬化膜形成組成物。

[化1]



(式[1]中、

Y¹は単結合を表し、

Y²は単結合または炭素原子数1～15のアルキレン基を表すか、ベンゼン環、シクロヘキサン環または複素環から選ばれる2価の環状基を表し、前記環状基上の任意の水素原子が、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数1～3のアルコキシル基、炭素原子数1～3のフッ素含有アルキル基、炭素原子数1～3のフッ素含有アルコキシル基またはフッ素原子で置換されていてもよく、

Y³は単結合または炭素原子数1～15のアルキレン基を表し、

Y⁴は単結合を表すか、ベンゼン環、シクロヘキサン環または複素環から選ばれる2価の環状基、または炭素原子数17～30であってステロイド骨格を有する2価の有機基を表し、前記環状基上の任意の水素原子が、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数1～3のアルコキシル基、炭素原子数1～3のフッ素含有アルキル基、炭素原子数1～3のフッ素含有アルコキシル基またはフッ素原子で置換されてい

てもよく、

Y^5 はベンゼン環、シクロヘキサン環または複素環から選ばれる2価の環状基を表し、これらの環状基上の任意の水素原子が、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数1～3のアルコキシル基、炭素原子数1～3のフッ素含有アルキル基、炭素原子数1～3のフッ素含有アルコキシル基またはフッ素原子で置換されていてもよく、

n は0～4の整数を表し、 n が2以上の場合、 Y^5 同士は同一でも異なってもよく、

Y^6 は水素原子、炭素原子数1～18アルキル基、炭素原子数1～18のフッ素含有アルキル基、炭素原子数1～18のアルコキシル基または炭素原子数1～18のフッ素含有アルコキシル基を表し、

Y^2 及び Y^3 としてのアルキレン基、並びに、環状基上の置換基又は Y^6 としてのアルキル基、フッ素含有アルキル基、アルコキシル基及びフッ素含有アルコキシ基は、直鎖状、枝分かれ状、又は環状の何れか又はそれらの組み合わせであってもよく、

また Y^2 及び Y^3 としてのアルキレン基、並びに、 Y^6 としてのアルキル基、フッ素含有アルキル基、アルコキシル基及びフッ素含有アルコキシ基は、結合基同士が隣り合わない限り1ないし3の結合基で中断されていてもよく、

さらに Y^2 、 Y^4 又は Y^5 が2価の環状基を表すか、 Y^4 がステロイド骨格を有する2価の有機基を表すか、 Y^2 又は Y^3 がアルキレン基を表すか、或いは Y^6 がアルキル基又はフッ素含有アルキル基を表すとき、該2価の環状基、該ステロイド骨格を有する2価の有機基、該アルキレン基、該アルキル基及び該フッ素含有アルキル基は、それらに隣接する基と結合基を介して結合していてもよく、

そして上記結合基は、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、 $-O-CO-NH-$ 及び $-NH-CO-NH-$ からなる群から選ばれ

る基を表し、

但し、 Y^2 乃至 Y^6 がそれぞれ表すところの炭素原子数1～15のアルキレン基、ベンゼン環、シクロヘキサン環、複素環、ステロイド骨格を有する2価の有機基、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数1～18のフッ素含有アルキル基、炭素原子数1～18のアルコキシル基及び炭素原子数1～18のフッ素含有アルコキシル基の炭素原子数の合計は6～30である）。

[請求項2] 前記エポキシ基を側鎖または末端に1個以上有するポリマーが、主鎖に環構造を有する数平均分子量300乃至20,000のポリマーである、請求項1に記載の硬化膜形成組成物。

[請求項3] 前記エポキシ基を側鎖または末端に1個以上有するポリマーが、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールFエポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂及びポリオール1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物からなる群から選択されるいずれか一種のポリマーである、請求項1又は請求項2に記載の硬化膜形成組成物。

