

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4630954号
(P4630954)

(45) 発行日 平成23年2月9日 (2011.2.9)

(24) 登録日 平成22年11月26日 (2010.11.26)

(51) Int.Cl.

F I

GO2F 1/1334 (2006.01)

CO8F 290/06 (2006.01)

CO9K 19/54 (2006.01)

GO2F 1/1334

CO8F 290/06

CO9K 19/54

Z

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2007-135574 (P2007-135574)	(73) 特許権者	506173639
(22) 出願日	平成19年5月22日 (2007.5.22)		株式会社ビジョンマルチメディアテクノロジ
(65) 公開番号	特開2008-292571 (P2008-292571A)		福岡県筑紫野市上古賀3丁目2番16号
(43) 公開日	平成20年12月4日 (2008.12.4)	(73) 特許権者	591065549
審査請求日	平成21年12月21日 (2009.12.21)		福岡県
早期審査対象出願			福岡県福岡市博多区東公園7番7号
		(74) 代理人	100114627
			弁理士 有吉 修一朗
		(72) 発明者	クマール ラジェッシュ
			福岡県福岡市博多区吉塚本町9番15号
			株式会社ビジョンマルチメディアテクノロジ内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子／液晶複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電極が形成された一対のフィルム基板の間に挟持される、紫外線照射によって液晶材料が高分子材料中に分散された高分子／液晶複合材料であって、

前記高分子材料は、メタクリレートアシッドエステルと、
エトキシレーティッドトリメチロールプロパントリアクリレートエステルとを含む重合性組成物の重合体であり、

前記重合性組成物は、下記構造式 (1)

$$R_1 - (R_2 - R_3)_n - R_2 - R_1 \quad (1)$$

(式中、 R_1 はアクリル残基、 R_2 はイソシアネート残基、 R_3 はジオール残基をそれぞれ示す。)

で表されるウレタン系ジアクリレートソフトオリゴマーを含むことを特徴とする高分子／液晶複合材料。

【請求項2】

前記液晶材料の屈折率は、0.16～0.18である
ことを特徴とする請求項1に記載の高分子／液晶複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高分子／液晶複合材料に関する。詳しくは、電極が形成された一対のフィルム

基板の間に挟持される、紫外線照射によって液晶材料が高分子材料中に分散された高分子／液晶複合材料に係るものである。

【背景技術】

【0002】

高分子／液晶複合材料としては、これまでに液晶マイクロカプセルのようなポリマーや液晶複合材料に基づく光変調材料（例えば、特許文献1参照。）やポリマーマトリックスにおける液晶の散乱（例えば、特許文献2参照。）、液晶表示とその製造方法（例えば、特許文献3参照。）等が、報告されている。これらは、高分子網目構造、もしくは高分子マトリックス中に液晶が連続相あるいは液滴状に注入及び分散された構造をしており、液晶の複屈折性によって透明状態と白濁状態が電氣的に制御される。その特性を利用してこれまでに透明状態と不透明な状態とを切り替える事が出来る調光ガラスとして応用されている。

10

【0003】

【特許文献1】米国特許第4435047号明細書

【特許文献2】米国特許第5476611号明細書

【特許文献3】特開2004-004491公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来の切り替え可能な調光ガラスなどに応用されている高分子／液晶複合材料は、重合前のプレポリマー／液晶混合物の粘度が低く、また、紫外線重合後の高分子／液晶複合材料の、プラスチック基板との粘着性が低く剥離しやすいため、高分子／液晶複合材料をプラスチック基板で挟持した後、更にガラス板で挟持した構造の製品が販売されており、また、従来の高分子／液晶複合材料は長期間の紫外線照射にも弱く、これらを考慮して、高い粘度と、プラスチック基板との高い粘着性を有し、長期間の紫外線照射にも耐えることができ、更に従来の高分子／液晶複合材料よりも安価な高分子／液晶複合材料の開発が望まれてきた。

