

(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
2016 年 9 月 15 日(15.09.2016)

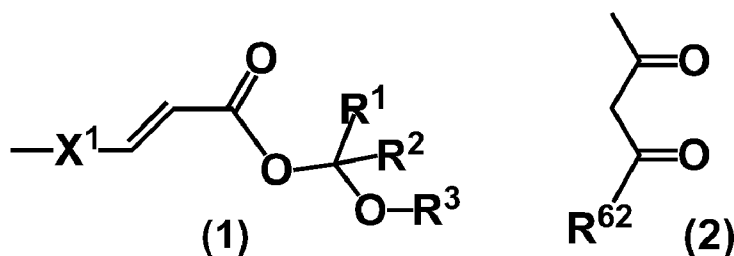


(10) 国際公開番号
WO 2016/143865 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 4/02 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
C07C 69/736 (2006.01) *C09D 201/02* (2006.01)
C08K 5/101 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
C08L 61/28 (2006.01) *G02F 1/13363* (2006.01)
C08L 101/02 (2006.01) *G02F 1/1337* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/057619
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 10 日(10.03.2016)
- (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 2015-048762 2015 年 3 月 11 日(11.03.2015) 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: 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 材料科学研究所内 Chiba (JP). 伊藤 潤(ITO, Jun); 〒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 材料科学研究所内 Chiba (JP). 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 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所 (HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒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 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, 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、配向材及び位相差材



(57) Abstract: [Problem] to provide a cured film-forming composition optimal in formation of a cured film having excellent liquid crystal alignment properties, to provide an alignment material, and to provide a phase difference material using said alignment material. [Solution] This cured film-forming composition contains: (A) one or multiple types of cinnamic acid esters having a group represented by formula (1) (in the formula, R¹ and R² independently represent a hydrogen atom or an alkyl group, R³ represents an alkyl group, etc., and X¹ represents an optionally substituted phenylene group); (B) at least one type of polymer selected from the group consisting of (B-1) to (B-3) below (B-1): polymers having at least two of at least one group selected from the group consisting of a hydroxy group, a carboxyl group, an amide group, an amino group, an alkoxy group and a group represented by formula (2) (in the formula, R⁶² represents an alkyl group, an alkoxy group, or a phenyl group.) (B-2): polymers which can self-crosslink and which can thermally react with at least one group selected from the group consisting of a hydroxy group, a carboxyl group, an amide group, an amino group, an alkoxy group and a group represented by formula (2) (B-3): a melamine-formaldehyde resin; and (C) a cross-linking agent (may be the same as the (B-2) component when the (B) component is (B-2) above). Also provided is a cured film, an alignment material and a phase difference material.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/143865 A1



【課題】優れた液晶配向性を有する硬化膜の形成に好適な硬化膜形成組成物を提供し、配向材を提供し、その配向材を使用して位相差材を提供する。【解決手段】(A)下記式(1)で表される基を有するけい皮酸エステル的一种または複数種、(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、 R^3 はアルキル基等を表し、 X^1 は置換されていても良いフェニレン基を表す。)(B)下記(B-1)乃至(B-3)からなる群から選ばれる少なくとも一種のポリマー、(B-1):ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および上記式(2)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基を少なくとも2つ有するポリマー(式中、 R^{62} はアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基を表す。)、(B-2):ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および上記式(2)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基と熱反応可能であり且つ自己架橋可能なポリマー(B-3):メラミンホルムアルデヒド樹脂、並びに(C)架橋剤(但し、(B)成分が上記(B-2)であるときは、(B-2)成分と同じであつてもよい。)を含有する硬化膜形成組成物、硬化膜、配向材、位相差材。

明 細 書

発明の名称： 硬化膜形成組成物、配向材及び位相差材

技術分野

[0001] 本発明は、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] 近年、液晶パネルを用いたテレビ等のディスプレイの分野においては、高性能化に向けた取り組みとして、3D画像を楽しむことができる3Dディスプレイの開発が進められている。3Dディスプレイでは、例えば、観察者の右目に右目用画像を視認させ、観察者の左目に左目用画像を視認させることにより、立体感のある画像を表示させることができる。

[0003] 3D画像を表示する3Dディスプレイの方式には多様なものがあり、専用のメガネを必要としない方式としては、レンチキュラレンズ方式およびパララックスバリア方式等が知られている。

そして、観察者がメガネを着用して3D画像を観察するディスプレイの方式の1つとしては、円偏光メガネ方式等が知られている（例えば、特許文献1を参照。）。

[0004] 円偏光メガネ方式の3Dディスプレイの場合、液晶パネル等の画像を形成する表示素子の上に位相差材が配置されるのが通常である。この位相差材は、位相差特性の異なる2種類の位相差領域がそれぞれ複数、規則的に配置されており、パターン化された位相差材を構成している。尚、以下、本明細書においては、このような位相差特性の異なる複数の位相差領域を配置するようにパターン化された位相差材をパターン化位相差材と称する。

[0005] パターン化位相差材は、例えば、特許文献2に開示されるように、重合性液晶からなる位相差材料を光学パターンニングすることで作製することができる。重合性液晶からなる位相差材料の光学パターンニングは、液晶パネルの配向材形成で知られた光配向技術を利用する。すなわち、基板上に光配向性の材料からなる塗膜を設け、これに偏光方向が異なる2種類の偏光を照射する

。そして、液晶の配向制御方向の異なる２種類の液晶配向領域が形成された配向材として光配向膜を得る。この光配向膜の上に重合性液晶を含む溶液状の位相差材料を塗布し、重合性液晶の配向を実現する。その後、配向された重合性液晶を硬化してパターン化位相差材を形成する。

[0006] 液晶パネルの光配向技術を用いた配向材形成では、利用可能な光配向性の材料として、側鎖にシンナモイル基およびカルコン基等の光二量化部位を有するアクリル樹脂やポリイミド樹脂等が知られている。これらの樹脂は、偏光UV照射することにより、液晶の配向を制御する性能（以下、液晶配向性とも言う。）を示すことが報告されている（特許文献３乃至特許文献５を参照。）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献１：特開平１０－２３２３６５号公報
特許文献２：特開２００５－４９８６５号公報
特許文献３：特許第３６１１３４２号明細書
特許文献４：特開２００９－０５８５８４号公報
特許文献５：特表２００１－５１７７１９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 以上のように、パターン化位相差材は、配向材である光配向膜の上に、硬化された重合性液晶の層を積層して構成される。そして、そのような積層構造を有するパターン化位相差材は、その積層状態のままで３Ｄディスプレイの構成に用いることができる。

そのため、優れた液晶配向性と光透過特性とを両立する配向材として使用することができる硬化膜、及び該硬化膜を形成するための硬化膜形成組成物の開発が必要とされている。

[0009] 本発明の目的は、以上の知見や検討結果に基づいてなされたものである。

すなわち、本発明の目的は、優れた液晶配向性と光透過特性とを有する硬化膜の形成に好適な硬化膜形成組成物を提供することである。特に、本発明の目的は、配向材として使用されて、その上に重合性液晶の層が配置されたときに、優れた液晶配向性と光透過性を示す硬化膜を形成できる硬化膜形成組成物を提供することである。

[0010] 本発明の目的は、液晶配向性と光透過特性に優れた配向材を提供することである。

[0011] 本発明の目的は、高精度な光学パターニングが可能な位相差材を提供することである。

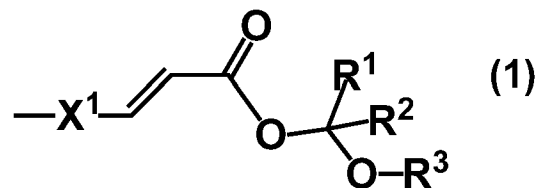
[0012] 本発明の他の目的および利点は、以下の記載から明らかとなるであろう。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の第1の態様は、

(A) 下記式(1)で表される基を有するけい皮酸エステル的一种または複数種、

[化1]

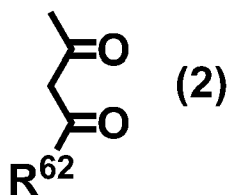


(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、R³はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、芳香族基を表し、R¹とR³、又はR²とR³は互いに結合して環を形成しても良い。X¹は任意の置換基で置換されていても良いフェニレン基を表す。)

(B) 下記(B-1)乃至(B-3)からなる群から選ばれる少なくとも一種のポリマー、

(B-1) : ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および下記式(2)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基を少なくとも2つ有するポリマー、

[化2]



(式中、 R^{62} はアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基を表す。)

(B-2) : ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および上記式(2)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基と熱反応可能であり且つ自己架橋可能なポリマー、及び

(B-3) : メラミンホルムアルデヒド樹脂、

並びに

(C) 架橋剤(但し、(B)成分が上記(B-2)であるときは、(B-2)成分と同じであってもよい。)を含有する硬化膜形成組成物に関する。

[0014] 本発明の第1の態様において、(E)架橋触媒を含有することが好ましい。

本発明の第1の態様において、(D)成分として1つ以上の重合性基と、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および上記式(2)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基A又は該基Aと反応する少なくとも1つの基とを有する化合物を含有することが好ましい。

[0015] 本発明の第1の態様において、(A)成分と(B)成分の配合比が質量比で5 : 95乃至60 : 40であるのが好ましい。

本発明の第1の態様において、(A)成分と(B)成分との合計量の100質量部に基づいて、10質量部乃至400質量部の(C)成分を含有するのが好ましい。

本発明の第1の態様において、(A)成分であるけい皮酸エステルと(B)成分のポリマーとの合計量の100質量部に対して、0.01質量部乃至10質量部の(E)成分を含有することが好ましい。

本発明の第１の態様において、（Ａ）成分と（Ｂ）成分と（Ｃ）成分と（Ｅ）成分との合計量１００質量部に基いて、０．０１質量部以上１００質量部以下の（Ｄ）成分を含有することが好ましい。

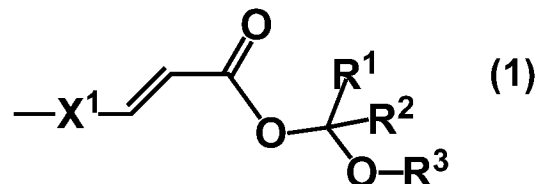
[0016] 本発明の第２の態様は、本発明の第１の態様の硬化膜形成組成物を用いて形成されることを特徴とする硬化膜に関する。

[0017] 本発明の第３の態様は、本発明の第１の態様の硬化膜形成組成物を用いて形成されることを特徴とする配向材に関する。

[0018] 本発明の第４の態様は、本発明の第１の態様の硬化膜形成組成物から得られる硬化膜を有することを特徴とする位相差材に関する。

[0019] 本発明の第５の態様は、下記式（１）で表される基を有するけい皮酸エステルに関する。

[化3]



（式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、 R^3 はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、芳香族基を表し、 R^1 と R^3 、又は R^2 と R^3 は互いに結合して環を形成しても良い。 X^1 は任意の置換基で置換されていても良いフェニレン基を表す。）

発明の効果

[0020] 本発明の第１の態様によれば、高い透明性、高い溶剤耐性、高い耐熱性に加えて、光照射による液晶配向能（光配向性）を有する硬化膜を形成できる硬化膜形成組成物を提供することができる。

[0021] 本発明の第２の態様によれば、高い透明性、高い溶剤耐性、高い耐熱性に加えて、光照射による液晶配向能（光配向性）を有する硬化膜を提供することができる。

[0022] 本発明の第３の態様によれば、優れた密着性、配向感度、パターン形成性

および密着耐久性を備え、高感度で重合性液晶を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。

[0023] 本発明の第4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て光学パターンニングが可能な位相差材を提供することができる。

[0024] 本発明の第5の態様によれば、低分子光配向成分として有用な新規なけい皮酸エステルを提供することができる。

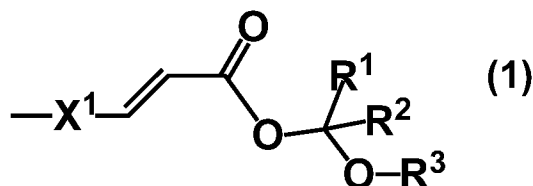
発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の硬化膜形成組成物（以下、本発明組成物ともいう）について、成分等の具体例を挙げながら詳細に説明する。そして、本発明の硬化膜形成組成物を用いた本発明の硬化膜および配向材、並びに、その配向材を用いて形成される位相差材および液晶表示素子等について説明する。

[0026] [(A) 成分]

本発明の組成物の(A)成分は、光配向性部位として下記式(1)で表される基を有するけい皮酸エステルである。

[化4]



(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、R³はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、芳香族基を表し、R¹とR³、又はR²とR³は互いに結合して環を形成しても良い。X¹は任意の置換基で置換されていても良いフェニレン基を表す。)

[0027] R¹及びR²におけるアルキル基としては、炭素原子数1乃至6のアルキル基が挙げられる。

R³におけるアルキル基としては炭素原子数1乃至6のアルキル基が、アルケニル基としては炭素原子数2乃至6のアルケニル基が、シクロアルキル基としては炭素原子数3乃至8のシクロアルキル基が、そして芳香族基として

は炭素原子数4乃至14の芳香族基が、それぞれ挙げられる。

上記炭素原子数1乃至6のアルキル基としては、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基等が挙げられる。

上記炭素原子数2乃至6のアルケニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、例えば、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-エテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-*n*-プロピルエテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、2-エチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1-*i*-プロピルエテニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、1, 2-ジメチル-2-プロペニル基、1-*c*-ペンテニル基、2-*c*-ペンテニル基、3-*c*-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-メチル-1-ペンテニル基、1-メチル-2-ペンテニル基、1-メチル-3-ペンテニル基、1-メチル-4-ペンテニル基、1-*n*-ブチルエテニル基、2-メチル-1-ペンテニル基、2-メチル-2-ペンテニル基、2-メチル-3-ペンテニル基、2-メチル-4-ペンテニル基、2-*n*-プロピル-2-プロペニル基、3-メチル-1-ペンテニル基、

ル基、3-メチル-2-ペンテニル基、3-メチル-3-ペンテニル基、3-メチル-4-ペンテニル基、3-エチル-3-ブテニル基、4-メチル-1-ペンテニル基、4-メチル-2-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、4-メチル-4-ペンテニル基、1, 1-ジメチル-2-ブテニル基、1, 1-ジメチル-3-ブテニル基、1, 2-ジメチル-1-ブテニル基、1, 2-ジメチル-2-ブテニル基、1, 2-ジメチル-3-ブテニル基、1-メチル-2-エチル-2-プロペニル基、1-s-ブチルエテニル基、1, 3-ジメチル-1-ブテニル基、1, 3-ジメチル-2-ブテニル基、1, 3-ジメチル-3-ブテニル基、1-i-ブチルエテニル基、2, 2-ジメチル-3-ブテニル基、2, 3-ジメチル-1-ブテニル基、2, 3-ジメチル-2-ブテニル基、2, 3-ジメチル-3-ブテニル基、2-i-プロピル-2-プロペニル基、3, 3-ジメチル-1-ブテニル基、1-エチル-1-ブテニル基、1-エチル-2-ブテニル基、1-エチル-3-ブテニル基、1-n-プロピル-1-プロペニル基、1-n-プロピル-2-プロペニル基、2-エチル-1-ブテニル基、2-エチル-2-ブテニル基、2-エチル-3-ブテニル基、1, 1, 2-トリメチル-2-プロペニル基、1-t-ブチルエテニル基、1-メチル-1-エチル-2-プロペニル基、1-エチル-2-メチル-1-プロペニル基、1-エチル-2-メチル-2-プロペニル基、1-i-プロピル-1-プロペニル基、1-i-プロピル-2-プロペニル基、1-メチル-2-c-ペンテニル基、1-メチル-3-c-ペンテニル基、2-メチル-1-c-ペンテニル基、2-メチル-2-c-ペンテニル基、2-メチル-3-c-ペンテニル基、2-メチル-4-c-ペンテニル基、2-メチル-5-c-ペンテニル基、2-メチレン-c-ペンチル基、3-メチル-1-c-ペンテニル基、3-メチル-2-c-ペンテニル基、3-メチル-3-c-ペンテニル基、3-メチル-4-c-ペンテニル基、3-メチル-5-c-ペンテニル基、3-メチレン-c-ペンチル基、1-c-ヘキセニル基、2-c-ヘキセニル基、3-c-ヘキセニル基等が挙げられる。

