

(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
2024年5月2日(02.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/090402 A1

(51) 国際特許分類:

G02F 1/1334 (2006.01) G02F 1/137 (2006.01)
G02F 1/13 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/038260

(22) 国際出願日: 2023年10月24日(24.10.2023)

(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 2022-170454 2022年10月25日(25.10.2022) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 濱村 朋史(HAMAMURA Tomofumi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 秀樹(SATO Hideki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 柳衛 真人(YANAGIE Makoto); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 中村 勝俊(NAKAMURA Katsutoshi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 小森 堯(KOMORI Takashi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LIQUID CRYSTAL ELEMENT AND EMULSION COMPOSITION

(54) 発明の名称: 液晶素子及びエマルジョン組成物

(57) Abstract: Disclosed is a liquid crystal element which is provided with: two substrates with a transparent conductive film, the substrates being arranged such that the transparent conductive films face each other; and a liquid crystal-polymer composite film which is sandwiched between the two substrates with a transparent conductive film. The liquid crystal-polymer composite film contains an acetylene alcohol.

(57) 要約: 透明導電膜が対向するように配置された2枚の透明導電膜付き基板と、前記2枚の透明導電膜付き基板の間に挟持された液晶-高分子複合膜とを備える液晶素子であって、前記液晶-高分子複合膜がアセチレンアルコールを含有する、液晶素子。



WO 2024/090402 A1

明 細 書

発明の名称：液晶素子及びエマルジョン組成物

技術分野

[0001] 本発明は、液晶素子及びエマルジョン組成物に関する。詳しくは、透明状態と散乱状態の切り替えができる液晶素子及び前記液晶素子の形成に用いることのできるエマルジョン組成物に関する。

本願は、2022年10月25日に、日本に出願された特願2022-170454号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、ガラスの透明度を電氣的に切り替えることができるスマートガラスの需要が大きくなってきている。スマートガラスに用いられる調光材としては、液晶方式、エレクトロクロミック方式、SPD (Suspend Particle Device) 方式等が提案されている。この中でも、液晶方式は応答時間が圧倒的に短く、利用者にストレスを感じさせないために注目されている。

[0003] 液晶方式の中でも、PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystals) が広く知られている (非特許文献1)。PDLCは粒子状の液晶が高分子マトリクスに分散した液晶-高分子複合膜が、2枚の透明導電基板に挟まれた構造を持つ。

[0004] PDLCの中でもノーマルモード駆動が最も一般的である。ノーマルモード駆動のPDLCに対して、電圧を印加していない状態では、液晶分子が高分子マトリクスの壁面に沿って配向し、液晶領域と高分子マトリクスとで屈折率の不一致が生じる。この不一致により光散乱を起こして白濁することで、目隠しとして機能する。一方、PDLCに電圧を印加した場合、液晶分子が電界方向へ配向することにより、液晶領域と高分子マトリクスとで屈折率が一致し、光を透過して透明になる。

[0005] PDLCは、電車、自動車等の車両、ビジネスビル、病院等の建物の窓、

扉、間仕切り等において、意匠性やプライバシーの保護等を目的とした調光シャッターとして実用化されている。また、文字や図形を表示する表示装置としても用いられている。

[0006] P D L Cは前述の液晶－高分子複合膜の構造により可撓性を持つために、フィルム素子にすることができる。加えて、フィルム素子を切断成形することが可能である。このような特徴を生かし、利用者が簡単にガラスに貼りつけ施工することができる。

[0007] 近年、省エネ志向の高まりから、スマートガラスを窓に活用し、室内に入る日射量を制御することで冷暖房負荷を減らす試みがなされている。ところがP D L Cの場合、光散乱の有無を切り替えることができるものの、散乱はほとんどが前方散乱であるため光が素子を透過してしまう。そのため、透過光量をほとんど制御できず、省エネに寄与できない。

[0008] 特許文献1は、液晶成分及び二色性色素を含む液晶組成物中の液晶成分として所定の誘電率異方性及び屈折率異方性のものを用い、そのN I点（ネマチック相－等方相転移温度）を高めることにより、可視光透過率の変化幅（ダイナミックレンジ）が高い液晶素子であって、高温下での駆動後においてもダイナミックレンジが維持される液晶素子を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開公報第2022／186062号パンフレット

非特許文献

[0010] 非特許文献1：D. A. Higgins, Advanced Materials 2000, 12, No. 4

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] P D L Cは、例えば、車載用スマートウィンドウといったような、高温下での耐久性が求められる用途が考えられ、高温下での耐久性の改善が求めら

れている。しかしながら、特許文献1及び非特許文献1の液晶素子はいずれも、高温下での耐久性が不十分である。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、液晶－高分子複合膜にアセチレンアルコールを含有させることで、液晶素子の高温下での耐久性が改善することを見出し、本発明を完成させた。即ち、本発明の要旨は、以下に存する。

[0013] [1] 透明導電膜が対向するように配置された2枚の透明導電膜付き基板と、前記2枚の透明導電膜付き基板の間に挟持された液晶－高分子複合膜とを備える液晶素子であって、前記液晶－高分子複合膜がアセチレンアルコールを含有する、液晶素子。

[2] 前記液晶－高分子複合膜が、電圧の印加により透明状態と散乱状態を切り替えることができる、[1]に記載の液晶素子。

[3] 前記液晶－高分子複合膜が、高分子マトリクスと液晶組成物を含有し、前記液晶組成物は前記高分子マトリクス中に存在する、[1]又は[2]に記載の液晶素子。

[4] 前記液晶組成物が液晶成分としてネマチック液晶またはカイラルネマチック液晶を含有する、[1]～[3]のいずれかに記載の液晶素子。

[5] 前記高分子マトリクスを構成する高分子がポリウレタン、ポリアクリル、ポリビニルアルコール及びこれらの変性体からなる群より選択される少なくとも1つを含有する、[3]又は[4]に記載の液晶素子。

[6] 前記液晶組成物が二色性色素を含有する、[3]～[5]のいずれかに記載の液晶素子。

[7] 前記二色性色素がアントラキノン色素及びアゾ色素からなる群より選択される少なくとも1つを含有する、[6]に記載の液晶素子。

[8] 前記液晶組成物100質量%に対する前記二色性色素の含有量が、0.1質量%以上20質量%以下である、[6]又は[7]に記載の液晶素子。

[9] 前記アセチレンアルコールとしてアセチレングリコールを含む、[

1] ~ [8] のいずれかに記載の液晶素子。

[10] 前記アセチレンアルコールのHLB値が5~15である、[1] ~ [9] のいずれかに記載の液晶素子。

[11] 前記液晶-高分子複合膜が、前記アセチレンアルコール以外の界面活性剤を含む、[1] ~ [10] のいずれかに記載の液晶素子。

[12] 前記アセチレンアルコール及び前記界面活性剤の混合物のHLB値が5~15である、[11] に記載の液晶素子。

[13] 前記透明導電膜付き基板が樹脂基板である、[1] ~ [12] のいずれかに記載の液晶素子。

[14] 水を含有する媒体に液晶組成物が分散したエマルジョン組成物であって、前記媒体は、高分子及びアセチレンアルコールが分散又は溶解したものである、エマルジョン組成物。

[15] 前記液晶組成物が二色性色素を含有する、[14] に記載のエマルジョン組成物。

[16] 前記二色性色素がアントラキノ色素及びアゾ色素からなる群より選択される少なくとも1つを含有する、[15] に記載のエマルジョン組成物。

[17] 前記液晶組成物100質量%に対する前記二色性色素の含有量が、0.1質量%以上20質量%以下である、[15] 又は[16] に記載のエマルジョン組成物。

[18] 前記アセチレンアルコールとしてアセチレングリコールを含む、[14] ~ [17] のいずれかに記載のエマルジョン組成物。

[19] 前記アセチレンアルコールのHLB値が5~15である、[14] ~ [18] のいずれかに記載のエマルジョン組成物。

[20] 前記媒体に、前記アセチレンアルコール以外の界面活性剤を含む、[14] ~ [19] のいずれかに記載のエマルジョン組成物。

[21] 前記アセチレンアルコール及び前記界面活性剤の混合物のHLB値が5~15である、[20] に記載のエマルジョン組成物。

[22] 前記高分子がポリウレタン、ポリアクリル、ポリビニルアルコール及びこれらの変性体からなる群より選択される少なくとも1つを含有する、[14]～[21]のいずれかに記載のエマルジョン組成物。

[23] [1]～[13]のいずれかに記載の液晶素子又は、[14]～[22]のいずれかに記載のエマルジョン組成物を用いた視野遮断素子。

[0014] 本発明は、以下の局面も有する。

[0015] [1] アセチレンアルコールを含有する液晶－高分子複合膜。

[2] 前記液晶－高分子複合膜が、液晶組成物、及び高分子マトリクスを含有する、[1]に記載の液晶－高分子複合膜。

[3] 前記アセチレンアルコールが、式1又は式2で表される化合物である、[1]又は[2]に記載の液晶－高分子複合膜。

[4] 前記アセチレンアルコールの含有量が、液晶－高分子複合膜の質量に対し、1質量%以上5質量%以下であることが好ましく、2質量%以上4質量%以下であることがより好ましい、[1]～[3]のいずれか一項に記載の液晶－高分子複合膜。

[5] 液晶組成物を含み、前記液晶組成物の含有量が、液晶－高分子複合膜の質量に対し、40質量%以上70質量%以下であることが好ましく、45質量%以上60質量%以下であることがより好ましい、[1]～[4]のいずれか一項に記載の液晶－高分子複合膜。

[6] 液晶成分を含む液晶組成物を含み、前記液晶成分の含有量が、液晶－高分子複合膜の質量に対し、25質量%以上60質量%以下であることが好ましく、40質量%以上55質量%以下であることがより好ましい、[1]～[5]のいずれか一項に記載の液晶－高分子複合膜。

[7] カイラル剤を含む液晶組成物を含み、前記カイラル剤の含有量が、液晶－高分子複合膜の質量に対し、0.04質量%以上4質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上2.5質量%以下であることがより好ましい、[1]～[6]のいずれか一項に記載の液晶－高分子複合膜。

[8] 二色性色素を含む液晶組成物を含み、前記二色性色素の含有量が、

液晶－高分子複合膜の質量に対し、0.2質量%以上10質量%以下であることが好ましく、1.5質量%以上6質量%以下であることがより好ましい、[1]～[7]のいずれか一項に記載の液晶－高分子複合膜。

[9] 高分子マトリクスを含み、前記高分子マトリクス含有量が、液晶－高分子複合膜100質量%に対し、15質量%以上45質量%以下であることが好ましく、25質量%以上40質量%以下であることがより好ましい、[1]～[8]のいずれか一項に記載の液晶－高分子複合膜。

[10] 液晶組成物と高分子マトリクスとを含み、前記高分子マトリクスの全質量に対する前記液晶組成物の全質量の割合であって、[液晶組成物]／[高分子マトリクス]で表される質量比が、0.5以上4以下であることが好ましく、1以上3以下であることがより好ましい、[1]～[9]のいずれか一項に記載の液晶－高分子複合膜。

[11] アセチレンアルコールを含有するエマルジョン組成物。

[12] 前記エマルジョン組成物が、液晶組成物、高分子、及び水を含む媒体を含有する、[11]に記載のエマルジョン組成物。

[13] 前記アセチレンアルコールが、式1又は式2で表される化合物である、[11]又は[12]に記載のエマルジョン組成物。

[14] 前記アセチレンアルコールの含有量が、エマルジョン組成物の質量に対し、0.4質量%以上5質量%以下であることが好ましく、0.9質量%以上4.5質量%以下であることがより好ましい。[11]～[13]のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物。

[15] 液晶組成物を含み、前記液晶組成物の含有量が、エマルジョン組成物の質量に対し、15質量%以上40質量%以下であることが好ましく、20質量%以上35質量%以下であることがより好ましい、[11]～[14]のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物。

[16] 液晶成分を含む液晶組成物を含み、前記液晶成分の含有量が、エマルジョン組成物の質量に対し、14質量%以上36質量%以下であることが好ましく、19質量%以上32質量%以下であることがより好ましい、[

[11] ~ [15] のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物。

[17] カイラル剤を含む液晶組成物を含み、前記カイラル剤の含有量が、エマルジョン組成物の質量に対し、0.01質量%以上2.2質量%以下であることが好ましく、0.02質量%以上1.8質量%以下であることがより好ましい、[11] ~ [16] のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物。

[18] 二色性色素を含む液晶組成物を含み、前記二色性色素の含有量が、エマルジョン組成物の質量に対し、0.8質量%以上4質量%以下であることが好ましく、1.1質量%以上3.6質量%以下であることがより好ましい、[11] ~ [17] のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物。

[19] 高分子を含み、前記高分子の含有量が、エマルジョン組成物100質量%に対し、9質量%以上30質量%以下であることが好ましく、12質量%以上23質量%以下であることがより好ましい、[11] ~ [18] のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物。

[20] 液晶組成物と高分子とを含み、前記高分子の全質量に対する前記液晶組成物の全質量の割合であって、 $[\text{液晶組成物}] / [\text{高分子}]$ で表される質量比が、0.5以上4以下であることが好ましく、1以上3以下であることがより好ましい、[11] ~ [19] のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物。

[21] 水を含む媒体を含み、前記水を含む媒体の含有量が、エマルジョン組成物の質量に対し、42質量%以上59質量%以下であることが好ましく、45質量%以上56質量%以下であることがより好ましい、[11] ~ [20] のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物。

[22] 水を含む媒体を含み、前記水の含有量が、エマルジョン組成物の質量に対し、42質量%以上52質量%以下であることが好ましく、44質量%以上50質量%以下であることがより好ましい、[11] ~ [21] のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物。

[23] 前記エマルジョン組成物の25℃における粘度は10 mPa · s

以上10000 mPa・s以下が好ましく、100 mPa・s以上2000 mPa・s以下がさらに好ましい、[11]～[22]のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物。

[24] [11]～[22]のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物から形成される、液晶－高分子複合膜。

[25] [1]～[10]及び[24]のいずれか一項に記載の液晶－高分子複合膜が、透明導電膜が対向するように配置された2枚の透明導電膜付き基板と、前記2枚の透明導電膜付き基板の間に挟持されている、液晶素子。

[26] [25]に記載の液晶素子を用いた視野遮断素子。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、高温下での耐久性が改善された液晶素子を提供することができる。

[0017] 本発明の液晶素子は、上記の特性から、窓、スクリーン、及びディスプレイ等に有用である。例えば、建物及び乗り物の窓、及びパーティション等に視野遮断素子として用いることができる。また、広告板、ショーウィンドウ、コンピューター端末、及びプロジェクション等のディスプレイとして利用することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下に本発明について詳細に説明する。以下の説明は、本発明の実施の形態の一例であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の記載内容に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。

[0019] <<液晶－高分子複合膜>>

本発明の液晶－高分子複合膜は、アセチレンアルコールを含有する。

本発明の液晶－高分子複合膜は、後述の液晶素子における液晶－高分子複合膜と同様のものが挙げられる。

[0020] <<液晶素子>>

本発明の液晶素子は、透明導電膜が対向するように配置された2枚の透明導電膜付き基板と、前記2枚の透明導電膜付き基板の間に挟持された液晶－高分子複合膜とを備える液晶素子であって、前記液晶－高分子複合膜がアセチレンアルコールを含有する、液晶素子である。

[0021] [メカニズム]

本発明の液晶素子においては、前記液晶－高分子複合膜中にアセチレンアルコールが含まれることで、液晶組成物の表面張力が低下して安定性が増し、高温環境下において液晶組成物の合一（すなわち、液晶組成物の粒子が凝集して一体化すること）を抑制することができ、液晶素子の高温下での耐久性を向上できる。

また、アセチレンアルコールは、エマルジョン組成物における消泡剤としても機能するため、エマルジョン組成物の安定性や製膜性を向上させることができる。

[0022] 本発明の液晶素子は、電圧の印加により透明状態と散乱状態を切り替えることができるものである。

透明状態と散乱状態を切り替えることで、光の透過率を制御することができる。

[0023] 本発明で用いる液晶成分の誘電率異方性（ $\Delta \epsilon$ ）を正とすることで、得られる液晶－高分子複合膜は、電圧印加時に透明状態であり、電圧無印加時に散乱状態となるが、透明状態と散乱状態を切り替えるときにだけ電圧印加を必要とするメモリ性を有していてもよい。

