

(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 10 月 20 日(20.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/167231 A1

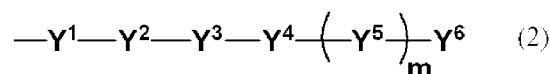
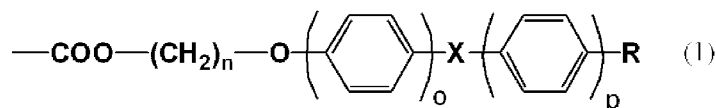
- (51) 国際特許分類:
C08L 101/06 (2006.01) C09D 133/14 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061746
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 12 日(12.04.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-084906 2015 年 4 月 17 日(17.04.2015) 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: 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). 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).
- (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

[続葉有]

(54) Title: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND HOMEOTROPIC ALIGNMENT PHASE DIFFERENCE FILM

(54) 発明の名称: 熱硬化性樹脂組成物およびホメオトロピック配向位相差フィルム



(57) Abstract: The thermosetting resin composition of the present invention containing: e.g., (A) a polymer such as is represented by formula (1) having a liquid-crystalline side chain, e.g., a crosslinkable group and a vertically oriented group such as is represented by formula (2); (B) a crosslinking agent; and (C) a solvent is capable of homeotropic alignment without the use of a vertical alignment membrane, and gives a thermosetting membrane or homeotropic alignment phase difference film in which cloudiness (transparency) or surface tackiness is improved. (In the formulas, Y¹-Y⁴ represent single bonds or the like, Y⁵ represents a benzene ring or the like, m represents an integer of 0-4, and Y⁶ represents a hydrogen atom, a C1-18 alkyl group, or the like, the total carbon number of the substituents represented by Y²-Y⁶ being 6-20. In the formulas, X represents a COO group or an OCO group, R represents a fluorine atom, a cyano group, a C1-6 alkyl group, or a C1-6 alkoxy group, n represents an integer of 1-10, and o and p represent integers of 1 or 2.)

(57) 要約: 例えば下記式(1)で示されるような(A)液晶性側鎖、例えば下記式(2)で示されるような垂直配向性基および熱架橋性基を有するポリマー、(B)架橋剤、並びに(C)溶剤を含有する熱硬化性樹脂組成物は、垂直配向膜を使用しなくともホメオトロピック配向可能であるとともに、白濁(透明性)や、表面タック性が改良された熱硬化膜やホメオトロピック配向位相差フィルムを与える。(式中、Y¹~Y⁴は単結合等を表し、Y⁵は、ベンゼン環等を表し、mは0~4の整数を表し、Y⁶は、水素原子、炭素数1~18アルキル基等を表し、Y²~Y⁶が表す置換基の総炭素数は6~30である。Xは、COO基またはOCO基を、Rは、フッ素原子、シアノ基、炭素数1~6のアルキル基、または炭素数1~6のアルコキシ基を表し、nは、1~10の整数を、oおよびpは、1または2の整数を表す。)

WO 2016/167231 A1



(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))

明 細 書

発明の名称：

熱硬化性樹脂組成物およびホメオトロピック配向位相差フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性樹脂組成物およびホメオトロピック配向位相差フィルムに関し、さらに詳述すると、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（IPS-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）を作製するのに有用な熱硬化性樹脂組成物およびホメオトロピック配向位相差フィルムに関する。

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、輝度および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。この文献には、それ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する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、特許文献3には、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およ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プレートとを有するIPS-LCDが開示されている。

[0005] 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できるため、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、ホメオトロピック配向 (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と重合性液晶を用いる方法では、膜作製にあたり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。

したがって、TAC、COPフィルム等の樹脂フィルム上でも高信頼の位相差材を形成することができ、簡便な方法で+Cプレートを形成可能な硬化膜形成組成物が求められている。

[0006] このような問題点を解決する一手段として、垂直配向膜を使用しなくとも基板上でホメオトロピック配向可能な新たな液晶材料の開発が進められており、例えば、特許文献4～6には、そのような液晶材料として、液晶性フラグメント側鎖を含有するモノマーユニット (a) と非液晶性フラグメント側

鎖を含有するモノマーユニット（b）からなる側鎖型液晶ポリマーが開示されているが、このポリマーは液晶の配向方向が不安定のため白濁しやすいという問題点があった。

また、この問題を改善するために液晶モノマーを添加して紫外線硬化させることで液晶の配向を固定化することが開示されているが、紫外線照射工程が必要であった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 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2002－174725号公報

特許文献5：特開2002－333642号公報

特許文献6：特開2002－365635号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、垂直配向膜を使用しなくともホメオトロピック配向可能であるとともに、白濁（透明性）や、表面タック性が改良された熱硬化膜を与える熱硬化性樹脂組成物およびホメオトロピック配向位相差フィルムを提供することを目的とする。

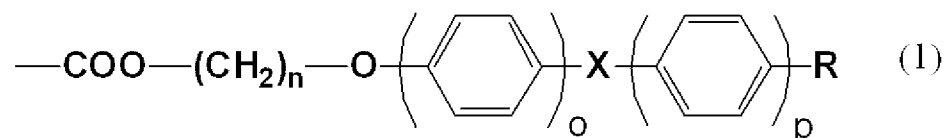
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、所定の液晶性側鎖、垂直配向性基および熱架橋性基を有するポリマーを、架橋剤とともに用いることで、垂直配向膜を使用しなくともホメオトロピック配向可能であるとともに、透明性の良好な表面タックのない硬化膜を与える熱硬化性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明は、

1. (A) 式 (1) で示される液晶性側鎖、垂直配向性基および熱架橋性基を有するポリマー、(B) 架橋剤、並びに (C) 溶剤を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物、

[化1]

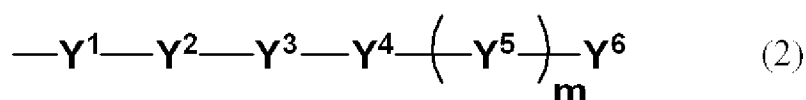


(式中、Xは、COO基またはOCO基を、Rは、水素原子、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～6のアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、または炭素数1～6のアルコキシ基を表し、nは、1～10の整数を、oおよびpは、1または2の整数を表す。)

2. 前記熱架橋性基が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、ブロックイソシアネート基、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基、エポキシ基、オキセタニル基およびアルコキシシリル基から選ばれる1種または2種以上である1の熱硬化性樹脂組成物、

3. 前記垂直配向性基が、式(2)で表される1または2の熱硬化性樹脂組成物、

[化2]



(式中、Y¹は、単結合、または—O—、—CH₂O—、—COO—、—OCO—、—NHCO—、—NH—CO—O—および—NH—CO—NH—から選ばれる結合基を表し、

Y²は、単結合、炭素数1～15のアルキレン基または—CH₂—CH(OH)—CH₂—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、Zで置換されていてもよく、

Y³は、単結合または炭素数1～15のアルキレン基を表し、

Y⁴は、単結合、ベンゼン環、シクロヘキサン環もしくは複素環から選ばれる2価の環状基、または炭素数17～30の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、Z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、Zで置換されていてもよく、

mは、0～4の整数を表し、mが2以上の場合、Y⁵は互いに同一でも異なってもよく、

Y⁶は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のフッ化アルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基または炭素数1～18のフッ化アルコキシ基を表し、

Zは、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のフッ化アルキル基、炭素数1～3のフッ化アルコキシ基またはフッ素原子を表し、

前記アルキレン基、アルキル基、フッ化アルキル基、アルコキシ基およびフッ化アルコキシ基は、結合基同士が隣り合わない限り、その中に1～3の前記結合基を有していてもよく、

前記Y²～Y⁶において、アルキレン基、 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 基、2価の環状基、ステロイド骨格を有する2価の有機基、アルキル基およびフッ化アルキル基は、それらに隣接する基と前記結合基を介して結合していてもよい。

ただし、Y²～Y⁶が表す置換基の総炭素数は、6～30である。)

4. 前記Y¹、Y²およびY⁴が、単結合であり、前記Y³が、炭素数1～15のアルキレン基であり、前記mが、0であり、前記Y⁶が、炭素数1～18のアルキル基であり、前記Y³およびY⁶の総炭素数が、6～20である3の熱硬化性樹脂組成物、

5. 前記nが、2～8の整数を表し、前記oおよびpが、1であり、前記

Rが、炭素数1～6のアルコキシ基である1～4のいずれかの熱硬化性樹脂組成物、

6. 前記(B)成分が、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1～5のいずれかの熱硬化性樹脂組成物、

7. (D)架橋触媒をさらに含有する1～6のいずれかの熱硬化性樹脂組成物、

8. 前記(A)成分100質量部に対し、前記(B)成分1～100質量部含有する1～7のいずれかの熱硬化性樹脂組成物、

9. 前記(A)成分および(B)成分の合計100質量部に対し、前記(D)成分0.01～20質量部含有する7または8の熱硬化性樹脂組成物、

10. 1～9のいずれかの熱硬化性樹脂組成物を熱硬化させて形成されるホメオトロピック配向位相差フィルム、

11. 1～9のいずれかの熱硬化性樹脂組成物を熱硬化させた後、冷却後24時間以上放置するホメオトロピック配向位相差フィルムの製造方法を提供する。

発明の効果

[0011] 本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いることで、垂直配向膜を使用せずに、基材上に塗布して焼成するだけで、ホメオトロピック配向位相差フィルムを作製できる。

