



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104126149 B

(45)授权公告日 2017.03.22

(21)申请号 201380009891.0

(72)发明人 中山史子 浅川昭彦

(22)申请日 2013.02.27

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104126149 A

代理人 冯雅

(43)申请公布日 2014.10.29

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据
2012-041751 2012.02.28 JP

G02F 1/17(2006.01)

G08L 27/12(2006.01)

G02B 3/14(2006.01)

G02F 1/19(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.08.18

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/055199 2013.02.27

US 6160030 A,2000.12.12,

US 2007/0177276 A1,2007.08.02,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/129503 JA 2013.09.06

CN 101084456 A,2007.12.05,

WO 2009/047422 A2,2009.04.16,

CN 101501045 A,2009.08.05,

(73)专利权人 旭硝子株式会社
地址 日本东京

审查员 马桂英

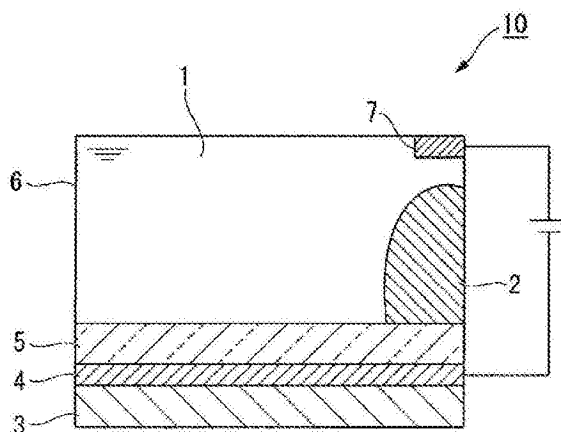
权利要求书3页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

电湿润装置、显示装置、透镜

(57)摘要

本发明提供具备拒水性、膜强度和耐久性优异的膜的电湿润装置、具备该电湿润装置的显示装置和透镜。一种电湿润装置，其具备：收容流体的空间、在所述空间中形成了界面的两种流体、与所述空间接触的膜、在所述膜的与所述空间接触的一侧的相反侧配置的第一电极、和与所述两种流体中的一方接触的第二电极；所述膜是由层(M)构成的单层膜或多层膜，所述多层膜中的所述层(M)配置在与所述空间接触的一侧的最表层，所述层(M)由含氟聚合物(A)和含氟聚合物(B)的混合物构成，含氟聚合物(A)含有包含环结构内具有1个醚性氧原子的含氟脂肪族环结构的结构单元作为主成分，含氟聚合物(B)含有包含环结构内具有2个或3个醚性氧原子的含氟脂肪族环结构的结构单元作为主成分。



1. 一种电湿润装置,其具备:收容流体的空间、在所述空间中形成了界面的两种流体、与所述空间接触的膜、在所述膜的与所述空间接触的一侧的相反侧配置的第一电极、和与所述两种流体中的一方接触的第二电极;

所述膜是由层M构成的单层膜或多层膜,所述多层膜中的所述层M配置在与所述空间接触的一侧的最表层,所述层M由含氟聚合物A和含氟聚合物B的混合物构成,含氟聚合物A含有包含环结构内具有1个醚性氧原子的含氟脂肪族环结构的结构单元作为主成分,含氟聚合物B含有包含环结构内具有2个或3个醚性氧原子的含氟脂肪族环结构的结构单元作为主成分。

2. 如权利要求1所述的电湿润装置,其特征在于,所述含氟聚合物A和所述含氟聚合物B分别是在主链中包含所述各含氟脂肪族环的含氟聚合物。

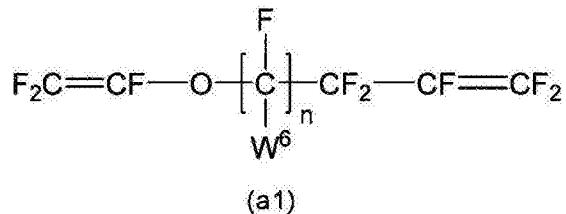
3. 如权利要求1或2所述的电湿润装置,其特征在于,所述层M中的所述含氟聚合物A和所述含氟聚合物B的质量比A/B是10/90~99/1。