[0024] 本発明において電圧とは、閾値以上の実効値を持つ、直流電圧、交流電圧、パルス電圧又はそれらの組み合わせを表す。

本発明において、透明状態とは、上記電圧印加時又は電圧無印加時の液晶－高分子複合膜の状態を表し、電圧印加時と電圧無印加時において、液晶－高分子複合膜のヘーズ値が小さい方を透明状態とする。

また、本発明において、散乱状態とは、上記電圧印加時又は電圧無印加時の液晶－高分子複合膜の状態を表し、電圧印加時と電圧無印加時において、

液晶－高分子複合膜のヘーズ値が大きい方を散乱状態とする。散乱状態においては、透明状態とは対照的に不透明状態となる。本明細書におけるヘーズ値は、JIS K 7136で規定された方法で測定される。

また、本明細書における全光線透過率は、JIS K 7361-1の方法で測定される。

本明細書において、光とは可視光（波長380nm～780nm）を示すものとし、全光線透過率は可視光領域で測定されるものとする。

[0025] 本発明の液晶素子における前記透明状態のヘーズ値は、0%以上50%未満が好ましく、0%以上40%以下がより好ましく、0%以上20%以下がさらに好ましく、0%以上10%以下が特に好ましい。

透明状態のヘーズ値が上記範囲であれば、透明性に優れる点で好ましい。

[0026] 本発明の液晶素子における前記散乱状態のヘーズ値は、50%以上が好ましく、60%以上がより好ましく、80%以上がさらに好ましく、90%以上が特に好ましい。上限は特に限定されず、100%であってもよい。具体的には、本発明の液晶素子における前記散乱状態のヘーズ値は、50%以上100%以下が好ましく、60%以上100%以下がより好ましく、80%以上100%以下がさらに好ましく、90%以上100%以下が特に好ましい。

散乱状態のヘーズ値が上記範囲であれば、視野遮断性に優れる点で好ましい。

[0027] 本発明の液晶素子における前記散乱状態と前記透明状態とのヘーズ差（ダイナミックレンジ）は、 $[\text{散乱状態のヘーズ値}] - [\text{透明状態のヘーズ値}]$ で表して、40%以上が好ましく、60%以上がより好ましく、80%以上がさらに好ましく、85%以上が特に好ましい。上限は特に限定されないが、通常98%以下である。具体的には、本発明の液晶素子における前記散乱状態と前記透明状態のヘーズ差（ダイナミックレンジ）は、40%以上98%以下が好ましく、60%以上98%以下がより好ましく、80%以上98%以下がさらに好ましく、85%以上98%以下が特に好ましい。

散乱状態と透明状態のヘーズ差が上記範囲であれば、調光機能に優れ、調光シャッターとして好適に用いることができる点で好ましい。

[0028] 本発明の液晶素子における110℃にて100時間加熱処理した後の散乱状態のヘーズ値と、加熱処理前の散乱状態のヘーズ値との変化幅は、[加熱処理後の散乱状態のヘーズ値] - [加熱処理前の散乱状態のヘーズ値] で表して、0%以上10%以下が好ましく、0%以上8%以下がより好ましく、0%以上5%以下がさらに好ましく、0%以上3%以下が特に好ましい。

[0029] 本発明の液晶素子における前記透明状態の全光線透過率は、液晶組成物が後述する二色性色素を含まない場合、50%以上100%以下が好ましく、60%以上100%以下がより好ましく、80%以上100%以下がさらに好ましく、90%以上100%以下が特に好ましい。

二色性色素を含まない場合における透明状態の全光線透過率が上記範囲であれば、透明性及び明るさの点で好ましい。

[0030] また、本発明の液晶素子における前記透明状態の全光線透過率は、液晶組成物が後述する二色性色素を含む場合、15%以上70%以下が好ましく、20%以上65%以下がより好ましく、30%以上60%以下がさらに好ましく、35%以上55%以下が特に好ましい。

二色性色素を含む場合における透明状態の全光線透過率が上記範囲であれば、透明性及び明るさの点で好ましい。

[0031] 本発明の液晶素子における前記散乱状態の全光線透過率は、液晶組成物が後述する二色性色素を含まない場合、50%以上100%以下が好ましく、60%以上100%以下がより好ましく、80%以上100%以下がさらに好ましく、90%以上100%以下が特に好ましい。

二色性色素を含まない場合における散乱状態の全光線透過率が上記範囲であれば、遮蔽性及び明るさの点で好ましい。

[0032] また、本発明の液晶素子における前記散乱状態の全光線透過率は、液晶組成物が後述する二色性色素を含む場合、0%以上20%以下が好ましく、0%以上15%以下がより好ましく、0%以上10%以下がさらに好ましく、

0%以上5%以下が特に好ましい。

二色性色素を含む場合における散乱状態の全光線透過率が上記範囲であれば、遮蔽性及び暗さの点で好ましい。

[0033] 本発明の液晶素子における前記散乱状態と前記透明状態との全光線透過率差は、[散乱状態値の全光線透過率] - [透明状態の全光線透過率差] で表して、0%以上10%以下が好ましく、0%以上8%以下がより好ましく、0%以上5%以下がさらに好ましく、0%以上3%以下が特に好ましい。

[0034] 本発明の液晶素子における前記散乱状態の110℃にて100時間加熱処理した後の全光線透過率値と、加熱処理前の全光線透過率値との変化幅は、[加熱処理後の全光線透過率] - [加熱処理前の全光線透過率] で表して、0%以上10%以下が好ましく、0%以上8%以下がより好ましく、0%以上5%以下がさらに好ましく、0%以上3%以下が特に好ましい。

[0035] <<液晶-高分子複合膜>>

本発明の液晶素子に含まれる液晶-高分子複合膜（以下、「本発明の液晶-高分子複合膜」と称す場合がある。）はアセチレンアルコールを含有する。アセチレンアルコールとは、1分子内に炭素-炭素三重結合、及び水酸基を有する化合物を意味する。

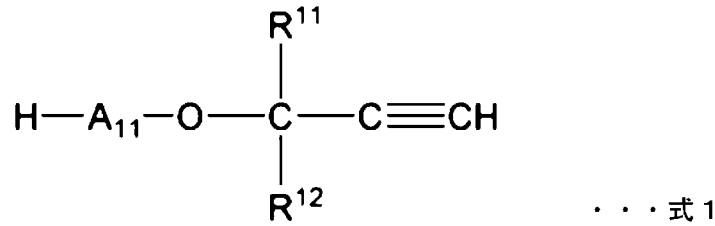
[0036] <アセチレンアルコール>

本発明の液晶-高分子複合膜に含まれるアセチレンアルコールは、分散媒となる水に均一分散するのであれば、非対称構造でも対称構造でもよく、水酸基を1個のみ有する構造でも2個以上もつ化合物でもよい。なかでも、複数の親水性基と複数の疎水性基とを有する化合物が好ましく；1分子中に炭素-炭素三重結合を介して複数の親水性基と複数の疎水性基とを有するジェミニ型構造を有する化合物がより好ましく；前記ジェミニ構造が対象構造であることがさらに好ましい。

[0037] 上記非対称構造のアセチレンアルコールとしては、下記式1の構造が挙げられる。

[0038]

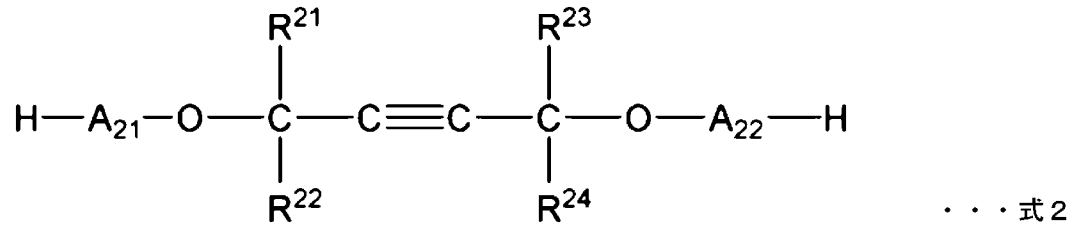
[化1]



[0039] (式1において、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に、直鎖又は分岐構造を有する炭素数1以上8以下の炭化水素基を示し、 A_{11} は単結合、繰返し単位数1のオキシアルキレン基、又は繰返し単位数2以上30以下のポリオキシアルキレン基を示す。)

[0040] 水酸基を2個以上もつ化合物としては、例えば下記式2の構造で示されるアセチレングリコールが挙げられる。

[0041] [化2]



[0042] (式2において、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} はそれぞれ独立に直鎖又は分岐構造を有する炭素数1以上8以下の炭化水素基を示し、 A_{21} 及び A_{22} はそれぞれ独立に単結合、繰返し単位数1のオキシアルキレン基、又は繰返し単位数2以上30以下のポリオキシアルキレン基を示す。)

[0043] 中でも、アセチレングリコールは、1分子中にアセチレン基を介して複数の親水性基と複数の疎水性基を有する、いわゆるジェミニ型構造を有することから、液晶組成物への配向性が高く、より優れた安定化効果が得られる点で好ましい。

[0044] 式1及び式2において、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} はそれぞれ独立に、直鎖又は分岐構造を有する炭素数1以上8以下の炭化水素基を示し；直鎖又は分岐構造を有する炭素数1以上6以下の炭化水素基が好ましく； R^{11} 、 R^{21} 、及び R^{23} がそれぞれ独立に直鎖又は分岐構造を有する炭素

数1以上3以下の炭化水素基であり、且つR¹²、R²²、及びR²⁴がそれぞれ独立に直鎖又は分岐構造を有する炭素数4以上6以下の炭化水素基であることがより好ましい。

[0045] また、式1及び式2において、液晶組成物を安定化させる観点から、アセチレン基と水酸基は同一炭素原子に結合していることが好ましく、A₁₁、A₂₁及びA₂₂は、単結合であることが好ましい。

[0046] 一方、分散媒となる水への分散性を向上させる観点からは、A₁₁、A₂₁及びA₂₂はポリオキシアルキレン基であることが好ましい。A₁₁、A₂₁及びA₂₂がポリオキシアルキレン基である場合、A₁₁、A₂₁及びA₂₂の繰り返し単位数は、2以上が好ましく、4以上がより好ましい。上限としては好ましくは24以下、より好ましくは12以下、さらに好ましくは8以下である。具体的には、A₁₁、A₂₁及びA₂₂がポリオキシアルキレン基である場合、A₁₁、A₂₁及びA₂₂の繰り返し単位数は、2以上24以下が好ましく、4以上12以下がより好ましく、4以上8以下がさらに好ましい。なお、繰り返し単位数とは、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基を-(OA)_n-で表したときのnを示し、(OA)はオキシアルキレン単位を示す。

[0047] A₁₁、A₂₁及びA₂₂のオキシアルキレン基としては、炭素数が1以上が好ましく、2以上がより好ましい。炭素数の上限としては12以下が好ましく、8以下がより好ましく、4以下がさらに好ましい。前記アルキレン基は直鎖状であっても分岐状であってもよい。具体的には、A₁₁、A₂₁及びA₂₂のオキシアルキレン基としては、炭素数が1以上12以下が好ましく、2以上8以下がより好ましく、2以上4以下がさらに好ましい。

また、A₁₁、A₂₁及びA₂₂の繰り返し単位数が2以上の場合、複数のA₁₁、A₂₁及びA₂₂は同じでも異なってもよい。A₂₁及びA₂₂の繰り返し単位数が1の場合、A₂₁及びA₂₂は同じでも異なってもよい。

[0048] アセチレンアルコールとしては、例えば、1-ペンチン-3-オール、2-ブチン-1, 4ジオール、4, 6-ノナデカジン-1-オール、2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオール、5, 8-ジ

メチル-6-ドデシン-5, 8-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-ドデシン-4, 7-ジオール、8-ヘキサデシン-7, 10-ジオール、7-テトラデシン-6, 9-ジオール、2, 3, 6, 7-テトラメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 6-ジエチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール等の他、上記アセチレンアルコールのアルキレンオキサイド誘導体などが挙げられる。

[0049] アセチレンアルコールは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上混合して用いてもよい。液晶組成物の安定性の観点から、アセチレンアルコールの1価アルコールと2価アルコールの混合物も好ましい。

[0050] 本発明の液晶-高分子複合膜に含まれるアセチレンアルコールは、HLB値（すなわち、親水性親油性バランス；Hydrophile-Lipophile Balance）が5以上15以下であることが好ましい。HLB値が5以上15以下であれば、エマルジョン組成物中における液晶組成物の分散性に優れ、散乱状態のヘーズが大きく視野遮断性に優れた液晶素子が得やすい傾向であるとともに、液晶-高分子複合膜中の液晶化合物が安定化し、耐熱性に優れた液晶素子が得られる点で好ましい。かかる観点から、前記HLB値は、6以上14以下がより好ましく、7以上13以下がさらに好ましい。

[0051] 本発明の液晶-高分子複合膜は、前記アセチレンアルコール以外の界面活性剤（以下、「その他の界面活性剤」ともいう。）を含んでいてもよい。

本発明ではアセチレンアルコールのみからなる界面活性剤、並びにアセチレンアルコール及びアセチレンアルコール以外の界面活性剤の混合物を、総括して「アセチレン系界面活性剤」とも称する。

[0052] 前記その他の界面活性剤の例としては、以下のものなどが挙げられる。

カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤；

アミン塩、4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤；

アルキルアミノ脂肪酸塩、アルキルアミノオキサイド、ベタイン、スルホベタイン、アミドスルホベタイン、カルボベタイン、イミダゾリン等の両性界面活性剤；

ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンアラルキルエーテル、ポリオキシエチレンアラルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック付加物、アルキルグルコシド、ポリエーテル変性シリコーン等のエーテル型、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、シヨ糖脂肪酸エステル等のエステル型、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンシヨ糖脂肪酸エステル等のエステル・エーテル型、アセチル変性ポリビニルアルコール等のアセチル型、脂肪酸アルカノールアミド等の非イオン性界面活性剤；

[0053] これらの中でもアニオン性界面活性剤は水溶性と分散安定性が高い点で好ましく、特に、スルホン酸塩が好ましい。

また、非イオン性界面活性剤は液晶素子の電氣的な信頼性を高くできる傾向があり好ましい。中でもエーテル型又はエステル型が好ましく、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンアラルキルエーテル、ポリオキシエチレンアラルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック付加物等が特に好ましい。

[0054] 前記その他の界面活性剤を含む場合の含有量は特に限定されないが、前記その他の界面活性剤の含有量は、前記アセチレンアルコール及び前記界面活性剤の混合物の100質量%に対して、20～80質量%が好ましく、20～75質量%がより好ましい。前記下限値以上であればアセチレンアルコールの水への親和性を高めて分散性を向上させることができ、上限以下であれば耐熱性に優れる傾向にある。

[0055] また、前記その他の界面活性剤を含む場合、前記その他の界面活性剤の含有量は、液晶組成物に対し、0.1質量%以上であることが好ましく、0.