上記炭素原子数3乃至8のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

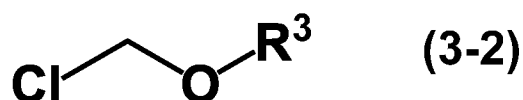
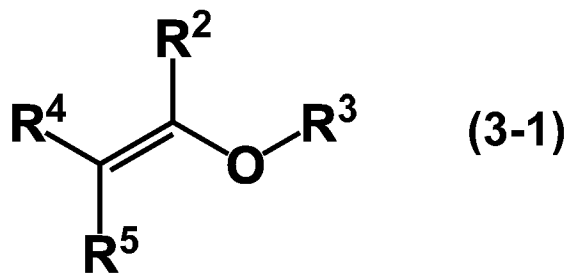
そして炭素原子数4乃至14の芳香族基としては、ヘテロ環であってもよく、例えば、フェニル基、ビフェニリル基、*o*-テルフェニリル基、*m*-テルフェニリル基、*p*-テルフェニリル基、フルオレニル基、ナフタレニル基、1-フェニルナフタレニル基、2-フェニルナフタレニル基、アントラセニル基等が挙げられる。

前記X¹の任意の置換基としては特に限定されないが、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基等のアルキル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；ヨウ素原子、臭素原子、塩素原子、フッ素原子等のハロゲン原子；シアノ基；ニトロ基等が挙げられる。

[0028] (A) 成分としては、上記式(1)で表される基に、スペーサーを介して重合性基が結合した化合物も好ましい。スペーサーとしては、直鎖状アルキレン基、分岐アルキレン基、環状アルキレン基及びフェニレン基から選ばれる二価の基であるか、又は当該二価の基が複数結合してなる基を表す。この場合、スペーサーを構成する二価の基同士の結合、スペーサーと上記式(1)で表される基との結合、スペーサーと重合性基との結合としては、単結合、エステル結合、アミド結合、ウレア結合またはエーテル結合が挙げられる。上記二価の基が複数となる場合は、二価の基同士は同一でも異なっているもよく、上記結合が複数となる場合は、結合同士は同一でも異なっているもよい。

[0029] (A) 成分であるけい皮酸エステルは、けい皮酸又はその誘導体のカルボキシル基と、下記式(3-1)で表されるエーテル化合物または下記式(3-2)で表されるエーテル化合物とを反応させることにより得られる。

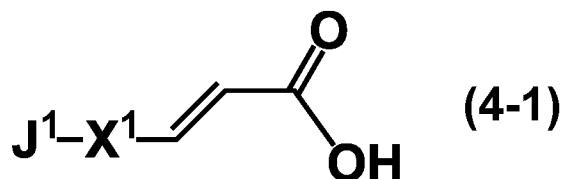
[化5]



(式中、 R^2 は水素原子又はアルキル基を表し、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表し、 R^3 はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又は芳香族基を表し、 R^2 と R^3 、又は R^5 と R^3 は互いに結合して環を形成しても良い。)

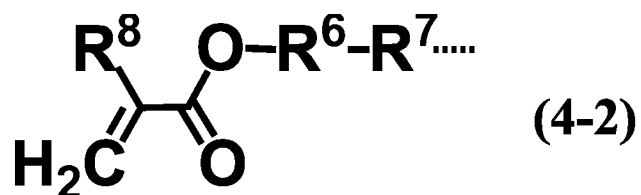
[0030] けい皮酸又はその誘導体としては、例えば、下記式(4-1)で表される化合物が挙げられる。

[化6]



[式中、 X^1 は前記の意味を表し、 J^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1乃至6のアルキル基、炭素数1乃至6のハロアルキル基、炭素数1乃至6のアルコキシ基、炭素数1乃至6のハロアルコキシ基、シアノ基、及びニトロ基から選ばれる置換基を表すか、又は下記式(4-2)で表される基である。

[化7]



(式中、 R^6 は炭素数1～30のアルキレン基、フェニレン基または二価の炭素環若しくは複素環であり、このアルキレン基、フェニレン基または二価の炭素環若しくは複素環中の1つ若しくは複数の水素原子は、フッ素原子又は有機基で置き換えられていてもよい。また、 R^6 中の $-CH_2-$ は、フェニレン基または二価の炭素環若しくは複素環に置き換えられていてもよく、さらに、次に挙げるいずれかの基が互いに隣り合わない場合において、これらの基に置き換えられていてもよい； $-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-CO-$ 。 R^7 は $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 又は $-CO-$ である。 R^8 は水素原子又はメチル基である。)]

[0031] なお、 J^1 はけい皮酸のベンゼン環 X^1 の4位に結合していることが好ましい。

[0032] このような式(4-1)で表されるけい皮酸及びその誘導体としては、けい皮酸、4-メトキシけい皮酸、4-エトキシけい皮酸、4-プロポキシけい皮酸、4-フルオロけい皮酸、等のけい皮酸誘導体；4-(6-メタクリルオキシヘキシル-1-オキシ)けい皮酸、4-(6-アクリルオキシヘキシル-1-オキシ)けい皮酸、4-(3-メタクリルオキシプロピル-1-オキシ)けい皮酸、4-(4-(6-メタクリルオキシヘキシル-1-オキシ)ベンゾイルオキシ)けい皮酸等のけい皮酸基を有するモノマーなどが挙げられる。

[0033] 式(3-1)で表される化合物としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、 n -プロピルビニルエーテル、 i -プロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、 n -ブチルビニルエーテル、 t -ブチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル、2,3-ジヒドロフラン、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン等の不飽和環状エーテルが挙げられる。

[0034] 式(3-2)で表される化合物としては、クロロメチルメチルエーテル、クロロメチルエチルエーテル、クロロメチル n -プロピルエーテル、クロロ

メチル i-プロピルエーテル、クロロメチルシクロヘキシルエーテル、クロロメチルイソブチルエーテル、クロロメチル n-ブチルエーテル、クロロメチル t-ブチルエーテル、クロロメチルフェニルエーテル等が挙げられる。

[0035] けい皮酸誘導体と、式 (3-1) で表される化合物とを反応させる際には、けい皮酸誘導体の 1 モルに対して、0.9 モル乃至 1.5 モルの式 (3-1) で表される化合物を、無触媒下、もしくは、酸触媒下で反応させればよい。

[0036] 本発明において出発原料として用いる式 (3-1) で表される化合物は市販品として入手することが出来る。

反応形式は、回転式 (バッチ式)、流通式のいずれでも良い。

[0037] 反応に用いる酸触媒としては、リン酸、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム、メタンスルホン酸などが挙げられる。酸触媒は、けい皮酸誘導体の 1 モルに対して、0.01 モル乃至 0.5 モル、より好ましくは 0.01 モル乃至 0.3 モル使用する。

[0038] 反応に用いる溶媒は、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ペンタノール、イソペンタノール、ブタノール、イソブタノール等の低級アルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサン、メチルシクロペンチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、tert-ブチルエチルエーテル等のエーテル類、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のホルムアミド類、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、スルホラン等のスルホン類、あるいはこれらの混合溶媒等が挙げられる。好ましくは、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、ジクロロメタン、ク

ロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサン、メチルシクロペンチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、tert-ブチルエチルエーテル等のエーテル類である。より好ましくは、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサン、メチルシクロペンチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、tert-ブチルエチルエーテル等のエーテル類である。

[0039] 反応温度は、例えば-10~100℃、好ましくは0~80℃である。

反応時間は、バッチ処理の場合には0.5~20時間、好ましくは1~15時間である。

[0040] けい皮酸誘導体と、式(3-2)で表される化合物とを反応させる際には、けい皮酸誘導体の1モルに対して、0.9モル乃至1.1モルの式(3-2)で表される化合物を、溶媒中、塩基存在下で反応させればよい。

[0041] 本発明において出発原料として用いる式(3-2)で表される化合物は市販品として入手することが出来る。

反応形式は、回転式(バッチ式)、流通式のいずれでも良い。

[0042] 反応に用いる塩基は、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属重炭酸塩、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、ピリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、イミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン等の有機塩基等が挙げられる。

[0043] 反応に用いる溶媒は、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ペンタノール、イソペンタノール、ブタノール、イソブタノール等の低級アルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサン、メチルシクロペンチルエーテル、tert

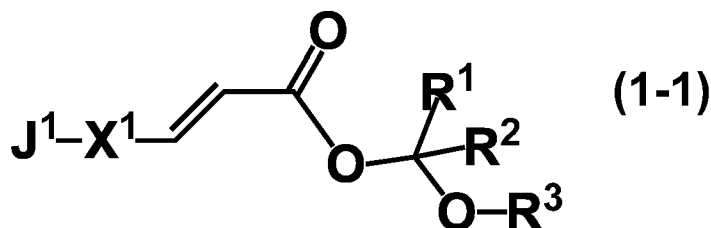
ーブチルメチルエーテル、*tert*-ブチルエチルエーテル等のエーテル類、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド等のホルムアミド類、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、スルホラン等のスルホン類、あるいはこれらの混合溶媒等が挙げられる。好ましくは、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサン、メチルシクロペンチルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル、*tert*-ブチルエチルエーテル等のエーテル類である。より好ましくは、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサン、メチルシクロペンチルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル、*tert*-ブチルエチルエーテル等のエーテル類である。

[0044] 反応温度は、例えば-10～100℃、好ましくは0～80℃である。

反応時間は、バッチ処理の場合には0.5～20時間、好ましくは1～15時間である。

[0045] このようにして得られる(A)成分の化合物としては、例えば、式(1-1)で表される化合物が挙げられる。

[化8]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X^1 及び J^1 は前記の意味を表す。)

[0046] (A)成分である低分子量の光配向成分は、以上の具体例を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0047] 尚、本発明の光学フィルムにおける表面の硬化膜を形成する組成物における(A)成分のけい皮酸エステルとしては、上記式(1)で表される光配向性基を有する、複数種のけい皮酸エステルの混合物であってもよい。

[0048] [(B)成分]

本発明の組成物に含有される(B)成分は、以下の(B-1)乃至(B-3)から選ばれる少なくとも一種のポリマーである。

(B-1) : ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および前記式(2)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基を少なくとも2つ有するポリマー、

(B-2) : ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および上記式(2)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基と熱反応可能であり且つ自己架橋可能なポリマー、及び

(B-3) : メラミンホルムアルデヒド樹脂、

以下、各成分について詳細に述べる。

[0049] [(B-1)成分]

(B-1)成分は、(ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および前記式(2)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基を少なくとも2つ有するポリマー(以下、特定(共)重合体1ともいう。))である。

前記式(2)中、 R^{62} におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基及びイソブチル基等の炭素原子数1乃至5のアルキル基が挙げられる。

R^{62} におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基及びプロポキシ基等の炭素原子数1乃至5のアルコキシ基が挙げられる。

[0050] (B-1)成分であるポリマーとしては、例えば、アクリル重合体、ウレ

タン変性アクリルポリマー、ポリアミック酸、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリエステルポリカルボン酸、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリアルキレンイミン、ポリアリルアミン、セルロース類（セルロースまたはその誘導体）、フェノールノボラック樹脂等の直鎖構造または分岐構造を有するポリマー、シクロデキストリン類等の環状ポリマー等が挙げられる。

[0051] このうち、アクリル重合体としてはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン等の不飽和二重結合を有するモノマーを重合して得られる重合体が適用されうる。

[0052] (B-1) 成分の特定 (共) 重合体 1 の好ましい例であるアクリル重合体としてはアクリル酸エステル化合物及び／又はメタクリル酸エステル化合物の (共) 重合体、並びにこれらエステル化合物に加え、スチレン等の不飽和二重結合を有するモノマーを重合して得られる共重合体が適用され得る。

[0053] (B-1) 成分の例であるアクリル重合体の合成方法としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および前記式 (2) で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基（以下 (B-1) 置換基とも称する）を有するモノマーとして、これら (B-1) 置換基を有するアクリル酸エステル化合物又はメタクリル酸エステル化合物を用い、所望によりそれ以外のモノマーとを用いて、これらを (共) 重合する方法が簡便である。

[0054] また上記 (B-1) 置換基を有するモノマーがアクリル酸エステル化合物又はメタクリル酸エステル化合物に該当しないモノマーであるとき、(B-1) 置換基を有するモノマーに加えて、アクリル酸エステル化合物又はメタクリル酸エステル化合物（該エステル化合物は (B-1) 置換基をさらに有していてもよい）と、所望によりそれ以外のモノマーとを (共) 重合する方法により、上記アクリル重合体を得ることができる。

[0055] 前記 (B-1) 置換基（ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基、アミ

ノ基、アルコキシシリル基および前記式（２）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基）を有するモノマーとしては、例えば、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート、２，３－ジヒドロキシプロピルアクリレート、２，３－ジヒドロキシプロピルメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、カプロラクトン２－（アクリロイルオキシ）エチルエステル、カプロラクトン２－（メタクリロイルオキシ）エチルエステル、ポリ（エチレングリコール）エチルエーテルアクリレート、ポリ（エチレングリコール）エチルエーテルメタクリレート、５－アクリロイルオキシ－６－ヒドロキシノルボルネン－２－カルボキシリック－６－ラクトン、５－メタクリロイルオキシ－６－ヒドロキシノルボルネン－２－カルボキシリック－６－ラクトン等のヒドロキシ基を有するモノマー、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、モノ－（２－（アクリロイルオキシ）エチル）フタレート、モノ－（２－（メタクリロイルオキシ）エチル）フタレート、ビニル安息香酸、Ｎ－（カルボキシフェニル）マレイミド、Ｎ－（カルボキシフェニル）メタクリルアミド、Ｎ－（カルボキシフェニル）アクリルアミド等のカルボキシル基を有するモノマー、及び、ｐ－ヒドロキシスチレン、ｍ－ヒドロキシスチレン、ｏ－ヒドロキシスチレン、Ｎ－（ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、Ｎ－（ヒドロキシフェニル）アクリルアミド及びＮ－（ヒドロキシフェニル）マレイミド等のフェノール性ヒドロキシ基を有するモノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド等のアミド基を有するモノマー、アミノエチルアクリレート、アミノエチルメタクリレート、アミノプロピルアクリレート及びアミノプロピルメタクリレート等のアミノ基を有するモノマー、トリメトキシシリルプロピルアクリレート、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、トリエトキシシ

リルプロピルアクリレート及びトリエトキシシリルプロピルメタクリレート等のアルコキシシリル基を有するモノマー、2-アセトアセトキシエチルアクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート等の上記式(2)で表される基を有するモノマー等が挙げられる。