4. 如权利要求1所述的电湿润装置,其特征在于,所述含氟聚合物A中的包含含氟脂肪族环结构的结构单元是将具有1个醚性氧原子的全氟二烯环化聚合而得的结构单元。

5. 如权利要求2所述的电湿润装置,其特征在于,所述含氟聚合物A中的包含含氟脂肪族环结构的结构单元是将具有1个醚性氧原子的全氟二烯环化聚合而得的结构单元。

6. 如权利要求3所述的电湿润装置,其特征在于,所述含氟聚合物A中的包含含氟脂肪族环结构的结构单元是将具有1个醚性氧原子的全氟二烯环化聚合而得的结构单元。

7. 如权利要求4所述的电湿润装置,其特征在于,所述具有1个醚性氧原子的全氟二烯是以下式(a1)表示的含氟化合物,



式中,W⁶表示氟原子或碳数1~3的全氟烷基;n是0或1。

8. 如权利要求1~2、4~7中任一项所述的电湿润装置,其特征在于,所述膜是还包含由所述含氟聚合物A构成的层A的多层膜。

9. 如权利要求3所述的电湿润装置,其特征在于,所述膜是还包含由所述含氟聚合物A构成的层A的多层膜。

10. 如权利要求8所述的电湿润装置,其特征在于,构成所述层A的含氟聚合物A是具有选自羧基、烷氧基羰基和氨基烷基的至少一种官能团的含氟聚合物A^C。

11. 如权利要求9所述的电湿润装置,其特征在于,构成所述层A的含氟聚合物A是具有选自羧基、烷氧基羰基和氨基烷基的至少一种官能团的含氟聚合物A^C。

12. 如权利要求10所述的电湿润装置,其特征在于,所述膜包含多个所述层A,其中至少一层是由所述含氟聚合物A^C构成的层A^C,其他的至少一层是由不具有官能团的含氟聚合物A、即含氟聚合物A^F构成的层A^F;所述层A^F配置在所述层A^C和所述层M之间。

13. 如权利要求11所述的电湿润装置,其特征在于,所述膜包含多个所述层A,其中至少一层是由所述含氟聚合物A^C构成的层A^C,其他的至少一层是由不具有官能团的含氟聚合物

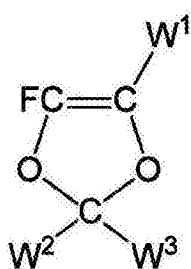
A、即含氟聚合物A^F构成的层A^F；所述层A^F配置在所述层A^C和所述层M之间。

14. 如权利要求1~2、4~7、9~13中任一项所述的电湿润装置，其特征在于，所述含氟聚合物B中的包含含氟脂肪族环结构的结构单元是将包含含氟脂肪族环结构的单体聚合而得的结构单元，所述含氟脂肪族环结构中具有2个氧原子作为构成环的原子、构成环的碳原子的至少一个是构成聚合性双键的碳原子。

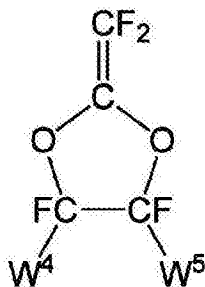
15. 如权利要求3所述的电湿润装置，其特征在于，所述含氟聚合物B中的包含含氟脂肪族环结构的结构单元是将包含含氟脂肪族环结构的单体聚合而得的结构单元，所述含氟脂肪族环结构中具有2个氧原子作为构成环的原子、构成环的碳原子的至少一个是构成聚合性双键的碳原子。

16. 如权利要求8所述的电湿润装置，其特征在于，所述含氟聚合物B中的包含含氟脂肪族环结构的结构单元是将包含含氟脂肪族环结构的单体聚合而得的结构单元，所述含氟脂肪族环结构中具有2个氧原子作为构成环的原子、构成环的碳原子的至少一个是构成聚合性双键的碳原子。

17. 如权利要求14所述的电湿润装置，其特征在于，所述包含含氟脂肪族环结构的单体是以下式 (b1) 表示的含氟化合物或以下式 (b2) 表示的含氟化合物，



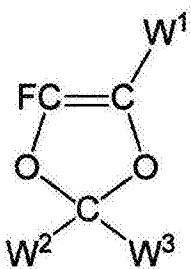
(b1)



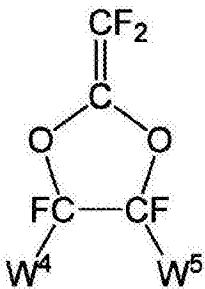
(b2)

式中，W¹是氟原子、碳数1~3的全氟烷基、或碳数1~3的全氟烷氧基；W²和W³分别独立地为氟原子、碳数1~6的全氟烷基、碳数1~6的全氟烷氧基、或具有醚性氧原子的碳数2~6的全氟烷基，或者W²和W³相互结合形成可以具有醚性氧原子的碳数2~6的全氟亚烷基；W⁴和W⁵分别独立地为氟原子、碳数1~8的全氟烷基、碳数1~8的全氟烷氧基、或具有醚性氧原子的碳数2~8的全氟烷基，或者W⁴和W⁵相互结合形成可以具有醚性氧原子的碳数2~6的全氟亚烷基。

18. 如权利要求15所述的电湿润装置，其特征在于，所述包含含氟脂肪族环结构的单体是以下式 (b1) 表示的含氟化合物或以下式 (b2) 表示的含氟化合物，



(b1)

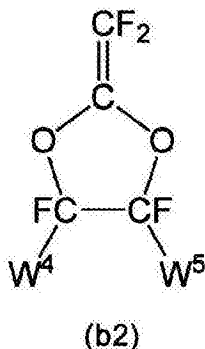
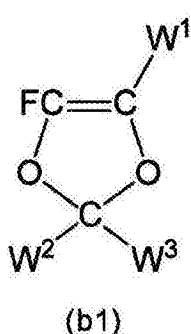


(b2)