5質量%以上であることがより好ましい。また、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。界面活性剤の添加量が上記の範囲にあることで、エマルジョンの分散が安定化するとともに、液晶組成物の粒径を所望の範囲に制御することができる傾向にある。具体的には、前記その他の界面活性剤を含む場合、前記その他の界面活性剤の含有量は、液晶組成物に対し、0.1質量%以上20質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。

[0056] さらに、前記その他の界面活性剤を含む場合、〔前記アセチレンアルコールの含有量〕／〔前記その他の界面活性剤の含有量〕で表される質量比は、20～0.5が好ましく、10～0.8がより好ましく、5～1がさらに好ましい。

[0057] 前記アセチレンアルコールの含有量は、前記アセチレン系界面活性剤100質量%に対して、20～100質量%が好ましく、20～100質量%がより好ましい。前記下限値以上であればアセチレンアルコールの水への親和性を高めて分散性を向上させることができ、上限以下であれば耐熱性に優れる傾向にある。

[0058] 液晶－高分子複合膜において、アセチレンアルコールの含有量は、液晶－高分子複合膜100質量%に対し、1質量%以上5質量%以下であることが好ましく、2質量%以上4質量%以下であることがより好ましい。アセチレンアルコールの含有量が上記の範囲にあることで、液晶－高分子複合膜の安定性が向上し、高温保存時の安定性が良好な傾向にある。

液晶－高分子複合膜において、アセチレン系界面活性剤の含有量は、液晶－高分子複合膜100質量%に対し、1質量%以上10質量%以下であることが好ましく、2質量%以上10質量%以下であることがより好ましく、4質量%以上8質量%以下であることがさらに好ましい。アセチレン系界面活性剤の含有量が上記の範囲にあることで、液晶－高分子複合膜の安定性が向上し、高温保存時の安定性が良好な傾向にある。

なお、アセチレンアルコールの含有量と、前記その他の界面活性剤の含有

量との合計は、アセチレン系界面活性剤の質量に対して100質量%を超えない。

[0059] また、アセチレンアルコール及びアセチレンアルコール以外の界面活性剤の混合物のHLB値は、上記と同様の理由から、5以上15以下であることが好ましく、6以上14以下がより好ましく、7以上13以下がさらに好ましい。

2種以上の混合物におけるHLB値は、混合物を組成する各成分のHLB値と重量比率との加重平均値として算出することができる。

本実施形態において、HLB値が15を超えるアセチレンアルコールやHLB値が5未満のアセチレンアルコールと、それ以外のアセチレンアルコールやアセチレンアルコール以外の界面活性剤とを混合して、混合物のHLB値が5以上15以下としてもよい。

[0060] なお、前記アセチレン系界面活性剤が公知又は市販品である場合には、HLB値は、文献値又はカタログ値であってもよい。文献値又はカタログ値が不明である場合は、算出により求めることができる。

HLB値の算出方法は複数知られているが、本明細書においては、下記のグリフィン (Griffin) の式により求められる値とする。

HLB値 = $20 \times [(\text{界面活性剤中に含まれる親水基の分子量}) / (\text{界面活性剤の分子量})]$

なお、式中「親水基の分子量」とは、アセチレンアルコール化合物のうち親水性を示す部分構造を意味する。具体的には、例えば上記式2で表される化合物における親水性部分は、 A_{21} 及び A_{22} が単結合である場合は水酸基（すなわち、2つの「-OH」）であり、 A_{21} 及び A_{22} がオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基である場合における親水性部分はオキシアルキレン基、ポリオキシアルキレン基及び水酸基である。

[0061] 本発明の液晶－高分子複合膜は、高分子マトリクス（以下、「本発明の高分子マトリクス」と称す場合がある。）と液晶組成物（以下、「本発明の液晶組成物」と称す場合がある。）を含有し、前記液晶組成物は前記高分子マ

トリクス中に存在することが好ましい。前記液晶組成物は前記高分子マトリクス中に分散していることがより好ましい。

[0062] 本発明の液晶－高分子複合膜が、高分子マトリクスと液晶組成物を含有し、前記液晶組成物は前記高分子マトリクス中に存在する場合、液晶素子が可撓性を示す。また、このような構造を持つことで、液晶素子を切断しても液晶組成物の漏洩が最小限に留められ、加えて高分子マトリクスが酸素や水分等の劣化要因から液晶組成物を保護するため、切断成形が可能となる。

[0063] <液晶組成物>

本発明の液晶組成物は高分子マトリクス中に不規則に分散していてもよく、規則的に配列していてもよい。

本発明の液晶－高分子複合膜において、本発明の液晶組成物の形状としては、真球、回転楕円体、円柱、三角柱、四角柱、及び六角柱等の多角柱のいずれでもよく、またこれらの形状が歪であってもよい。これらの中でも、真球、回転楕円体、及び円柱が、液晶－高分子複合膜の光散乱が弱くなり、着色時の二色性色素の光吸収が大きくなるとともに、透明状態のヘーズが小さくなる傾向があるため好ましい。

[0064] 本発明の液晶－高分子複合膜において、液晶組成物のサイズは、得られる液晶素子の透明性の観点からは、液晶－高分子複合膜の膜面から観察した際に、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。平均粒径が上記下限値以上であることで、液晶－高分子複合膜の光散乱が弱くなり、透明状態のヘーズが小さくなる傾向がある。平均粒径が上記上限値以下であることで、液晶組成物の粒状感が無くなってゆき、液晶素子の外観の均一性が良好になる傾向がある。具体的には、液晶－高分子複合膜において、液晶組成物のサイズは、得られる液晶素子の透明性の観点からは、液晶－高分子複合膜の膜面から観察した際に、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0065] 液晶組成物のサイズは、得られる液晶素子の光散乱性の観点からは、液晶－高分子複合膜の膜面から観察した際に、平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、 $2\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。平均粒径が上記上限値未満であることで、液晶－高分子複合膜の光散乱が強くなり、散乱状態のヘーズが大きく、また、ダイナミックレンジ（散乱状態と透明状態のヘーズ差）が大きくなる傾向がある。液晶組成物の平均粒径は上記下限値以上であることで、平均粒径が小さくなり過ぎて（可視光波長よりもかなり小さい）その効果が薄れるのを防ぎやすくなる。具体的には、液晶－高分子複合膜において、液晶組成物のサイズは、得られる液晶素子の光散乱性の観点からは、液晶－高分子複合膜の膜面から観察した際に、平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0066] 上記の液晶組成物の平均粒径は個数基準のメディアン径とする。

液晶－高分子複合膜の膜面から観察した際に、液晶組成物の形状が円ではなく、楕円、三角形、四角形、六角形等の多角形、又はこれらの形状が歪である場合、粒径は最小包含円の直径を参照すればよい。前記観察は、粒径が $1\mu\text{m}$ 以上であれば液晶－高分子複合膜面から光学顕微鏡で直接観察できるが、それ以下の場合、液晶－高分子複合膜の断面を切り出し、液晶をアセトンなどで洗い落とした後に、Au等をスパッタリングして導電化処理することでSEM（走査電子顕微鏡）を用いて観察測定することができる。

[0067]（液晶成分）

本発明の液晶組成物は、液晶成分（以下、「本発明の液晶成分」と称す場合がある。）を含有することが好ましく、本発明の液晶成分の誘電率異方性（ $\Delta\epsilon$ ）は正であることが好ましい。この場合、電圧無印加時に散乱状態で電圧印加時に透明状態のノーマルモードとなる。誘電率異方性（ $\Delta\epsilon$ ）は、水平若しくは垂直方向に配向処理された基板間に液晶を充填させ、LCRメーターにより静電容量を測定することで、水平方向に配向処理された状態に

おける液晶成分の誘電率 ($\epsilon_{//}$) および垂直方向に配向処理された状態における液晶成分の誘電率 (ϵ_{\perp}) を算出し、その差 ($\epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$) として求めることができる。

[0068] 本発明の液晶成分のN1点（ネマチック相－等方相転移温度）は110℃以上150℃以下であることが好ましく、115℃以上145℃以下がより好ましく、120℃以上140℃以下がさらに好ましい。N1点が上記下限以上であると90℃程度の高温下での連続駆動においても透過率変化のダイナミックレンジ、及び／又は散乱状態と透明状態のヘイズ差のダイナミックレンジを維持できる傾向がある。また、N1点が高いほうが透過率変化のダイナミックレンジ、及び／又は散乱状態と透明状態のヘイズ差のダイナミックレンジが広い傾向がある。一方、N1点が上昇するとネマチック相の温度下限も上昇する傾向があるため、低温での動作の観点から、N1点は上記上限以下であることが好ましい。

[0069] 液晶成分のN1点の測定方法は特に限定されないが、液晶組成物を一旦相溶させ、温度上昇による相転移または相分離を、偏光顕微鏡によって観察することにより得られる。

[0070] 本発明の液晶成分の屈折率異方性 (Δn) は、0.01以上が好ましく、0.02以上がより好ましく、0.03以上がさらに好ましい。また、0.11以下が好ましく、0.10以下がより好ましい。 Δn が上記上限値以下であることで、高分子マトリクスと液晶組成物との界面での光散乱が低減され、透明状態のヘイズを低減できる傾向にある。一方、 Δn が上記下限値以上であることで、液晶組成物のオーダーパラメータが大きくなる傾向がある。具体的には、本発明の液晶成分の屈折率異方性 (Δn) は、0.01以上0.11以下が好ましく、0.02以上0.11以下がより好ましく、0.03以上0.10以下がさらに好ましい。

[0071] 液晶成分の屈折率異方性は、液晶成分の常光屈折率 (n_o) と異常光屈折率 (n_e) とを直接求めることにより、その差 ($\Delta n = n_e - n_o$) として得られる。直接求めることが困難な場合は、厚さdの試料中を通過したとき

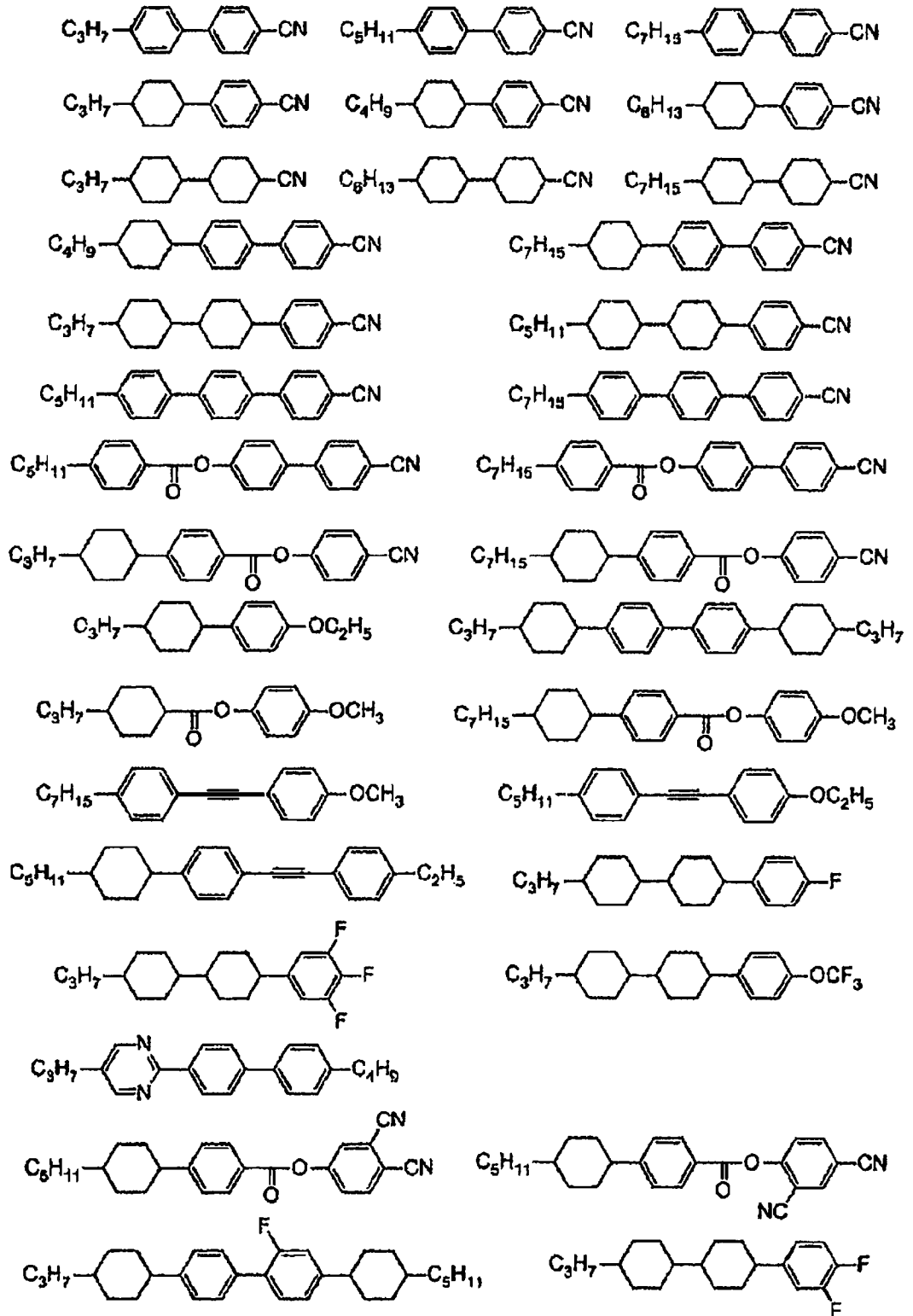
の位相差（リタレーション：R）を求め、これを厚さdで割って求めることも可能である（ $R = \Delta n d$ ）。常光屈折率（ n_o ）および異常光屈折率（ n_e ）は、アッペ法により測定できる。

[0072] 液晶成分に含まれる液晶としては、ネマチック液晶、コレステリック液晶、スメクチック液晶等が使用できる。ネマチック液晶にカイラル剤を添加してコレステリック液晶（カイラルネマチック液晶）にしてもよく、安価に利用できることを鑑みると、ネマチック液晶またはカイラルネマチック液晶が好ましい。

[0073] 液晶成分として公知の液晶性物質を用いる場合、具体的には日本学術振興会第142委員会編；「液晶デバイスハンドブック」日本工業新聞社（1989年）、第152頁～第192頁及び液晶便覧編集委員会編；「液晶便覧」丸善株式会社（2000年）、第260頁～第330頁に記載されているようなビフェニル系、フェニルシクロヘキサン系、シクロヘキシルシクロヘキサン系等の各種低分子系の化合物又は混合物を使用することができる。また、液晶便覧編集委員会編；「液晶便覧」丸善株式会社（2000年）、第365頁～第415頁に記載されているような高分子系化合物又は混合物を使用することもできる。ネマチック液晶を構成する化合物としては例えば、以下の化合物等が挙げられる。

[0074]

[化3]



[0075] コレステリック液晶（カイラルネマチック液晶）としては、例えば上記ネマチック液晶にカイラル剤を混合し、旋光性を持たせたものを使用すること

ができる。

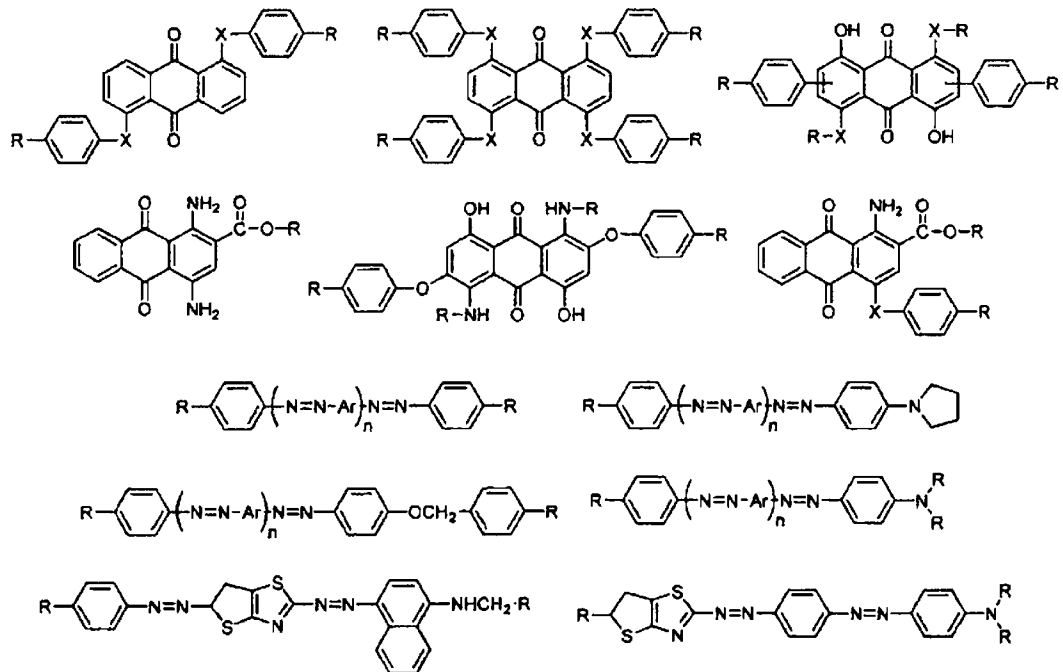
- [0076] ネマチック液晶及びコレステリック液晶（カイラルネマチック液晶）としては、粘度が低く、誘電率異方性の高いものが、液晶素子の高速応答性やエマルジョンの製造性の点で好ましい。
- [0077] 前記液晶成分の含有量は、液晶組成物の質量に対し、80質量%以上99質量%以下であることが好ましく、90質量%以上98.5質量%以下であることがより好ましい。液晶成分の含有量が上記の範囲にあることで、印可電圧に対する応答性が良好となる傾向にある。
- [0078] 前記液晶成分の含有量は、液晶－高分子複合膜の質量に対し、25質量%以上60質量%以下であることが好ましく、40質量%以上55質量%以下であることがより好ましい。液晶成分の含有量が上記の範囲にあることで、液晶が高分子複合膜中に安定して保持される傾向にある。
- [0079] （二色性色素）
- 本発明の液晶組成物は、液晶成分以外に二色性色素を含有していてもよい。このような液晶組成物は、一般的にゲストホスト液晶として知られている。
- [0080] 二色性色素としては、液晶成分へ相溶する二色性色素化合物であればいずれでもよく、 $\Delta\epsilon$ が正の二色性色素でも負の二色性色素でもよい。また、それ自体が液晶性を示すものでもよい。
- [0081] 二色性色素としては、具体的にはアゾ系色素、アントラキノン系色素、ナフトキノ系色素、ペリレン系色素、キノフタロン系色素、テトラジン系色素、及びベンゾチアジアゾール系色素等が挙げられる。公知の二色性色素を用いる場合、日本学術振興会第142委員会編；「液晶デバイスハンドブック」日本工業新聞社（1989年）、第192頁～第196頁及び第724頁～第730頁に記載されているようなアゾ系色素、アントラキノン系色素又はこれらの混合物を使用することができる。これらのなかでも、アントラキノン系色素及びアゾ系色素からなる群より選択される少なくとも1つを含むことが、吸光係数が大きく、液晶成分への溶解度が大きくなり、耐光性が