また、得られた硬化膜は、表面タック性に優れ（タックがなく）、白濁が少なく透明性にも優れている。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、(A)液晶性側鎖、垂直配向性基および熱架橋性基を有するポリマー、(B)架橋剤、並びに(C)溶剤を含有する。

本発明で用いる(A)成分のポリマーは特に限定されるものではないが、(メタ)アクリル酸エステル化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、マレ

イミド化合物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好ましい。

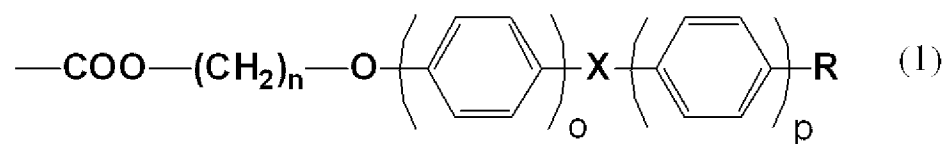
特に、本発明の（Ａ）成分のポリマーは、側鎖に、液晶性基、垂直配向性基および熱架橋性基を含むアクリル共重合体が好ましく、アクリル共重合体を構成する高分子の主鎖の骨格や、その他の側鎖の種類などは特に限定されない。

[0013] （Ａ）成分のポリマーの重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、良好な位相差の発現、熱硬化による耐熱性および良好なタック性の発現および溶剤溶解性発現によるハンドリング性等を考慮すると、１，０００～２００，０００が好ましく、２，０００～１５０，０００がより好ましく、３，０００～１００，０００がより一層好ましい。

なお、本発明における重量平均分子量は、高速液体クロマトグラフィー分析による標準ポリスチレン換算で得られる平均分子量である。

[0014] 液晶性側鎖としては、ネマチック液晶性側鎖で、得られる熱硬化膜がホメオトロピック配向するものあれば特に限定されるものではなく、公知のものから適宜選択して用いることができるが、本発明においては、特に式（１）で示されるものが好ましい。

[0015] [化3]



[0016] 式（１）において、Xは、ＣＯＯ基またはＯＣＯ基であるが、ＣＯＯ基が好ましい。

Rは、水素原子、フッ素原子、シアノ基、炭素数１～６のアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、または炭素数１～６のアルコキシ基を表すが、好ましくは、炭素数１～６のアルコキシ基である。

炭素数１～６のアルキル基は、鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、シクロ

プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、シクロブチル、1-メチル-シクロプロピル、2-メチル-シクロプロピル、*n*-ペンチル、1-メチル-*n*-ブチル、2-メチル-*n*-ブチル、3-メチル-*n*-ブチル、1, 1-ジメチル-*n*-プロピル、1, 2-ジメチル-*n*-プロピル、2, 2-ジメチル-*n*-プロピル、1-エチル-*n*-プロピル、シクロペンチル、1-メチル-シクロブチル、2-メチル-シクロブチル、3-メチル-シクロブチル、1, 2-ジメチル-シクロプロピル、2, 3-ジメチル-シクロプロピル、1-エチル-シクロプロピル、2-エチル-シクロプロピル、*n*-ヘキシル、1-メチル-*n*-ペンチル、2-メチル-*n*-ペンチル、3-メチル-*n*-ペンチル、4-メチル-*n*-ペンチル、1, 1-ジメチル-*n*-ブチル、1, 2-ジメチル-*n*-ブチル、1, 3-ジメチル-*n*-ブチル、2, 2-ジメチル-*n*-ブチル、2, 3-ジメチル-*n*-ブチル、3, 3-ジメチル-*n*-ブチル、1-エチル-*n*-ブチル、2-エチル-*n*-ブチル、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピル、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロピル、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル、1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル、シクロヘキシル、1-メチル-シクロペンチル、2-メチル-シクロペンチル、3-メチル-シクロペンチル、1-エチル-シクロブチル、2-エチル-シクロブチル、3-エチル-シクロブチル、1, 2-ジメチル-シクロブチル、1, 3-ジメチル-シクロブチル、2, 2-ジメチル-シクロブチル、2, 3-ジメチル-シクロブチル、2, 4-ジメチル-シクロブチル、3, 3-ジメチル-シクロブチル、1-*n*-プロピル-シクロプロピル、2-*n*-プロピル-シクロプロピル、1-イソプロピル-シクロプロピル、2-イソプロピル-シクロプロピル、1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピル、1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル、2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等が挙げられる。

[0017] 炭素数 1～6 のアルコキシ基は、上記炭素数 1～6 のアルキル基に酸素原子（－O－）が結合した基が挙げられ、その具体例としては、メトキシ、エトキシ、*n*－プロポキシ、イソプロポキシ、*n*－ブトキシ、イソブトキシ、*s*－ブトキシ、*t*－ブトキシ、*n*－ペントキシ、1－メチル－*n*－ブトキシ、2－メチル－*n*－ブトキシ、3－メチル－*n*－ブトキシ、1, 1－ジメチル－*n*－プロポキシ、1, 2－ジメチル－*n*－プロポキシ、2, 2－ジメチル－*n*－プロポキシ、1－エチル－*n*－プロポキシ、*n*－ヘキシルオキシ、1－メチル－*n*－ペンチルオキシ、2－メチル－*n*－ペンチルオキシ、3－メチル－*n*－ペンチルオキシ、4－メチル－*n*－ペンチルオキシ、1, 1－ジメチル－*n*－ブトキシ、1, 2－ジメチル－*n*－ブトキシ、1, 3－ジメチル－*n*－ブトキシ、2, 2－ジメチル－*n*－ブトキシ、2, 3－ジメチル－*n*－ブトキシ、3, 3－ジメチル－*n*－ブトキシ、1－エチル－*n*－ブトキシ、2－エチル－*n*－ブトキシ、1, 1, 2－トリメチル－*n*－プロポキシ、1, 2, 2－トリメチル－*n*－プロポキシ、1－エチル－1－メチル－*n*－プロポキシ、1－エチル－2－メチル－*n*－プロポキシ基等が挙げられる。

[0018] *n* は、1～10 の整数であるが、2～8 の整数が好ましく、4～8 の整数がより好ましい。

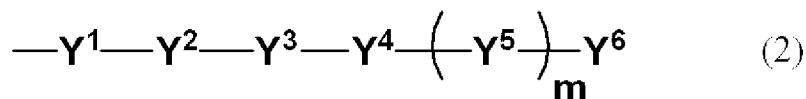
○および *p* は、1 または 2 の整数を表すが、いずれも 1 が好ましい。

[0019] 上記液晶性側鎖は、例えば、上記液晶性側鎖を有する（メタ）アクリル系モノマー、ビニル系モノマー、スチレン系モノマー、マレイミド系モノマー等を用いてポリマー中に導入することができるが、上述のとおり上記液晶性側鎖を有する（メタ）アクリル系モノマーを用いてポリマー中に導入することが好ましい。

なお、これらのモノマーは公知の方法により製造することができる。

[0020] また、垂直配向性基としては、特に限定されるものではないが、炭素数が 6～20 程度の炭化水素基を含む基が好ましく、具体的には式（2）で表される基が好適である。

[0021] [化4]



[0022] 式(2)中、Y¹は、単結合、または—O—、—CH₂O—、—COO—、—OCO—、—NHCO—、—NH—CO—O—および—NH—CO—NH—から選ばれる結合基を表し、Y²は、単結合、炭素数1～15のアルキレン基または—CH₂—CH(OH)—CH₂—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、環状基上の任意の水素原子がZで置換されていてもよく、Y³は、単結合または炭素数1～15のアルキレン基を表し、Y⁴は、単結合、ベンゼン環、シクロヘキサン環もしくは複素環から選ばれる2価の環状基、または炭素数17～30のステロイド骨格を有する2価の有機基を表し、環状基上の任意の水素原子がZ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Zで置換されていてもよく、mは0～4の整数を表し、mが2以上の場合、Y⁵は互いに同一でも異なってもよく、Y⁶は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のフッ化アルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基または炭素数1～18のフッ化アルコキシ基を表し、Zは、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のフッ化アルキル基、炭素数1～3のフッ化アルコキシ基またはフッ素原子を表し、アルキレン基、アルキル基、フッ化アルキル基、アルコキシ基およびフッ化アルコキシ基は、結合基同士が隣り合わない限り、その中に1～3の上記結合基を有していてもよく、Y²～Y⁶において、アルキレン基、—CH₂—CH(OH)—CH₂—基、2価の環状基、ステロイド骨格を有する2価の有機基、アルキル基およびフッ化アルキル基は、それらに隣接する基と上記結合基を介して結合していてもよい。ただし、Y²～Y⁶が表す置換基の総炭素数は、6～30である。