[0056] また、本発明においては、(B-1)成分の例であるアクリル重合体を得る際に、前記(B-1)置換基(ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および前記式(2)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基)を有するモノマー(該置換基を有する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を含む)の他に、該モノマーと共重合可能であり且つ前記(B-1)置換基を有していないモノマーを併用することができる。

[0057] そのようなモノマーの具体例としては、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、アクリロニトリル、マレイン酸無水物、スチレン化合物及びビニル化合物等が挙げられる。

[0058] 以下、前記モノマーの具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

前記アクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、フェニルアクリレート、グリシジルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルアクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルアクリレート、及び、8-エチル-8-トリシクロデシルアクリレート等が挙げられ

る。

[0059] 前記メタクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、 γ -ブチロラクトンメタクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルメタクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルメタクリレート、及び、8-エチル-8-トリシクロデシルメタクリレート等が挙げられる。

[0060] 前記マレイミド化合物としては、例えば、マレイミド、*N*-メチルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド、及び*N*-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

[0061] 前記スチレン化合物としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン等が挙げられる。

[0062] 前記ビニル化合物としては、例えば、メチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ビニルナフタレン、ビニルカルバゾール、アリルグリシジルエーテル、3-エテニル-7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン、1, 2-エポキシ-5-ヘキセン、及び、1, 7-オクタジエンモノエポキサイド等が挙げられる。

[0063] (B-1) 成分の例であるアクリル重合体を得るために用いる、前記(B-1)置換基(ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および前記式(2)で表される基からなる群から選ばれる少

なくとも一つの基)を有するモノマー(該置換基を有する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を含む)の使用量は、(B-1)成分のポリマーを得るために用いる全モノマーの合計量に基づいて、5モル%乃至100モル%であることが好ましい。

[0064] (B-1)成分の例であるアクリル重合体を得る方法は特に限定されないが、例えば、前記(B-1)置換基(ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および前記式(2)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基)を有するモノマー(該置換基を有する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を含む)と、所望により前記(B-1)置換基を有していないモノマーと重合開始剤等とを共存させた溶剤中において、50℃乃至110℃の温度下で重合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、前記(B-1)置換基を有するモノマーと、所望により前記(B-1)置換基を有していないモノマーおよ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。具体例としては、後述する[溶剤]の項に記載する。

[0065] 以上の方法により得られる(B-1)成分の例であるアクリル重合体は、通常、溶剤に溶解した溶液の状態である。

[0066] また、上記方法で得られた(B-1)成分の例であるアクリル重合体の溶液を、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、常圧または減圧下で、常温乾燥または加熱乾燥し、(B-1)成分の例であるアクリル重合体の粉体とすることができる。上述の操作により、(B-1)成分の例であるアクリル重合体と共存する重合開始剤および未反応のモノマーを除去することができ、その結果、精製した(B-1)成分の例であるアクリル重合体の粉体得られる。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、上述の操作を繰り返し行えば良い。

[0067] (B-1)成分の例であるアクリル重合体は、重量平均分子量が3000乃至200000であることが好ましく、4000乃至150000である

ことがより好ましく、5000乃至100000であることがさらに好ましい。重量平均分子量が200000を超えて過大なものであると、溶剤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ます、重量平均分子量が3000未満で過小なものであると、熱硬化時に硬化不足になり溶剤耐性および耐熱性が低下する場合がある。尚、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）により、標準試料としてポリスチレンを用いて得られる値である。以下、本明細書においても同様とする。

[0068] 次に、（B-1）成分の特定（共）重合体1の好ましい一例であるポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコールやビスフェノールA、トリエチレングリコール、ソルビトール等の多価アルコールにプロピレンオキサイドやポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等を付加したものが挙げられる。ポリエーテルポリオールの市販品の具体例としては、（株）ADEKA製アデカポリエーテルPシリーズ、Gシリーズ、EDPシリーズ、BPXシリーズ、FCシリーズ、CMシリーズ、日油（株）製ユニオックス（登録商標）HC-40、HC-60、ST-30E、ST-40E、G-450、G-750、ユニオール（登録商標）TG-330、TG-1000、TG-3000、TG-4000、HS-1600D、DA-400、DA-700、DB-400、ノニオン（登録商標）LT-221、ST-221、OT-221等が挙げられる。

[0069] （B-1）成分の特定（共）重合体1の好ましい一例であるポリエステルポリオールとしては、アジピン酸、セバシン酸、イソフタル酸等の多価カルボン酸にエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のジオールを反応させたものが挙げられる。ポリエステルポリオールの市販品の具体例としては、DIC（株）製ポリライト（登録商標）OD-X-286、OD-X-102、OD-X-355、OD-X-2330、OD-X-240、OD-X-668、OD-X-2108、OD-X-2376、OD-X-20

44、OD-X-688、OD-X-2068、OD-X-2547、OD-X-2420、OD-X-2523、OD-X-2555、OD-X-2560、(株)クラレ製ポリオールP-510、P-1010、P-2010、P-3010、P-4010、P-5010、P-6010、F-510、F-1010、F-2010、F-3010、P-1011、P-2011、P-2013、P-2030、N-2010、PNNA-2016等が挙げられる。

[0070] (B-1)成分の特定(共)重合体1の好ましい一例であるポリカプロラクトンポリオールとしては、トリメチロールプロパンやエチレングリコール等の多価アルコールを開始剤として ϵ -カプロラク톤を開環重合させたものが挙げられる。ポリカプロラクトンポリオールの市販品の具体例としては、DIC(株)製ポリライト(登録商標)OD-X-2155、OD-X-640、OD-X-2568、(株)ダイセル製プラクセル(登録商標)205、L205AL、205U、208、210、212、L212AL、220、230、240、303、305、308、312、320等が挙げられる。

[0071] (B-1)成分の特定(共)重合体1の好ましい一例であるポリカーボネートポリオールとしては、トリメチロールプロパンやエチレングリコール等の多価アルコールと炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル、エチレンカーボネート等を反応させたものが挙げられる。ポリカーボネートポリオールの市販品の具体例としては、(株)ダイセル製プラクセル(登録商標)CD205、CD205PL、CD210、CD220、(株)クラレ製のC-590、C-1050、C-2050、C-2090、C-3090等が挙げられる。

[0072] (B-1)成分の特定(共)重合体1の好ましい一例であるセルロース類としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のヒドロキシアルキルセルロース類、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース等のヒドロキシアルキルアルキルセルロース類およびセルロース等が挙げら

れ、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のヒドロキシアルキルセルロース類が好ましい。

[0073] (B-1) 成分の特定(共)重合体1の好ましい一例であるシクロデキストリン類としては、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリンおよび γ -シクロデキストリン等のシクロデキストリン、メチル- α -シクロデキストリン、メチル- β -シクロデキストリンならびにメチル- γ -シクロデキストリン等のメチル化シクロデキストリン、ヒドロキシメチル- α -シクロデキストリン、ヒドロキシメチル- β -シクロデキストリン、ヒドロキシメチル- γ -シクロデキストリン、2-ヒドロキシエチル- α -シクロデキストリン、2-ヒドロキシエチル- β -シクロデキストリン、2-ヒドロキシエチル- γ -シクロデキストリン、2-ヒドロキシプロピル- α -シクロデキストリン、2-ヒドロキシプロピル- β -シクロデキストリン、2-ヒドロキシプロピル- γ -シクロデキストリン、3-ヒドロキシプロピル- α -シクロデキストリン、3-ヒドロキシプロピル- β -シクロデキストリン、3-ヒドロキシプロピル- γ -シクロデキストリン、2,3-ジヒドロキシプロピル- α -シクロデキストリン、2,3-ジヒドロキシプロピル- β -シクロデキストリン、2,3-ジヒドロキシプロピル- γ -シクロデキストリン等のヒドロキシアルキルシクロデキストリン等が挙げられる。

[0074] (B-1) 成分の特定(共)重合体1の好ましい一例であるウレタン変性アクリルポリマーとしては、市販品として、大成ファインケミカル(株)製アクリット(登録商標)8UA-017、8UA-239、8UA-239H、8UA-140、8UA-146、8UA-585H、8UA-301、8UA-318、8UA-347A、8UA-347H、8UA-366等が挙げられる。

[0075] (B-1) 成分の特定(共)重合体1の好ましい一例であるフェノールノボラック樹脂としては、例えば、フェノール-ホルムアルデヒド重縮合物などが挙げられる。

[0076] 上記(B-1)成分の特定(共)重合体1の好ましい一例として挙げたポ

リエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、セルロース類、シクロデキストリン類、ウレタン変性アクリルポリマー、フェノールノボラック樹脂等の重量平均分子量 M_w は、例えば100乃至200,000程度であることが好ましい。

[0077] 本発明の組成物において、(B-1)成分のポリマーは、粉体形態で、また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。

[0078] また、本発明の組成物において、(B-1)成分は、(B-1)成分として例示されたポリマーの複数種の混合物であってもよい。

[0079] [(B-2)成分]

本実施の形態の硬化膜形成組成物において、(B-2)成分はヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および上記式(2)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基と熱反応可能であり且つ自己架橋可能なポリマー（以下、特定(共)重合体2ともいう）である。

[0080] 特定(共)重合体2は、より具体的には、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および上記式(2)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基、例えば、(A)成分のけい皮酸エステルから保護基がかい離して生じるカルボキシル基との熱反応及び自己架橋反応を起こす基であって且つ(A)成分の昇華温度より低温で反応する自己架橋可能な基（架橋性置換基）を有するポリマーである。ここで、好ましい架橋性置換基としては、ヒドロキシメチルアミド基、アルコキシメチルアミド基、アルコキシシリル基等が挙げられる。

[0081] (A)成分のけい皮酸エステルから保護基がかい離して生じるカルボキシル基と(B-2)成分の架橋性置換基との熱反応により、(A)成分由来のけい皮酸誘導体が昇華するのを抑制することができる。そして、本実施の形態の硬化膜形成組成物は、硬化膜として、上述したように、光反応効率の高い配向材を形成することができる。

[0082] なお、以下、前記架橋性置換基と、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および上記式（２）で表される基とをまとめて、“特定官能基”ともいう。

[0083] （Ｂ－２）成分のポリマーにおいて、前記架橋性置換基の含有量は、（Ｂ－２）成分の繰り返し単位１単位あたり、０．５乃至１個であることが好ましく、配向材の耐溶剤性という観点から、０．８乃至１個であることがさらに好ましい。

[0084] （Ｂ－２）成分のポリマーとしては、例えば、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を用いることができる。

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、および、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。

[0085] また、（Ｂ－２）成分としてはアルコキシシリル基を有する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。

そのようなポリマーとしては、例えば、ポリ（３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランとスチレンとの共重合体、ポリ（３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン）、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシランとメチルメタクリレートとの共重合体等が挙げられる。

[0086] また、本実施の形態の硬化膜形成組成物に用いる特定（共）重合体２においては、特定官能基を有するモノマー（前記架橋性置換基、ヒドロキシ基、

カルボキシシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および上記式（２）で表される基のうち少なくとも一種を有するモノマー）と共重合可能なモノマー（すなわち、特定官能基を有していないモノマー、以下、非反応性官能基を有するモノマーともいう）を併用することができる。

そのようなモノマーの具体例としては、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、アクリロニトリル、マレイン酸無水物、スチレン化合物及びビニル化合物等が挙げられる。

上記モノマーの具体例は、（Ｂ－１）成分の具体例の例示において記載した通りである。

[0087] 本実施の形態の硬化膜形成組成物に用いる特定（共）重合体２を得る方法は特に限定されないが、例えば、特定官能基を有するモノマー（すなわち前記架橋性置換基、ヒドロキシ基、カルボキシシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および上記式（２）で表される基のうち少なくとも一種を有するモノマー）、所望により非反応性官能基を有するモノマーおよび重合開始剤等を共存させた溶剤中において、５０℃乃至１１０℃の温度下で重合反応させて得られる。その際、用いられる溶剤は、特定官能基を有するモノマー、所望により用いられる非反応性官能基を有するモノマーおよ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。具体例としては、後述する溶剤に記載する溶剤が挙げられる。

このようにして得られる特定（共）重合体２は、通常、溶剤に溶解した溶液の状態である。

[0088] また、上記のようにして得られた特定（共）重合体２の溶液を、ジエチルエーテルや水等の攪拌下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、常圧又は減圧下で、常温あるいは加熱乾燥することで、特定（共）重合体２の粉体とすることができる。このような操作により、特定（共）重合体２と共存する重合開始剤や未反応モノマーを除去することができ、その結果、精製した特定（共）重合体２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して、上記の操作を繰

り返し行えば良い。

[0089] 本実施の形態の硬化膜形成組成物においては、上記特定（共）重合体 2 の粉体をそのまま用いても良く、あるいはその粉体を、たとえば後述する溶剤に再溶解して溶液の状態として用いても良い。

[0090] また、本実施形態においては、（B-2）成分のポリマーは、複数種の特定（共）重合体 2 の混合物であってもよい。

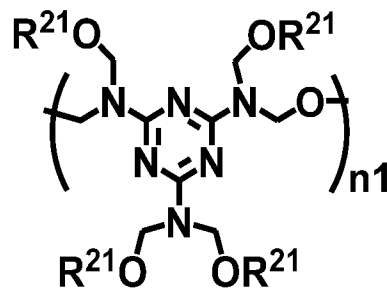
[0091] このようなポリマーの重量平均分子量は、1000乃至500000であり、好ましくは、1000乃至200000であり、より好ましくは1000乃至100000であり、さらに好ましくは2000乃至50000である。

これらのポリマーは、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。

[0092] [(B-3)成分]

（B-3）成分のメラミンホルムアルデヒド樹脂としては、メラミンとホルムアルデヒドを重縮合して得られる樹脂であり下記式で表される。

[化9]



（式中、 R^{21} は水素原子または炭素原子数1乃至4のアルキル基を表し、 $n1$ は繰り返し単位の数を表す自然数である。）

[0093] （B-3）成分のメラミンホルムアルデヒド樹脂は、保存安定性の観点からメラミンとホルムアルデヒドの重縮合の際に生成したメチロール基（ $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ）がO-アルキル化されていること（ $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{アルキル基}$ ）が好ましい。

[0094] （B-3）成分のメラミンホルムアルデヒド樹脂を得る方法は特には限定

されないが、一般的にメラミンとホルムアルデヒドを混合し、炭酸ナトリウムやアンモニア等を用いて弱アルカリ性にした後60℃乃至100℃にて加熱することにより合成される。さらにアルコールと反応させることでメチロール基をアルコキシ化することができる。

[0095] (B-3) 成分のメラミンホルムアルデヒド樹脂は、重量平均分子量が250乃至5000であることが好ましく、300乃至4000であることがより好ましく、350乃至3500であることがさらに好ましい。重量平均分子量が5000を超えて過大なものであると、溶剤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ます、重量平均分子量が250未満で過小なものであると、熱硬化時に硬化不足になり溶剤耐性および耐熱性の向上効果が十分に現れない場合がある。

[0096] 本発明の実施形態においては、(B-3) 成分のメラミンホルムアルデヒド樹脂は液体形態で、あるいは精製した液体を後述する溶剤に再溶解した溶液形態で用いてもよい。

[0097] また、本発明の実施形態においては、(B) 成分は、(B-1)、(B-2) 及び(B-3) から選ばれる複数種のポリマーの混合物であってもよい。

[0098] [(C) 成分]