高くなる傾向になるため好ましい。ここで、アントラキノン系色素とは、分子内にアントラキノン骨格を有する化合物である。アゾ系色素とは、分子内にアゾ基（ $-N=N-$ ）を有する化合物である。

二色性色素は1種類でもよく、複数種を混合して用いてもよい。特に限定はないが、液晶組成物が二色性色素を含有する場合、好ましくは二色性色素のうち、二色性色素の総質量に対して、アントラキノン系色素及びアゾ系色素からなる群より選択される少なくとも1つを合計で20質量%以上含むことが好ましく、50質量%以上含むことがより好ましい。具体的には、液晶組成物が二色性色素を含有する場合、二色性色素の総質量に対するアントラキノン系色素及びアゾ系色素の合計含有量は、二色性色素の総質量に対して、20質量%以上100質量%以下が好ましく、50質量%以上100質量%以下がより好ましい。

[0082] 二色性色素の具体例としては、例えば以下の式で表される化合物等が挙げられる。

[0083] [化4]



[0084] 上記式中、Xは各々独立に、 $-NH-$ 又は $-S-$ を示し、nは0又は1を示し、Arは、置換若しくは無置換のフェニレン基又は置換若しくは無置換

のナフチレン基を示す。

Rは各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のフェニル基、置換若しくは無置換のフェニルシクロアルキル基、又は置換若しくは無置換のビスシクロアルキル基を示す。

アルキル基としては、炭素数1～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が好ましく、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基がより好ましい。

アルコキシ基としては、炭素数1～20の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基がより好ましい。

シクロアルキル基としては、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましく、炭素数3～10のシクロアルキル基がより好ましく、シクロヘキシル基がさらに好ましい。

フェニルシクロアルキル基としては、炭素数3～20のシクロアルキル基にフェニル基が結合した基が好ましく、炭素数3～10のシクロアルキル基にフェニルが結合した基がより好ましく、フェニルシクロヘキシル基がさらに好ましい。

ビスシクロアルキル基としては、炭素数3～20のシクロアルキル基に炭素数3～20のシクロアルキル基が結合した基（すなわち、炭素数6～40のビスシクロアルキル基）が好ましく、炭素数3～10のシクロアルキル基に炭素数3～10のシクロアルキル基が結合した基（すなわち、炭素数6～20のビスシクロアルキル基）がより好ましく、ビスシクロヘキシル基（シクロヘキシルヘキシル基）がさらに好ましい。

置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0085] 液晶組成物が二色性色素を含有する場合、液晶組成物100質量%に対する二色性色素の含有量は特に限定はされないが、0.1質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、3質量%以上であ

ることがさらに好ましい。また、液晶組成物100質量%に対する二色性色素の含有量は20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましい。

二色性色素の含有量が上記下限値以上であることで、得られる液晶素子が着色状態により大きな光吸収を示し、透過光量が小さくなる傾向にある。二色性色素の含有量が上記上限値以下であることで、二色性色素の分離や析出が生じにくくなり、液晶素子の信頼性が向上する傾向にある。

上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、液晶組成物が二色性色素を含有する場合、液晶組成物100質量%に対する二色性色素の含有量は0.1質量%以上20質量%以下が好ましく、1質量%以上15質量%以下がより好ましく、2質量%以上12質量%以下がさらに好ましく、3質量%以上10質量%以下が特に好ましい。

[0086] 液晶組成物が二色性色素を含有する場合、二色性色素の含有量は、液晶—高分子複合膜の質量に対し、0.2質量%以上10質量%以下であることが好ましく、1.5質量%以上6質量%以下であることがより好ましい。二色性色素の含有量が上記の範囲にあることで、高いコントラストを実現できる傾向にある。

[0087] 液晶組成物には、本発明の液晶素子の性能を損なわない範囲で、液晶成分、及び二色性色素以外の添加剤を含有していてもよい。具体的には高分子前駆体、重合開始剤、光安定剤、抗酸化剤、増粘剤、重合禁止剤、光増感剤、接着剤、消泡剤、及びカイラル剤等を有していてもよい。

[0088] カイラル剤は、液晶成分へ相溶するカイラル化合物であればいずれでもよく、合成品でも市販品でよい。また、それ自体が液晶性を示すものでもよいし、重合性の官能基を有していてもよい。さらに、右旋性でも左旋性でもよく、右旋性のカイラル剤と左旋性のカイラル剤を併用してもよい。

また、カイラル剤としては、それ自体の誘電異方性が正に大きく、粘度の低いものが液晶素子の駆動電圧低減及び応答速度の観点から好ましく、カイラル剤が液晶をねじる力の指標とされるHelical Twisting

Powerが大きいほうが好ましい。

[0089] 市販のカイラル剤としては、例えば (R) - 4 - シアノ - 4' (2 - メチル) ブチルビフェニル (商品名: CB - 15 メルク社製)、(S) - 4 - シアノ - 4' (2 - メチル) ブトキシビフェニル (商品名: C 15 メルク社製)、(S) - 4 - [1 - メチルヘプチルオキシ] カルボニルフェニル - 4 - (ヘキシルオキシ) ベンゾエート (商品名: S - 8 1 1 メルク社製)、(R) - 4 - [1 - メチルヘプチルオキシ] カルボニルフェニル - 4 - (ヘキシルオキシ) ベンゾエート (商品名: R - 8 1 1 メルク社製)、ビス [4 - (4 - ペンチルシクロヘキシル) 安息香酸] (S) - 1 - フェニルエチレン (商品名: S - 1 0 1 1 メルク社製)、ビス [4 - (4 - ペンチルシクロヘキシル) 安息香酸] (R) - 1 - フェニルエチレン (商品名: R - 1 0 1 1 メルク社製) 等が挙げられる。

[0090] 本発明の液晶組成物がカイラル剤を含有する場合、その含有量については特に制限はないが、用いる液晶成分とカイラル剤の量比で決まるカイラルピッチ p [μm] の逆数 ($1/p$) が $0.01 \sim 0.5$ [$1/\mu\text{m}$] であることが好ましく、特に $0.01 \sim 0.3$ [$1/\mu\text{m}$] であることが好ましい。カイラルピッチの逆数 ($1/p$) が上記下限値以上であれば、散乱状態の光散乱性を向上することができ、上記上限値以下であれば電圧上昇を抑えることが可能である。カイラルピッチは、Canoくさび法により測定できる。

[0091] 本発明の液晶組成物がカイラル剤を含有する場合、カイラル剤の含有量は、液晶組成物に対し、 0.1 質量%以上 6 質量%以下であることが好ましく、 0.2 質量%以上 3 質量%以下であることがより好ましい。カイラル剤の含有量が上記の範囲にあることで、コントラストを上昇することができる傾向にある。

[0092] 液晶組成物がカイラル剤を含有する場合、カイラル剤の含有量は、液晶 - 高分子複合膜の質量に対し、 0.04 質量%以上 4 質量%以下であることが好ましく、 0.1 質量%以上 2.5 質量%以下であることがより好ましい。カイラル剤の含有量が上記の範囲にあることで、コントラストを上昇するこ

とができる傾向にある。

[0093] 液晶－高分子複合膜において、本発明の液晶組成物の含有量は、液晶－高分子複合膜100質量%に対し、40質量%以上70質量%以下であることが好ましく、45質量%以上60質量%以下であることがより好ましい。液晶組成物の含有量が上記の範囲にあることで、光学特性が良好かつ複合膜中に液晶が安定的に存在することができる傾向にある。

[0094] 本発明の液晶組成物において、液晶成分、及びその他の成分の合計は、液晶組成物の質量に対して100質量%を超えない。

本発明の液晶－高分子複合膜において、液晶成分、高分子マトリクス、アセチレンアルコール、及びその他の成分の合計は、液晶－高分子複合膜の質量に対して100質量%を超えない。

[0095] <高分子マトリクス>

本発明の高分子マトリクスとしては、好ましくは親水性の高分子を使用する。この場合、親水性であれば特に限定されないが、屈折率が液晶成分の常光屈折率(n_o)と一致するように選択することが好ましい。典型的には液晶成分の n_o は1.5前後であるので、高分子マトリクスの温度25℃、波長589nmにおける屈折率は1.45以上1.55以下が好ましい。

[0096] 高分子マトリクスを構成する高分子の重量平均分子量(Mw)は、1000以上が好ましく、10000以上がより好ましい。また、1000000以下が好ましく、100000以下がより好ましい。上記下限値以上であれば、液晶組成物を高分子マトリクス内に保持しやすい傾向がある。上記上限値以下であれば、造膜しやすい傾向がある。なお、前記重量平均分子量(Mw)は、定法に従いゲルパーミュエーションクロマトグラフィにより算出される値を意味する。具体的には、高分子マトリクスを構成する高分子の重量平均分子量(Mw)は、1000以上1000000以下が好ましく、10000以上100000以下がより好ましい。

[0097] 高分子マトリクスを構成する高分子としては、ゼラチン、及びアラビアゴム等の天然高分子；ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリウレア、ポ

リアクリル、ポリアミン、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、及びポリアクリロニトリル等の合成高分子及びそれらの変性体；メタクリレート／アクリロニトリル、ウレタン／アクリレート、及びアクリレート／アクリロニトリル等の共重合体；等を用いてもよい。また、架橋剤を用いて高分子に架橋構造を導入してもよい。

[0098] 前記高分子は水への分散性又は溶解性が高いことが好ましく、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアクリル、ポリアミン及びそれらの変性体が好ましい。より好ましくは、ポリウレタン、ポリアクリル、ポリビニルアルコール及びこれらの変性体からなる群より選択される少なくとも1つであり、更に好ましくはポリウレタン、ポリアクリル及びこれらの変性体からなる群より選択される少なくとも1つであり、特に好ましくはポリアクリルである。

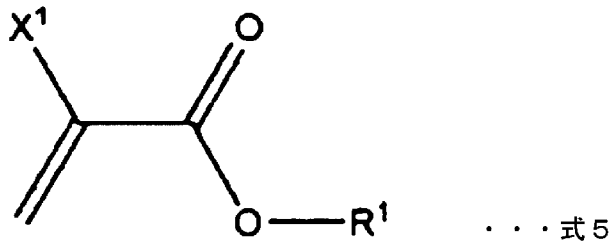
これらの高分子は1種類のみでもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0099] ポリウレタンはポリイソシアネート由来の骨格（以下、「ポリイソシアネート骨格」）ともいう。）とポリオール由来の骨格（以下、「ポリオール骨格」）ともいう。）のそれぞれの骨格により分類されている。ポリイソシアネート骨格としては、脂肪族炭素骨格からなる脂肪族系イソシアネート骨格や、芳香環を含有する芳香族系イソシアネート骨格が挙げられる。中でも脂肪族系イソシアネート骨格が、耐光性が高い点で好ましい。ポリオール骨格としては、1分子内に複数のエーテル結合を有するポリエーテル系ポリオール由来の骨格、1分子内に複数のエステル結合を有するポリエステル系ポリオール由来の骨格、1分子内に複数のカーボネート結合を有するポリカーボネート系ポリオール由来の骨格が挙げられ、中でもポリエーテル系ポリオール由来の骨格が、膜の密着性が良好であり好ましい。

[0100] ポリアクリルは種々のアクリレートモノマーの重合体から成る。アクリルモノマーとしては、以下式5で表される化合物等が挙げられる。

[0101]

[化5]



[0102] 上記式5中、X¹は水素原子またはメチル基を示し、R¹は水素原子、置換若しくは未置換の炭素数1以上20以下の直鎖状もしくは分枝状アルキル基、置換若しくは未置換の炭素数1以上20以下の直鎖状もしくは分枝状アルコキシ基、又は置換若しくは未置換の炭素数1以上10以下の環状炭化水素基を示す。置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルコキシ基等が挙げられる。

[0103] ポリアクリルはアクリレート以外のモノマーと共重合してもよく、共重合体としては、アクリレート-スチレン、アクリレート-酢酸ビニル、アクリレート-アクリロニトリル、アクリレート-ウレタン、アクリレート-エステル、及びアクリレート-シリコン等が挙げられる。主鎖をアクリレートと他のモノマーとの共重合体で構成してもよいし、ポリアクリル主鎖に他のポリマーをグラフトさせてもよい。

[0104] 高分子マトリクスには、本発明の液晶素子の性能を損なわない範囲で、低分子量化合物を含有していてもよい。前記低分子としては具体的には光安定剤、抗酸化剤、増粘剤、重合禁止剤、光増感剤、接着剤、消泡剤、及び水溶性色素等が挙げられる。

[0105] 本発明の液晶-高分子複合膜において、液晶組成物、高分子マトリクス、アセチレンアルコール、及びその他の成分の合計は、液晶-高分子複合膜の質量に対して100質量%を超えない。

[0106] 液晶-高分子複合膜において、高分子マトリクスの含有量は、液晶-高分子複合膜100質量%に対し、15質量%以上45質量%以下であることが好ましく、25質量%以上40質量%以下であることがより好ましい。高分子マトリクスの含有量が上記の範囲にあることで、光学特性が良好かつ複合

膜中に液晶が安定的に存在することができる傾向にある。

[0107] (液晶組成物と高分子マトリクスの比)

本発明の液晶－高分子複合膜において、高分子マトリクスの全質量に対する液晶組成物の全質量の割合は、高分子マトリクスの全質量を1とすると、液晶組成物が0.5以上であることが好ましく、1以上であることがより好ましい。また、4以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましい。高分子マトリクスの全質量に対し、液晶組成物の全質量の割合が上記下限値以上であることで、透明状態のヘーズが低く、かつ駆動電圧が低くなる傾向がある。高分子マトリクスの全質量に対し、液晶組成物の全質量の割合が上記上限値以下であることで、液晶－高分子複合膜の耐衝撃性及び密着性が向上する傾向がある。具体的には、本発明の液晶－高分子複合膜において、高分子マトリクスの全質量に対する液晶組成物の全質量の割合であって、 $[\text{液晶組成物}] / [\text{高分子マトリクス}]$ で表される質量比は、0.5以上4以下であることが好ましく、1以上3以下であることがより好ましい。

[0108] また、本発明の液晶－高分子複合膜は、液晶素子を構成する液晶－高分子複合膜の比誘電率を高め、駆動電圧を低減させる目的で、前記高分子マトリクス成分及び前記アセチレン系界面活性剤成分以外に、誘電率の高い化合物を含有させてもよい。

前記誘電率の高い化合物としては、例えば、極性基を有する有機化合物、無機粒子が挙げられる。前記極性基を有する有機化合物としては、例えば、アセチレンアルコール以外のアルコール化合物、シアノ化合物、カルボニル化合物、アミノ化合物が挙げられる。特に前記アルコール化合物は親水性が高く、エマルジョン組成物に混合する際に均一分散することができ、液晶－高分子複合膜の比誘電率を改善することができる傾向があるため好ましい。特に、本発明の液晶－高分子複合膜は炭素数5以下のアルコールを含有することが好ましい。アセチレン系界面活性剤とともに前記化合物を含有することで、低電圧での駆動性に優れた、消費電力の少ない液晶素子を得る事ができる。