[0023] 上記炭素数1～15のアルキレン基は、上記炭素数1～6のアルキル基お

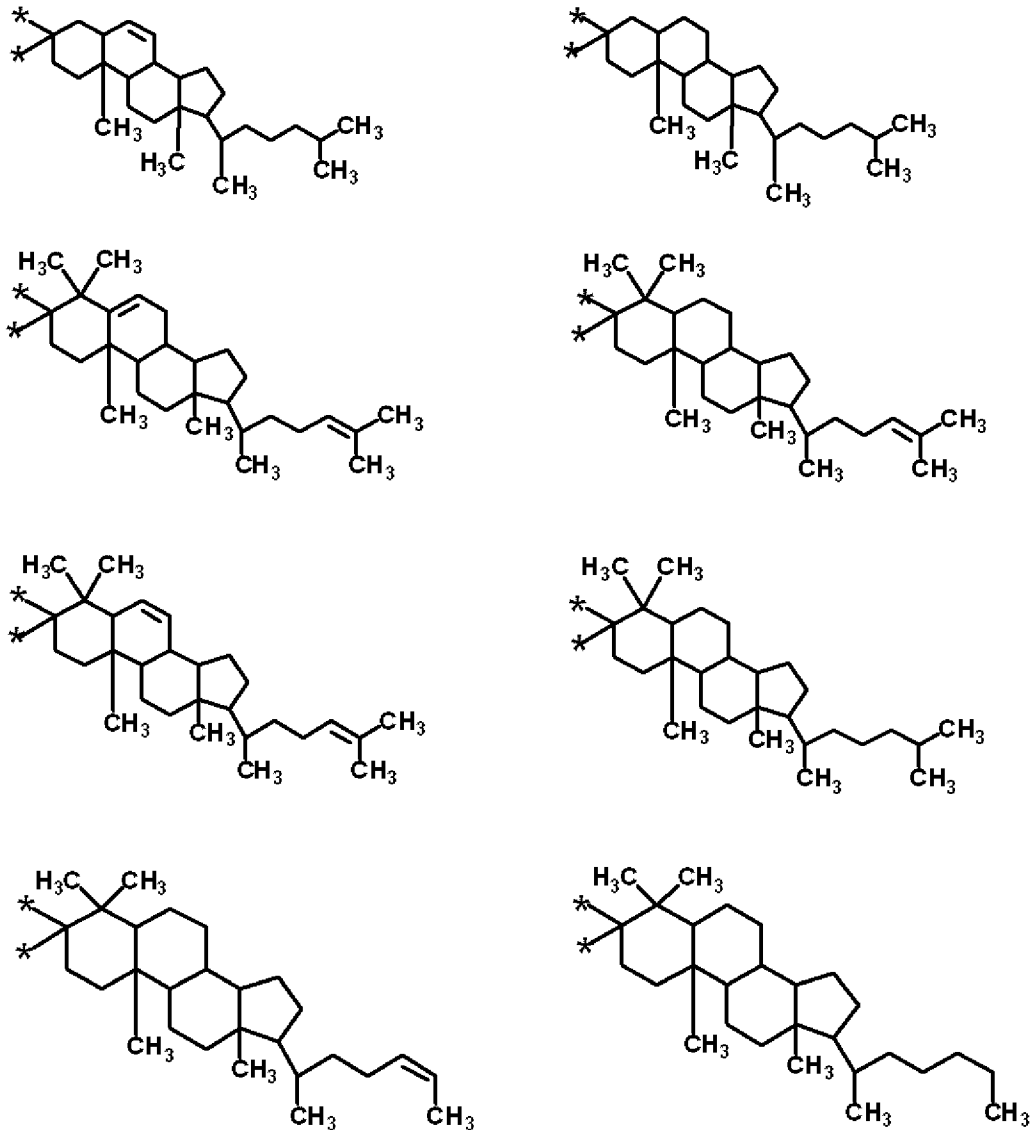
よび後述する炭素数 1 ~ 18 のアルキル基のうち炭素数 1 ~ 15 のアルキル基から水素原子を 1 つ除去した 2 価の基が挙げられ、その具体例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン基等が挙げられる。

複素環の具体例としては、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、ピリジン環、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、これらの中でも、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が好ましい。

[0024] 炭素数 17 ~ 30 のステロイド骨格を有する 2 価の有機基の具体例としては、コレステリル、アンドステリル、 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 -ヒドキシメチルステリル、 11α -プロゲステリル、ラノステリル、メストラニル、メチルテストロステリル、ノレチステリル、プレグネノロニル、 β -シトステリル、スチグマステリル、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 価の有機基であり、より具体的には、下記に示される 2 価の有機基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0025]

[化5]



(式中、*は結合位置を表す。)

[0026] 炭素数 1～18 のアルキル基としては、上記炭素数 1～6 で例示したアルキル基に加え、*n*-ヘプチル、1-メチル-*n*-ヘキシル、2-メチル-*n*-ヘキシル、3-メチル-*n*-ヘキシル、1, 1-ジメチル-*n*-ペンチル、1, 2-ジメチル-*n*-ペンチル、1, 3-ジメチル-*n*-ペンチル、2, 2-ジメチル-*n*-ペンチル、2, 3-ジメチル-*n*-ペンチル、3, 3-ジメチル-*n*-ペンチル、1-エチル-*n*-ペンチル、2-エチル-*n*-ペンチル、3-エチル-*n*-ペンチル、1-メチル-1-エチル-*n*-ブチル、1-メチル-2-エチル-*n*-ブチル、1-エチル-2-メチル-*n*-

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

炭素数1～18のフッ化アルキル基としては、上記炭素数1～18のアルキル基における少なくとも1つの水素原子をフッ素原子で置換した基が挙げられ、その具体例としては、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル、ノナフルオロブチル、4, 4, 4-トリフルオロブチル、ウンデカフルオロペンチル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル、トリデカフルオロヘキシル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロヘキシル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル等が挙げられる。

[0027] 炭素数1～18のフッ化アルコキシ基の具体例としては、上記炭素数1～18のフッ化アルキル基に酸素原子(-O-)が結合した基が挙げられ、そ

の具体例としては、フルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、ペンタフルオロエトキシ、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ、ヘプタフルオロプロポキシ、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロポキシ、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エトキシ、ノナフルオロブトキシ、4, 4, 4-トリフルオロブトキシ、ウンデカフルオロペンチルオキシ、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチルオキシ、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルオキシ、トリデカフルオロヘキシルオキシ、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシルオキシ、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロヘキシルオキシ、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

[0028] なお、上記Zにおける、炭素数1～3のアルキル基としては、上記炭素数1～6で例示した基のうち炭素数1～3のものが挙げられ、炭素数1～3のアルコキシ基としては、上記炭素数1～6のアルコキシ基で例示した基のうち炭素数1～3のものが挙げられ、炭素数1～3のフッ化アルキル基としては、上記炭素数1～18のフッ化アルキル基で例示した基のうち炭素数1～3のものが挙げられ、炭素数1～3のフッ化アルコキシ基としては、上記炭素数1～18のフッ化アルコキシ基で例示した基のうち、炭素数1～3のものが挙げられる。

[0029] これらの中でも、合成の容易さ等の点から、Y¹は単結合が好ましく、Y²はベンゼン環またはシクロヘキサン環が好ましく、Y³は炭素数1～15のアルキレン基が好ましく、炭素数1～9のアルキレン基がより好ましく、Y⁴はベンゼン環、シクロヘキサン環または炭素数17～30のステロイド骨格を有する2価の有機基が好ましく、Y⁵はベンゼン環またはシクロヘキサン環が好ましく、Y⁶は炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～10のフッ化アルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基または炭素数1～10のフッ化アルコキシ基が好ましく、炭素数1～12のアルキル基または炭素数1～12のアル

ルコキシ基がより好ましく、炭素数 1 ～ 9 のアルキル基または炭素数 1 ～ 9 のアルコキシ基がより一層好ましい。

ただし、 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。

また、原料の入手性や合成の容易さ等の点から、 m は 0 ～ 3 が好ましく、0 ～ 2 がより好ましく、0 または 1 がより一層好ましい。

[0030] なお、上記アルキレン基、アルキル基、フッ化アルキル基、アルコキシ基およびフッ化アルコキシ基は、結合基同士が隣り合わない限り、その中に 1 ～ 3 の上述した結合基を有していてもよく、 $Y^2 \sim Y^6$ において、アルキレン基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 基、2 価の環状基、ステロイド骨格を有する 2 価の有機基、アルキル基およびフッ化アルキル基は、それらに隣接する基と上述した結合基を介して結合していてもよい。

[0031] また、 $Y^2 \sim Y^6$ がそれぞれ表す置換基の総炭素数は 6 ～ 30 であるが、6 ～ 20 が好ましい。

特に、得られる液晶ポリマーの垂直配向性および塗布性等を考慮すると、垂直配向性基は、炭素数 7 ～ 18、特に 8 ～ 15 のアルキル基を含む基が好ましい。

具体的な垂直配向性基としては、例えば炭素数 6 ～ 20 程度の炭化水素基が挙げられる。炭素数 6 ～ 20 の炭化水素基としては、直鎖状、分岐状または環状の炭素数 6 ～ 20 のアルキル基または芳香族基を含む炭素数 6 ～ 20 の炭化水素基が挙げられる。