本発明の組成物は、(C) 成分として、架橋剤を含有する。

[0099] より詳しくは、(C) 成分の架橋剤は、上述の(A) 成分または(B) 成分、もしくはこれらの双方と反応し、かつ(A) 成分の昇華温度より低温で反応する化合物である。また、本実施形態の硬化膜形成組成物が後述する(E) 成分として密着成分を含有する場合、(C) 成分は(E) 成分とも反応することができる。

[0100] (C) 成分は、(A) 成分のけい皮酸エステルから保護基がかい離して生じるけい皮酸誘導体の昇華温度より低温で、(A) 成分のけい皮酸エステルから保護基がかい離して生じるカルボキシル基、(B) 成分：(B-1) ポリマー中のヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、アルコキ

シシリル基および上記式（２）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基、（Ｂ－２）ポリマー中の架橋性置換基、（Ｂ－３）ポリマー中の（Ｏ－アルキル化された）メチロール基、そして後述する（Ｄ）成分の化合物中の前記（Ｂ－１）置換基（ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および前記式（２）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基）又は該（Ｂ－１）置換基と反応する少なくとも１つの基と結合する。

[0101] （Ｃ）成分である架橋剤としては、エポキシ化合物、メチロール化合物およびイソシアナート化合物等の化合物が挙げられるが、好ましくはメチロール化合物である。

[0102] 上述したメチロール化合物の具体例としては、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化合物が挙げられる。

[0103] 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－ジヒドロキシー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、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）１１７０、パウダーリンク（登録商標）１１７４）等の化合物、メチル化尿素樹脂（商品名：ＵＦＲ（登録商標）６５）、ブチル化尿素樹脂（商品名：ＵＦＲ（登録商標）３００、Ｕ－ＶＡＮ（登録商標）１０Ｓ６０、Ｕ－ＶＡＮ（登録商標）１０Ｒ、Ｕ－ＶＡＮ（登録商標）１１ＨＶ）、ＤＩＣ（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－３００Ｓ、同Ｐ－９５５、同Ｎ

）等が挙げられる。

[0104] 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、例えば、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、三井サイテック（株）製（商品名：サイメル（登録商標）1123）、（株）三和ケミカル製（商品名：ニカラック（登録商標）BX-4000、同BX-37、同BL-60、同BX-55H）等が挙げられる。

[0105] 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、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）300、同301、同303、同350）、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）506、同508）、（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-30、同MW-22、同MW-11、同MS-001、同MX-002、同MX-730、同MX-750、同MX-035）、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-45、同MX-410、同MX-302）等が挙げられる。

[0106] 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およ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（三井サイテック（株）製）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（三井サイテック（株）製）等が挙げられる。

[0107] さらに、（C）成分としては、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。この場合、(B)成分が上記(B-2)であるときは、(C)成分は(B-2)成分と同じであっても良い。

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、および、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は、1000乃至500000であり、好ましくは、2000乃至200000であり、より好ましくは3000乃至150000であり、さらに好ましくは3000乃至50000である。

[0108] これらの架橋剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0109] 本発明の組成物における(C)成分の架橋剤の含有量は、(A)成分のけい皮酸エステルと(B)成分のポリマーとの合計量の100質量部に基いて10質量部乃至400質量部であることが好ましく、より好ましくは15質量部乃至200質量部である。なお、前記(B)成分が(B-2)成分であり、(C)成分と(B-2)成分が同じ(同一化合物)である場合、(C)成分の配合量を、(B)成分の配合量として捉える(この場合、(C)成分の配合量を0とする)ものとする。

[0110] 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および耐熱性が低下し、光配向時の配向感度が低下する。他方、含有量が過大である場合には光配向性および保存安定性が低下することがある。

[0111] [(D)成分]

本発明の硬化膜形成組成物は、(A)成分、(B)成分、及び(C)成分のいずれかと熱架橋可能な基と重合性基とを有する化合物、すなわち、1つ以上の重合性基と、前記(B-1)置換基(ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および前記式(2)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基)又は該(B-1)置換基と反応する少なくとも一つの基とを有する化合物を(D)成分として含有することができる。

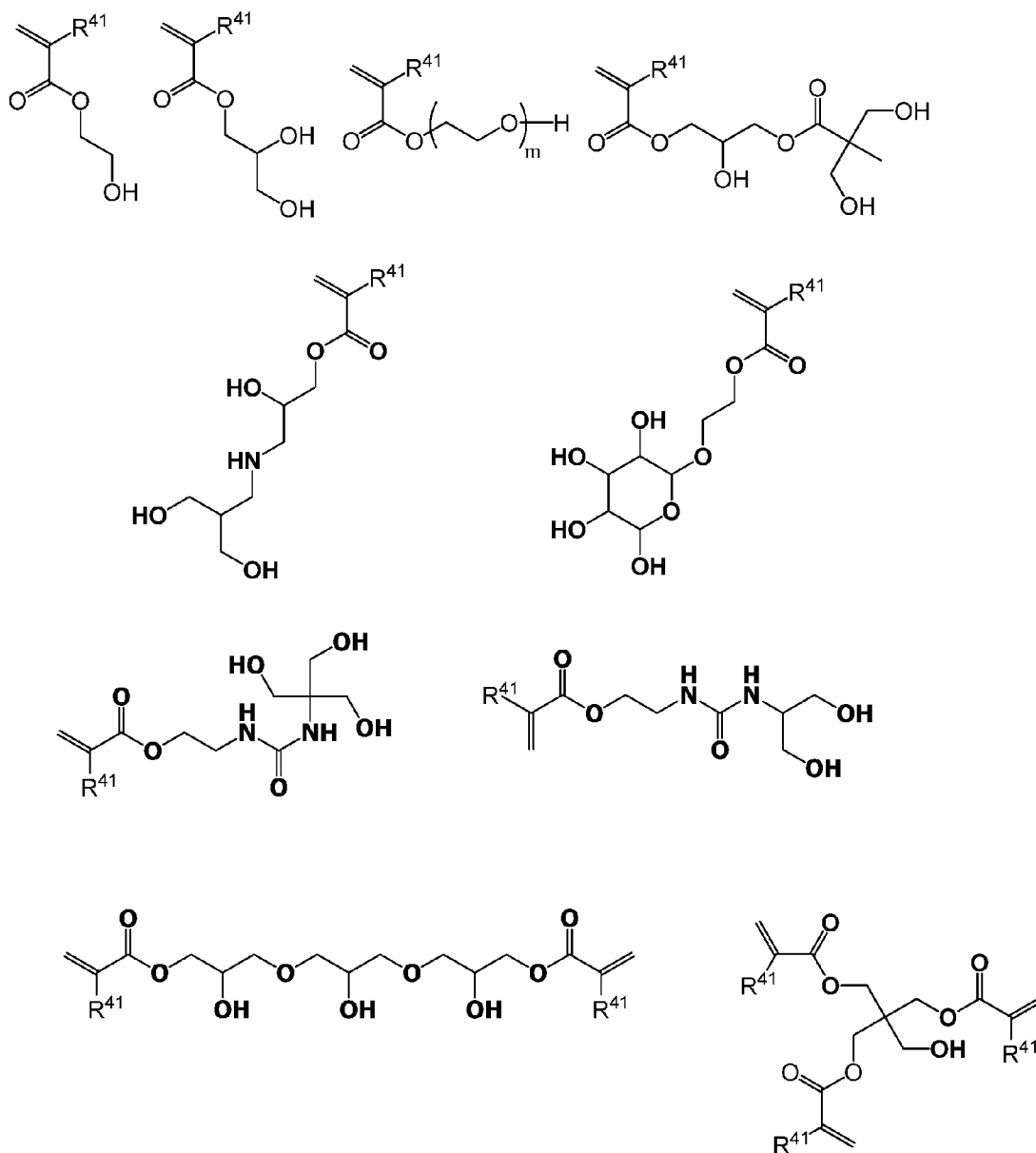
(D)成分を含有する本発明の硬化膜形成組成物から形成される硬化膜を配向材として用いた場合に、(D)成分の化合物は、硬化膜上に形成される硬化された重合性液晶の層との間の密着性を強化する、すなわち密着性向上成分として作用する。

[0112] (D)成分の化合物としては、好ましくは、C=C二重結合を含む重合性基とヒドロキシ基を有する化合物、及びC=C二重結合を含む重合性基とN-アルコキシメチル基を有する化合物である。C=C二重結合を含む重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基、及びマレイミド基等が挙げられる。

[0113] 以下に、(D)成分のC=C二重結合を含む重合性基とヒドロキシ基とを有する化合物の好ましい例を挙げる。なお、(D)成分の化合物は、以下の化合物例に限定されるものではない。

[0114]

[化10]



(式中、 R^{41} は水素原子又はメチル基を表し、 m は1乃至10の整数を表す。

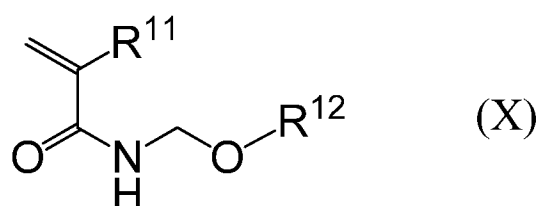
)

[0115] (D) 成分のC=C二重結合を含む重合性基とN-アルコキシメチル基を有する化合物において、N-アルコキシメチル基のN、すなわち窒素原子としては、アミドの窒素原子、チオアミドの窒素原子、ウレアの窒素原子、チオウレアの窒素原子、ウレタンの窒素原子、そして含窒素ヘテロ環に結合した窒素原子等が挙げられる。従って、N-アルコキシメチル基としては、ア

ミドの窒素原子、チオアミドの窒素原子、ウレアの窒素原子、チオウレアの窒素原子、ウレタンの窒素原子、そして含窒素ヘテロ環に結合した窒素原子等から選ばれる窒素原子にアルコキシメチル基が結合した構造が挙げられる。

[0116] (D) 成分のC=C二重結合を含む重合性基とN-アルコキシメチル基を有する化合物としては、上記の基を有するものであればよいが、好ましくは、例えば下記の式(X)で表される化合物が挙げられる。

[0117] [化11]



(式中、R¹¹は水素原子又はメチル基を表し、R¹²は水素原子、若しくは直鎖又は分岐の炭素原子数1乃至10のアルキル基を表す)

[0118] 上記アルキル基としては、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、

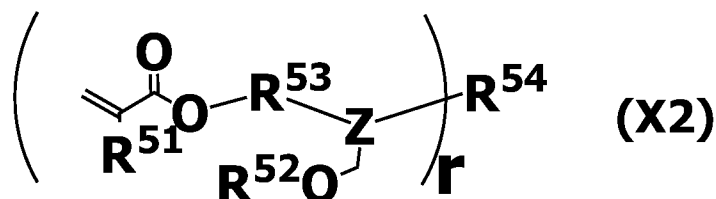
2-メチル-n-ヘキシル基、3-メチル-n-ヘキシル基、1, 1-ジメチル-n-ペンチル基、1, 2-ジメチル-n-ペンチル基、1, 3-ジメチル-n-ペンチル基、2, 2-ジメチル-n-ペンチル基、2, 3-ジメチル-n-ペンチル基、3, 3-ジメチル-n-ペンチル基、1-エチル-n-ペンチル基、2-エチル-n-ペンチル基、3-エチル-n-ペンチル基、1-メチル-1-エチル-n-ブチル基、1-メチル-2-エチル-n-ブチル基、1-エチル-2-メチル-n-ブチル基、2-メチル-2-エチル-n-ブチル基、2-エチル-3-メチル-n-ブチル基、n-オクチル基、1-メチル-n-ヘプチル基、2-メチル-n-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-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、及びn-デシル基等が挙げられる。

[0119] 上記式(X)で表される化合物の具体例としては、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-イソブトキシメチルアクリルアミド、N-メト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-メチロールアクリルアミド等が挙げられる。

[0120] (D)成分のC=C二重結合を含む重合性基とN-アルコキシメチル基を有する化合物の別の態様としては、好ましくは、例えば下記の式(X2)で表される化合物が挙げられる。

[0121]

[化12]



[0122] 式中、 R^{51} は水素原子又はメチル基を表す。

R^{52} は炭素原子数1乃至20のアルキル基、炭素原子数5乃至6の1価の脂肪族環基、若しくは炭素原子数5乃至6の脂肪族環を含む1価の脂肪族基を表し、構造中にエーテル結合を含んでいてもよい。

R^{53} は直鎖又は分枝鎖の炭素原子数2乃至20のアルキレン基、炭素原子数5乃至6の2価の脂肪族環基、若しくは炭素原子数5乃至6の脂肪族環を含む2価の脂肪族基を表し、構造中にエーテル結合を含んでいてもよい。

R^{54} は直鎖又は分枝鎖の炭素原子数1乃至20の2価乃至9価の脂肪族基、炭素原子数5乃至6の2価乃至9価の脂肪族環基、若しくは炭素原子数5乃至6の脂肪族環を含む2価乃至9価の脂肪族基を表し、これらの基の一つのメチレン基または隣り合わない複数のメチレン基がエーテル結合に置き換わっていてもよい。

Zは $>NCOO-$ 、または $-OCO N<$ （ここで「 $-$ 」は結合手が1つであることを示す。また、「 $>$ 」「 $<$ 」は結合手が2つであることを示し、かつ、どちらか1つの結合手にアルコキシメチル基（即ち $-OR^{52}$ 基）が結合していることを示す。）を表す。

rは2以上9以下の自然数である。

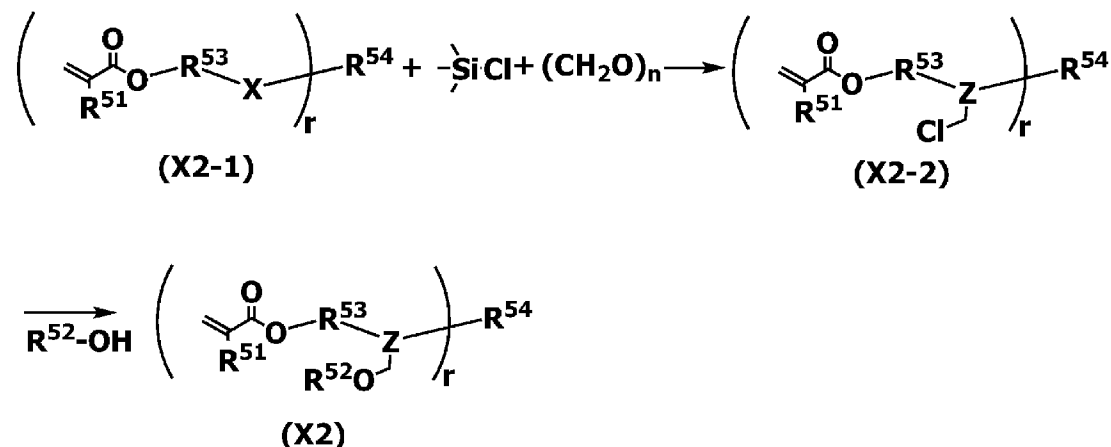
[0123] R^{53} の定義における炭素原子数2乃至20のアルキレン基の具体例としては、炭素原子数2乃至20のアルキル基から、さらに1個の水素原子を取り去った2価の基が挙げられる。

また R^{54} の定義における炭素原子数1乃至20の2価乃至9価の脂肪族基の具体例としては、炭素原子数1乃至20のアルキル基から、さらに1乃至8個の水素原子を取り去った2価乃至9価の基が挙げられる。