[0109] 炭素数5以下のアルコールとしては、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、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、グリセリンが挙げられる。

前記炭素数5以下のアルコールは、水酸基以外の官能基とも結合していてもよい。また、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

炭素数5以下のアルコールとしては、水酸基を2個以上有する多価アルコールが好ましい。多価アルコールであれば、分子間での水素結合が増加し沸点が高くなり、造膜時にアルコールの揮発を抑制することができる傾向がある。粘性の観点から、多価アルコールが有する水酸基の数は2以上4以下が好ましい。

[0110] 前記化合物の添加量は特に限定はないが、液晶組成物100質量部に対して0.5質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがさらに好ましい。また、40質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがさらに好ましい。前記化合物の添加量が上記の範囲にあることで、得られる液晶素子が、低電圧での駆動性に優れる傾向にある。

[0111] (透明導電膜付き基板)

本発明に係る透明導電膜付き基板の代表的な構成を以下に説明するが、これらに限定されるものではない。

[0112] 基板の材質としては、例えば、ガラスや石英等の無機透明物質、金属、金属酸化物、半導体、セラミック、プラスチック板、及びプラスチックフィルム等の無色透明のものが挙げられる。これらの基板を単板で用いても、複数積層して用いてもよい。

これらの中でも、生産性及び加工性の点からプラスチック板やプラスチックフィルムを用いた樹脂基板が好ましい。さらにその中でも、プラスチックフィルムを用いた樹脂基板であれば、可撓性を持つために、調光フィルムとした際の施工が容易である点で好ましい。

基板にはキズや汚れから守る目的でハードコート層や特定波長域の光線を

遮断するシャープカット層やバンドパス層を付与してもよい。

- [0113] 電極を構成する透明導電膜は、上記基板の上に、例えば、金属酸化物、金属、半導体、及び有機導電物質等の薄膜を基板全面或いは部分的に、既知の塗布法や印刷法やスパッタ等の蒸着法等により形成される。また、導電性の薄膜形成後に部分的にエッチングしたものでもよい。特に大面積の液晶素子を得るためには、生産性及び加工性の面からPET等の透明高分子フィルム上にITO（酸化インジウムと酸化スズの混合物）電極をスパッタ等の蒸着法や印刷法等を用いて形成した電極基板を用いることが望ましい。
- [0114] 基板上に電極間或いは電極と外部を結ぶための配線が設けられていてもよい。例えば、セグメント駆動用電極基板やマトリックス駆動用電極基板、アクティブマトリックス駆動用電極基板等であってもよい。
- [0115] 更に、基板上に設けられた電極面上が、ポリイミドやポリアミド、シリコーン、シアン化合物等の有機化合物、 SiO_2 、 TiO_2 、及び ZrO_2 等の無機化合物、又はこれらの混合物よりなる保護膜や配向膜で全面或いは一部が覆われていてもよい。
- [0116] 基板は、液晶を基板面に対して配向させるよう配向処理されていてもよく、配向処理されている場合、例えば、2枚の基板ともホモジニアス配向又はホメオトロピック配向であってもよいし、一方がホモジニアス配向で、他方がホメオトロピック配向である、いわゆるハイブリッドであってもよい。これらの配向処理には、電極表面を直接ラビングしてもよく、TN液晶、STN液晶等に用いられるポリイミド等の通常の配向膜を使用してもよいし、光配向処理を施してもよい。
- [0117] 対向する基板は、周辺部に適宜、基板を接着支持する樹脂体を含む接着層を有していてもよい。
- [0118] 本発明の液晶素子の端部あるいは切断面を、粘着テープ、熱圧着テープ、及び熱硬化性テープ等のテープ類、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、湿気硬化型樹脂、室温硬化型接着剤、嫌気性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコーン系接着剤、フッ素樹脂系接着剤、ポリエステル系接着剤、及び塩化ビニル系

接着剤等の硬化性樹脂類や熱可塑性樹脂類等で封止することで、内部の液晶組成物等の染み出しを防ぐことができる。また、この封止により、液晶素子の劣化を防ぐ効果が得られる場合もある。その際の端面の保護法としては、端面を全体に覆ってもよいし、端部から液晶素子内部に硬化性樹脂類や熱可塑性樹脂類を流し込み固化させてもよく、更にこの上をテープ類で覆ってもよい。

[0119] 対向配置される透明導電膜付き基板間には、球状又は筒状のガラス、プラスチック、セラミック、あるいはプラスチックフィルム等のスペーサーを存在させてもよい。スペーサーは、後述するエマルジョン組成物（以下、本発明のエマルジョン組成物と称する場合がある。）の成分として含有させることで、基板間の液晶－高分子複合膜に存在させてもよく、液晶素子組み立ての際に基板上に散布したり、接着剤と混合して接着層の中に存在させたりしてもよい。

[0120] 基板の厚みは、 $25\ \mu\text{m}$ 以上 $250\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。なお、本明細書において、厚みは、測定対象における任意の5点についてマイクロメータを用いて厚みを測定し、得られた値から平均値を算出することにより測定できる。

[0121] 透明導電膜の厚みは、 $0.02\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0122] 《液晶－高分子複合膜の製造方法》

本発明の液晶－高分子複合膜は、透明導電膜付き基板上に後述の本発明のエマルジョン組成物を塗布し、乾燥させることで製造することができる。塗布方法としては、バーコート、ブレードコート、ナイフコート、ダイコート、スクリーンコート、マイクログラビアロールコート、リバースロールコート、キスロールコート、ディップロールコート、スピンコート、及びスプレーコート等、公知の塗布方法が使用できる。基板の性状に応じ、適宜基板洗浄をしてもよい。

[0123] 塗布時のウェット膜厚は $10\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以上がより好

ましい。また、 $120\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $100\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。ウェット膜厚が上記下限値以上であることで、液晶組成物の粗密が無くなり、均一に塗布できる傾向がある。ウェット膜厚が上記上限値以下であることで、駆動電圧が実用的な値まで下がり、かつ透明状態のヘーズが低くなる傾向がある。具体的には、塗布時のウェット膜厚は $10\ \mu\text{m}$ 以上 $120\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0124] エマルジョン組成物を塗布し、乾燥する際の乾燥温度は、 40°C 以上が好ましく、 50°C 以上がより好ましい。また、 120°C 以下が好ましく、 100°C 以下がより好ましく、 80°C 以下がさらに好ましい。具体的には、エマルジョン組成物を塗布し、乾燥する際の乾燥温度は、 40°C 以上 120°C 以下が好ましく、 50°C 以上 100°C 以下がより好ましく、 60°C 以上 80°C 以下がさらに好ましい。

乾燥温度が上記下限値以上であることで、乾燥時間が実用的な時間に短縮されるとともに、膜中に残留する水分量が少なくなることで液晶素子の信頼性が向上する傾向にある。乾燥温度が上記上限値以下であることで、乾燥中のエマルジョン組成物の合一や逆相化等の構造破壊が生じにくくなる傾向がある。また、塗布、乾燥して得られた液晶－高分子複合膜に、必要に応じてアニール処理を施してもよい。

[0125] 乾燥後の液晶－高分子複合膜の膜厚は $5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $80\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

[0126] 本発明の液晶－高分子複合膜は、実質的に、水を含有する媒体を含まないことが好ましい。本発明の液晶－高分子複合膜において、水を含有する媒体の含有量は、液晶－高分子複合膜の質量に対し、 0 質量%以上 1.0 質量%以下が好ましく、 0 質量%以上 0.5 質量%以下がより好ましく、 0 質量%以上 0.01 質量%以下がより好ましく、 0 質量%であることがさらに好ましい。

[0127] ≪液晶素子の製造方法≫

本発明の液晶素子の製造方法は、本発明の液晶－高分子複合膜を、2つの透明導電膜付き基板の間に挟持させることを含む。

一方の透明導電膜付き基板上に形成された前記液晶－高分子複合膜の上に、他方の透明導電膜付き基板を積層してもよく；前記液晶－高分子複合膜を2つの透明導電膜付き基板の間に挟持してもよい。

本発明の液晶素子の製造方法は、さらに、加熱することによりこれらの層を貼り合わせることを含むことが好ましい。加熱温度は50℃以上100℃以下が好ましい。加熱時間は5分間～1時間が好ましい。

2つの透明導電膜付き基板における透明導電膜は、前記液晶－高分子複合膜を挟んで対向するように配置されることが好ましい。液晶素子の厚みは、150μm以上500μm以下が好ましく、200μm以上400μm以下がより好ましく、250μm以上300μm以下がさらに好ましい。

[0128] ≪エマルジョン組成物≫

本発明のエマルジョン組成物は、水を含有する媒体組成物に液晶組成物が分散したエマルジョン組成物であって、前記媒体組成物は、水を含む媒体中に高分子及びアセチレンアルコールが分散又は溶解したものである。

[0129] 本発明のエマルジョン組成物に含まれる液晶組成物は特に限定されないが、上述した本発明の液晶素子に用いられる液晶組成物が挙げられる。また、エマルジョン組成物に含まれる水を含む媒体も特には限定されず、純水又は水と有機溶媒との混合物が挙げられる。

[0130] 有機溶媒の例としては、アルコール、ケトン、エーテル、エステル、カルボン酸、及びアミン等が挙げられる。有機溶媒は水溶性でもよいし、水にわずかに溶ける程度の油溶性でもよいが、水と均一に溶解する量を混合することが好ましい。

[0131] 本発明のエマルジョン組成物の質量に対して、液晶組成物の含有割合が、15質量%以上40質量%以下が好ましく、20質量%以上35質量%以下がより好ましく、24質量%以上32質量%以下がさらに好ましい。

[0132] 本発明のエマルジョン組成物の質量に対して、液晶成分の含有割合が、1

4質量%以上36質量%以下が好ましく、19質量%以上32質量%以下がより好ましく、21質量%以上28質量%以下がさらに好ましい。

[0133] 本発明のエマルジョン組成物が二色性色素を含む場合、本発明のエマルジョン組成物の質量に対して、二色性色素の含有割合が、0.8質量%以上4.0質量%以下が好ましく、1.1質量%以上3.6質量%以下がより好ましく、1.3質量%以上3.2質量%以下がさらに好ましい。

[0134] 本発明のエマルジョン組成物がカイラル剤を含む場合、本発明のエマルジョン組成物の質量に対して、カイラル剤の含有割合が、0.01質量%以上2.2質量%以下が好ましく、0.02質量%以上1.8質量%以下がより好ましく、0.04質量%以上1.0質量%以下がさらに好ましい。

[0135] 本発明のエマルジョン組成物において、液晶組成物の質量に対して、液晶成分の含有割合が、85質量%以上99質量%以下が好ましく、88質量%以上97質量%以下がより好ましく、90質量%以上95質量%以下がさらに好ましい。

[0136] 本発明のエマルジョン組成物が二色性色素を含む場合、本発明のエマルジョン組成物において、液晶組成物の質量に対して、二色性色素の含有割合が、1質量%以上13質量%以下が好ましく、3質量%以上12質量%以下がより好ましく、5質量%以上11質量%以下がさらに好ましい。

[0137] 本発明のエマルジョン組成物がカイラル剤を含む場合、本発明のエマルジョン組成物において、液晶組成物の質量に対して、カイラル剤の含有割合が、0.1質量%以上6.0質量%以下が好ましく、0.2質量%以上3.0質量%以下がより好ましい。

[0138] 本発明のエマルジョン組成物の質量に対して、媒体組成物の含有割合が、60質量%以上85質量%以下が好ましく、65質量%以上80質量%以下がより好ましく、68質量%以上76質量%以下がさらに好ましい。

[0139] 本発明のエマルジョン組成物の質量に対して、高分子の含有割合が、9質量%以上30質量%以下が好ましく、12質量%以上23質量%以下がより好ましく、13質量%以上21質量%以下がさらに好ましい。

- [0140] 本発明のエマルジョン組成物の質量に対して、アセチレンアルコールの含有割合が、0.4質量%以上5質量%以下が好ましく、0.9質量%以上4.5質量%以下がより好ましく、1.3質量%以上4質量%以下がさらに好ましい。
- [0141] 本発明のエマルジョン組成物の質量に対して、水を含有する媒体の含有割合が、42質量%以上59質量%以下が好ましく、45質量%以上56質量%以下がより好ましく、48質量%以上53質量%以下がさらに好ましい。
- [0142] 本発明のエマルジョン組成物の質量に対して、水の含有割合が、42質量%以上52質量%以下が好ましく、44質量%以上50質量%以下がより好ましく、46質量%以上48質量%以下がさらに好ましい。
- [0143] 本発明のエマルジョン組成物が有機溶媒を含む場合、本発明のエマルジョン組成物の質量に対して、有機溶媒の含有割合が、0.1質量%以上7質量%以下が好ましく、1質量%以上6質量%以下がより好ましく、2質量%以上5質量%以下がさらに好ましい。
- [0144] 本発明のエマルジョン組成物において、媒体組成物の質量に対して、高分子の含有割合が、14質量%以上35質量%以下が好ましく、17質量%以上30質量%以下がより好ましく、19質量%以上27質量%以下がさらに好ましい。
- [0145] 本発明のエマルジョン組成物において、媒体組成物の質量に対して、アセチレンアルコールの含有割合が、0.5質量%以上7質量%以下が好ましく、1質量%以上6質量%以下がより好ましく2質量%以上5質量%以下がさらに好ましい。
- [0146] 本発明のエマルジョン組成物において、媒体組成物の質量に対して、水を含有する媒体の含有割合が、60質量%以上80質量%以下が好ましく、63質量%以上78質量%以下がより好ましく、68質量%以上75質量%以下がさらに好ましい。
- [0147] 本発明のエマルジョン組成物において、媒体組成物の質量に対して、水の含有割合が、55質量%以上72質量%以下が好ましく、60質量%以上7

0質量%以下がより好ましく、62質量%以上68質量%以下がさらに好ましい。

[0148] 本発明のエマルジョン組成物が有機溶媒を含む場合、本発明のエマルジョン組成物において、媒体組成物の質量に対して、有機溶媒の含有割合が、0.1質量%以上9質量%以下が好ましく、1質量%以上8質量%以下がより好ましく、1.5質量%以上7質量%以下がさらに好ましい。

[0149] 媒体に分散又は溶解している高分子については、上述した本発明の液晶－高分子複合膜の高分子マトリクスを構成する高分子が挙げられる。

また、媒体に分散又は溶解しているアセチレン系界面活性についても、上述した本発明の液晶－高分子複合膜に用いられるアセチレン系界面活性が挙げられる。

[0150] 本発明のエマルジョン組成物の全質量に対して、アセチレン系界面活性剤の含有割合が、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。また、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。上記下限以上であれば、液晶組成物が安定化する傾向があり、上記上限以下であれば、アセチレンアルコールがエマルジョン組成物に均一に分散する傾向がある。具体的には、本発明のエマルジョン組成物の全質量に対して、アセチレン系界面活性剤の含有割合が、0.1質量%以上10質量%以下が好ましく、0.5質量%以上8質量%以下がより好ましく、1質量%以上5質量%以下がさらに好ましい。

[0151] 本発明において、高分子及びアセチレンアルコールの分散とは、媒体中に高分子及びアセチレンアルコールの粒子が懸濁している状態であり、高分子及びアセチレンアルコールの溶解とは高分子及びアセチレンアルコールが溶媒和により十分小さく解離され、均一系をなす状態のことを示す。高分子の分散及び溶解に関しては、「色材」一般社団法人色材協会（2004年），77巻4号，169～176頁に詳しい。

[0152] 本発明のエマルジョン組成物中で液晶組成物は水を含む媒体に分散しているが、液状のまま分散していてもよく、液晶組成物の周辺部を高分子、シ

リカ化合物、及び無機ナノ粒子等でカプセル化したマイクロカプセル液晶の形で分散していてもよい。

マイクロカプセル液晶のカプセルとなる高分子としては、ゼラチン、及びアラビアゴム等の天然高分子；ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアクリル、ポリアミン、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、及びポリアクリロニトリル等の合成高分子及びそれらの変性体；メタクリレート／アクリロニトリル、ウレタン／アクリレート、及びアクリレート／アクリロニトリル等の共重合体；等が挙げられる。