したがって上記式 (2) において、上記 Y^1 、 Y^2 および Y^4 が、単結合であり、 Y^3 が、単結合または炭素数 1 ～ 15 のアルキレン基（好ましくは炭素数 1 ～ 15 のアルキレン基）であり、 m が、0 であり、 Y^6 が、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基であり、 Y^3 および Y^6 の総炭素数が 6 ～ 20 のアルキル基 ($a - 1$) が好ましく、総炭素数が 7 ～ 18 のアルキル基がより好ましく、総炭素数が 8 ～ 15 のアルキル基がより一層好ましい。

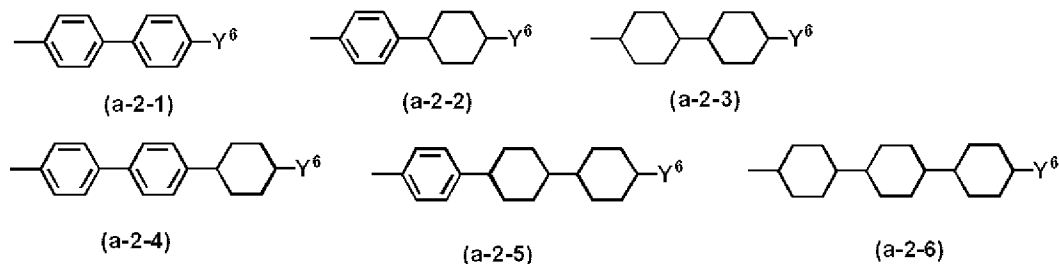
このような垂直配向性基 ($a - 1$) の具体例としては、上述した炭素数 1

～18のアルキル基で例示した炭素数6～18のアルキル基に加え、*n*-ノナデシル、*n*-エイコシニル基等が挙げられる。

[0032] また、上記垂直配向性基（*a*-1）以外にも、例えば、上記 $Y^1 \sim Y^4$ が、単結合であり、*m*が、2または3であり、 Y^5 が、ベンゼン環またはシクロヘキサン環であり、 Y^6 が、炭素数1～18のアルキル基である垂直配向性基（*a*-2）も好適に用いることができる。

このような垂直配向性基（*a*-2）の具体例としては、下記（*a*-2-1）～（*a*-2-6）で示される基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0033] [化6]



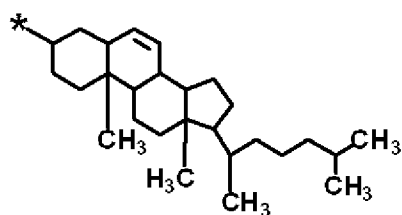
（式中、 Y^6 は上記と同じ。）

[0034] さらに、上記垂直配向性基（*a*-1）および（*a*-2）に加え、例えば、上記 $Y^1 \sim Y^3$ が単結合であり、 Y^4 が炭素数17～30のステロイド骨格を有する2価の有機基であり、*m*が0であり、 Y^6 が水素原子である垂直配向性基（*a*-3）も好適に用いることができる。

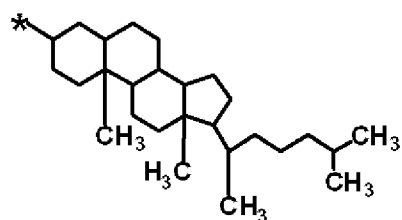
このような垂直配向性基（*a*-3）としては、例えば、下記（*a*-3-1）～（*a*-3-8）で示される基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0035]

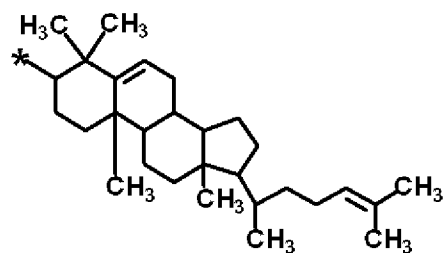
[化7]



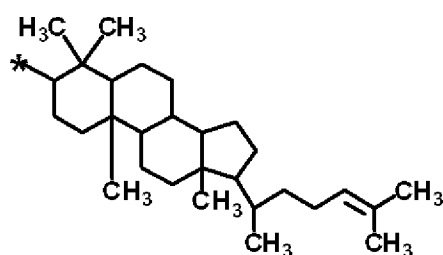
(a-3-1)



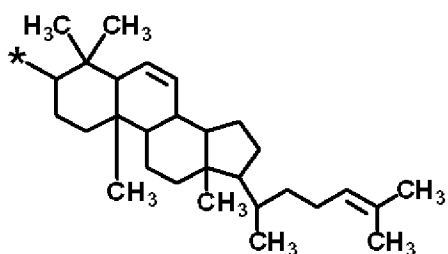
(a-3-2)



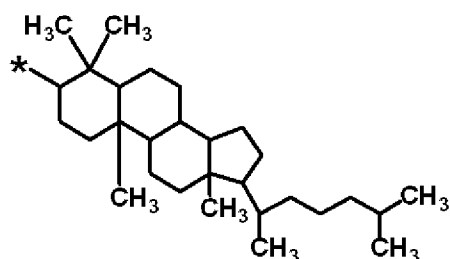
(a-3-3)



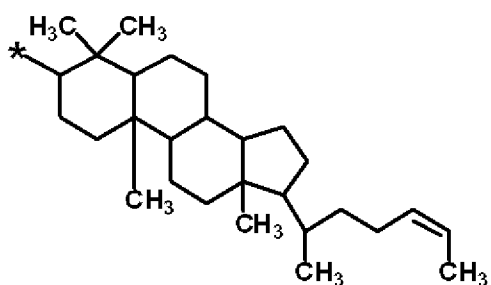
(a-3-4)



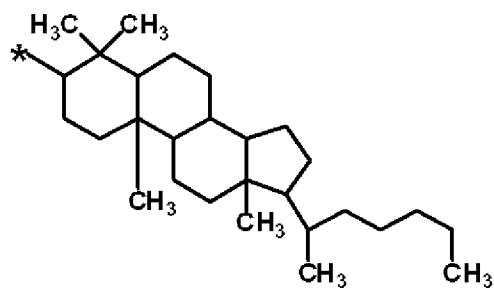
(a-3-5)



(a-3-6)



(a-3-7)



(a-3-8)

(式中、*は結合位置を表す。)

[0036] 以上で説明した垂直配向性基は、これを有する（メタ）アクリル系モノマー、ビニル系モノマー、スチレン系モノマー、マレイミド系モノマー等の不

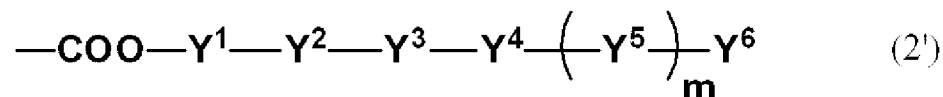
飽和二重結合を有するモノマーを用いてポリマー中に導入することができるが、この場合も、上記垂直配向性基を有する（メタ）アクリル系モノマーを用いてポリマー中に導入することが好ましい。

具体的なモノマーとしては、（メタ）アクリル酸のアルキルエステル、アルキルビニルエーテル、２－アルキルスチレン、３－アルキルスチレン、４－アルキルスチレン、N－アルキルマレイミドで、当該アルキル基が炭素数６～２０のものが挙げられる。

これらのモノマーは、公知の方法により製造することができ、また市販品として入手可能なものもある。

なお、上記式（２）で表される垂直配向性基を有する（メタ）アクリル系モノマーを用いてポリマー中に垂直配向性基を導入する場合、その垂直配向性側鎖は下記式（２'）で示される。

[0037] [化8]



[0038] さらに、本発明で用いる（Ａ）成分のポリマーが有する熱架橋性基としては、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、ブロックイソシアネート基、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリル基、エポキシ基、オキセタニル基、アルコキシシリル基が挙げられる。

これらの中でも、低温かつ短時間で熱硬化膜を形成するという点から、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシシリル基が好ましい。

[0039] これらの熱架橋性基も、これを有する（メタ）アクリル系モノマー、ビニル系モノマー、スチレン系モノマー、マレイミド系モノマー等の不飽和二重結合を有するモノマーを用いてポリマー中に導入することができるが、この場合も、（メタ）アクリル酸の熱架橋性基含有アルキルエステルを用いてポリマー中に導入することが好ましい。

[0040] 熱架橋性基として上記ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシシリル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、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)アクリルアミド、N-(カルボキシフェニル)メタクリルアミド等のカルボキシル基を有するモノマー；ヒドロキシスチレン、N-(ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、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)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、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；アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等のアルコキシシリル基を有するモノマー等が挙げられる。

[0041] また、本発明の効果を損なわない限りにおいて、上述の液晶性側鎖を有するモノマー、垂直配向性基を有するモノマー、および熱架橋性基を有するモノマーの他に、これらモノマーと共重合可能であり、液晶性側鎖、垂直配向