- [0124] 炭素原子数1のアルキル基はメチル基であり、また炭素原子数2乃至20のアルキル基の具体例としては、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-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、*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、1, 1-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*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、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、それらの一種または複数種が炭素原子数20までの範囲で結合した基と、これらの基の一つのメチレン基または隣り合わない複数のメチレン基がエーテル結合に置き換わった基等が一例として挙げられる。
- [0125] これらのうち、炭素原子数2乃至10のアルキレン基が好ましく、 R^{53} がエチレン基であり、 R^{54} がヘキシレン基であるのが原料の入手性等の点から特に好ましい。
- [0126] R^{52} の定義における炭素原子数1乃至20のアルキル基の具体例としては、 R^{53} の定義における炭素原子数2乃至20のアルキル基の具体例及びメチル基が挙げられる。これらのうち、炭素原子数1乃至6のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基または*n*-ブチル基が特に好ましい。
- [0127] *r*としては、2以上9以下の自然数が挙げられるが、中でも、2乃至6が好ましい。
- [0128] 化合物(X2)は、下記の反応スキームで表される製造方法により得られる。すなわち、下記式(X2-1)で表されるアクリル基またはメタクリル基を有するカルバメート化合物(以下、化合物(X2-1)とも言う)を、

トリメチルシリルクロリドとパラホルムアルデヒドとを加えた溶媒中で反応させて下記式 (X2-2) で表される中間体を合成し、その反応液へ $R^{52}-OH$ で表されるアルコールを加えて反応させることにより製造される。

[0129] [化13]



(式中、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、Z及びrは前記の意味を表し、Xは $-NHCOO-$ または $-OCO NH-$ を表す。)

[0130] 化合物 (X2-1) に対するトリメチルシリルクロリドとパラホルムアルデヒドの使用量は特に限定されないが、反応を完結させるため、分子中のカルバメート結合1つに対し、トリメチルシリルクロリドは1.0乃至6.0当量倍、パラホルムアルデヒドは1.0乃至3.0当量倍使用することが好ましく、トリメチルシリルクロリドの使用当量はパラホルムアルデヒドの使用当量より多いことがより好ましい。

[0131] 反応溶媒としては、反応に不活性なものであれば特に限定はないが、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類；塩化メチレン、四塩化炭素、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン系炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素非プロトン性極性溶媒；ピリジン、ピコリン等の

ピリジン類等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても、これらのうちの2種類以上を混合して用いても良い。好ましくは塩化メチレン、クロロホルムであり、さらに好ましくは塩化メチレンである。

[0132] 溶媒の使用量（反応濃度）は特に限定されないが、溶媒を用いずに反応を実施してもよく、また溶媒を使用する場合には化合物（X 2 - 1）に対して0.1乃至100質量倍の溶媒を用いてもよい。好ましくは1乃至30質量倍であり、さらに好ましくは2乃至20質量倍である。

[0133] 反応温度は特に限定されないが、例えば-90乃至200℃、好ましくは-20乃至100℃で、さらに好ましくは-10乃至50℃である。

[0134] 反応時間は、通常、0.05乃至200時間、好ましくは0.5乃至100時間である。

[0135] 反応は、常圧または加圧下で行うことができ、また回分式でも連続式でもよい。

[0136] 反応させる際に、重合禁止剤を添加してもよい。そのような重合禁止剤としてはBHT（2,6-ジターシャリーブチルパラクレゾール）やハイドロキノン、パラメトキシフェノールなどを用いることができ、アクリル基、メタクリル基の重合を阻害するものであれば特に限定はされない。

[0137] 重合禁止剤を添加する場合の添加量は特に限定されないが、化合物（X 2 - 1）の総使用量（質量）に対し、0.0001乃至10wt%であり、好ましくは0.01乃至1wt%である。本明細書においてwt%とは質量%を意味する。

[0138] 中間体（X 2 - 2）にアルコールを反応させる工程においては、酸性条件下の加水分解を抑制するため塩基を加えてもよい。塩基の例としてはピリジン、ピコリン等のピリジン類や、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミン等の第3級アミン等が挙げられる。好ましくはトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンであり、より好ましくはトリエチルアミンである。塩基を添加する場合の添加量は、特に限定はされないが、反応時に用いたトリメチルシリルクロリドの添加量

に対し、0.01乃至2.0当量倍使用すればよく、より好ましくは0.5乃至1.0当量である。

[0139] また、化合物(X2-1)から中間体(X2-2)を得た後、中間体(X2-2)を単離することなく、アルコールを添加して反応させてもよい。

[0140] 化合物(X2-1)の合成法は特に限定されないが、(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートとポリオール化合物とを反応させるか、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させることにより、製造することが出来る。

[0141] (メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートの具体例としては、例えば2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(昭和電工(株)製、商品名:カレンズMOI[登録商標])、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート(昭和電工(株)製、商品名:カレンズAOI[登録商標])などが挙げられる。

[0142] ポリオール化合物の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどのジオール化合物、グリセリン、トリメチロールプロパンなどのトリオール化合物、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジグリセリンなどが挙げられる。

[0143] ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、ポリ(エチレングリコール)エチルエーテルアクリレート、ポリ(エチレングリコール)エチルエーテルメタクリレート等のヒドロキシ基を有するモノマー等が挙げられる。

[0144] ポリイソシアネート化合物の具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、 ω , ω' -ジイソシアネートジメチルシクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート等のトリイソシアネート等が挙げられる。

[0145] これらの(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネート化合物、ポリオール化合物、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート化合物およびポリイソシアネート化合物は一般に市販されており、また、公知の方法によって合成することができる。

[0146] また、本発明の硬化膜形成組成物において、(D)成分は、(D)成分の化合物の複数種の混合物であってもよい。

[0147] (D)成分を含有する本発明の硬化膜形成組成物から形成される硬化膜を液晶配向膜として用いる場合、(D)成分の化合物は液晶配向膜(硬化膜)とその上に形成される重合性液晶の層との密着性が向上するよう、重合性液晶の重合性官能基と液晶配向膜に含まれる架橋反応部位とを共有結合によりリンクさせることができる。その結果、本実施形態の配向材上に硬化した重合性液晶を積層してなる本実施形態の位相差材は、高温高質の条件下でも、強い密着性を維持することができ、剥離等に対する高い耐久性を示すことができる。

[0148] 本発明の硬化膜形成組成物における(D)成分の含有量は、(A)成分のけい皮酸エステルと、(B)成分のポリマーと、(C)成分の架橋剤と、(E)成分の架橋触媒の合計100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上100質量部以下であり、更に好ましくは50質量部以下である。(D)成分の含有量が100質量部より多い場合、硬化膜の光配向性、耐溶剤

性が低下する場合がある。

[0149] [(E) 成分]

本発明の組成物は、上述した (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分に加え、さらに、(E) 成分として架橋触媒を含有することができる。

[0150] (E) 成分である架橋触媒としては、例えば、酸または熱酸発生剤とすることができる。この (E) 成分は、本発明の組成物を用いた硬化膜の形成において、熱硬化反応の促進に有効となる。

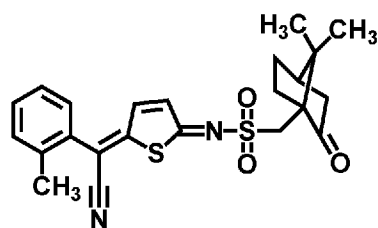
[0151] (E) 成分として酸または熱酸発生剤を用いる場合、(E) 成分は、スルホン酸基含有化合物、塩酸またはその塩、プリベークまたはポストベーク時に熱分解して酸を発生する化合物、すなわち温度 80℃乃至 250℃で熱分解して酸を発生する化合物であれば特に限定されるものではない。

[0152] そのような化合物としては、例えば、塩酸、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またはその水和物や塩等が挙げられる。

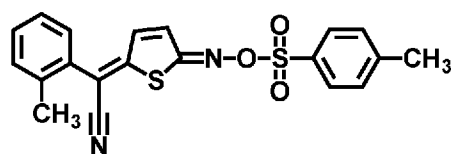
[0153] また、熱により酸を発生する化合物としては、例えば、ビス(トシルオキシ)エタン、ビス(トシルオキシ)プロパン、ビス(トシルオキシ)ブタン、p-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、o-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、1, 2, 3-フェニレントリス(メチルスルホネート)、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩、p-トルエンスルホン酸モルフォニウム塩、p-トルエンスルホン酸エチルエステル、p-トルエンスルホン酸プロピルエステル、p-トルエンスルホン酸ブチルエステル、

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-4-トルエンスルホンアミド、および下記式〔TAG-1〕乃至式〔TAG-41〕で表される化合物等を挙げることができる。

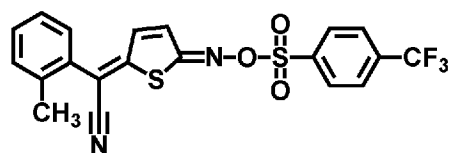
[0154] [化14]



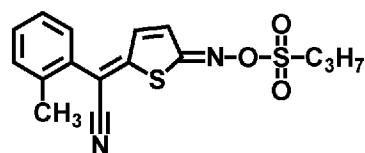
[TAG-1]



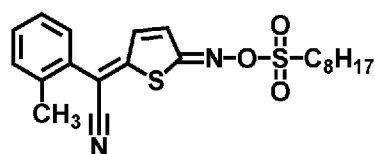
[TAG-2]



[TAG-3]

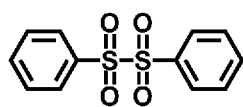


[TAG-4]

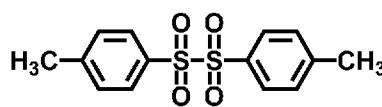


[TAG-5]

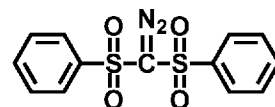
[0155] [化15]



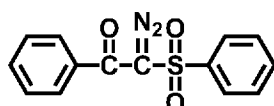
[TAG-6]



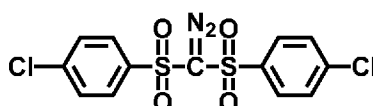
[TAG-7]



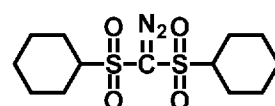
[TAG-8]



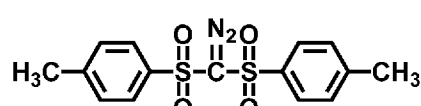
[TAG-9]



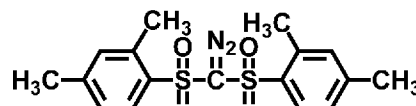
[TAG-10]



[TAG-11]

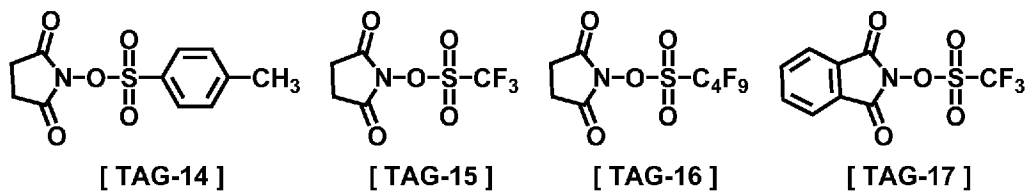


[TAG-12]

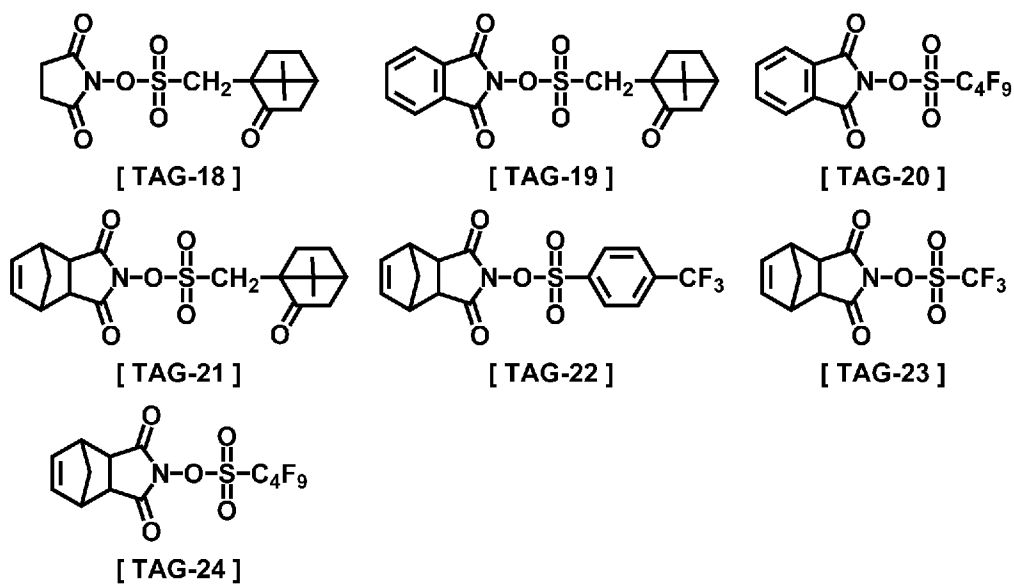


[TAG-13]

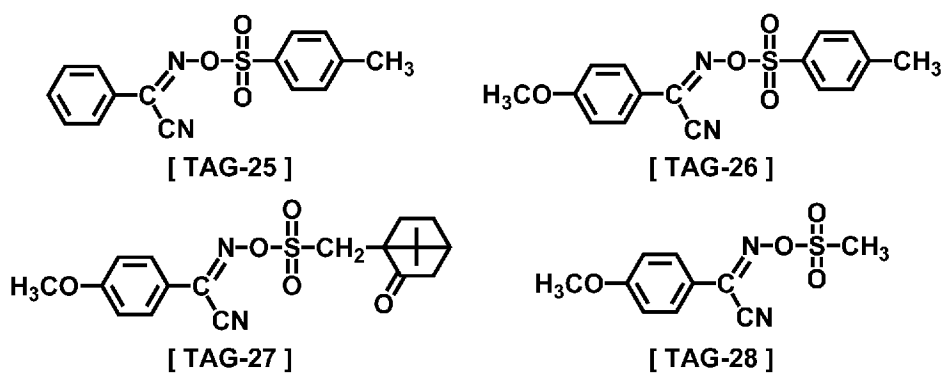
[0156] [化16]



[0157] [化17]

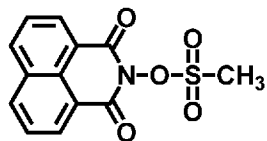


[0158] [化18]

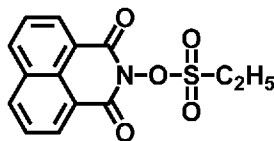


[0159]

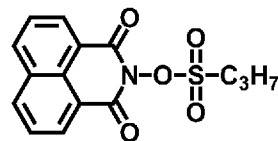
[化19]



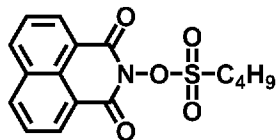
[TAG-29]



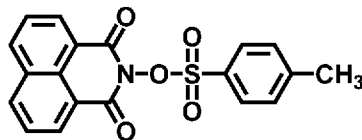
[TAG-30]



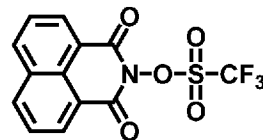
[TAG-31]



[TAG-32]

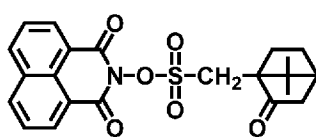


[TAG-33]