[0153] 本発明のエマルジョン組成物には、これを用いて製造される液晶素子の性能を損なわない範囲で、添加剤を含有していてもよい。添加剤としては具体的には乳化剤、分散剤、沈降防止剤、造膜助剤、レベリング剤、光安定剤、抗酸化剤、増粘剤、重合禁止剤、光増感剤、接着剤、消泡剤、水溶性染料、及びカイラル剤等が挙げられる。

[0154] 本発明のエマルジョン組成物中における液晶組成物のサイズとしては、得られる液晶素子の透明性の観点から、平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。平均粒径が上記下限値以上であることで、得られる液晶－高分子複合膜の光散乱が弱くなり、透明状態のヘーズが小さくなる傾向がある。平均粒径が上記上限値以下であることで、液晶組成物の粒状感が無くなってゆき、得られる液晶素子の外観の均一性が良好になる傾向がある。具体的には、得られる液晶素子の透明性の観点から、本発明のエマルジョン組成物中における液晶組成物のサイズは、平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。本発明のエマルジョン組成物中における液晶組成物のサイズは、比較的高濃度状態でも粒径測定が可能な動的な光散乱法で測定することができる。

[0155] 一方、得られる液晶素子の光散乱性の観点からは、液晶組成物の平均粒径は $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることがよ

り好ましい。また、 $2\ \mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。平均粒径は上記上限値未満であることで、得られる液晶－高分子複合膜の光散乱が強くなり、散乱状態のヘーズが大きく、また、ダイナミックレンジ（散乱状態と透明状態のヘーズ差）が大きくなる傾向がある。液晶組成物の平均粒径は上記下限値以上であることで、平均粒径が小さくなり過ぎて（可視光波長よりもかなり小さい）その効果が薄れるのを防ぎやすくなる。具体的には、得られる液晶素子の光散乱性の観点からは、本発明のエマルジョン組成物における液晶組成物の平均粒径は、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $2\ \mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0156] 上記の平均粒径は個数基準のメディアン径とする。液晶組成物の形状と平均粒径については、本発明の液晶組成物について前述した通りである。

[0157] 本発明のエマルジョン組成物において、媒体に分散又は溶解している高分子及びアセチレンアルコールの合計質量を1とした場合、液晶組成物の全質量が0.5以上であることが好ましく、1以上であることがより好ましい。また、4以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましい。高分子及びアセチレンアルコールの合計質量に対し、液晶組成物の全質量が上記下限値以上であることで、本発明のエマルジョン組成物を用いて得られる液晶素子の透明状態のヘーズが低く、かつ高温下での耐久性が向上する傾向がある。高分子及びアセチレンアルコールの合計質量に対し、液晶組成物の全質量が上記上限値以下であることで、本発明のエマルジョン組成物を用いて得られる液晶素子の耐衝撃性及び密着性が向上する傾向がある。具体的には、[液晶組成物] / [高分子+アセチレンアルコール] で表される質量比は、0.5以上4以下であることが好ましく、1以上3以下であることがより好ましい。

[0158] ≪エマルジョン組成物の製造法≫

本発明のエマルジョン組成物の製造法は特に限定されないが、例えば以下のような方法で製造することができる。

製造方法（１）：油相である液晶組成物と水相である水を含有する媒体とを混合し、乳化する工程を経た後に、水を含有する媒体に高分子およびアセチレンアルコールが分散又は溶解している液を添加する工程を含む、製造方法。

製造方法（２）：油相である液晶組成物と水相である水を含有する媒体に高分子およびアセチレンアルコールが分散又は溶解している液とを混合し、乳化する工程を含む、製造方法。

製造方法（３）：液晶組成物の周辺部を高分子、シリカ化合物、又は無機ナノ粒子等でカプセル化したマイクロカプセル液晶の粉体又はスラリー、およびアセチレンアルコールと水を含有する媒体とを含む液を混合し、前記マイクロカプセル液晶を分散させる工程を経た後に、水を含有する媒体に高分子が分散又は溶解している液を添加する工程を含む、製造方法。

製造方法（４）：前記マイクロカプセル液晶の粉体又はスラリーと水を含有する媒体とを含む液に高分子およびアセチレンアルコールが分散又は溶解している液を混合し、前記マイクロカプセル液晶を分散させる工程を含む、製造方法。

製造方法（５）：油相である液晶組成物と、水相である水を含有する媒体及びアセチレンアルコールを含有する液とを混合し、乳化する工程を経た後に、水を含有する媒体に高分子が分散又は溶解している液を添加する工程を含む、製造方法。

[0159] この中でも製造方法（１）、（３）及び製造方法（５）は、混合物が低粘度の状態では乳化工程又は分散工程を行うことができるため、低エネルギーで製造でき、さらに、液晶組成物の粒径を制御しやすいので好ましい。

[0160] 水を含有する媒体に高分子が分散又は溶解している液としては、市販の水性樹脂エマルジョンが使用できる。また、水を含有する媒体に高分子およびアセチレンアルコールが分散又は溶解している液としては、市販の水性樹脂エマルジョンにアセチレンアルコールを分散または溶解させたものが使用できる。以下に、市販の水性樹脂エマルジョンの具体例を示す。

水性ウレタンエマルジョン：DSM社製 NeoRez R-9660、NeoRez R-972、NeoRez R-9637、NeoRez R-9679、NeoRez R-960、NeoRez R-2170、NeoRez R-966、NeoRez R-967、NeoRez R-986、NeoRez R-9603、NeoRez R-4000、NeoRez R-9404、NeoRez R-600、NeoRez R-650、NeoRez R-1010；第一工業製薬社製 スーパーフレックス 126、スーパーフレックス 130、スーパーフレックス 150、スーパーフレックス 150HS、スーパーフレックス 170、スーパーフレックス 210、スーパーフレックス 300、スーパーフレックス 420、スーパーフレックス 420NS、スーパーフレックス 460、スーパーフレックス 460S、スーパーフレックス 470、スーパーフレックス 500M、スーパーフレックス 620、スーパーフレックス 650、スーパーフレックス 740、スーパーフレックス 820、スーパーフレックス 830HS、スーパーフレックス 860、スーパーフレックス 870、スーパーフレックス E-2000、スーパーフレックス E-4800；日華化学社製 ネオステッカー 200、ネオステッカー 400、ネオステッカー 700、ネオステッカー 1200、ネオステッカー X-7096、エバファノール HA-107C、エバファノール HA-50C、エバファノール HA-170、エバファノール HA-560、エバファノール HA-15、エバファノール AP-12、エバファノール APC-55。

水性アクリルエマルジョン：DSM社製 NeoCryl A-633、NeoCryl A-639、NeoCryl A-655、NeoCryl A-662、NeoCryl A-1091、NeoCryl A-1092、NeoCryl A-1093、NeoCryl A-1094、NeoCryl A-2091、NeoCryl A-2092、NeoCryl A-6016、NeoCryl A-6057、NeoCryl

A-6069、NeoCryl A-6092、NeoCryl A-614、NeoCryl A-550、NeoCryl A-1105、NeoCryl A-1125、NeoCryl A-1127、NeoCryl XK-12、NeoCryl XK-16、NeoCryl XK-30、NeoCryl XK-36、NeoCryl XK-52、NeoCryl XK-190、NeoCryl XK-188、NeoCryl XK-240；ジャパンコーティングレジジン社製 リカボンド 702、リカボンド 727、リカボンド 743N、リカボンド 745、リカボンド 752、リカボンド 801、リカボンド 940、リカボンド 972、リカボンド 1711、リカボンド 1752、リカボンド 6520、リカボンド 6720、リカボンド 7110、リカボンド 7180、リカボンド 7525、リカボンド 7820、リカボンド 8020、リカボンド 8030、リカボンド DM60、リカボンド DM772、リカボンド DM774、リカボンド LDM6740、リカボンド LDM7522、リカボンド LDM7523、リカボンド ES-65、リカボンド ES-90、リカボンド ES-620、リカボンド ET-700、リカボンド ET-831、リカボンド HS-5、リカボンド HS-531、リカボンド AP-601、リカボンド AP-96、リカボンド AP-620、リカボンド AP-700、リカボンド AP-80、リカボンド 710A、リカボンド 730L、リカボンド 731L、リカボンド 952B、リカボンド 966A、リカボンド 7320、リカボンド 7400、リカボンド FK-420、リカボンド FK-64S、リカボンド FK-66IS、FK-66N、FK-68H、リカボンド FK-471、リカボンド FK-475、リカボンド FK-489、リカボンド FK-284、リカボンド FK-600S、リカボンド FK-3830、リカボンド FK-3840、リカボンド FK-6100、モビニール VDM7410、モビニール 4061、モビニール 4080、モビニール 4090、モビニール 4050、モビニール S-71、

モビニール 461、モビニール 650、モビニール AP-60L、モビニール 490；スリーボンド社製 ThreeBond 1549、ThreeBond 1549B、ThreeBond 1555C、ThreeBond 1555D。

[0161] 中でもNeoRez R-966、NeoRez R-967、NeoCryl A-1125、NeoCryl A-1127、リカボンド FK-471、リカボンド ES-620、リカボンド LDM7522、モビニール 4061、モビニール 4080、モビニール 4090、ThreeBond 1549が油相の分散安定性に優れ、好ましい。

[0162] 安定的なエマルジョンを得るために、乳化工程又は分散工程の前の段階で、アセチレンアルコール以外の界面活性剤（以下、「他の界面活性剤」ともいう。）又は分散安定剤を添加してもよい。他の界面活性剤としては特に限定はなく、イオン性でも非イオン性でもよく、低分子でも高分子でもよく、非反応性でも反応性でもよい。

[0163] 他の界面活性剤の添加量は特に限定されないが、本発明のエマルジョン組成物が他の界面活性剤を含む場合、他の界面活性剤の含有量は、エマルジョン組成物の質量に対し、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましい。また、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。他の界面活性剤の添加量が上記の範囲にあることで、エマルジョンの分散が安定化するとともに、液晶組成物の粒径を所望の範囲に制御することができる傾向にある。具体的には、本発明のエマルジョン組成物が他の界面活性剤を含む場合、他の界面活性剤の含有量は、エマルジョン組成物の質量に対し、0.1質量%以上20質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。

[0164] 上記界面活性剤は溶解性に応じて液晶組成物へ添加してもよいし、水を含有する媒体へ添加してもよい。

[0165] 界面活性剤の例としては、以下のものなどが挙げられる。

カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤；

アミン塩、4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤；

アルキルアミノ脂肪酸塩、アルキルアミノオキサイド、ベタイン、スルホベタイン、アミドスルホベタイン、カルボベタイン、イミダゾリン等の両性界面活性剤；

ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンアラルキルエーテル、ポリオキシエチレンアラルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック付加物、アルキルグルコシド、ポリエーテル変性シリコーン等のエーテル型、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、シヨ糖脂肪酸エステル等のエステル型、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンシヨ糖脂肪酸エステル等のエステル・エーテル型、アセチル変性ポリビニルアルコール等のアセチル型、脂肪酸アルカノールアミド等の非イオン性界面活性剤；

[0166] この中でもアニオン性界面活性剤は水溶性と分散安定性が高い点で好ましく、特に、スルホン酸塩が好ましい。また、非イオン性界面活性剤は液晶素子の電氣的な信頼性を高くできる傾向があり好ましい。中でもエーテル型又はエステル型が好ましく、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンアラルキルエーテル、ポリオキシエチレンアラルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック付加物等が特に好ましい。

[0167] 分散安定剤としては特に限定はないが、以下のようなものなどが挙げられる。

ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、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、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリウレタン、ポリアミン、ポリアミド、ポリエーテル、マレ

イン酸共重合物、ゼラチン、デンプン、キトサン、コーンスターチ等の高分子及びこれらの変性体；

メタクリレート／アクリロニトリル、ウレタン／アクリレート、及びアクリレート／アクリロニトリル等の共重合体；

シリカ微粒子、チタニア微粒子、及びアルミナ微粒子等の無機酸化物の微粒子；

この中でもポリビニルアルコール及びこの変性体、ポリウレタン、ポリアミド等が、分散安定性が高く好ましい。

分散安定剤の例示には高分子マトリクスを構成する高分子として例示したものが含まれており、それらがエマルジョン組成物や液晶－高分子複合膜に含まれる場合は、高分子マトリクスを構成する高分子として含まれる。

[0168] ポリビニルアルコールのケン化度は、80mol%以上が好ましく、85mol%以上がより好ましい。また、95mol%以下が好ましく、91mol%以下がより好ましい。ケン化度がこれらの範囲であることで、水を含む媒体への溶解度が高い傾向にある。具体的には、ポリビニルアルコールのケン化度は、80mol%以上95mol%以下が好ましく、85mol%以上91mol%以下がより好ましい。本明細書において、ケン化度は、ISO15023-2や日本工業規格K6726-1994記載の方法により測定できる。

ポリビニルアルコールの重合度は、100以上が好ましく、300以上がより好ましい。また、2500以下が好ましく、1000以下がより好ましい。重合度がこれらの範囲であることで、膜が可撓性に優れる傾向にある。具体的には、ポリビニルアルコールの重合度は、100以上2500以下が好ましく、300以上1000以下がより好ましい。本明細書において、ポリビニルアルコールの重合度は、ISO15023-2や日本工業規格K6726-1994記載の方法により測定できる。

[0169] ポリビニルアルコールの具体例としては、三菱ケミカル社製 ゴーセノール GL-03、ゴーセノール GL-05、ゴーセノール GM-14L

、ゴーセノール GM14、ゴーセノール GH-17、ゴーセノール GH-17R、ゴーセノール GH-20、ゴーセノール GH-23、ゴーセノール AL-06、ゴーセノール P-610、ゴーセノール C-500；クラレ社製 クラレポバール 25-88KL、クラレポバール 32-97KL、クラレポバール 3-86SD、クラレポバール 105-88KX、クラレポバール 200-88KX；デンカ社製 デンカポバール H-12、デンカポバール H-17、デンカポバール H-24、デンカポバール B-05、デンカポバール B-17、デンカポバール B-20、デンカポバール B-24、デンカポバール B-33等が挙げられる。

[0170] 本発明のエマルジョン組成物が分散安定剤を含む場合、分散安定剤の含有量は、エマルジョン組成物の質量に対し、0.1質量%以上3質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上2質量%以下であることがより好ましい。

[0171] エマルジョン組成物の製造において、乳化法及び分散法は特に限定はなく、攪拌機、ホモジナイザー、ホモキサー、ディスペーサー、高圧乳化機、ブレンダー、コロイドミル、又は超音波分散機等を用いた機械的に粒子を破砕する方法；多孔膜、マイクロチャネル、又はインクジェット等を用いて液を孔から押し出す方法；等が挙げられる。

[0172] 上記の中でも、液晶組成物の平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下のエマルジョン組成物を製造する場合は、多孔膜を用いて液を孔から押し出す方法（膜乳化法）が、粒子の粒度分布を精密に制御でき、かつ製造が容易であるため好ましい。多孔膜としては特に制限はないが、シラス多孔ガラス等を用いることができる。

[0173] 液晶組成物の平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 未満のエマルジョン組成物を製造する場合は、一旦、膜乳化法等で液晶組成物の平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下のエマルジョン組成物を製造したものを、更に高圧乳化機、若しくは超音波分散機を用いて機械的に粒子を破砕すると、均一なエマルジ

オン組成物を簡便に製造することが可能である。

[0174] エマルジョン組成物には、前記高分子マトリクス成分及び前記アセチレン系界面活性剤成分以外に、誘電率の高い化合物を含有させてもよい。誘電率の高い化合物を用いることで、液晶－高分子複合膜の比誘電率が高まり、駆動電圧が下がる傾向にある。誘電率の高い化合物としては、例えば、極性基を有する有機化合物、無機粒子が挙げられる。

前記極性基を有する有機化合物としては、例えば、アセチレンアルコール以外のアルコール化合物、シアノ化合物、カルボニル化合物、アミノ化合物が挙げられる。特に前記アルコール化合物は親水性が高く、エマルジョン組成物に混合する際に均一分散することができ、液晶－高分子複合膜の比誘電率を改善することができる傾向があるため好ましい。特に、本発明の液晶－高分子複合膜は、アセチレンアルコール以外の炭素数5以下のアルコールを含有することが好ましい。