20

【0005】

また、液晶表示素子は通常、内側に塗布されたインジウムスズ酸化物（ITO）からなる透明電極を備えた一对の透明プラスチック基板によって、高分子相と液晶相を含んだ高分子／液晶複合材料が挟持された構造を有しているが、その製造方法としては、生産性の面からも透明電極付き基板間に、プレポリマー／液晶混合物をコーティングし、これに紫外線等を照射することによって相分離させ、乳白色の状態にならしめる手法が広く検討されている。

30

【0006】

フィルム状透明電極基板を用いた紫外線照射法による連続的な複合膜製造プロセス例えば、ロール・トゥ・ロールプロセスや、ロール・トゥ・シートコーティングプロセスは、大面積化、生産性等の面からも有利であるが、プレポリマー／液晶混合物の粘度が低いため、均一な複合膜の製造が困難である。

また、紫外線照射法によって製造された液晶表示素子は、基板と液晶材料との粘着性が弱く、重合性組成物が硬化する際の収縮や、熱的または力学的衝撃により、基板と液晶材料の界面での剥離が起こるという欠点もある。

40

【0007】

本発明は、以上の点に鑑みて創案されたものであり、高粘度を有すると共にフィルム基板との高い粘着性を有する高分子／液晶複合材料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】

【0008】

上記の目的を達成するために、本発明の高分子／液晶複合材料は、電極が形成された一对のフィルム基板の間に挟持される、紫外線照射によって液晶材料が高分子材料中に分散された高分子／液晶複合材料であって、前記高分子材料は、メタクリレートアシッドエス

50

テルと、エトキシレーティッドトリメチロールプロパントリアクリレートエステルとを含む重合性組成物の重合体であることを特徴とする。

【0009】

ここで、メタクリレートアシッドエステルによって、高分子／液晶複合材料を備えた液晶表示素子が低い駆動電圧と高いコントラストを示すことができる。

また、エトキシレーティッドトリメチロールプロパントリアクリレートエステルによって、高分子／液晶複合材料を備えた液晶表示素子の応答速度を高速化できる。

【0010】

また、本発明の高分子／液晶複合材料において、重合性組成物は、下記構造式(1)



(式中、 R_1 はアクリル残基、 R_2 はイソシアネート残基、 R_3 はジオール残基をそれぞれ示す。)で表されるウレタン系ジアクリレートソフトオリゴマーを含む場合、高分子／液晶複合材料を備えた液晶表示素子の応答速度を高速化できる。

【0011】

また、本発明の高分子／液晶複合材料において、液晶材料の屈折率は、0.16～0.18である場合、高分子／液晶複合材料への電圧印加時のヘイズを低くすることができる。

【発明の効果】

【0012】

本発明に係る高分子／液晶複合材料は、高粘度を有すると共にフィルム基板との高い粘着性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明を適用した高分子／液晶複合材料は、高分子材料として、単官能モノマーであるメタクリレートアシッドエステルと、多官能モノマーであるエトキシレーティッドトリメチロールプロパントリアクリレートエステルとを含む重合性組成物の重合体を含み、残部が液晶材料である。また、単官能モノマーであるメタクリレートアシッドエステルや、多官能モノマーであるエトキシレーティッドトリメチロールプロパントリアクリレートエステルは、光照射(光露光)即ち紫外線照射にて重合可能な市販されているものである。

また、本発明を適用した高分子／液晶複合材料の粘度は、製造温度域(20～25℃)において、80～300 mPa・s、好ましくは100～250 mPa・sである。

【0014】

また、本発明を適用した高分子／液晶複合材料の高分子材料が、メタクリレートアシッドエステルと、エトキシレーティッドトリメチロールプロパントリアクリレートエステルとを含む重合性組成物の重合体であれば、重合性組成物は、その他の紫外線照射にて重合可能な単官能モノマー例えば、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、2-(2-エトキシエチル)エチルアクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート等を含んでいてもよく、また、その他の紫外線照射にて重合可能な多官能モノマー例えば、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリファンクショナルアクリレートエステル等を含んでいてもよい。