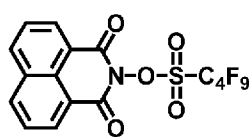


[TAG-34]

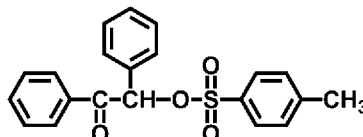
[0160] [化20]



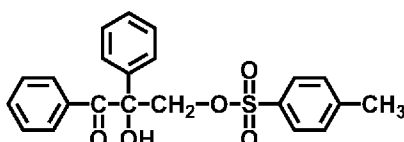
[TAG-35]



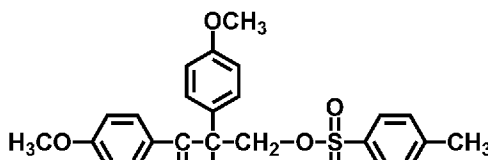
[TAG-36]



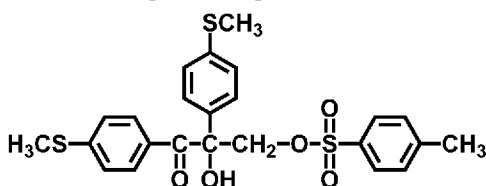
[TAG-37]



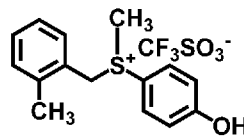
[TAG-38]



[TAG-39]



[TAG-40]



[TAG-41]

[0161] 本発明の組成物における（E）成分の含有量は、（A）成分であるけい皮酸エステルと（B）成分のポリマーとの合計量の100質量部に対して、好ましくは0.01質量部乃至10質量部、より好ましくは0.05質量部乃至8質量部、さらに好ましくは0.1質量部乃至6質量部である。（E）成分の含有量を0.01質量部以上とすることで、十分な熱硬化性と溶剤耐性を付与することができ、露光に対する高い感度をも付与することができる。また、10質量部以下とすることで、硬化膜形成組成物の保存安定性を良好にすることができる。

[0162] [その他の添加剤]

本発明の組成物は、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。

その他の添加剤としては、例えば、増感剤を含有することができる。増感剤は、本発明の組成物から本発明の実施形態の硬化膜を形成するに際し、その光反応を促進することにおいて有効となる。

[0163] 増感剤としては、ベンゾフェノン、アントラセン、アントラキノンおよびチオキサントン等の誘導体並びにニトロフェニル化合物等が挙げられる。これらのうちベンゾフェノンの誘導体であるN, N-ジエチルアミノベンゾフェノンおよびニトロフェニル化合物である2-ニトロフルオレン、2-ニトロフルオレノン、5-ニトロアセナフテン、4-ニトロビフェニル、4-ニトロけい皮酸、4-ニトロスチルベン、4-ニトロベンゾフェノン、5-ニトロインドールが特に好ましい。

[0164] これらの増感剤は特に上述のものに限定されるものではない。これらは、単独または2種以上の化合物を併用することが可能である。

[0165] 本発明の実施形態において、増感剤の使用割合は、(A)成分の100質量部に対して0.1質量部乃至20質量部であることが好ましく、より好ましくは0.2質量部乃至10質量部である。この割合が過小である場合には、増感剤としての効果を十分に得られない場合があり、過大である場合には、形成される硬化膜の透過率が低下したり塗膜が荒れたりすることがある。

[0166] また、本発明の組成物は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、その他の添加剤として、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、酸化防止剤等を含有することができる。

[0167] [溶剤]

本発明の組成物は、溶剤に溶解した溶液状態で用いられることが多い。その際に用いられる溶剤は、(A)成分、(B)成分および(C)成分、必要に応じて(D)成分、(E)成分、および／または、その他の添加剤を溶解するものであり、そのような溶解能を有する溶剤であれば、その種類および

構造などは特に限定されるものでない。

[0168] 溶剤の具体例を挙げると、例えば、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、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エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、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、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。

[0169] これらの溶剤は、一種単独で、または二種以上の組合せで使用することができる。これら溶剤のうち、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、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、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、乳酸エチル、乳酸ブチル、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エチルおよび3-エトキシプロピオン酸メチルは成膜性が良好で安全性が高いためより好ましい。

[0170] <硬化膜形成組成物の調製>

本発明の組成物は、光配向性を有する熱硬化性の硬化膜形成組成物である

。本発明の組成物は、上述したように、（Ａ）成分であるけい皮酸エステル、（Ｂ）成分のポリマー〔（Ｂ－１）：ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および上記式（２）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基を少なくとも２つ有するポリマー、（Ｂ－２）：ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および上記式（２）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基と熱反応可能であり且つ自己架橋可能なポリマー、または（Ｂ－３）：メラミンホルムアルデヒド樹脂、から選ばれる少なくとも一種のポリマー〕、並びに、（Ｃ）成分である架橋剤を含有する。さらに、（Ｄ）成分として１つ以上の重合性基と、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および上記式（２）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基Ａ又は該基Ａと反応する少なくとも一つの基とを有する化合物を含有できる。また、（Ｅ）成分として架橋触媒を含有することができる。そして、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、さらに、溶剤を含有することができる。

[0171] （Ａ）成分と（Ｂ）成分の配合比は、質量比で５：９５乃至６０：４０が好ましい。（Ｂ）成分の含有量が過大の場合は液晶配向性が低下し易く、過小の場合は溶剤耐性が低下することにより配向性が低下し易い。

[0172] 本発明の組成物の好ましい例は、以下のとおりである。

[0173] [１]：（Ａ）成分と（Ｂ）成分の配合比が質量比で５：９５乃至６０：４０であり、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との合計量の１００質量部に基づいて、１０質量部乃至４００質量部の（Ｃ）成分を含有する硬化膜形成組成物。

[0174] [２]：（Ａ）成分と（Ｂ）成分の配合比が質量比で５：９５乃至６０：４０であり、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との合計量の１００質量部に基づいて、１０質量部乃至４００質量部の（Ｃ）成分、溶剤を含有する硬化膜形成組成物。

[0175] [３]：（Ａ）成分と（Ｂ）成分の配合比が質量比で５：９５乃至６０：

40であり、(A)成分と(B)成分との合計量の100質量部に基づいて、10質量部乃至400質量部の(C)成分、0.01質量部乃至10質量部の(E)成分、溶剤を含有する硬化膜形成組成物。

[0176] [4] : (A)成分と(B)成分の配合比が質量比で5 : 95乃至60 : 40であり、(A)成分と(B)成分との合計量の100質量部に基づいて、10質量部乃至400質量部の(C)成分、0.01質量部乃至10質量部の(E)成分、そして(A)成分と(B)成分と(C)成分と(E)成分との合計量100質量部に基づいて0.01質量部以上100質量部以下の(D)成分、溶剤を含有する硬化膜形成組成物。

[0177] 本発明の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%乃至80質量%であり、好ましくは3質量%乃至60質量%であり、より好ましくは5質量%乃至40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。

[0178] 本発明の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(B)成分の溶液に(A)成分および(C)成分、さらには(D)成分、(E)成分を所定の割合で混合し、均一な溶液とする方法、または、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。

[0179] 本発明の組成物の調製においては、溶剤中の重合反応によって得られる特定(共)重合体1及び／又は特定(共)重合体2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、(B)成分の溶液に、上述と同様に(A)成分および(C)成分、さらには、(D)成分、(E)成分等を加え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、(B)成分の製造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。

[0180] また、調製された硬化膜形成組成物の溶液は、孔径が $0.2\mu\text{m}$ 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。

[0181] <硬化膜、配向材および位相差材>

本発明の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、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プ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。

[0182] 加熱乾燥の条件としては、硬化膜から形成される配向材の成分が、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硬化反応が進行すればよく、例えば、温度 60°C 乃至 200°C 、時間 0.4 分間乃至 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°C 乃至 160°C 、 0.5 分間乃至 10 分間である。

[0183] 本発明の組成物を用いて形成される硬化膜の膜厚は、例えば、 $0.05\mu\text{m}$ 乃至 $5\mu\text{m}$ 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。

[0184] このようにして形成された硬化膜は、偏光UV照射を行うことで配向材、すなわち、重合性液晶等を含む液晶性を有する化合物を配向させる部材として機能させることができる。

[0185] 偏光UVの照射方法としては、通常 150nm 乃至 450nm の波長の紫外光乃至可視光が用いられ、室温または加熱した状態で、垂直または斜め方向から直線偏光を照射することによって行われる。

[0186] 本発明の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、重合性液晶溶液からなる位相差材料を塗布した後、その液晶の相転移温度まで加熱することで位相差材料を液晶状態とし、配向材上で配向させる。そして、所望とする配向状態となった位相差材料をそのまま硬化させ、光学異方性を有する層を持つ位相差材を形成することができる。

[0187] 位相差材料としては、例えば、重合性基を有する液晶モノマーおよびそれを含有する組成物等が用いられる。そして、配向材が形成される基板がフィルムである場合には、本実施の形態の位相差材を有するフィルムは、位相差フィルムとして有用となる。このような位相差材を形成する位相差材料は、液晶状態となって、配向材上で、水平配向、コレステリック配向、垂直配向、ハイブリッド配向等の配向状態をとるものがあり、それぞれ必要とされる位相差特性に応じて使い分けることができる。

[0188] また、3Dディスプレイに用いられるパターン化位相差材を製造する場合には、本発明の組成物から上記した方法で形成された硬化膜に、ラインアンドスペースパターンのマスクを介して所定の基準から、例えば、+45度の向きで偏光UV露光し、次いで、マスクを外してから-45度の向きで偏光UVを露光し、液晶の配向制御方向の異なる2種類の液晶配向領域が形成された配向材を形成する。その後、重合性液晶溶液からなる位相差材料を塗布した後、液晶の相転移温度まで加熱することで位相差材料を液晶状態とする。液晶状態となった重合性液晶は、2種類の液晶配向領域が形成された配向材上で配向し、各液晶配向領域にそれぞれ対応する配向状態を形成する。そして、そのような配向状態が実現された位相差材料をそのまま硬化させ、上述の配向状態を固定化し、位相差特性の異なる2種類の位相差領域がそれぞれ複数、規則的に配置された、パターン化位相差材を得ることができる。

[0189] また、本発明の組成物から形成された配向材は、液晶表示素子の液晶配向膜としての利用も可能である。例えば、上記のようにして形成された、本実施形態の配向材を有する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を製造することができる。

そのため、本発明の組成物は、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

[0190] 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。なお、各成分の略号は、それぞれ下記のとおりである。

[0191] <成分（A）、成分（B）、成分（C）：原料>

M6CA：4－（6－メタクリルオキシヘキシル－1－オキシ）けい皮酸

4MeOCA：4－メトキシけい皮酸

CN1：4－（6－メタクリルオキシヘキシル－1－オキシ）けい皮酸メチル

CN2：4－メトキシけい皮酸メチル

HEMA：2－ヒドロキシエチルメタクリレート

MAA：メタクリル酸

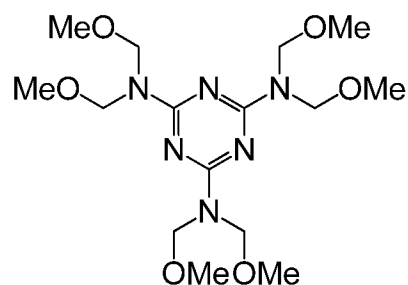
MMA：メタクリル酸メチル

BMAA：N－ブトキシメチルアクリルアミド

AI BN： α 、 α' －アゾビスイソブチロニトリル

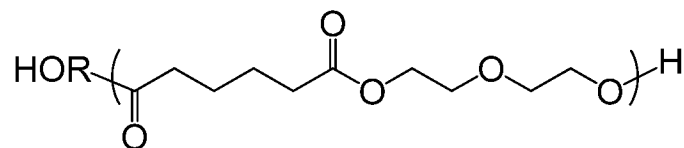
[0192] HMM：下記の構造式で表されるメラミン架橋剤 [サイメル（CYMEL）（登録商標）303（三井サイテック（株）製）]

[化21]



[0193] P E P O : ポリエステルポリオール重合体（下記構造単位を有するアジピン酸／ジエチレングリコール共重合体。分子量4, 800。）

[化22]



（上記式中、Rは、アルキレン基を表す。）

[0194] P U A : ポリウレタングラフトアクリルポリマー [アクリット（登録商標）8 U A - 3 0 1（大成ファインケミカル（株）製）]

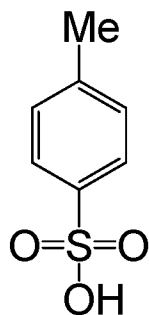
P C D O : ポリカーボネートジオール [C - 5 9 0（クラレ（株）製）]

H P C : ヒドロキシプロピルセルロース [N I S S O H P C S S L（日本曹達（株）製）、分子量40, 000]

[0195] <成分（D）：架橋触媒成分>

P T S A : p - トルエンスルホン酸

[化23]



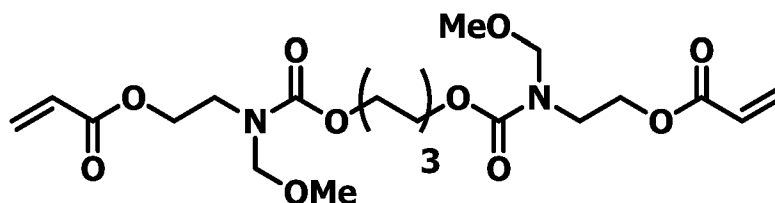
[0196] <成分（E）：密着成分>

8 O M F A : エポキシエステル 8 O M F A（共栄社化学株式会社製）

B M A A : N - ブトキシメチルアクリルアミド

D M - 1 :

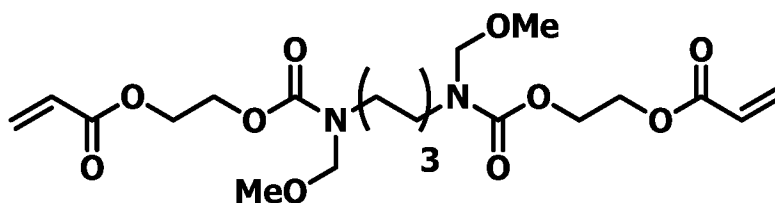
[化24]



[DM-1]

DM-2 :

[0197] [化25]



[DM-2]

[0198] <溶剤>

実施例及び比較例の各硬化膜形成組成物は溶剤を含有し、その溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PM）、メチルエチルケトン（MEK）、2-プロパノール（IPA）、乳酸エチル（EL）を用いた。

[0199] <重合体の分子量の測定>

重合例におけるアクリル共重合体の分子量は、（株）Shodex社製常温ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）装置（GPC-101）、Shodex社製カラム（KD-803、KD-805）を用い以下のようにして測定した。

なお、下記の数平均分子量（以下、 M_n と称す。）及び重量平均分子量（以下、 M_w と称す。）は、ポリスチレン換算値にて表した。

カラム温度：50℃

溶離液：N，N-ジメチルホルムアミド（添加剤として、臭化リチウム水和物（LiBr・H₂O）が30mmol/L、リン酸・無水結晶（オーリ

ン酸)が30mmol/L、テトラヒドロフラン (THF) が10mL/L)

流速: 1.0mL/分

検量線作成用標準サンプル: 東ソー社製 TSK 標準ポリエチレンオキサイド (分子量 約900,000、150,000、100,000、30,000)、及び、ポリマーラボラトリー社製 ポリエチレングリコール (分子量 約12,000、4,000、1,000)。