アセチレン系界面活性剤とともに前記化合物を含有することで、低電圧での駆動性に優れた、消費電力の少ない液晶素子を得る事ができる。

[0175] 前記炭素数5以下のアルコールとしては、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、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、グリセリンが挙げられる。

前記炭素数5以下のアルコールは、水酸基以外の官能基とも結合していてもよい。また、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

炭素数5以下のアルコールとしては、水酸基を2個以上有する多価アルコールが好ましい。多価アルコールであれば、分子間での水素結合が増加し沸点が高くなり、造膜時にアルコールの揮発を抑制することができる傾向がある。粘性の観点から、多価アルコールが有する水酸基の数は2以上4以下が好ましい。

多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、グリセリンが挙げられ、エチレングリコールが特に好ましい。

[0176] 前記化合物の添加量は特に限定はないが、液晶組成物100質量部に対して0.5質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがさらに好ましい。また、40質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがさらに好ましい。前記化合物の添加量が上記の範囲にあることで、得られる液晶素子が、低電圧での駆動性に優れる傾向にある。具体的には、本発明のエマルジョン組成物が前記化合物を含む場合、エマルジョン組成物中の前記化合物の含有量は、液晶組成物100質量部に対して0.5質量部以上40質量部以下であることが好ましく、1質量部以上30質量部以下であることがさらに好ましい。

本発明のエマルジョン組成物が前記化合物を含む場合、前記化合物の含有量は、エマルジョン組成物の質量に対し、0.1質量%以上10質量%以下であることが好ましく、0.2質量%以上8質量%以下であることがより好ましい。

[0177] エマルジョン組成物には適宜、架橋剤を用いてもよい。架橋剤を用いることで、液晶-高分子複合膜の耐水性及び耐衝撃性が向上する傾向がある。

[0178] 架橋剤としては、特に限定はないが、例えば、以下のようなものが挙げられる。

エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、及びジグリシジルアニリン等のエポキシ系化合物；

γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -グリシドキシプロピルジエトキシメチルシラン、 β -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、及び β -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシシラン系化合物；

3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、及びN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノシラン系化合物；

γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン系化合物；

カルボジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、及びイソフタル酸ジヒドラジド等のヒドラジド系化合物；

セミカルバジド樹脂；

ポリカルボジイミド系樹脂；

テトラメチロールメタンートリス (β -アジリジニルプロピオナート)、トリメチロールプロパンートリス (β -アジリジニルプロピオナート)、メチレンビス [N-(1-アジリジニルカルボニル)-4-アニリン]、N, N'-ヘキサメチレンビス (1-アジリジンカルボアミド)、及びN, N'-ヘキサアミノエチレン-1, 6-ビス (1-アジリジンカルボキシアミド) 等のアジリジン系 (エチレンイミノ基含有) 化合物；

アセトアセトキシ基含有化合物；オキサゾリン基含有化合物；

ポリエチレンポリアミン；ポリエチレンイミン；ポリアミドポリアミン；ポリアミドポリ尿素；アルキル化ポリメチロールメラミン；グリオキザール；

水分散イソシアネート；ブロックドイソシアネート；カルボジイミド基含有化合物；ビスビニルスルホン；乳酸チタネート；

[0179] エポキシ系化合物及びエポキシシラン系化合物を用いる場合には、イミダゾール系化合物、アミン系化合物、又はリン系化合物等の触媒を加えてもよい。

[0180] 上記の中でも、好ましくはヒドラジド系化合物、オキサゾリン基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物、及びブロックドイソシアネートが、架橋

速度が速く、毒性が低いため、好ましい。

[0181] 高分子と架橋剤は任意の組み合わせで使用することができるが、ポリウレタンとオキサゾリン基含有化合物との組み合わせ、ポリウレタンとカルボジイミド基含有化合物との組み合わせ、ポリウレタンとブロックダイソシアネートとの組み合わせ、及びポリアクリルとヒドラジド系化合物との組み合わせが架橋反応性が高く、好ましい。また、得られたエマルジョン組成物の安定性の観点から、ポリアクリルとカルボジイミド基含有化合物との組み合わせが好ましい。

[0182] 架橋剤の添加量は特に限定はないが、架橋される高分子100質量部に対して0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがさらに好ましい。また、20質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがさらに好ましい。架橋剤の添加量が上記の範囲にあることで、液晶－高分子複合膜の耐水性及び耐衝撃性が向上し、かつ可撓性が保持される傾向にある。具体的には、本発明のエマルジョン組成物が架橋剤を含む場合、エマルジョン組成物中の架橋剤の含有量は、架橋される高分子100質量部に対して0.1質量部以上20質量部以下であることが好ましく、1質量部以上10質量部以下であることがさらに好ましい。

本発明のエマルジョン組成物が架橋剤を含む場合、架橋剤の含有量は、エマルジョン組成物の質量に対し、0.01質量%以上10質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。

架橋剤の添加タイミングは、初めからエマルジョン組成物に添加しておく1液型にしてもよく、基板への塗布直前に添加する2液型でもよい。

[0183] 本発明のエマルジョン組成物の25℃における粘度は10mPa・s以上が好ましく、100mPa・s以上がさらに好ましい。また、10000mPa・s以下が好ましく、2000mPa・s以下がさらに好ましい。25℃における粘度が上記の範囲にあることで、液晶－高分子複合膜の膜厚を均一に塗布することが容易になり、かつ塗布速度を速くすることができて生産

性が高くなる傾向がある。上記粘度は定法に従い、B型粘度計を用いて測定することができる。具体的には、本発明のエマルジョン組成物の25℃における粘度は10 mPa・s以上10000 mPa・s以下が好ましく、100 mPa・s以上2000 mPa・s以下がさらに好ましい。

[0184] 本発明のエマルジョン組成物の粘度を上記の範囲に収めるために、増粘剤、チクソ剤、及び減粘剤等の粘度調整剤を用いてもよい。

[0185] 粘度調整剤としては特に限定はないが、分散安定剤として例示されたものが挙げられる。

[0186] エマルジョン組成物中の液晶組成物の含有量は、エマルジョン組成物100質量%に対して20質量%以上が好ましく、30質量%以上がさらに好ましい。また、70質量%以下が好ましく、65質量%以下がさらに好ましい。液晶組成物の含有量が上記範囲内にあることで、エマルジョン組成物を基板へ塗布した際に生じるハジキが抑制され、かつ液晶組成物の粒径とエマルジョン組成物の粘度を上記の範囲に収めることが容易になる傾向にある。具体的には、エマルジョン組成物中の液晶組成物の含有量は、エマルジョン組成物100質量%に対して20質量%以上70質量%以下が好ましく、30質量%以上65質量%以下がさらに好ましい。

[0187] エマルジョン組成物中の高分子の粒径は、1 nm以上が好ましく、10 nm以上がより好ましい。また、1000 nm以下が好ましく、200 nm以下がより好ましい。上記の範囲内にあることで、エマルジョン組成物の粘度を上記の範囲に収めることが容易になる傾向にある。具体的には、エマルジョン組成物に用いる高分子の粒径は、1 nm以上1000 nm以下が好ましく、10 nm以上200 nm以下がより好ましい。なお、粒径は、MFT（最低造膜温度）以下で水分を除去し、Au等をスパッタリングして導電化処理することでSEM（走査電子顕微鏡）を用いて観察測定することができる。また、動的光散乱法は液状かつ比較的高濃度状態でも粒径測定が可能である為、好ましい。

[0188] また、エマルジョン組成物に用いる高分子の重量平均分子量は 1.0×1

0^3 以上が好ましく、 1.0×10^4 以上がより好ましい。また、 1.0×10^6 以下が好ましく、 1.0×10^5 以下がより好ましい。高分子の分子量が上記の範囲内にあることで、エマルジョン組成物の粘度を上記の範囲に収めることが容易になる傾向にある。なお、前記重量平均分子量は、定法に従いゲルパーミュエーションクロマトグラフィにより算出される値を意味する。

[0189] <<視野遮断素子>>

本発明の実施形態の一例に係る視野遮断素子（「本視野遮断素子」とも称する）は、本発明の液晶－高分子複合膜、本発明の液晶素子、又は本発明のエマルジョン組成物を用いた視野遮断素子である。

本視野遮断素子は、例えば電車、自動車等の車両、ビジネスビル、病院等の建物の窓、扉、及び間仕切り等において、遮光と採光の調節や、意匠性向上、及びプライバシーの保護等を目的とした調光シャッターとして好適に用いることができる。

[0190] <<視野遮断素子の製造方法>>

本視野遮断素子は、本発明の液晶－高分子複合膜、本発明の液晶素子、又は本発明のエマルジョン組成物を用いて製造することができる。

本発明の液晶－高分子複合膜を用いる場合、本視野遮断素子は、本発明の液晶－高分子複合膜を用いて作成する液晶素子を成形する工程を含む製造方法で製造することができる。

本発明の液晶素子を用いる場合、本視野遮断素子は、本発明の液晶素子を成形する工程を含む製造方法により製造することができる。成形方法としては、切断成形、及びモールド成形等が挙げられる。

本発明のエマルジョン組成物を用いる場合、本視野遮断素子は、本発明のエマルジョン組成物を用いて作成する液晶－高分子複合膜及びこれを用いた液晶素子を成形する工程を含む製造方法で製造することができる。

[0191] <<用途>>

本発明のアセチレンアルコールを含むアセチレン系界面活性剤は、本発明の液晶－高分子複合膜において液晶組成物を高分子マトリクス中に分散させ

るための界面活性剤として使用することができる。

本発明のアセチレンアルコールを含むアセチレン系界面活性剤は、本発明のエマルジョン組成物において液晶組成物を高分子及び水を含む媒体中に分散させるための界面活性剤として使用することができる。

本発明のアセチレンアルコールを含むアセチレン系界面活性剤は、本発明の液晶素子において液晶組成物を高分子マトリクス中に分散させるための界面活性剤として使用することができる。

本発明のアセチレンアルコールを含むアセチレン系界面活性剤は、本発明の視野遮断素子において液晶組成物を高分子マトリクス中に分散させるための界面活性剤として使用することができる。

[0192] 本発明のアセチレンアルコールを含むアセチレン系界面活性剤は、本発明の液晶－高分子複合膜を製造するために使用することができる。

本発明のアセチレンアルコールを含むアセチレン系界面活性剤は、本発明のエマルジョン組成物を製造するために使用することができる。

本発明のアセチレンアルコールを含むアセチレン系界面活性剤は、本発明の液晶素子を製造するために使用することができる。

本発明のアセチレンアルコールを含むアセチレン系界面活性剤は、本発明の視野遮断素子を製造するために使用することができる。

[0193] 本発明の液晶－高分子複合膜は、液晶組成物、高分子マトリクス、及びアセチレンアルコールを含む。

本発明の液晶－高分子複合膜は、前記液晶素子用に使用することができる。例えば、本発明の液晶－高分子複合膜は、透明導電膜が対向するように配置された2枚の透明導電膜付き基板と、前記2枚の透明導電膜付き基板の間に挟持された液晶－高分子複合膜とを備える液晶素子において、前記液晶－高分子複合膜として用いることができる。

本発明の液晶－高分子複合膜は、透明導電膜が対向するように配置された2枚の透明導電膜付き基板と、前記2枚の透明導電膜付き基板の間に挟持された液晶－高分子複合膜とを備える液晶素子の製造のために使用することが

できる。

本発明の液晶－高分子複合膜は、透明導電膜が対向するように配置された2枚の透明導電膜付き基板と、前記2枚の透明導電膜付き基板の間に挟持された液晶－高分子複合膜とを備える液晶素子から形成される視野遮断素子の製造のために使用することができる。

[0194] 本発明のエマルジョン組成物は、液晶組成物、高分子、アセチレンアルコール、及び水を含む媒体を含む。

本発明のエマルジョン組成物は、2枚の透明導電膜付き基板、及び液晶－高分子複合膜を備える液晶素子において、透明導電膜が対向するように配置された2枚の透明導電膜付き基板と、前記2枚の透明導電膜付き基板の間に挟持させ前記液晶－高分子複合膜を備える液晶素子における、前記液晶－高分子複合膜の製造のために使用することができる。

本発明のエマルジョン組成物は、2枚の透明導電膜付き基板、及び液晶－高分子複合膜を備える液晶素子において、透明導電膜が対向するように配置された2枚の透明導電膜付き基板と、前記2枚の透明導電膜付き基板の間に挟持させ前記液晶－高分子複合膜を備える液晶素子の製造のために使用することができる。

本発明のエマルジョン組成物は、2枚の透明導電膜付き基板、及び液晶－高分子複合膜を備える液晶素子において、透明導電膜が対向するように配置された2枚の透明導電膜付き基板と、前記2枚の透明導電膜付き基板の間に挟持させ前記液晶－高分子複合膜を備える液晶素子から形成される視野遮断素子の製造のために使用することができる。

[0195] 本発明の液晶素子は、視野遮断素子の製造のために使用することができる。

[0196] 本発明の液晶－高分子複合膜は、電圧の印加により透明状態と散乱状態を切り替えるために使用することができる。

本発明の液晶素子は、電圧の印加により透明状態と散乱状態を切り替えるために使用することができる。

本発明の視野遮断素子は、電圧の印加により透明状態と散乱状態を切り替えるために使用することができる。

[0197] <語句の説明>

本発明において「X～Y」（X，Yは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」或いは「好ましくはYより小さい」の意も包含する。

また、「X以上」（Xは任意の数字）或いは「Y以下」（Yは任意の数字）と表現した場合、「Xより大きいことが好ましい」或いは「Y未満であることが好ましい」旨の意図も包含する。

実施例

[0198] 次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

[0199] [実施例1]

$\Delta n = 0.095$ 、N1点 = 129.5°C のネマチック液晶とカイラル剤（(R)-4-シアノ-4'-(2-メチル)ブチルビフェニル、商品名：CB-15、メルク社製）を下記配合で混合し、液晶組成物（L-1）を得た。

[0200] <液晶組成物配合>

ネマチック液晶	: 96.8質量%
CB-15	: 3.2質量%

[0201] 液晶組成物（L-1）45質量部に対し、脱塩水45質量部、およびアセチレン系界面活性剤（A-1：日信化学工業社製 PD-002W、HLB値9～10、不揮発成分83%：いずれもカタログ値）を10質量部加え、シラス多孔質ガラス（細孔径 $10\mu\text{m}$ ）に通して乳化し、o/wエマルジョン（E-1）を得た。

水性アクリルエマルジョンのリカボンド LDM7522（ジャパンコーティングレジジン社製、不揮発成分51%）92.7質量%にポリビニルアルコールのゴーセノール GH-17R（三菱ケミカル社製）の20%水溶液

を7.3質量%加えて攪拌し、白色ラテックス(W-1)を得た。

o/wエマルジョン(E-1)55質量部に白色ラテックス(W-1)45質量部を加え、均一になるまで攪拌してエマルジョン組成物(I-1)を得た。

[0202] 基板1として、厚さ125μmのPETフィルム基板上に透明なITO電極を製膜したフィルムを用いた。この基板のITO電極上に、バーコートでエマルジョン組成物(I-1)を塗布し、90℃で乾燥して膜厚30μmの液晶-高分子複合膜1を形成し、基板1上に液晶-高分子複合膜1を形成された積層体1を得た。

[0203] 前記積層体1に対して、前記液晶-高分子複合膜1を介してITO電極が対向するように、基板1をさらに積層し、80℃で加熱し貼り合わせることで、液晶素子(F-1)を得た。

[0204] 実施例1で得た液晶素子(F-1)について、110℃の恒温槽に90時間静置する前後で、印加電圧(周波数100Hz・100Vrmsの矩形波)ON/OFF時のヘーズおよび全光線透過率を測定した。

表1に実施例1のヘーズ、全光線透過率、ヘーズの変化幅ΔHaze、全光線透過率の変化幅ΔTTの結果を示す。

[0205] [表1]

	印加電圧	OFF	ON
ヘーズ (%)	初期	82.2	9.7
	90時間静置後	85.9	10.4
	ΔHaze	3.7	0.7
全光線透過率 (%)	初期	89.7	88.5
	90時間静置後	89.3	87.8
	ΔTT	0.4	0.7