【0015】

また、本発明を適用した高分子／液晶複合材料の高分子材料が、メタクリレートアシッドエステルと、エトキシレーティッドトリメチロールプロパントリアクリレートエステルとを含む重合性組成物の重合体であれば、重合性組成物は、多官能オリゴマーであり、下記構造式(1)



(式中、 R_1 はアクリル残基、 R_2 はイソシアネート残基、 R_3 はジオール残基をそれぞれ示す。)で表されるウレタン系ジアクリレートソフトオリゴマー(商品名: UA-W2

10

20

30

40

50

A、新中村化学社製）や、その他のウレタン系アクリレートオリゴマー（商品名：U A - 3 4 0 P、U A - 6 1 0 0、新中村化学社製）を含んでいてもよい。

【0016】

また、本発明を適用した高分子／液晶複合材料の高分子材料が、メタクリレートアシッドエステルと、エトキシレーティッドトリメチロールプロパントリアクリレートエステルとを含む重合性組成物の重合体であれば、重合性組成物には、硬化速度（重合速度）を速めるために、光硬化開始剤（光重合開始剤）が添加されてもよい。このような光硬化開始剤（光重合開始剤）としては、ベンゾインエーテル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物、チオキサントン系化合物等が例示され、具体的には例えば、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等が挙げられる。

10

【0017】

高分子／液晶複合材料を製造する際、原料となる液晶材料と、単官能モノマー、多官能モノマー及びオリゴマーとの比率は、高分子／液晶複合材料の粘度及び電気光学的性能にも大きく影響し、例えば液晶材料40重量部～60重量部に対して、モノマー及びオリゴマーを60重量部～40重量部使用することが好ましい。なお、液晶材料と単官能モノマーの比率が高すぎると、このような高分子／液晶複合材料を用いた液晶表示素子は、より低い駆動電圧及び高いコントラストを示すが、高分子／液晶複合材料の粘度が低くなる。また、同様に、多官能モノマー、オリゴマーの比率が高くなりすぎると、高分子／液晶複合材料の粘度はより高くなり、このような高分子／液晶複合材料を用いた液晶表示素子は、応答速度の高速化が可能になるが、駆動電圧の上昇、白濁度低下及びヘイズ発生によるコントラストの低下が問題になる。

20

【0018】

本発明の高分子／液晶複合材料は、液晶材料と、複数のモノマーやオリゴマーが均一に溶解した状態で、少なくとも一方が透明電極を備える一対のフィルム基板間で光照射（光露光）される。そして、光照射（光露光）の間、複数のモノマーやオリゴマーが共重合して硬化し、液晶材料と高分子材料とが相分離した状態で固定化され、液晶材料が高分子材料中において互いが連続相で分散された、あるいは液晶材料が高分子材料中に液滴状に分散された高分子／液晶複合材料がフィルム基板間に挟持された、液晶表示素子が得られる。

【0019】

ここで言う光照射とは、一般に紫外線照射を意味する。また、光照射前は、フィルム基板間に挟持された、液晶材料を含む重合性混合物は、液晶材料等が均一に溶解しているため無色透明であるが、光照射後は配列していないネマチック液晶材料と高分子材料による屈折率散乱のため白濁状態となる。

30

また、光照度は $1\text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 100\text{ mW}/\text{cm}^2$ 、特に $1\text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 30\text{ mW}/\text{cm}^2$ が好ましい。光照度が $1\text{ mW}/\text{cm}^2$ より低いと、液晶表示素子の駆動電圧が高くなる傾向があり、他方、 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ より高いと、液晶表示素子の耐久性が低くなる傾向がある。また、照射時間は5秒～600秒、特に30秒～600秒が好ましく、5秒より短くても600秒より長くても液晶表示素子の耐久性が低い傾向にある。また、重合温度は $20 \sim 25^\circ\text{C}$ が好ましく、 20°C より低くても 25°C より高くても光照射時の作業性が悪い。