[0200] <¹H-NMRの測定>

¹H-NMR分析に用いた分析装置及び分析条件は、下記の通りである。

核磁気共鳴装置: Varian NMR System 400 NB (400 MHz)

測定溶媒: DMSO-d₆

基準物質: テトラメチルシラン (TMS) (δ 0.0 ppm for ¹H)

[0201] <重合例1>

MMA 7.0g、HEMA 7.0g、MAA 3.5g、重合触媒としてAIBN 0.5gをPM 53.9gに溶解し、70℃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25質量%) (PB1)を得た。得られたアクリル共重合体のM_nは10,300、M_wは24,600であった。

[0202] <重合例2>

MMA 9.0g、HEMA 1.0g、重合触媒としてAIBN 0.1gをPM 40.4gに溶解し、80℃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20質量%) (PB2)を得た。得られたアクリル共重合体のM_nは15,900、M_wは29,900であった。

[0203] <重合例3>

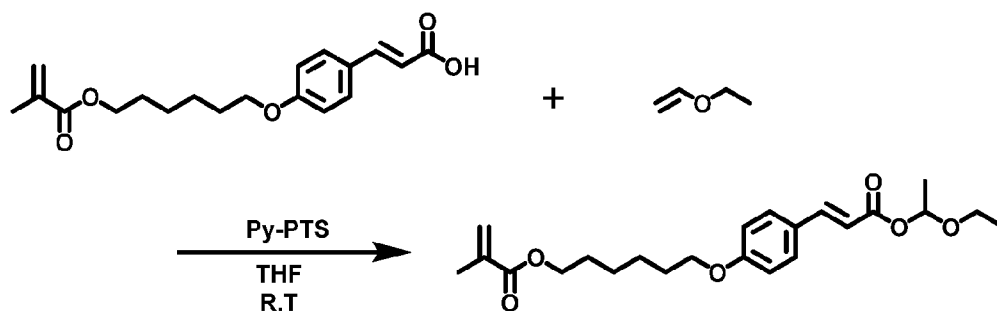
BMAA 100.0g、重合触媒としてAIBN 4.2gをPM 19

3. 5 g に溶解し、90℃にて20時間反応させることによりアクリル重合体溶液（固形分濃度35質量%）（PC1）を得た。得られたアクリル共重合体のMnは2,700、Mwは3,900であった。

[0204] <（A）成分の合成>

合成例1：化合物[AM-1]の合成

[化26]

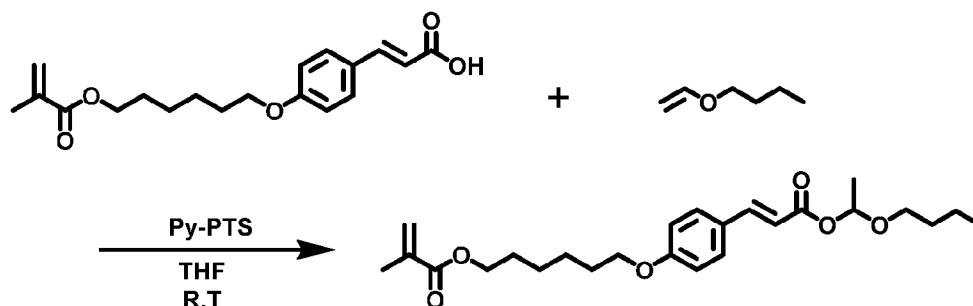


[0205] 200 mL の1口フラスコにテトラヒドロフラン（THF）105 g、MCA 20.5 g（0.06 mol）、エチルビニルエーテル5.35 g（0.07 mol）、パラトルエンスルホン酸ピリジニウム（Py-PTS）0.47 g（1.90 mmol）を室温にて仕込み、マグネチックスターラー攪拌下にて室温（R.T.）、14時間反応させた。エバポレーター・分液・ろ過等にて精製操作を行い、目的物[AM-1]を得た（23.5 g、0.058 mol、収率94.0%）。化合物[AM-1]の構造は、¹H-NMR分析により以下のスペクトルデータを得て確認した。

[0206] ¹H-NMR（CDCl₃）：δ 7.62（m, 3H），6.91（dd, 2H），6.43（d, 1H），5.96（m, 2H），5.61（t, 1H），4.05（t, 2H），3.95（t, 2H），3.61（q, 1H），3.48（q, 1H），1.83（s, 3H），1.64（m, 4H），1.33（m, 7H），1.09（t, 3H）。

[0207] 合成例2：化合物[AM-2]の合成

[化27]

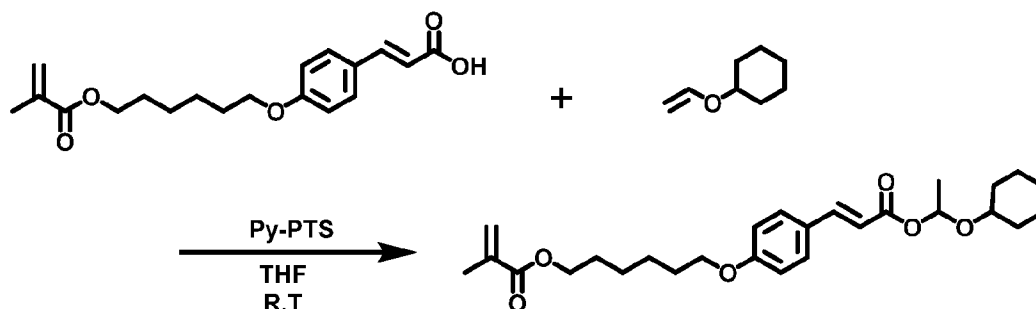


[0208] 200 mLの1口フラスコにTHF 106 g、M6CA 19.2 g (0.06 mol)、ブチルビニルエーテル6.95 g (0.07 mol)、パラトルエンスルホン酸ピリジニウム (Py-PTS) 0.44 g (1.70 mmol) を室温にて仕込み、マグネチックスターラー攪拌下にて室温、14時間反応させた。エバポレーター・分液・ろ過等にて精製操作を行い、目的物 [AM-2] を得た (22.5 g、0.052 mol、収率90.0%)。化合物 [AM-2] の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ 分析により以下のスペクトルデータを得て確認した。

[0209] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.62 (m, 3H), 6.96 (dd, 2H), 6.48 (d, 1H), 5.99 (m, 2H), 5.66 (t, 1H), 4.10 (t, 2H), 4.02 (t, 2H), 3.60 (q, 1H), 3.48 (q, 1H), 1.88 (s, 3H), 1.69 (m, 4H), 1.34 (m, 11H), 0.87 (t, 3H) .

[0210] 合成例3：化合物 [AM-3] の合成

[化28]



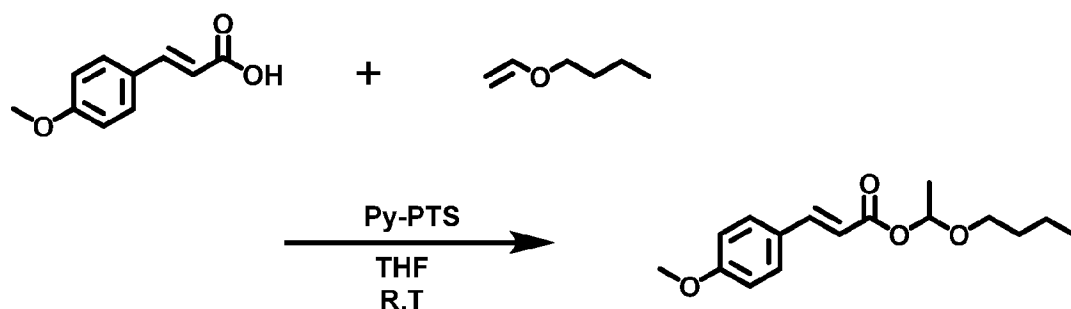
[0211] 200 mLの1口フラスコにTHF 107 g、M6CA 18.1 g (0.

0.5 mol)、シクロヘキシルビニルエーテル 8.24 g (0.07 mol)、パラトルエンスルホン酸ピリジニウム (Py-PTS) 0.41 g (1.60 mmol) を室温にて仕込み、マグネチックスターラー攪拌下にて室温、14 時間反応させた。エバポレーター・分液・ろ過等にて精製操作を行い、目的物 [AM-3] を得た (20.4 g、0.044 mol、収率 81.6%)。化合物 [AM-3] の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ 分析により以下のスペクトルデータを得て確認した。

[0212] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.60 (m, 3H), 6.96 (dd, 2H), 6.47 (d, 1H), 6.09 (m, 2H), 5.67 (t, 1H), 4.10 (t, 2H), 4.02 (t, 2H), 3.52 (m, 1H), 1.88 (s, 3H), 1.77–1.17 (br, 21H).

[0213] 合成例 4 : 化合物 [AM-4] の合成

[化29]



[0214] 200 mL の 1 口フラスコに THF 110 g、4 MeOCA 12.8 g (0.07 mol)、ブチルビニルエーテル 8.63 g (0.08 mol)、パラトルエンスルホン酸ピリジニウム (Py-PTS) 0.54 g (2.20 mmol) を室温にて仕込み、マグネチックスターラー攪拌下にて室温、14 時間反応させた。エバポレーター・分液・ろ過等にて精製操作を行い、目的物 [AM-4] を得た (20.4 g、0.044 mol、収率 81.6%)。化合物 [AM-4] の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ 分析により以下のスペクトルデータを得て確認した。

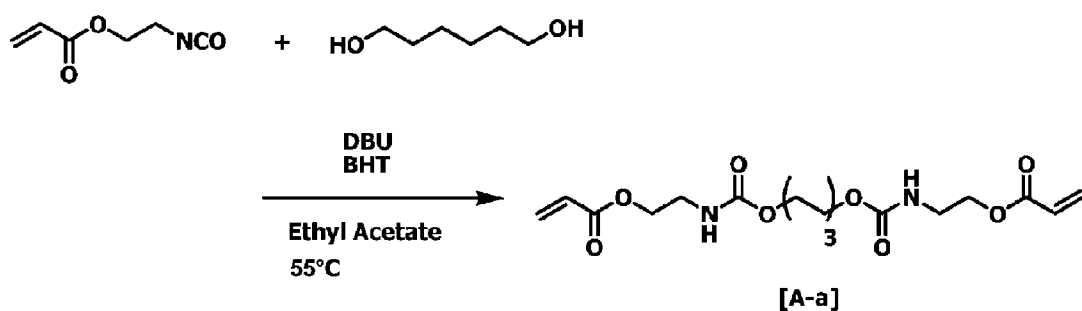
[0215] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.69 (m, 3H), 6.98 (dd, 2

H), 6.497 (d, 1H), 5.98 (q, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.49 (m, 2H), 1.48 (quint, 2H), 1.37 (d, 3H), 1.31 (quint, 2H), 0.87 (t, 3H).

[0216] < (E) 成分の合成 >

合成例 5 : 化合物 [DM-1] の合成

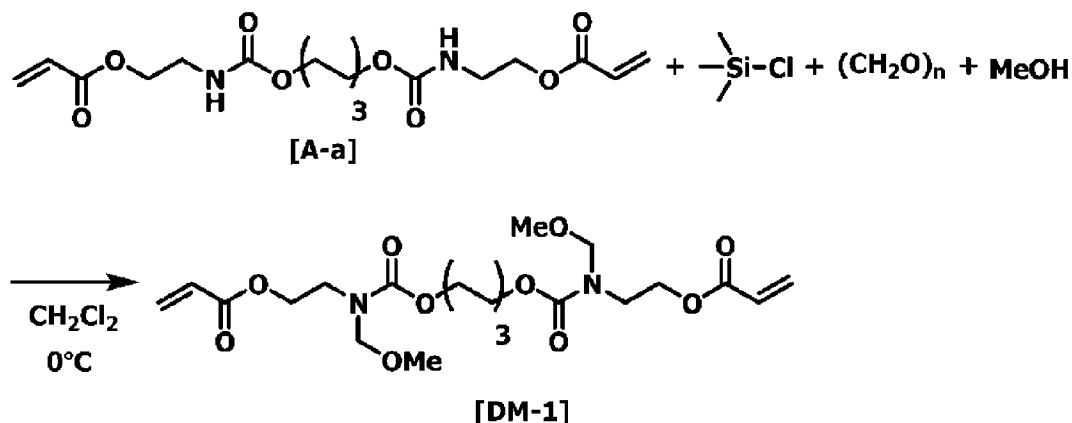
[化30]



[0217] 窒素気流下中、2 L の四つ口フラスコに酢酸エチル 500 g、1, 6-ヘキサジオール 35.5 g (0.300 mol)、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン (DBU) 1.80 g (11.8 mmol)、2, 6-ジターシャリーブチルパークレゾール (BHT) 0.45 g (2.04 mmol) を室温にて仕込み、マグネチックスターラー攪拌下にて 55℃ まで昇温した。反応液へ、2-イソシアナトエチルアクリレート 95.9 g (0.679 mol) を滴下し、2 時間攪拌した後に反応液を高速液体クロマトグラフィーにて分析し、中間体が面積百分率で 1% 以下となったところで反応を完了させた。ヘキサンを 328 g 加え、室温まで冷却させた後、析出した固体をヘキサン 229 g で 2 回洗浄し、乾燥させて化合物 [A-a] を得た (104 g、0.260 mol、収率 86.7%)。

[0218]

[化31]

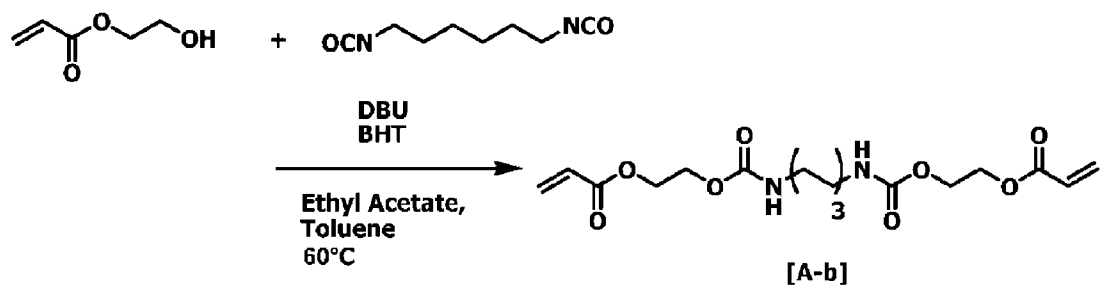


[0219] 窒素気流下中、2 L の四つ口フラスコにジクロロメタン (CH_2Cl_2) 1330 g、化合物 [A-a] 100 g (0.250 mol)、パラホルムアルデヒド 22.5 g (0.749 mol) を仕込み、氷浴中、トリメチルシリルクロリド 122 g (1.12 mol) を滴下した。2 時間攪拌後、トリエチルアミン 63.2 g (0.625 mol) とメタノール 240 g の混合液を滴下した。30 分攪拌後、5 L の分液ロートに移し、水 1500 g を加えて分液操作を行った。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、硫酸マグネシウムをろ過により除去して得られたろ液を濃縮、乾燥させて化合物 [DM-1] を得た (110 g、0.226 mol、収率 90.3%)。化合物 [DM-1] の構造は、 ^1H -NMR 分析により以下のスペクトルデータを得て確認した。

[0220] ^1H -NMR (CDCl_3) : δ 6.42 (d, 2H $J=17.2$) , 6.17–6.08 (m, 2H) , 5.86 (d, 2H $J=10.0$) , 4.77 (d, 4H $J=19.6$) , 4.30 (m, 4H) , 4.12 (t, 4H $J=6.4$) , 3.61 (m, 4H) , 3.30 (d, 6H $J=12.8$) , 1.67 (m, 4H) , 1.40 (m, 4H) .

