

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成24年8月16日(2012.8.16)

【公表番号】特表2012-515228(P2012-515228A)

【公表日】平成24年7月5日(2012.7.5)

【年通号数】公開・登録公報2012-026

【出願番号】特願2011-545299(P2011-545299)

【国際特許分類】

C 08 F 32/08 (2006.01)

C 08 F 4/70 (2006.01)

G 02 F 1/1337 (2006.01)

【F I】

C 08 F 32/08

C 08 F 4/70

G 02 F 1/1337 5 2 0

【手続補正書】

【提出日】平成24年4月26日(2012.4.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

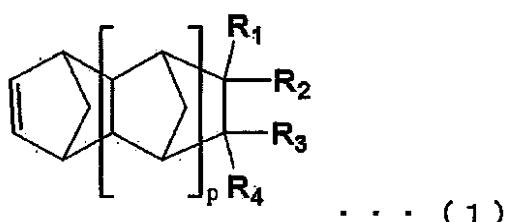
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の化学式(1)で示されるノルボルネン系单量体を含む、光反応性ノルボルネン系重合体。

【化1】



【前記化学式(1)において、

pは、0乃至4の整数であり、

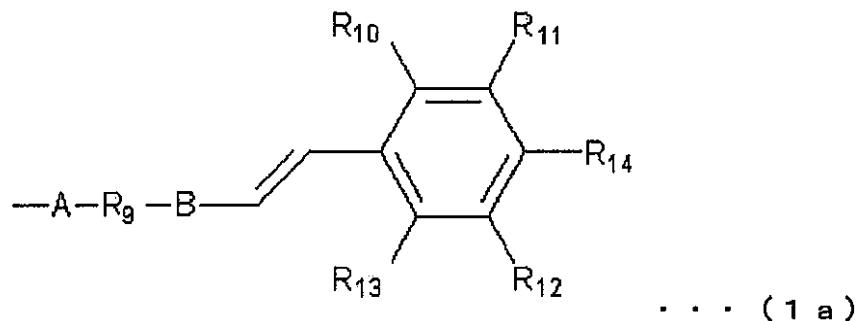
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及びR<sub>4</sub>のうちの少なくとも一つの基は、下記の化学式(1a)及び(1b)からなる群より選択される基であり、

残りの基は、互いに同一であるかまたは相違しており、それぞれ独立して、水素；ハロゲン；ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、アリール、ハロアリール、アラルキル、ハロアラルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、カルボニルオキシ、ハロカルボニルオキシ、アリールオキシ、ハロアリールオキシ、シリル、及びシロキシの中から選択される1以上の置換基で置換されるか、または非置換の炭素数1乃至20の直鎖状または分岐状のアルキル；ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、アリール、ハロアリール、アラルキル、ハロアラルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、カルボニルオキシ、ハロカルボニルオキシ、アリールオキシ、ハロアリールオキシ、シリル、及び

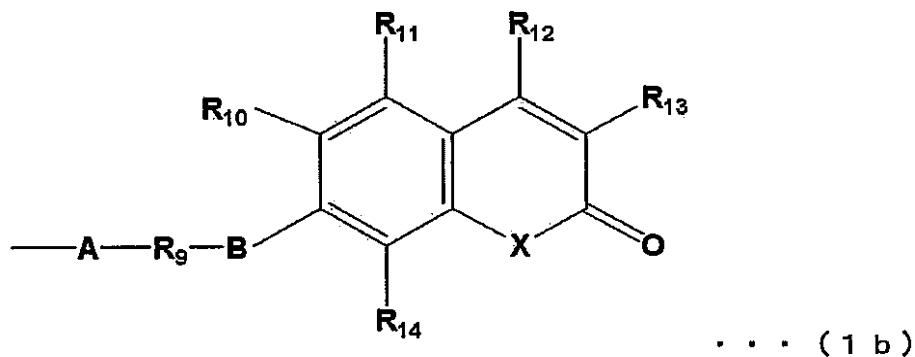
シロキシの中から選択される 1 以上の置換基で置換されるか、または非置換の炭素数 2 乃至 20 の直鎖状または分岐状のアルケニル；ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、アリール、ハロアリール、アラルキル、ハロアラルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、カルボニルオキシ、ハロカルボニルオキシ、アリールオキシ、ハロアリールオキシ、シリル、及びシロキシの中から選択される 1 以上の置換基で置換されるか、または非置換の炭素数 2 乃至 20 の直鎖状または分岐状のアルキニル；ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、アリール、ハロアリール、アラルキル、ハロアラルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、カルボニルオキシ、ハロカルボニルオキシ、アリールオキシ、ハロアリールオキシ、シリル、及びシロキシの中から選択される 1 以上の置換基で置換されるか、または非置換の炭素数 3 乃至 12 のシクロアルキル；またはハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、アリール、ハロアリール、アラルキル、ハロアラルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、カルボニルオキシ、ハロカルボニルオキシ、アリールオキシ、ハロアリールオキシ、シリル、及びシロキシの中から選択される 1 以上の置換基で置換されるか、または非置換の炭素数 6 乃至 40 のアリール；及び酸素、窒素、燐、硫黄、ケイ素、及びホウ素の中から少なくとも一つ以上を含む極性作用基 (polar group) からなる群より選択され、