40

【0020】

図1は、本発明の高分子／液晶複合材料を使用して製造された液晶表示素子の一例を説明する概略図である。図1において、液晶表示素子1は、それぞれ透明電極3が形成された一対のフィルム基板2の間に挟持された本発明の高分子／液晶複合材料4を備える。また、フィルム基板2に形成された透明電極3は、互いに対向していると共に、インジウムスズ酸化物（ITO）で構成されており、高分子／液晶複合材料4と接している。

また、本発明の高分子／液晶複合材料を使用して製造された液晶表示素子あるいは光学素子は、透明電極に加えられる電圧に応じて、液晶材料と高分子材料の屈折率が略一致して光が透過する状態と、液晶材料と高分子材料の屈折率が一致せずに光が散乱する（白濁）状態とを呈する。

50

【0021】

また、光の透過状態のムラを少なくするためには、基板間隙はある程度一定である方がよい。このため、ガラス粒子、プラスチック粒子、セラミック粒子等の間隙制御用スペーサーを、基板間隙に配置する方が好ましい。具体的には例えば、液晶材料を含む重合性混合物中に基板間隙制御用スペーサーを含有させて、一对の基板間に供給するか、液晶材料を含む重合性混合物を供給する前または後に、スペーサーを供給して、他方の透明電極付基板を重ね合わせるようにすればよい。重ね合わせる場合、重ね合わせた後に加圧し、その後、硬化させることにより、より均一な基板間隙になりやすい。

【0022】

基板間隙は、最終的に得られる液晶表示素子において、 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、特に、 $15\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ が好ましい。基板間隙が、 $10\mu\text{m}$ より短いと、液晶表示素子の散乱性能が良くなく、また、 $30\mu\text{m}$ より長いと、駆動電圧が高くなる傾向にある。

【0023】

液晶材料を含む重合性混合物中の単官能モノマー、多官能モノマー及びオリゴマーの性能と比率が、高分子／液晶複合材料の粘度、粘着性、層転移温度に影響を与える。ここで、耐紫外線特性向上や粘度調整のために、アリファティックウレタンオリゴマーと、単官能モノマーを使用する。また、粘着性向上のために単官能モノマー、多官能モノマー及びオリゴマー、特に、メタクリレートアシッドエステル、エトキシレーティッドトリメチロールプロパントリアクリレートエステル、2-（2-エトキシエトキシ）エチルアクリレートを使用する。更に、高分子／液晶複合材料の電圧印加時のヘイズを低くするために、低い屈折率($\Delta n=0.16\sim 0.18$)を持った液晶材料を使用する。

【0024】

以下に、本発明の特徴をさらに具体的に明らかにするため実施例を記すが、この例のみに制限されるものではない。

<実施例1>

アルキルベンゾニックアシッドフェニルエステル、アルキルシクロヘキサンカルボキシリックアシッドフェニルエステル、アルキルビフェニル及びアルキルフェニルシクロヘキサンを含有する液晶組成物ADK-2392（アデカ社製）($\Delta n=0.18$)50重量部に、単官能モノマーであるフェノキシエチルアクリレート（PEA）及びメタクリレートアシッドエステルとエトキシレーティッドトリメチロールプロパントリアクリレートエステルの混合物をそれぞれ20.8重量部、2.0重量部、及び多官能オリゴマーであるウレタン系ジアクリレートソフトオリゴマー（UA-W2A、新中村化学社製）及び1,6-ヘキサジオールジアクリレート（HDDA）をそれぞれ19.2重量部、8.0重量部加えて得られた混合物に、紫外線反応開始剤2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（DMAP）1重量部を添加して、液晶材料を含む液状の重合性混合物を作製した。