[請求項4] (B)成分の架橋剤がメチロール基またはアルコキシメチル基を有する架橋剤である、請求項1乃至請求項3のうち何れか一項に記載の硬化膜形成組成物。

[請求項5] (A)成分100質量部に基づいて、1質量部～100質量部の(B)成分を含有する請求項1乃至請求項4のうち何れか一項に記載の硬化膜形成組成物。

[請求項6] (A)成分100質量部に基づいて、0.01質量部～20質量部の(C)成分を含有する請求項1乃至請求項5のうち何れか一項に記載の硬化膜形成組成物。

[請求項7] 請求項1乃至請求項6のうち何れか一項に記載の硬化膜形成組成物を硬化させて得られることを特徴とする配向材。

[請求項8] 請求項 1 乃至請求項 6 のうち何れか一項に記載の硬化膜形成組成物から得られる硬化膜を使用して形成されることを特徴とする位相差材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1337(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/13363(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)

G02F1/1337, G02B5/30, G02F1/13363, C08G59/14

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-037868 A (JSR Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), paragraphs [0198] to [0208], [0248] to [0274], [0280] & KR 10-2012-0007969 A & CN 102337140 A & TW 201213397 A	1, 5-7 8
X	JP 2002-333717 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 22 November 2002 (22.11.2002), claims 1, 2, 5, 6; paragraphs [0012] to [0020], [0034], [0042], [0051] to [0062] (Family: none)	1-6



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

20 November, 2014 (20.11.14)

Date of mailing of the international search report

02 December, 2014 (02.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072320

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-511194 A (Brewer Science, Inc.), 28 September 1999 (28.09.1999), specification, page 10, line 11 to page 13, line 23; example 7; fig. 1 to 3 & WO 1997/007145 A1 & US 5693691 A & EP 858615 A & KR 10-0391707 B	1-6
Y	WO 2012/020798 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 16 February 2012 (16.02.2012), entire text & CN 103068928 A & KR 10-2013-0097725 A & TW 201223976 A	8
Y	WO 2013/054784 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 18 April 2013 (18.04.2013), entire text & EP 2767562 A1 & CN 103842447 A & KR 10-2014-0074963 A & TW 201331284 A	8
A	JP 2010-060957 A (Toray Industries, Inc.), 18 March 2010 (18.03.2010), paragraphs [0047] to [0068], [0096] to [0126] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G02F1/1337(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/13363(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（I P C）） Int.Cl. G02F1/1337, G02B5/30, G02F1/13363, C08G59/14			
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）			
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	
X Y	JP 2012-037868 A（J S R株式会社）2012.02.23, 段落【0198】－【0208】、【0248】－【0274】、【0280】 & KR 10-2012-0007969 A & CN 102337140 A & TW 201213397 A	1, 5-7 8	
X	JP 2002-333717 A（日産化学工業株式会社）2002.11.22, 請求項1, 2, 5, 6、段落【0012】－【0020】、【0034】、【0042】、【0051】－【0062】 （ファミリーなし）	1-6	
☒ 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 20.11.2014		国際調査報告の発送日 02.12.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 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） 磯野 光司 電話番号 03-3581-1101 内線 3293	2 L 3 4 1 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
X	JP 11-511194 A (Brewer Science, Inc.) 1999.09.28, 明細書第10頁第11行―第13頁第23行、実施例7、図1-3 & WO 1997/007145 A1 & US 5693691 A & EP 858615 A & KR 10-0391707 B	1-6
Y	WO 2012/020798 A1 (日産化学工業株式会社) 2012.02.16, 全文 & CN 103068928 A & KR 10-2013-0097725 A & TW 201223976 A	8
Y	WO 2013/054784 A1 (日産化学工業株式会社) 2013.04.18, 全文 & EP 2767562 A1 & CN 103842447 A & KR 10-2014-0074963 A & TW 201331284 A	8
A	JP 2010-060957 A (東レ株式会社) 2010.03.18, 段落【0047】―【0068】、【0096】―【0126】 (ファミリーなし)	1-8