性基および熱架橋性基を有しないその他のモノマーを併用することができる。

その他のモノマーの具体例としては、（メタ）アクリル酸エステル化合物、マレイミド化合物、アクリルアミド化合物、アクリロニトリル、マレイン酸無水物、スチレン化合物およびビニル化合物等が挙げられる。

[0042] 以下、その他の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。

アクリル酸エステル化合物の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、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、tert-ブチルアクリレート、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等が挙げられる。

[0043] メタクリル酸エステル化合物の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、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、tert-ブ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、γ-ブチロラクトンメタクリレート等が挙げられる。

[0044] マレイミド化合物の具体例としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド等が挙げられる。

スチレン化合物の具体例としては、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。

ビニル化合物の具体例としては、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、1,7-オクタジエンモノエポキサイド等が挙げられる。

[0045] 本発明で用いる(A)成分のポリマーは、液晶性側鎖を有するモノマーから選ばれる少なくとも1種と、垂直配向性基を有するモノマーから選ばれる少なくとも1種と、熱架橋性基を有するモノマーから選ばれる少なくとも1種と、所望によりその他モノマーとを共重合させて得ることができる。

この場合、各モノマーの使用量は、目的とする液晶ポリマーが得られる限り特に限定されるものではないが、良好な垂直配向性および熱硬化性を発揮させつつ、液晶ポリマーの塗布性を確保することなどを考慮すると、全モノマー中、液晶性側鎖を有するモノマー3～90モル%、垂直配向性基を有するモノマー3～90モル%、熱架橋性基を有するモノマー3～90モル%、0～91モル%のその他のモノマー（ただし、これらモノマーの合計は100モル%である）であることが好ましい。

[0046] 重合方法は特に限定されるものではないが、例えば、上記各モノマーを、重合開始剤の存在下、溶媒中で、50～110℃で反応させる方法が挙げられる。

反応溶媒は、使用する各モノマーおよび重合開始剤の溶解能を有するものであれば特に限定されるものではなく、その具体例としては、後述する(C)成分の溶剤で列挙するものを好適に使用できる。

[0047] 上記反応により得られる(A)成分のポリマーは、通常、溶液の状態であるが、後述するように、そのまま(A)成分のポリマー（溶液）として使用することができる。

また、上記方法で得られたポリマー溶液を、攪拌したジエチルエーテルや

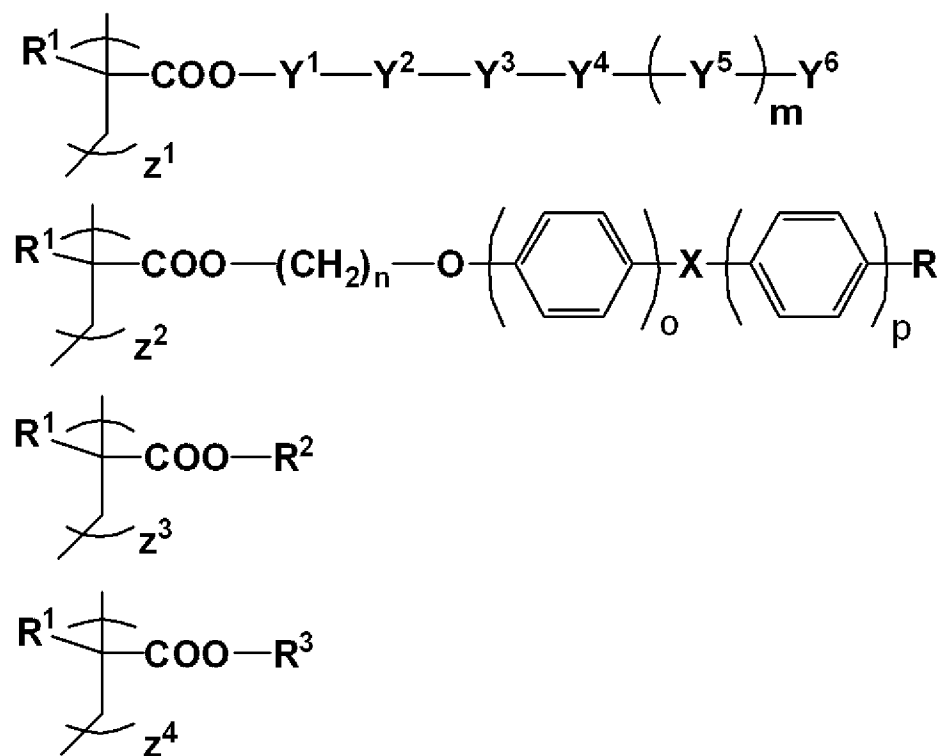
水等に投入して再沈殿させ、生成した沈殿物をろ過・洗浄した後、常圧または減圧下で、常温または加熱乾燥し、粉体状のポリマーとしてもよい。この操作により、残存する重合開始剤や、未反応モノマーを除去することができ、その結果、純度の高いポリマー粉体を得ることができる。なお、一度の操作では精製が不十分である場合、得られた粉体を溶剤に再溶解させ、上記の操作を繰り返せばよい。

精製したポリマー粉末は、そのまま用いても、後述する（C）成分の溶剤に再溶解した溶液形態で用いてもよい。

また、本発明においては、（A）成分のポリマーは、複数種のポリマーの混合物であってもよい。

[0048] なお、上記各モノマーとして、全て（メタ）アクリル系モノマーを用いた場合、得られる（A）成分のポリマーの一例としては、例えば、下記式で表されるものが挙げられる。

[0049] [化9]



（式中、Y¹～Y⁶、X、R、m、n、o、pは上記と同じ。R¹は、水素原子ま

たはメチル基を表し、 R^2 は、熱架橋性基を有するアルキル基を表し、 R^3 は、炭素数1～5のアルキル基を表し、 $z^1 \sim z^4$ は、モノマー単位のモル%を表し、 $z^1 \sim z^3$ は互いに独立して3～90の数を、 z^4 は0～91の数を表し、 $z^1 + z^2 + z^3 + z^4 = 100$ を満たす。)

[0050] 本発明の熱硬化性樹脂組成物における(B)成分の架橋剤としては、(A)成分のポリマーが有する熱架橋性基と架橋を形成する基であれば特に限定されるものではないが、本発明においては、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などが挙げられる。

[0051] 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、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。

これらは市販品としても入手可能であり、例えば、日本サイテックインダストリーズ(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)、同メチル化尿素樹脂(商品名:UFR(登録商標)65)、同ブチル化尿素樹脂(商品名:UFR(登録商標)300、U-VAN10S60、U-VAN10R、U-VAN11HV)、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。

[0052] 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。

これらも市販品として入手可能であり、例えば、日本サイテックインダストリーズ（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。

[0053] 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。

これらも市販品として入手可能であり、例えば、日本サイテックインダストリーズ（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。

[0054] また、本発明で用いる架橋剤は、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。

そのような化合物の具体例としては、米国特許第6323310号明細書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。

[0055] また（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

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架橋剤も用いることができる。

[0056] そのようなポリマー架橋剤としては、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、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。

ポリマー架橋剤の重量平均分子量は特に限定されるものではないが、通常、1,000～500,000程度であり、好ましくは2,000～200,000、より好ましくは3,000～150,000、より一層好ましくは3,000～50,000である。

なお、ポリマー架橋剤は、合成後のポリマー溶液のまま用いてもよい。

上述した各種架橋剤は、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。

[0057] 本発明の熱硬化性樹脂組成物における（B）成分の架橋剤の含有量は、得られる硬化膜の垂直配向性や耐熱性、さらには表面タック性および透明性等を考慮すると、（A）成分のポリマー100質量部に対し、1～100質量部が好ましく、5～50質量部がより好ましい。

[0058] 本発明の熱硬化性樹脂組成物に用いられる（C）成分の溶剤としては、上述した（A）成分のポリマー、（B）成分の架橋剤、および後述する必要に応じて用いられるその他の成分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。

[0059] 溶剤の具体例としては、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、イソブタノール、2-メチル-1-ブタノール、n-ペンタノール等のアルコール類；ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、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モノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のグリコールエーテル類；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、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アセテート等のグリコールエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；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-ヘプタノン等のケトン類； 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、乳酸ブチル等のエステル類；シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル類；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-ピロリドン等のアミド類が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0060] 本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いて樹脂フィルム上に硬化膜を形成する場合は、基材フィルムに悪影響を及ぼさない、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を用いることが好ましい。

[0061] 溶剤の使用量としては、(A)成分および(B)成分等の種類や溶剤の種類等によって変動するものであるため一概に規定することはできないが、(C)成分の溶剤以外の成分の濃度(固形分濃度)が、1～90質量%程度と

なる量が好ましく、5～70質量%程度となる量がより好ましく、10～60質量%程度となる量がより一層好ましい。

なお、(A)成分や(B)成分としてポリマー溶液を用いる場合、それに含まれる溶剤と、(C)成分の溶剤との合計量が上記の固形分濃度となる量であることが好ましい。

[0062] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、上記(A)～(C)成分に加え、ポリマーの熱硬化反応を促進させることを目的として、(D)成分として架橋触媒を含んでいてもよい。