次に、この液状の重合性組成物を、ギャップ（間隙） $20\mu\text{m}$ の2枚の透明電極（ITO）付きフィルム基板の間に自然注入し、温度 25°C 、照射強度 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線光を600秒間、ITO付きフィルム基板全体に均一に照射しモノマーの重合を行なった。得られた液晶表示素子の 25°C における性能を測定し、その結果を表1に示す。

【0025】

<実施例2>

液晶組成物ADK-2392（アデカ社製）($\Delta n=0.18$)60重量部に、2-エチルヘキシルアクリレート（EHA）8.0重量部、フェノキシエチルアクリレート（PEA）16.0重量部、ウレタン系ジアクリレートソフトオリゴマー（UA-W2A、新中村化学社製）16.0重量部、メタクリレートアシッドエステルとエトキシレーティッドトリメチロールプロパントリアクリレートエステルの混合物1.6重量部を加えて得られた混合物に、紫外線反応開始剤2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（DMAP）1重量部を添加して、液晶材料を含む液状の重合性混合物を作製した。

次に、この液状の重合性組成物を、ギャップ（間隙） $20\mu\text{m}$ の2枚の透明電極（ITO

10

20

30

40

50

Ｏ) 付きフィルム基板の間に自然注入し、温度 25℃、照射強度 1 mW/cm² の紫外線光を 600 秒間、ITO 付きフィルム基板全体に均一に照射しモノマーの重合を行なった。得られた液晶表示素子の 25℃における性能を測定し、その結果を表 1 に示す。

【0026】

<比較例>

液晶組成物 ADK-2392 (アデカ社製) ($\Delta n = 0.18$) 60 重量部に、2-エチルヘキシルアクリレート (EHA) 8.0 重量部、フェノキシエチルアクリレート (PEA) 16.0 重量部、ウレタン系ジアクリレートソフトオリゴマー (UA-W2A、新中村化学社製) 16.0 重量部を加えて得られた混合物に、紫外線反応開始剤 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (DMA-P) 1 重量部を添加して、液晶材料を含む液状の重合性混合物を作製した。

10

次に、この液状の重合性組成物を、ギャップ (間隙) 20 μm の 2 枚の透明電極 (ITO) 付きフィルム基板の間に自然注入し、温度 25℃、照射強度 1 mW/cm² の紫外線光を 600 秒間、ITO 付きフィルム基板全体に均一に照射し、モノマーの重合を行なった。得られた液晶表示素子の 25℃における性能を測定し、その結果を表 1 に示す。

【0027】

上記性能測定は下記の条件下によって行った。

即ち、集光角 6 度の光学系を使用し、作製した液晶表示素子に 1000 Hz の矩形波を 0 V から 100 V まで 2 V/秒の速度で昇圧しながら印加し、続いて、100 V から 0 V まで降圧した。昇圧時、印加電圧が 0 V の透過率を T0 とし、透過率が飽和した時の透過率を T100 と定義する。

20

【0028】

また、表 1 において、V10 は透過率が $T10 = \{ (T100 - T0) \times 0.1 + T0 \}$ の時の印加電圧である。

また、表 1 において、V90 は透過率が $T90 = \{ (T100 - T0) \times 0.9 + T0 \}$ の時の印加電圧である。

また、表 1 において、ヒステリシスは透過率 T50 を基準とした時の昇圧時と降圧時の駆動電圧の差である。

また、応答時間の測定は上記光学系を使用し、作製した液晶表示素子に V90 で設定される印加電圧を印加あるいは除去することによる透過率変化に対する時間を計測することにより行なった。