[0206] 実施例1の液晶素子(F-1)は、電圧OFF時には散乱状態になり、電圧ON時には透明状態になるノーマルモード駆動を示した。

[0207] 110℃での恒温槽に90時間静置する前後で、電圧ON/OFF時のΔ

H a z e はいずれも 4 % 以内、 $\Delta T T$ はいずれも 1 % 以内を示した。

[0208] したがって、高温下での耐久試験前後で光学性能の大幅な低下は観測されないことがわかった。光学顕微鏡から、高温下での耐久試験前後で液晶径の変化は観測されず、液晶素子が高温下での耐久性に優れることが確認された。

[0209] [実施例 2]

液晶組成物 (L-2) としてカイラル剤を混合せずに $\Delta n = 0.096$ 、 $N I$ 点 = 143.3°C のネマチック液晶を用いた。シラス多孔質ガラス (細孔径 10 μm) に通した後に超音波分散機で乳化し、o/w エマルジョン (E-2) を得た。また架橋剤として日清紡ケミカル製 SV-02 (ポリカルボジイミド含有、商品名カルボジライト) を用いた。それ以外は実施例 1 と同様な方法でエマルジョン組成物 (I-2) を調整した。組成表を表 2 に示す。なお、表中の数値は「質量部」を表す。

更に実施例 1 と同様な方法で液晶素子 (F-2) を作成し、耐久性試験前後の光学特性 (ヘーズ並びに全光線透過率) を測定した。尚、耐久性試験の条件は 110°C の恒温槽に 100 時間静置とした。

耐久性試験前後の光学特性並びにその差異を表 3 に示す。

[0210] [実施例 3~7]

用いる液晶組成物やアセチレン系界面活性剤を替えて、実施例 2 と同様にエマルジョン組成物を調整し、液晶素子を作成して、耐久性試験前後の光学特性を測定した。

組成表を表 2 に、耐久性試験前後の光学特性並びにその差異を表 3 に示す。

用いた液晶組成物、及びアセチレン系界面活性剤は次の通りである。

[0211] [液晶組成物]

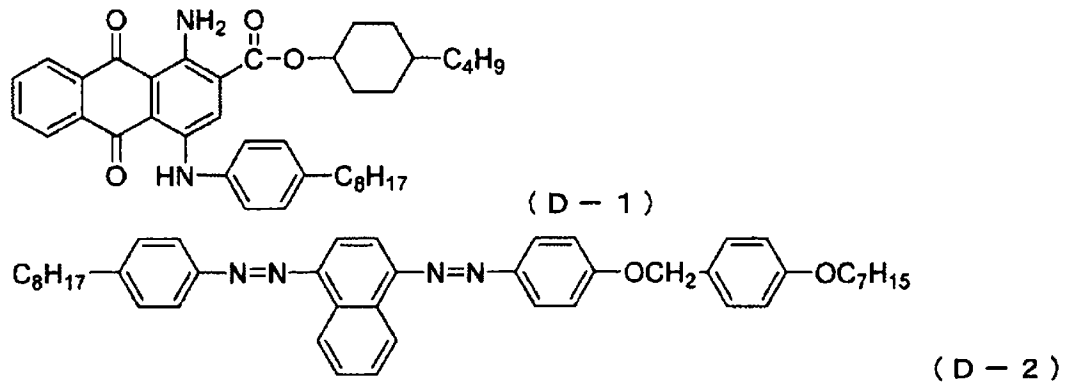
液晶組成物 (L-2) :

$\Delta n = 0.096$ 、 $N I$ 点 = 143.3°C のネマチック液晶

液晶組成物 (L-3) :

$\Delta n = 0.096$ 、NI点 = 143、3℃のネマチック液晶に下記（D-1）で表されるアントラキノン系シアン色の二色性色素と下記（D-2）で表されるアゾ系イエロー色の二色性色素、及び株式会社林原製アゾ系マゼンタ色の二色性色素NKX-3739を下記配合で混合し、二色性色素を溶解させて黒色の液晶組成物（L-3）を得た。

[0212] [化6]



[0213] <液晶組成物配合>

ネマチック液晶	: 93.7質量%
D-1	: 4.3質量%
D-2	: 0.8質量%
NKX-3739	: 1.2質量%

液晶組成物100質量%に対する二色性色素の含有量：6.3質量%

[アセチレン系界面活性剤]

(A-1)：日信化学工業社製 PD-002W；HLB値が4であるアセチレンアルコールと、アセチレンアルコール以外の界面活性剤としてのポリオキシアルキレンアルキルエーテルを含むアセチレン系界面活性剤、HLB値9～10、有効成分83%：いずれもカタログ値

(A-2)：日信化学工業社製 サーフィノール465、HLB値13、有効成分100%：いずれもカタログ値

(A-3)：日信化学工業社製 サーフィノール104PG-50、HLB

値4、有効成分50%：いずれもカタログ値

[0214] [比較例]

アセチレン系界面活性剤（A-1）の代わりに非アセチレン系界面活性剤（SDS：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）を用いた他は実施例2と同様にエマルジョン組成物を調整し、液晶素子を作成して、耐久性試験前後の光学特性を測定した。

組成表を表2に、耐久性試験前後の光学特性並びにその差異を表3に示す。

[0215] [参考例]

液晶組成物（L-2）50質量部と、脱塩水50質量部のみで界面活性剤を含まない混合液をシラス多孔質ガラス（細孔径10 μ m）に通して乳化し、o/wエマルジョンの調整を試みたが、すぐに合一してしまい、エマルジョン組成物は得られなかった。

[0216]

[表2]

		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	比較例1	参考例
o/w エマルジョン (E)	液晶組成物	(L-1)	45							
		(L-2)		50			50	50	50	50
		(L-3)			50	50				
		(A-1)	10	3.5	3.5	1.7	6.9			
		(A-2)						2.9		
		(A-3)							5.7	
	SDS (比較例)								0.8	
	脱塩水	45	50	50	50	50	50	50	49.2	50
	小計	100	103.5	103.5	101.7	106.9	102.9	105.7	100	100
白色 ラテックス (W)	高分子	92.7	92.7	92.7	92.7	92.7	92.7	92.7	92.7	92.7
		7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
	小計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pre エマルジョン (I)	o/wエマルジョン	55	65	65	65	65	65	65	65	65
	白色ラテックス	45	35	35	35	35	35	35	35	35
	エチレングリコール		5	5	5	5	5	5	5	5
	小計	100	105	105	105	105	105	105	105	105
エマルジョン 組成物	preエマルジョン	100	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8
	架橋剤		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	小計	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0217]

[表3]

		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	比較例1	参考例	
ヘーズ (%)	アセチレン系 界面活性剤含有	含む	含む	含む	含む	含む	含む	含む	なし		
		9~10	9~10	9~10	9~10	9~10	13	4	11.7		
	初期	HLB値	OFF	96.1	96.6	97.2	98.7	96.0	54.5	85.9	—
		50V	—	20.7	21.8	22.0	30.7	12.7	21.2	17.7	—
	耐久試験後	ON	9.7	6.6	7.8	8.0	10.7	4.9	13.7	5.4	—
		OFF	85.9	96.4	96.5	96.8	97.9	95.6	53.7	76.4	—
	ΔHaze	50V	—	20.1	20.3	20.8	27.1	11.1	21.1	10.0	—
		ON	10.4	7.0	8.2	7.9	10.7	5.1	13.2	5.0	—
	初期	OFF	3.7	0.2	0.1	0.3	0.8	0.4	0.8	9.5	—
		50V	—	0.6	1.5	1.2	3.6	1.7	0.1	7.8	—
	全光線透過率 (%)	耐久試験後	ON	0.7	0.4	0.3	0.0	0.0	0.2	0.5	—
			OFF	89.7	86.2	2.6	2.1	1.6	87.9	88.1	87.2
ΔTT	初期	50V	—	87.7	24.0	22.8	18.9	88.4	88.1	88.0	—
		ON	88.5	87.5	32.9	30.9	28.6	88.3	88.0	87.8	—
耐久試験後	OFF	89.3	86.8	2.9	2.5	1.9	88.6	88.2	88.6	—	
	50V	—	87.6	24.5	23.0	20.1	88.4	88.1	88.0	—	
ΔTT	初期	ON	87.8	87.4	32.1	30.1	27.8	88.3	88.0	87.9	—
		OFF	0.4	0.6	0.2	0.4	0.4	0.7	0.1	1.4	—
耐久試験後	50V	—	0.1	0.6	0.2	1.1	0.0	0.0	0.0	—	
	ON	0.7	0.1	0.8	0.9	0.8	0.0	0.1	0.0	—	

[0218] アセチレンアルコールを含む実施例1～7は、耐久性試験前後で光学性能がほとんど変化せず、高温下での耐久性に優れることが確認された。

中でもHLB値が5～15のアセチレン系界面活性剤を用いた実施例1～6は、OFF時（散乱状態）の初期ヘーズが高く、視野遮断性に優れるものであった。また、電圧ON/OFF時のヘーズ値の差（ダイナミックレンジ）が広く、調光機能に特に優れるものであった。

また、中でも、二色性色素を含有する液晶組成物を用いた実施例3～5は、電圧OFF時において、液晶成分による光散乱により高ヘーズであることに加え、色素の光吸収により全光線透過率が低減し、視野遮断性に特に優れるものであった。

一方、アセチレンアルコールを含まない比較例1は、耐久試験前後で $\Delta H a z e$ が大幅に変化し、高温下での耐久性に劣るものであった。

なお、界面活性剤を含まない参考例では、エマルジョン組成物作製時に液晶化合物が合一化したため、エマルジョン組成物を基板に塗布することができなかった。

また印加電圧を周波数100Hz、50Vrmsに変更した場合にも、アセチレンアルコールを含む実施例2～7は、耐久性試験前後で光学性能がほとんど変化せず、高温下での耐久性に優れることが確認された。

中でもHLB値が5～15のアセチレン系界面活性剤を用いた実施例1～6は、OFF時（散乱状態）の初期ヘーズが高く、視野遮断性に優れるものであった。また、電圧ON/OFF時のヘーズ値の差（ダイナミックレンジ）が広く、調光機能に特に優れるものであった。

産業上の利用可能性

[0219] 本発明によれば、高温下での耐久性が改善された液晶素子を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 透明導電膜が対向するように配置された2枚の透明導電膜付き基板と、前記2枚の透明導電膜付き基板の間に挟持された液晶－高分子複合膜とを備える液晶素子であって、
前記液晶－高分子複合膜がアセチレンアルコールを含有する、液晶素子。
- [請求項2] 前記液晶－高分子複合膜が、電圧の印加により透明状態と散乱状態を切り替えることができる、請求項1に記載の液晶素子。
- [請求項3] 前記液晶－高分子複合膜が、高分子マトリクスと液晶組成物と含有し、前記液晶組成物は前記高分子マトリクス中に存在する、請求項1に記載の液晶素子。
- [請求項4] 前記液晶組成物が液晶成分としてネマチック液晶またはカイラルネマチック液晶を含有する、請求項3に記載の液晶素子。
- [請求項5] 前記高分子マトリクスを構成する高分子がポリウレタン、ポリアクリル、ポリビニルアルコール及びこれらの変性体からなる群より選択される少なくとも1つを含有する、請求項3に記載の液晶素子。
- [請求項6] 前記液晶組成物が二色性色素を含有する、請求項3に記載の液晶素子。
- [請求項7] 前記二色性色素がアントラキノン色素及びアゾ色素からなる群より選択される少なくとも1つを含有する、請求項6に記載の液晶素子。
- [請求項8] 前記液晶組成物100質量%に対する前記二色性色素の含有量が、0.1質量%以上20質量%以下である、請求項6に記載の液晶素子。
- [請求項9] 前記アセチレンアルコールとしてアセチレングリコールを含む、請求項1に記載の液晶素子。
- [請求項10] 前記アセチレンアルコールのHLB値が5～15である、請求項1に記載の液晶素子。
- [請求項11] 前記液晶－高分子複合膜が、前記アセチレンアルコール以外の界面

活性剤を含む、請求項 1 に記載の液晶素子。

[請求項12] 前記アセチレンアルコール及び前記界面活性剤の混合物のHLB値が5～15である、請求項 11 に記載の液晶素子。

[請求項13] 前記透明導電膜付き基板が樹脂基板である、請求項 1 に記載の液晶素子。

[請求項14] 水を含有する媒体に液晶組成物が分散したエマルジョン組成物であって、

前記媒体は、高分子及びアセチレンアルコールが分散又は溶解したものである、エマルジョン組成物。

[請求項15] 前記液晶組成物が二色性色素を含有する、請求項 14 に記載のエマルジョン組成物。

[請求項16] 前記二色性色素がアントラキノン色素及びアゾ色素からなる群より選択される少なくとも1つを含有する、請求項 15 に記載のエマルジョン組成物。

[請求項17] 前記液晶組成物 100質量%に対する前記二色性色素の含有量が、0.1質量%以上20質量%以下である、請求項 15 に記載のエマルジョン組成物。

[請求項18] 前記アセチレンアルコールとしてアセチレングリコールを含む、請求項 14 に記載のエマルジョン組成物。

[請求項19] 前記アセチレンアルコールのHLB値が5～15である、請求項 14 に記載のエマルジョン組成物。

[請求項20] 前記媒体に、前記アセチレンアルコール以外の界面活性剤を含む、請求項 14 に記載のエマルジョン組成物。

[請求項21] 前記アセチレンアルコール及び前記界面活性剤の混合物のHLB値が5～15である、請求項 20 に記載のエマルジョン組成物。

[請求項22] 前記高分子がポリウレタン、ポリアクリル、ポリビニルアルコール及びこれらの変性体からなる群より選択される少なくとも1つを含有する、請求項 14 に記載のエマルジョン組成物。

[請求項23] 請求項1～13のいずれか一項に記載の液晶素子又は、請求項14～22のいずれか一項に記載のエマルジョン組成物を用いた視野遮断素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/038260

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G02F 1/1334</i> (2006.01)i; <i>G02F 1/13</i> (2006.01)i; <i>G02F 1/137</i> (2006.01)i FI: G02F1/1334; G02F1/13 505; G02F1/137 500		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G02F1/1334; G02F1/13; G02F1/137; C09K19/00-19/60		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/166746 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 26 August 2021 (2021-08-26) paragraphs [0013]-[0067]	1, 3-23
A		2
X	JP 7-504763 A (RAYCHEM CORP) 25 May 1995 (1995-05-25) p. 8, upper left column, line 18, p. 10, upper right column, line 1 to lower left column, line 19, p. 11, upper right column, line 26 to lower left column, line 28	1-9, 11, 13-18, 20, 22-23
A		10, 12, 19, 21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 06 December 2023		Date of mailing of the international search report 19 December 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/038260

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/166746	A1	26 August 2021	CN 115136064	A
				KR 10-2022-0141824	A
				TW 202133928	A

JP	7-504763	A	25 May 1995	US 5427713	A
				column 11, lines 63-68, column 17, line 51 to column 19, line 25, column 21, lines 14-52	
				WO 1993/018431	A1
				EP 725941	A1
				CA 2131804	A1
				KR 10-1995-0700560	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02F 1/1334(2006.01)i; G02F 1/13(2006.01)i; G02F 1/137(2006.01)i FI: G02F1/1334; G02F1/13 505; G02F1/137 500		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G02F1/1334; G02F1/13; G02F1/137; C09K19/00-19/60 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2021/166746 A1（日産化学株式会社）26.08.2021（2021-08-26） 段落[0013]-[0067]	1, 3-23 2
X A	JP 7-504763 A（レイケム・コーポレーション）25.05.1995（1995-05-25） 第8ページ左上欄第18行、第10ページ右上欄第1行-左下欄第19行、第11ページ右 上欄第26行-左下欄第28行	1-9, 11, 13- 18, 20, 22-23 10, 12, 19, 21
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
06. 12. 2023	19. 12. 2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 岩村 貴 2L 6007 電話番号 03-3581-1101 内線 3295	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/038260

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/166746	A1	26.08.2021	CN	115136064	A	
				KR	10-2022-0141824	A	
				TW	202133928	A	

JP	7-504763	A	25.05.1995	US	5427713	A	
				第11欄第63行－第68行、 第17欄第51行－第19欄第25 行、第21欄第14行－第52行			
				WO	1993/018431	A1	
				EP	725941	A1	
				CA	2131804	A1	
				KR	10-1995-0700560	A	