前記  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び  $R_4$  が水素、ハロゲン、または極性作用基でない場合、 $R_1$  と  $R_2$ 、または  $R_3$  と  $R_4$  が互いに結合して炭素数 1 乃至 10 のアルキリデングループを形成するか、あるいは  $R_1$  または  $R_2$  が  $R_3$  及び  $R_4$  のうちのいずれか一つと結合して、炭素数 4 乃至 12 の飽和または不飽和脂肪族環、または炭素数 6 乃至 24 の芳香族環を形成することができ、

## 【化 2】



## 【化 3】



前記化学式 (1a) 及び (1b) において、

A は、単結合、O、S、または -NH- であり；

B は、単結合、置換または非置換の炭素数 1 乃至 20 のアルキレン、カルボニル、カルボキシ、エステル、置換または非置換の炭素数 6 乃至 40 のアリーレン、及び置換または

非置換の炭素数 6 乃至 40 のヘテロアリーレンからなる群より選択され、

X は、O または S であり；

R<sub>9</sub> は、単結合、置換または非置換の炭素数 1 乃至 20 のアルキレン、置換または非置換の炭素数 2 乃至 20 のアルケニレン、置換または非置換の炭素数 3 乃至 12 のシクロアルキレン、置換または非置換の炭素数 6 乃至 40 のアリーレン、置換または非置換の炭素数 7 乃至 15 のアリールアルキレン、及び置換または非置換の炭素数 2 乃至 20 のアルキニレンからなる群より選択され、

R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、及び R<sub>14</sub> のうちの少なくとも一つの基は、ハロゲン、またはハロゲンで置換された炭素数 1 乃至 20 のアルキルであり、

残りの基は、互いに同一であるかまたは相違しており、それぞれ独立して、水素、置換または非置換の炭素数 1 乃至 20 のアルキル、置換または非置換の炭素数 1 乃至 20 のアルコキシ、置換または非置換の炭素数 6 乃至 30 のアリールオキシ、置換または非置換の炭素数 6 乃至 40 のアリール、14 族、15 族、16 族のヘテロ元素を含む炭素数 6 乃至 40 のヘテロアリール、及び置換または非置換の炭素数 6 乃至 40 のアルコキシアリールからなる群より選択される。】

#### 【請求項 2】

前記化学式 (1a) 及び (1b) のハロゲンは、F、Cl、Br、及び I からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の光反応性ノルボルネン系重合体。

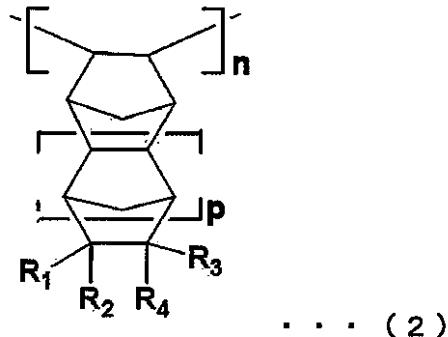
#### 【請求項 3】

前記化学式 (1) の R<sub>1</sub> は前記化学式 (1a) で示され、前記化学式 (1a) の R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、及び R<sub>14</sub> のうちの少なくとも一つの基は、F、または F で置換された炭素数 1 乃至 20 のアルキルであることを特徴とする、請求項 1 に記載の光反応性ノルボルネン系重合体。

#### 【請求項 4】

前記光反応性ノルボルネン系重合体は下記の化学式 (2) で示される反復単位を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の光反応性ノルボルネン系重合体。

#### 【化 4】



[前記化学式 (2) において、

n は 50 乃至 5,000 であり、

p、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及び R<sub>4</sub> は前記化学式 (1) で定義したものと同一である。】