30

また、表 1 において、上昇時間は透過率が T10 から T90 に変化するまでに要する時間である。

また、表 1 において、下降時間は透過率が T90 から T10 に変化するまでに要する時間である。

【0029】

また、粘着性は、JIS K 6854-3 に基づいた試験方法で、フィルム状の液晶表示素子を引き剥がすことにより評価した。

【0030】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例
透過率(V_0)オフの状態	2. 2	0. 8	0. 6
透過率(V_{max}) オンの状態	78. 8	78. 0	75. 4
閾値電圧 V_{10} (V_{rms})	12. 2	9. 6	10. 0
駆動電圧 V_{90} (V_{rms})	25. 9	22. 1	22. 8
ヒステリシス (V_{rms})	6. 6	2. 1	1. 5
上昇時間 (ms)	10. 9	51. 1	24. 5
下降時間 (ms)	10. 0	23. 2	24. 9
粘度 (mPa・s) 25℃	149	123	128
粘着性(最大値) (N/m)	25. 0	50. 6	6. 54
粘着性(平均値) (N/m)	10. 8	18. 0	2. 7
セル・ギャップ (μm)	20	20	20

10

【0031】

表 1 に示されているように、実施例 1、実施例 2 及び比較例それぞれの高分子／液晶複合材料の粘度を比較すると、実施例 1 の高分子／液晶複合材料は、単官能モノマーの総量に対して多官能オリゴマーの総量が多いので、粘度が高い。

20

また、メタクリレートアシッドエステルとエトキシレーティッドトリメチロールプロパントリアクリレートエステルの混合物はコーティングの分野で金属に対する接着性があり、本発明の高分子／液晶複合材料では、メタクリレートアシッドエステルとエトキシレーティッドトリメチロールプロパントリアクリレートエステルの混合物を含む。そのため、この混合物を含む実施例 1 及び実施例 2 の高分子／液晶複合材料の粘着性は、この混合物を含まない比較例の高分子／液晶複合材料の粘着性よりも高い。

また、実施例 1 の高分子／液晶複合材料は 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレートを含むので、紫外線照射時の 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレートのシリンケージ（収縮性）が高いため、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレートを含まない実施例 2 の高分子／液晶複合材料よりも粘着性が劣る。

30

【0032】

このように、本発明の高分子／液晶複合材料は、高分子材料が、メタクリレートアシッドエステルと、エトキシレーティッドトリメチロールプロパントリアクリレートエステルとを含んだ重合性組成物の重合体なので、粘度が高いと共に、フィルム基板への粘着性も高い。

これにより、本発明の高分子／液晶複合材料を使用して製造された液晶表示素子は、フィルム基板を用いたロールプロセスでの製造が可能であり、従来の液晶表示素子で困難であった大面積、湾曲状での表示用素子、調光用素子として利用できる。特に、建造物、病院、室内装飾用、オフィスのパーティション、商業複合施設のウィンドウやカーテンとして、または自動車やバスのウィンドウへの応用が可能となる。

40

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図 1】本発明の高分子／液晶複合材料を使用して製造された液晶表示素子の一例を説明する概略図である。

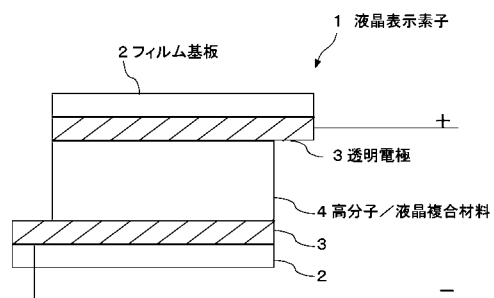
【符号の説明】

【0034】

- 1 液晶表示素子
- 2 フィルム基板
- 3 透明電極
- 4 高分子／液晶複合材料

50

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 小川 潤一

福岡県福岡市博多区吉塚本町9番15号 株式会社ビジョンマルチメディアテクノロジー内

(72)発明者 蓮尾 東海

福岡県筑紫野市上古賀3丁目2番1号 福岡県工業技術センター化学繊維研究所内

審査官 高松 大

(56)参考文献 特開平11-349949 (JP, A)

特開2007-122043 (JP, A)

特開2000-214428 (JP, A)

特開平07-005443 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1334

C08F 290/06

C09K 19/54