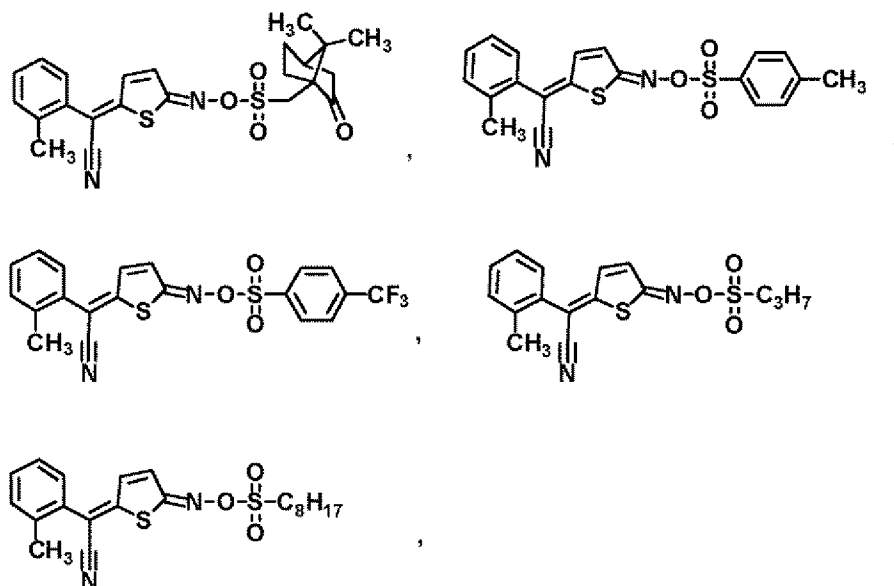
架橋触媒としては、酸や、加熱処理時の温度（例えば、80～250℃程度）で熱分解して酸を発生する熱酸発生剤を用いることが好ましい。

[0063] 酸の具体例としては、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、その水和物または塩等が挙げられる。

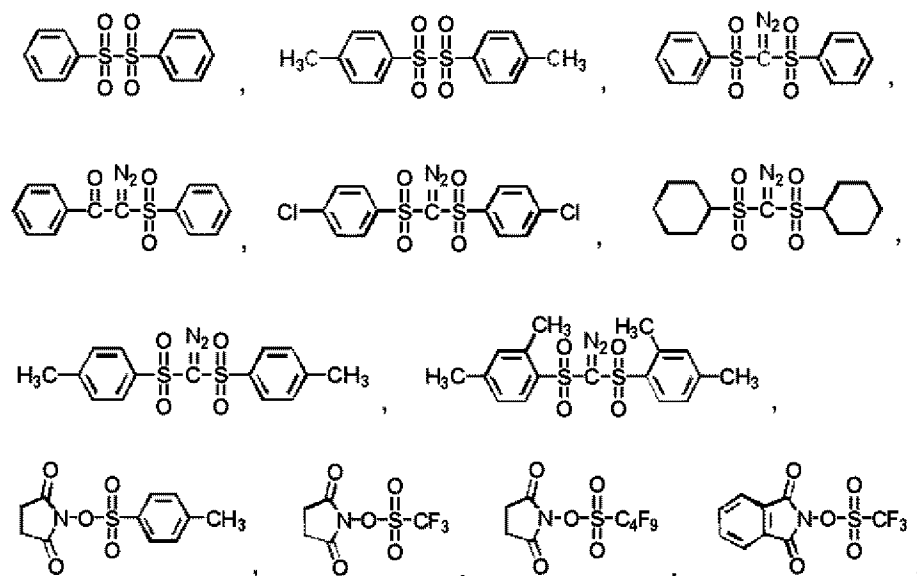
[0064] 熱酸発生剤の具体例としては、ビス(トシルオキシ)エタン、ビス(トシルオキシ)プロパン、ビス(トシルオキシ)ブタン、p-ニトロベンジルトシレート、o-ニトロベンジルトシレート、1, 2, 3-フェニレントリス(メチルスルホネート)、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩、p-トルエンスルホン酸モルホニウム塩、p-トルエンスルホン酸エチルエステル、p-トルエンスルホン酸プロピルエステル、p-トルエンスルホン酸ブチルエステル、p-トルエンスルホン酸イソブチルエステル、p-トルエンスルホン酸メチルエステル、p-トルエンスルホン酸フェネチルエステル、シ

アノメチル p-トリエンシルホネート、2, 2, 2-トリフルオロエチル p-トリエンシルホネート、2-ヒドロキシブチル p-トリエンシルホネート、N-エチル-p-トリエンシルホンアミド等や、下記式で表される化合物などが挙げられる。

[0065] [化10]

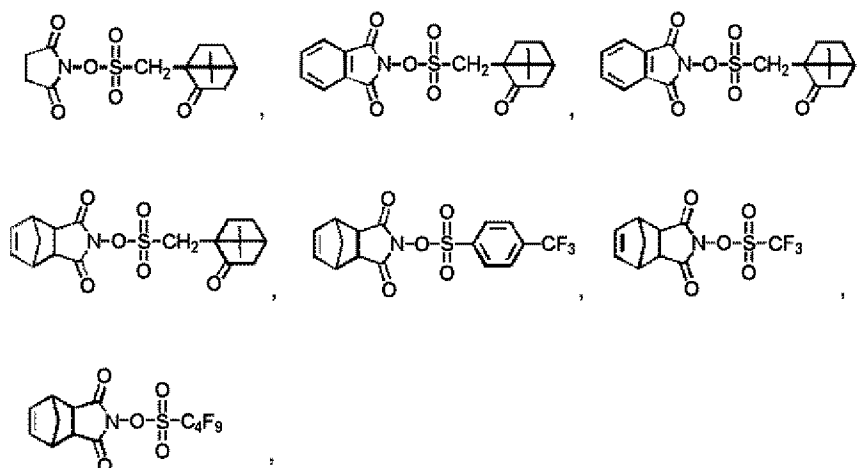


[0066] [化11]

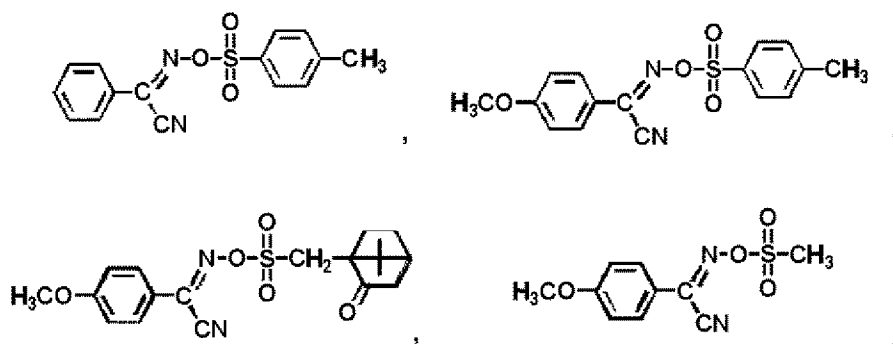


[0067]

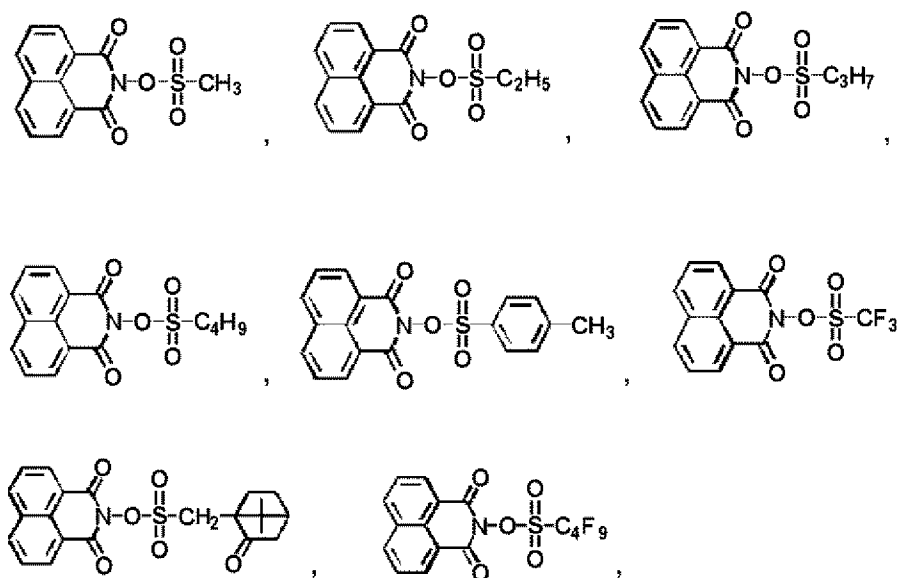
[化12]



[0068] [化13]