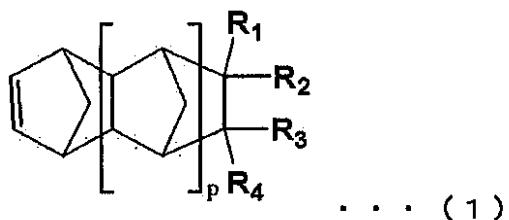
#### 【請求項 5】

前記光反応性ノルボルネン系重合体の重量平均分子量は 10,000 ~ 1,000,000 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の光反応性ノルボルネン系重合体。

#### 【請求項 6】

10 族遷移金属を含む前触媒及び助触媒を含む触媒組成物の存在下で、下記の化学式 (1) で示されるノルボルネン系单量体を 10 ~ 200 の温度で重合させる段階を含む、光反応性ノルボルネン系重合体の製造方法。

## 【化5】



[前記化学式(1)において、

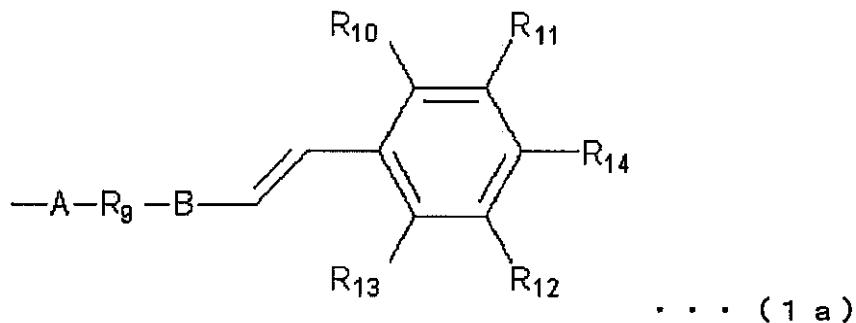
$p$ は、0乃至4の整数であり、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ のうちの少なくとも一つの基は、下記の化学式(1a)及び(1b)からなる群より選択される基であり、

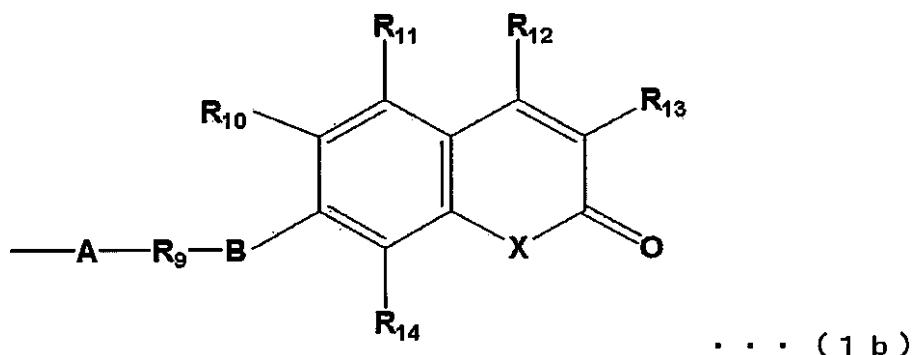
残りの基は、互いに同一であるかまたは相違しており、それぞれ独立して、水素；ハロゲン；ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、アリール、ハロアリール、アラルキル、ハロアラルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、カルボニルオキシ、ハロカルボニルオキシ、アリールオキシ、ハロアリールオキシ、シリル、及びシロキシの中から選択される1以上の置換基で置換されるか、または非置換の炭素数1乃至20の直鎖状または分岐状のアルキル；ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、アリール、ハロアリール、アラルキル、ハロアラルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、カルボニルオキシ、ハロカルボニルオキシ、アリールオキシ、ハロアリールオキシ、シリル、及びシロキシの中から選択される1以上の置換基で置換されるか、または非置換の炭素数2乃至20の直鎖状または分岐状のアルケニル；ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、アリール、ハロアリール、アラルキル、ハロアラルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、カルボニルオキシ、ハロカルボニルオキシ、アリールオキシ、ハロアリールオキシ、シリル、及びシロキシの中から選択される1以上の置換基で置換されるか、または非置換の炭素数2乃至20の直鎖状または分岐状のアルキニル；ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、アリール、ハロアリール、アラルキル、ハロアラルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、カルボニルオキシ、ハロカルボニルオキシ、アリールオキシ、ハロアリールオキシ、シリル、及びシロキシの中から選択される1以上の置換基で置換されるか、または非置換の炭素数3乃至12のシクロアルキル；またはハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、アリール、ハロアリール、アラルキル、ハロアラルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、カルボニルオキシ、ハロカルボニルオキシ、アリールオキシ、ハロアリールオキシ、シリル、及びシロキシの中から選択される1以上の置換基で置換されるか、または非置換の炭素数6乃至40のアリール；及び酸素、窒素、燐、硫黄、ケイ素、及びホウ素の中から少なくとも一つ以上を含む極性作用基(polar group)からなる群より選択され、