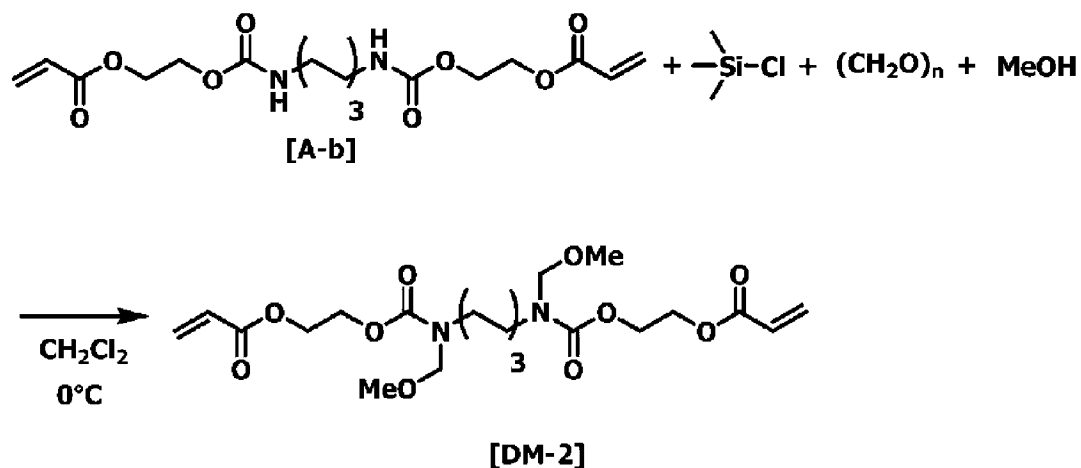
[0221] 合成例 6 : 化合物 [DM-2] の合成

[化32]



[0222] 窒素気流下中、500 mL の四つ口フラスコに酢酸エチル 35.0 g、トルエン 87.0 g、ヘキサメチレンジイソシアネート 8.41 g (50.0 mmol)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン (DBU) 0.345 g (2.27 mmol)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) 70.0 mg (0.318 mmol) を室温にて仕込み、マグネチックスターラー攪拌下にて 60°C まで昇温した。反応液へ、2-ヒドロキシエチルアクリレート 12.8 g (111 mmol) とトルエン 26.0 g の混合液を滴下し、1 時間攪拌した後、室温で 24 時間攪拌した。131 g のヘキサンを加え氷浴に漬けて冷却させた後、析出した結晶をろ過、乾燥させて化合物 [A-b] を得た (15.0 g、37.4 mmol、収率 74.8%)。

[0223] [化33]



[0224] 窒素気流下中、300 mL の四つ口フラスコにジクロロメタン (CH₂Cl₂)

） 200 g、化合物 [A-b] 14.6 g (36.4 mmol)、パラホルムアルデヒド 3.28 g (109 mmol) を仕込み、氷浴中、トリメチルシリルクロリド 23.7 g (218 mmol) を滴下した。1 時間攪拌後、メタノール 35.6 g を滴下し 1 時間攪拌した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 300 mL で有機層を洗浄し、得られた水層はジクロロメタン 200 g でさらに洗浄した。この 2 種の有機層を混合した溶液をさらにブライン 170 g で洗浄し、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。硫酸マグネシウムをろ過により除去し、得られたジクロロメタン溶液を濃縮、乾燥させて目的の [DM-2] を得た (16.2 g、33.1 mmol、収率 91.0%)。化合物 [DM-2] の構造は、 ^1H -NMR 分析により以下のスペクトルデータを得て確認した。

[0225] ^1H -NMR (CDCl_3) : δ 6.33 (d, 2H $J=17.2$), 6.20–6.14 (m, 2H), 5.96 (d, 2H $J=10.4$), 4.63 (s, 4H), 4.33 (m, 4H), 4.27 (m, 4H), 3.16–3.14 (br, 10H), 1.47 (m, 4H), 1.20 (m, 4H) .

[0226] <実施例 1 乃至 15> 及び <比較例 1 乃至 2>

表 1 に示す組成にて実施例 1 乃至 15 および比較例 1 乃至 2 の各硬化膜形成組成物を調製した。次に、各硬化膜形成組成物を用いて硬化膜を形成し、得られた硬化膜それぞれについて、配向性の評価を行った。

[0227]

[表1]

表 1

	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分	(E)成分	溶剤	固形分濃度 (質量%)
	種類	種類	種類	種類	種類	種類	
	配合量 (質量部)	配合量 (質量部)	配合量 (質量部)	配合量 (質量部)	配合量 (質量部)		
実施例1	AM-1	PB1	HMM		PTSA	PM	5
	15	100	50		6		
実施例2	AM-2	PB1	HMM		PTSA	PM	5
	15	100	50		6		
実施例3	AM-3	PB1	HMM		PTSA	PM	5
	15	100	50		6		
実施例4	AM-2	PB1	HMM		PTSA	PM	5
	30	100	50		6		
実施例5	AM-2	PB1	PC1		PTSA	PM	5
	15	100	50		6		
実施例6	AM-2	PB1	HMM		PTSA	PM	5
	15	100	50		6		
実施例7	AM-2	PEPO	HMM		PTSA	PM	5
	15	100	50		6		
実施例8	AM-2	PUA	HMM		PTSA	PM/MEK/IPA	5
	15	100	50		6		
実施例9	AM-2	PCDO	HMM		PTSA	PM	5
	15	100	50		6		
実施例10	AM-2	HPC	HMM		PTSA	PM/EL	5
	15	100	50		6		
実施例11	AM-2	PC1	HMM	BMAA	PTSA	PM	5
	15	100	50	20	6		
実施例12	AM-2	PC1	HMM	80MFA	PTSA	PM	5
	15	100	50	20	6		
実施例13	AM-2	PB1	HMM	DM-1	PTSA	PM	5
	15	100	50	20	6		
実施例14	AM-2	PB1	HMM	DM-2	PTSA	PM	5
	15	100	50	20	6		
実施例15	AM-4	PB1	HMM		PTSA	PM	5
	15	100	50		6		
比較例1	CN1	PB1	HMM		PTSA	PM	5
	15	100	50		6		
比較例2	CN2	PB1	HMM		PTSA	PM	5
	15	100	50		6		

[0228] [配向性の評価]

実施例及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ドーターを用いて2000rpmで30秒間回転塗布した後、温度100℃で60秒間、ホットプレート上で加熱乾燥を行い硬化膜を形成した。この硬化膜に313nmの直線偏光を10mJ/cm²の露光量で垂直に照射し、配向材を形成した。この配向材上にメルク株式会社製の水平配向用重合性液晶溶

液RMS03-013Cを、スピンコーターを用いて塗布し、次いで、60℃で60秒間ホットプレート上においてプリベークを行い、膜厚1.0 μ mの塗膜を形成した。この塗膜を300mJ/cm²で露光し、位相差材を作製した。作製した基板上の位相差材を一对の偏光板で挟み込み、位相差材における位相差特性の発現状況を観察し、位相差が欠陥なく発現しているものを○、位相差が発現していないものを×として記載した。

[0229] [評価の結果]

以上の評価を行った結果を表2に示す。

[0230] [表2]

表2

	配向性
実施例1	○
実施例2	○
実施例3	○
実施例4	○
実施例5	○
実施例6	○
実施例7	○
実施例8	○
実施例9	○
実施例10	○
実施例11	○
実施例12	○
実施例13	○
実施例14	○
実施例15	○
比較例1	×
比較例2	×

[0231] 実施例1乃至15は、10mJ/cm²と低い露光量で位相差材を形成することが可能であった。一方、比較例1乃至2では液晶配向性が得られなかった。

産業上の利用可能性

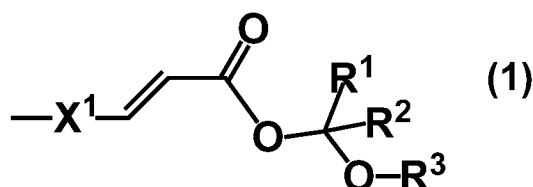
[0232] 本発明の硬化膜形成組成物は、液晶表示素子の液晶配向膜や、液晶表示素

子の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として非常に有用であり、特に３Ｄディスプレイのパターン化位相差材の形成材料として好適である。さらに、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）型液晶表示素子や有機ＥＬ素子などの各種ディスプレイにおける保護膜、平坦膜及び絶縁膜などの硬化膜を形成する材料、特にＴＦＴ型液晶表示素子の層間絶縁膜、カラーフィルタの保護膜又は有機ＥＬ素子の絶縁膜などを形成する材料としても好適である。

請求の範囲

[請求項1] (A) 下記式 (1) で表される基を有するけい皮酸エステル的一种または複数種、

[化1]

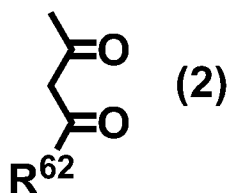


(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、 R^3 はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、芳香族基を表し、 R^1 と R^3 、又は R^2 と R^3 は互いに結合して環を形成しても良い。 X^1 は任意の置換基で置換されていても良いフェニレン基を表す。)

(B) 下記 (B-1) 乃至 (B-3) からなる群から選ばれる少なくとも一種のポリマー、

(B-1) : ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および下記式 (2) で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基を少なくとも2つ有するポリマー、

[化2]



(式中、 R^{62} はアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基を表す。)

(B-2) : ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および上記式 (2) で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基と熱反応可能であり且つ自己架橋可能なポリマー、及び

(B-3) : メラミンホルムアルデヒド樹脂、
並びに

(C) 架橋剤 (但し、(B) 成分が上記 (B-2) であるときは、(B-2) 成分と同じであってもよい。) を含有する硬化膜形成組成物。

[請求項2] (E) 架橋触媒をさらに含有することを特徴とする請求項1に記載の組成物。

[請求項3] (D) 成分として1つ以上の重合性基と、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、アルコキシシリル基および上記式(2)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基A又は該基Aと反応する少なくとも1つの基とを有する化合物をさらに含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の組成物。

[請求項4] (A) 成分と (B) 成分の配合比が質量比で5 : 95乃至60 : 40であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項5] (A) 成分と (B) 成分との合計量の100質量部に基づいて、10質量部乃至400質量部の (C) 成分を含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項6] (A) 成分であるけい皮酸エステルと (B) 成分のポリマーとの合計量の100質量部に対して、0.01質量部乃至10質量部の (E) 成分を含有することを特徴とする請求項2乃至5のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項7] (A) 成分と (B) 成分と (C) 成分と (E) 成分との合計量100質量部に基づいて、0.01質量部以上100質量部以下の (D) 成分を含有することを特徴とする請求項3乃至6のいずれか1項に記載の組成物。

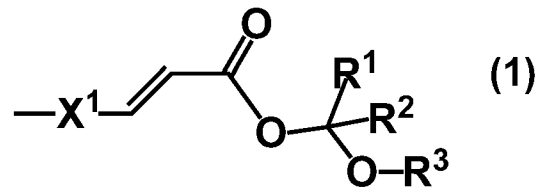
[請求項8] 請求項1乃至7のいずれか1項に記載の硬化膜形成組成物を用いて形成されることを特徴とする硬化膜。

[請求項9] 請求項1乃至7のいずれか1項に記載の硬化膜形成組成物を用いて形成されることを特徴とする配向材。

[請求項10] 請求項1乃至7のいずれか1項に記載の硬化膜形成組成物から得られる硬化膜を有することを特徴とする位相差材。

[請求項11] 下記式(1)で表される基を有するけい皮酸エステル。

[化3]



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、 R^3 はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、芳香族基を表し、 R^1 と R^3 、又は R^2 と R^3 は互いに結合して環を形成しても良い。 X^1 は任意の置換基で置換されていても良いフェニレン基を表す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D4/02(2006.01)i, C07C69/736(2006.01)i, C08K5/101(2006.01)i, C08L61/28(2006.01)i, C08L101/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/02(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/13363(2006.01)i, G02F1/1337(2006.01)i

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D4/02, C07C69/736, C08K5/101, C08L61/28, C08L101/02, C09D7/12, C09D201/02, G02B5/30, G02F1/13363, G02F1/1337

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X A	S.Venkat Reddy, R.Jagadeeshwar Rao, U.Sampath Kumar, and J.Madhusudana Rao, Highly Efficient and Convenient Deprotection of Methoxymethyl Ethers and Esters Using Bismuth Triflate in an Aqueous Medium, Chemistry Letters, 2003, Vol.32, No.11, 1038-1039	11 1-10
X A	JP 4-21665 A (Kazumasa IKOMA), 24 January 1992 (24.01.1992), claims; example 5 (Family: none)	11 1-10

☒ 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
13 May 2016 (13.05.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057619

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 2014/065324 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 01 May 2014 (01.05.2014), examples; claims & US 2016/0025915 A1 examples & CN 104755571 A & KR 10-2015-0079744 A & TW 201434814 A	1-11
A	WO 2014/136889 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 12 September 2014 (12.09.2014), examples; claims & US 2016/0025915 A1 examples & CN 105051133 A & TW 201439132 A & KR 10-2015-0126829 A	1-11
A	JP 2013-148805 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 01 August 2013 (01.08.2013), claims; examples & CN 103214620 A & KR 10-2013-0086168 A & TW 201335706 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))			
Int.Cl. C09D4/02(2006.01)i, C07C69/736(2006.01)i, C08K5/101(2006.01)i, C08L61/28(2006.01)i, C08L101/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/02(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/13363(2006.01)i, G02F1/1337(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. C09D4/02, C07C69/736, C08K5/101, C08L61/28, C08L101/02, C09D7/12, C09D201/02, G02B5/30, G02F1/13363, G02F1/1337			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 6 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 6 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 6 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	
X A	S.Venkat Reddy, R.Jagadeeshwar Rao, U.Sampath Kumar, and J.Madhusudana Rao, Highly Efficient and Convenient Deprotection of Methoxymethyl Ethers and Esters Using Bismuth Triflate in an Aqueous Medium, Chemistry Letters, 2003, Vol.32, No.11, 1038-1039	11 1-10	
X A	JP 4-21665 A (生駒 一正) 1992.01.24, 特許請求の範囲、実施例 5 (ファミリーなし)	11 1-10	
☒ 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 1 3 . 0 5 . 2 0 1 6		国際調査報告の発送日 2 4 . 0 5 . 2 0 1 6	
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 1 0 0 - 8 9 1 5 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) 西澤 龍彦	4 V 5 3 7 6
		電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1	内線 3 4 8 3

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 2014/065324 A1 (日産化学工業株式会社) 2014. 05. 01, 実施例、請求の範囲 & US 2016/0025915 A1 (EXAMPLES) & CN 104755571 A & KR 10-2015-0079744 A & TW 201434814 A	1-11
A	WO 2014/136889 A1 (日産化学工業株式会社) 2014. 09. 12, 実施例、請求の範囲 & US 2016/0025915 A1 (EXAMPLES) & CN 105051133 A & TW 201439132 A & KR 10-2015-0126829 A	1-11
A	JP 2013-148805 A (住友化学株式会社) 2013. 08. 01, 特許請求の範囲、実施例 & CN 103214620 A & KR 10-2013-0086168 A & TW 201335706 A	1-11