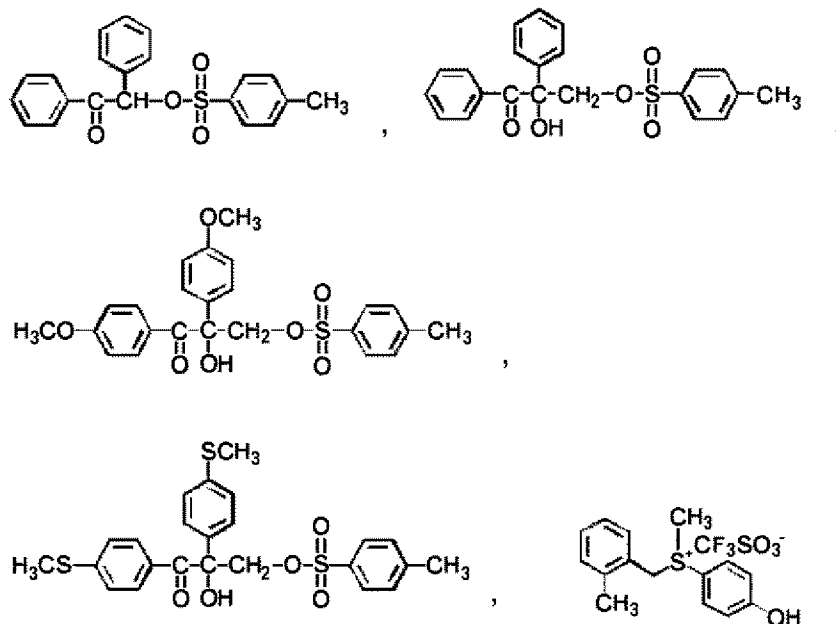


[0069] [化14]



[0070]

[化15]



[0071] 本発明の熱硬化性樹脂組成物中における（Ｄ）成分の含有量は、特に限定されるものではないが、得られる硬化膜の熱硬化性、表面タック性および透明性、並びに組成物の保存安定性などを考慮すると、（Ａ）成分のポリマーおよび（Ｂ）成分の架橋剤の合計１００質量部に対し、０．０１～２０質量部が好ましく、０．１～１５質量部がより好ましく、０．５～１０質量部がより一層好ましい。

[0072] さらに、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、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。

[0073] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、（Ａ）成分のポリマー、（Ｂ）成分の架橋剤、（Ｃ）成分の溶剤、必要に応じて用いられる（Ｄ）成分の架橋触媒等を任意の順序で混合して調製することができる。

調製法の一例としては、(C)成分の溶剤に溶解した(A)成分の溶液に、(B)成分および必要に応じて用いられる(D)成分等を所定の割合で混合し、均一な溶液とする方法が挙げられる。

[0074] また、上述のとおり、重合反応等によって得られた（Ａ）成分のポリマー

溶液（すなわち、（Ａ）成分と（Ｃ）成分を含む）をそのまま使用することもできるが、この場合、（Ａ）成分のポリマー溶液に、上記と同様に（Ｂ）成分および必要に応じて用いられる（Ｄ）成分等を加えて均一な溶液としてもよい。この際、濃度調整等を目的としてさらに（Ｃ）成分の溶剤を添加してもよい。また、（Ａ）成分のポリマー溶液に用いられる溶剤と、濃度調整用の溶剤とは同一のものでも、異なるものでもよい。

なお、調製された熱硬化性樹脂組成物は、孔径 0.2 μm 程度のフィルタなどを用いて濾過した後に用いることが好ましい。

[0075] 以上説明した本発明の熱硬化性樹脂組成物は、直接（配向膜を用いることなく）基板上に塗布した後、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、ホメオトロピック配向した硬化膜（単層塗布型ホメオトロピック配向膜）を形成することができる。

基板の具体例としては、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（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 基板や、トリアセチルセルロース（TAC）フィルム、ポリカーボネート（PC）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基板などが挙げられる。

塗布法としては、特に限定されるものではなく、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、印刷等の公知の各種塗布法を用いることができる。

[0076] 加熱乾燥の条件は、架橋剤による架橋反応が進行する限り特に限定されるものではなく、例えば、60～200℃、好ましくは70～160℃、0.4～60分間、好ましくは0.5～10分間の範囲の中から適宜選択すればよい。

なお、加熱乾燥後、20～30℃程度に冷却し、24時間程度放置することが好ましい。

[0077] 得られる硬化膜の膜厚は、使用する基板の段差や光学的、電氣的性質を考慮して適宜選択されるものであるが、通常、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0078] このようにして得られた本発明の単層塗布型ホメオトロピック配向膜は、基板から剥離してフィルムとして用いても、基板上に形成された液晶配向層として用いてもよい。

このような単層塗布型ホメオトロピック配向膜は、表示装置や記録材料等の用途に好適な光学特性を有する材料であり、特に、液晶ディスプレイ用の偏光板や、位相差板等の光学補償フィルムとして好適に用いることができる。

実施例

[0079] 以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、実施例で用いた各測定装置は以下のとおりである。

[平均分子量測定]

装置：(株)島津製作所製 高速液体クロマトグラフ装置 Prominence

カラム：Shodex (登録商標) KF-803L+KF-804L

カラム温度： 40°C

溶媒：テトラヒドロフラン (流量 $1 \text{ mL}/\text{分}$)

検出器：RI

検量線：標準ポリスチレン

[膜厚測定]

装置：(株)ミットヨ製マイクロメータ MEQ-30

[Rth, Δnの評価]

装置：Axometrics社製 Axoscan

Rth：ホメオトロピック液晶層の厚さ方向のリタレーション値

$$Rth = \{ (Nx + Ny) / 2 - Nz \} \times d \text{ [nm]}$$

液晶層面内の最大屈折率を示す方向の屈折率：Nx

それと直交する方向の屈折率：Ny

厚さ方向の屈折率： N_z

液晶層の厚さ： d (nm)

Δn ：厚さ方向屈折率 N_z から N_x と N_y の平均値を引いたもの

[0080] [略記号]

以下で用いる略記号の意味は、次のとおりである。

(A) 成分：ポリマー原料および重合触媒

LAA：ラウリルアクリレート

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

6Be：4-メトキシフェニル 4-((6-(アクリロイルオキシ)ヘキシル)オキシ)ベンゾエート

MMA：メチルメタクリレート

AIBN： α, α' -アゾビスイソブチロニトリル

[0081] (B) 成分：架橋剤およびその原料

CYM303：ヘキサメトキシメチルメラミン (CYMEL 303、日本サイテックインダストリーズ (株) 製)

BMAA：N-ブトキシメチルアクリルアミド

PBMAA：ポリ (N-ブトキシメチルアクリルアミド)

[0082] (C) 成分：溶剤

PM：プロピレングリコールモノメチルエーテル

CH：シクロヘキサノン

[0083] (D) 成分：架橋触媒

PTSA：p-トルエンスルホン酸・一水和物

[0084] [合成例1] ポリマーP1 (A成分) の合成

国際公開第2013/133078号の合成例3記載の方法で合成した6Be 7.0 g、LAA (東京化成工業 (株) 製) 2.0 g、HEMA (東京化成工業 (株) 製) 1.0 g、重合触媒としてAIBN (和光純薬工業 (株) 製) 0.17 gをCH 18.9 gに溶解し、75℃で16時間反応させてアクリル共重合体溶液P1 (固形分濃度35質量%)を得た。得られたアク

リル共重合体の数平均分子量（以下、 M_n と称す。）は16,500、重量平均分子量（以下、 M_w と称す。）は35,800であった。

[0085] [合成例2] ポリマーP2（A成分）の合成

6Be6.5g、LAA2.5g、HEMA1.5g、AIBN0.17gをCH18.9gに溶解し、75℃で16時間反応させてアクリル共重合体溶液P2（固形分濃度35質量%）を得た。得られたアクリル共重合体の M_n は15,300、 M_w は33,200であった。

[0086] [合成例3] ポリマーP3（比較例）の合成

6Be7.0g、MMA2.0g、HEMA1.0g、AIBN0.17gをCH18.9gに溶解し、75℃で16時間反応させてアクリル共重合体溶液P3（固形分濃度35質量%）を得た。得られたアクリル共重合体の M_n は16,900、 M_w は36,500であった。

[0087] [合成例4] ポリマーP4（B成分）の合成

BMAA（東京化成工業（株）製）25.0g、AIBN1.04gをPM48.4gに溶解し、85℃で20時間反応させてアクリル共重合体溶液P4（固形分濃度35質量%）を得た。得られたアクリル共重合体の M_n は4,800、 M_w は3,100であった。

[0088] [実施例1-1～1-4, 比較例1-1～1-3]

表1に示す割合にて（A）～（D）成分を混合し、実施例1-1～1-4、比較例1-1～1-3の各熱硬化性樹脂組成物を調製した。なお、（A）成分におけるP1～P3は、アクリル共重合体溶液の使用量（g）を表し、（B）成分のうちP4は、アクリル共重合体溶液の使用量（g）を表す。

[0089]

[表1]