前記 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ が水素、ハロゲン、または極性作用基でない場合、 $R_1$ と $R_2$ 、または $R_3$ と $R_4$ が互いに結合して炭素数1乃至10のアルキリデングループを形成、あるいは $R_1$ または $R_2$ が $R_3$ 及び $R_4$ のうちのいずれか一つと結合して、炭素数4乃至12の飽和または不飽和脂肪族環、または炭素数6乃至24の芳香族環を形成することができ、

【化6】



【化7】



前記化学式(1a)及び(1b)において、

Aは、単結合、O、S、または-NH-であり；

Bは、単結合、置換または非置換の炭素数1乃至20のアルキレン、カルボニル、カルボキシ、エステル、置換または非置換の炭素数6乃至40のアリーレン、及び置換または非置換の炭素数6乃至40のヘテロアリーレンからなる群より選択され、

Xは、OまたはSであり；

R<sub>9</sub>は、単結合、置換または非置換の炭素数1乃至20のアルキレン、置換または非置換の炭素数2乃至20のアルケニレン、置換または非置換の炭素数3乃至12のシクロアルキレン、置換または非置換の炭素数6乃至40のアリーレン、置換または非置換の炭素数7乃至15のアリールアルキレン、及び置換または非置換の炭素数2乃至20のアルキニレンからなる群より選択され、

R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、及びR<sub>14</sub>のうちの少なくとも一つの基は、ハロゲン、またはハロゲンで置換された炭素数1乃至20のアルキルであり、

残りの基は、互いに同一であるかまたは相違しており、それぞれ独立して、水素、置換または非置換の炭素数1乃至20のアルキル、置換または非置換の炭素数1乃至20のアルコキシ、置換または非置換の炭素数6乃至30のアリールオキシ、置換または非置換の炭素数6乃至40のアリール、14族、15族、16族のヘテロ元素を含む炭素数6乃至40のヘテロアリール、及び置換または非置換の炭素数6乃至40のアルコキシアリールからなる群より選択される。】

【請求項7】

前記前触媒は、[(Allyl)<sub>2</sub>PdCl]<sub>2</sub> (Allyl palladium chloride dimer)、(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pd[Palladium(II) acetate]、[CH<sub>3</sub>COCH=C(O-)-CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Pd[Palladium(II) acetylacetone]、NiBr(NP(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、及び[PdCl(NB<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>からなる群より選択される1種以上を含むことを特徴とする、請求項6に記載の光反応性ノルボルネン系重合体の製造方法。

**【請求項 8】**

前記助触媒は、前記前触媒の金属と弱く配位結合できるルイス塩基を提供する第1助触媒、及び中性の15族電子供与リガンドを含む化合物を提供する第2助触媒からなる群より選択される1種以上を含むことを特徴とする、請求項6に記載の光反応性ノルボルネン系重合体の製造方法。

**【請求項 9】**

請求項1乃至5のうちのいずれか一項に記載の光反応性ノルボルネン系重合体を含む配向膜。

**【請求項 10】**

前記配向膜は、光反応性ノルボルネン系重合体、バインダー樹脂、光開始剤を混合して有機溶媒に溶解させた後、基材上にコーティングを行い、UV硬化して製造されることを特徴とする、請求項9に記載の配向膜。

**【請求項 11】**

前記バインダー樹脂は、ペンタエリスリトールトリアクリレート(pentaerythritol triacrylate)、ジペンタエリスリトールヘキサクリレート(dipentaerythritol hexaacrylate)、トリメチロールプロパントリアクリレート(trimethylolpropane triacrylate)、及びトリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート(triis(2-acryloyloxyethyl) isocyanurate)からなる群より選択される1種以上のアクリレート系を含むことを特徴とする、請求項10に記載の配向膜。

**【請求項 12】**

前記配向膜は基材上に形成され、且つ前記光反応性ノルボルネン系重合体は、前記基材に近い前記配向膜の下部より前記配向膜の上部により多くの量が存在することを特徴とする、請求項9に記載の配向膜。

**【請求項 13】**

請求項1乃至5のうちのいずれか一項に記載の光反応性ノルボルネン系重合体を含む配向フィルム。

**【請求項 14】**

前記配向膜は基材上に形成され、且つ前記光反応性ノルボルネン系重合体は、前記基材に近い前記配向膜の下部より前記配向膜の上部により多くの量が存在することを特徴とする、請求項13に記載の配向フィルム。