	A成分 (g)	B成分 (g)	C成分 (g)	D成分 (g)
実施例1-1	P1 10	CYM303 0.7	CH 2.9	PTSA 0.086
実施例1-2	P1 10	P4 2.0	CH 0.70	PTSA 0.086
実施例1-3	P1 10	P4 3.0	CH 0.79	PTSA 0.086
実施例1-4	P2 10	P4 2.0	CH 0.70	PTSA 0.086
比較例1-1	P1 10	-	CH 0.61	-
比較例1-2	P1 10	-	CH 0.61	PTSA 0.01
比較例1-3	P3 10	P4 2.0	CH 0.70	PTSA 0.086

[0090] [実施例2-1～2-4，比較例2-1～2-3]

実施例1-1～1-4および比較例1-1～1-3で調製した各熱硬化性樹脂組成物を、25 μ m厚のCOPフィルム上にバーコーターを用いてウェット膜厚50 μ mにて塗布した。その後、それぞれについて温度110℃で120秒間、熱循環式オープン中で加熱乾燥を行い、COPフィルム上に熱硬化膜を形成した後、23℃で24時間放置して積層フィルムを得た。

[0091] [膜厚の評価]

実施例2-1～2-4，比較例2-1～2-3で作製した積層フィルムの厚みを測定した。測定値からCOPフィルムの厚みを引いた値を熱硬化膜の膜厚とした。

[0092] [Rth、 Δn の評価]

実施例2-1～2-4および比較例2-1～2-3で作製した積層フィルムの進相軸のRthを測定した。得られたRthを膜厚で割った値を熱硬化膜の Δn とした。

[0093] [塗膜の評価]

実施例2-1～2-4および比較例2-1～2-3で作製した積層フィル

ムを目視にて観察し白濁の有無を判定した。

[0094] [タックの評価]

実施例 2-1～2-4 および比較例 2-1～2-3 で作製した積層フィルムの熱硬化膜表面に指を接触させ、表面に接触跡が残るか否かを判定した。接触跡が残ったものをタックありとした。

上記各評価結果を表 2 に併せて示す。

[0095] [表2]

	膜厚 (μm)	Rth (nm)	Δn	塗膜	タック
実施例2-1	9	-123	0.014	透明	なし
実施例2-2	9	-160	0.018	透明	なし
実施例2-3	9	-144	0.016	透明	なし
実施例2-4	9	-101	0.011	透明	なし
比較例2-1	9	-	-	白濁	あり
比較例2-2	9	-	-	白濁	あり
比較例2-3	10	-22	0.002	透明	なし

[0096] 表 2 に示されるように、実施例 1-1～1-4 の熱硬化性樹脂組成物より得た硬化膜（実施例 2-1～2-4）は、いずれも 0.008 以上の高い Δn を示し、透明でタックのない塗膜が得られていることがわかる。

一方、(B) 成分を含まない比較例 2-1 および 2-2 の塗膜は白濁し、タックがあることが確認された。そのため、Rth の評価に至らなかった。

また、垂直配向性基を有しないポリマーを用いた比較例 2-3 の硬化膜では透明でタックのない塗膜が得られたものの、十分な Rth が得られていないことがわかる。

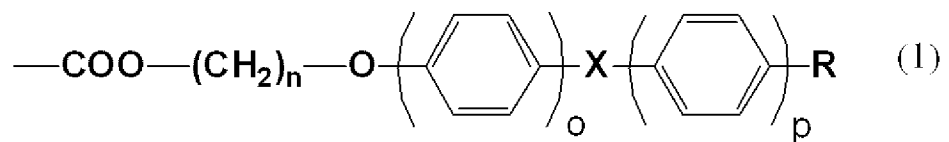
請求の範囲

[請求項1] (A) 式(1)で示される液晶性側鎖、垂直配向性基および熱架橋性基を有するポリマー、

(B) 架橋剤、並びに

(C) 溶剤を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

[化1]

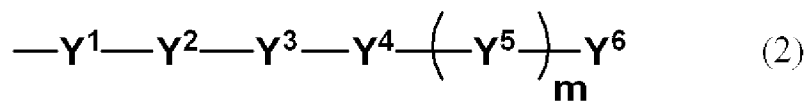


(式中、Xは、COO基またはOCO基を、Rは、水素原子、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～6のアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、または炭素数1～6のアルコキシ基を表し、nは、1～10の整数を、oおよびpは、1または2の整数を表す。)

[請求項2] 前記熱架橋性基が、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、ブロックイソシアネート基、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基、エポキシ基、オキセタニル基およびアルコキシシリル基から選ばれる1種または2種以上である請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記垂直配向性基が、式(2)で表される請求項1または2記載の熱硬化性樹脂組成物。

[化2]



(式中、Y¹は、単結合、または—O—、—CH₂O—、—COO—、—OCO—、—NHCO—、—NH—CO—O—および—NH—CO—NH—から選ばれる結合基を表し、

Y²は、単結合、炭素数1～15のアルキレン基または—CH₂—CH(OH)—CH₂—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、Zで置換されていてもよく、

Y³は、単結合または炭素数1～15のアルキレン基を表し、

Y⁴は、単結合、ベンゼン環、シクロヘキサン環もしくは複素環から選ばれる2価の環状基、または炭素数17～30の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、Z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、Zで置換されていてもよく、

mは、0～4の整数を表し、mが2以上の場合、Y⁵は互いに同一でも異なってもよく、

Y⁶は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のフッ化アルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基または炭素数1～18のフッ化アルコキシ基を表し、

Zは、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のフッ化アルキル基、炭素数1～3のフッ化アルコキシ基またはフッ素原子を表し、

前記アルキレン基、アルキル基、フッ化アルキル基、アルコキシ基およびフッ化アルコキシ基は、結合基同士が隣り合わない限り、その中に1～3の前記結合基を有していてもよく、

前記Y²～Y⁶において、アルキレン基、 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 基、2価の環状基、ステロイド骨格を有する2価の有機基、アルキル基およびフッ化アルキル基は、それらに隣接する基と前記結合基を介して結合していてもよい。

ただし、Y²～Y⁶が表す置換基の総炭素数は、6～30である。)

[請求項4]

前記Y¹、Y²およびY⁴が、単結合であり、前記Y³が、炭素数1～15のアルキレン基であり、前記mが、0であり、前記Y⁶が、炭素数1～18のアルキル基であり、前記Y³およびY⁶の総炭素数が、6

～20である請求項3記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 前記nが、2～8の整数を表し、前記oおよびpが、1であり、前記Rが、炭素数1～6のアルコキシ基である請求項1～4のいずれか1項記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 前記(B)成分が、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1～5のいずれか1項記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項7] (D)架橋触媒をさらに含有する請求項1～6のいずれか1項記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 前記(A)成分100質量部に対し、前記(B)成分1～100質量部含有する請求項1～7のいずれか1項記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 前記(A)成分および(B)成分の合計100質量部に対し、前記(D)成分0.01～20質量部含有する請求項7または8記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか1項記載の熱硬化性樹脂組成物を熱硬化させて形成されるホメオトロピック配向位相差フィルム。

[請求項11] 請求項1～9のいずれか1項記載の熱硬化性樹脂組成物を熱硬化させた後、冷却後24時間以上放置するホメオトロピック配向位相差フィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/06(2006.01)i, C08K5/053(2006.01)i, C08K5/42(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i, C09D133/14(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L1/00-101/14, C08K3/00-15/08

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.
Y	WO 2015/019962 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 12 February 2015 (12.02.2015), claims; paragraphs [0061], [0078] to [0083] & CN 105452404 A & TW 201527387 A	1-11
Y	JP 2007-217656 A (Fujifilm Corp.), 30 August 2007 (30.08.2007), claims; paragraphs [0015] to [0062], [0234] to [0239], [0244] to [0245], [0250] to [0251] & US 2009/0174844 A1 claims; paragraphs [0044] to [0092], [0274] to [0279], [0284] to [0285], [0290] to [0291] & WO 2007/083848 A1 & KR 10-2008-0091367 A	1-11

☒ 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
03 June 2016 (03.06.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

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/JP2016/061746

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-327924 A (Nitto Denko Corp.), 28 November 2000 (28.11.2000), claims (Family: none)	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. C08L101/06(2006.01)i, C08K5/053(2006.01)i, C08K5/42(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i, C09D133/14(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L1/00-101/14, C08K3/00-15/08

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
Y	WO 2015/019962 A1（日産化学工業株式会社）2015.02.12, 特許請求の範囲、[0061]、[0078]-[0083] & CN 105452404 A & TW 201527387 A	1 - 1 1
Y	JP 2007-217656 A（富士フイルム株式会社）2007.08.30, 特許請求の範囲、[0015]-[0062]、[0234]-[0239]、[0244]-[0245]、[0250]-[0251] & US 2009/0174844 A1, [特許請求の範囲]、[0044]-[0092], [0274]-[0279], [0284]-[0285], [0290]-[0291], & WO 2007/083848 A1 & KR 10-2008-0091367 A	1 - 1 1

☒ 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

0 3 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 6 . 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）

前田 孝泰

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

6 1 9 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	JP 2000-327924 A (日東電工株式会社) 2000. 11. 28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 1