式中，W¹是氟原子、碳数1~3的全氟烷基、或碳数1~3的全氟烷氧基；W²和W³分别独立地

为氟原子、碳数1~6的全氟烷基、碳数1~6的全氟烷氧基、或具有醚性氧原子的碳数2~6的全氟烷基,或者 W^2 和 W^3 相互结合形成可以具有醚性氧原子的碳数2~6的全氟亚烷基; W^4 和 W^5 分别独立地为氟原子、碳数1~8的全氟烷基、碳数1~8的全氟烷氧基、或具有醚性氧原子的碳数2~8的全氟烷基,或者 W^4 和 W^5 相互结合形成可以具有醚性氧原子的碳数2~6的全氟亚烷基。

19. 如权利要求16所述的电湿润装置,其特征在于,所述包含含氟脂肪族环结构的单体是以下式(b1)表示的含氟化合物或以下式(b2)表示的含氟化合物,



式中, W^1 是氟原子、碳数1~3的全氟烷基、或碳数1~3的全氟烷氧基; W^2 和 W^3 分别独立地为氟原子、碳数1~6的全氟烷基、碳数1~6的全氟烷氧基、或具有醚性氧原子的碳数2~6的全氟烷基,或者 W^2 和 W^3 相互结合形成可以具有醚性氧原子的碳数2~6的全氟亚烷基; W^4 和 W^5 分别独立地为氟原子、碳数1~8的全氟烷基、碳数1~8的全氟烷氧基、或具有醚性氧原子的碳数2~8的全氟烷基,或者 W^4 和 W^5 相互结合形成可以具有醚性氧原子的碳数2~6的全氟亚烷基。

20. 如权利要求17所述的电湿润装置,其特征在于,以所述式(b1)表示的含氟化合物是全氟(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯);以所述式(b2)表示的含氟化合物是全氟(2-亚甲基-1,3-二氧戊环)或全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环)。

21. 如权利要求18所述的电湿润装置,其特征在于,以所述式(b1)表示的含氟化合物是全氟(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯);以所述式(b2)表示的含氟化合物是全氟(2-亚甲基-1,3-二氧戊环)或全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环)。

22. 如权利要求19所述的电湿润装置,其特征在于,以所述式(b1)表示的含氟化合物是全氟(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯);以所述式(b2)表示的含氟化合物是全氟(2-亚甲基-1,3-二氧戊环)或全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环)。

23. 如权利要求1~2、4~7、9~13、15~20中任一项所述的电湿润装置,其特征在于,所述膜的膜厚是0.2~6 μm 。

24. 如权利要求3所述的电湿润装置,其特征在于,所述膜的膜厚是0.2~6 μm 。

25. 如权利要求8所述的电湿润装置,其特征在于,所述膜的膜厚是0.2~6 μm 。

26. 如权利要求14所述的电湿润装置,其特征在于,所述膜的膜厚是0.2~6 μm 。

27. 一种显示装置,其特征在于,具备权利要求1~26中任一项所述的电湿润装置。

28. 一种透镜,其特征在于,具备权利要求1~26中任一项所述的电湿润装置。

电湿润装置、显示装置、透镜

技术领域

[0001] 本发明涉及电湿润装置、使用该电湿润装置的显示装置以及透镜。

背景技术

[0002] 作为控制固体表面的浸润性的方法,已知利用电湿润(界面电现象)的方法。利用电湿润的电湿润装置被用于电子纸等的显示装置、液体透镜等的各种装置(例如专利文献1~3)。

[0003] 作为电湿润装置,使用下述具备小室的装置:在基板上依次层叠电极层、绝缘膜,再在其上设置密封有互不混合且色调不同的两种流体的空间,在空间内配置对置电极而形成小室。该小室中,作为两种流体大多使用水性液体和油性液体;作为绝缘膜大多使用具有拒水性(疏水性)的膜。该小室中,在不施加电压的状态下,油性液体覆盖绝缘层的整个表面而形成油膜。如果对绝缘膜下的电极层和对置电极之间施加电压,则绝缘膜的浸润性变化,水性液体被拉引至绝缘膜,油性液体的位置及形状变化,绝缘膜表面的油性液体所占的面积缩小。两种流体由于彼此色调不同,因此油性液体所占的面积缩小的结果是,从基板的上方观看小室时的色调发生变化。

[0004] 作为绝缘膜的材料,从绝缘性、拒水性、透明性等优异的方面考虑,主要使用非晶质的氟树脂。

[0005] 例如专利文献2~3中,作为非晶质的含氟聚合物,记载了杜邦公司制的Teflon(注册商标)AF(四氟乙烯与2,2-双(三氟甲基)-4,5-二氟间二氧杂环戊烯的共聚物)、旭硝子株式会社(旭硝子社)制的CYTOP(注册商标;由全氟(亚烷基乙烯基醚)的环化聚合而得的含氟聚合物)等。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利特许第4851089号公报

[0009] 专利文献2:日本专利特表2009-518676号公报

[0010] 专利文献3:日本专利特表2009-525502号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的技术问题

[0012] 近年来,电湿润装置中,要求高响应速度化和长寿命化。为了实现高响应速度化,需要断开状态和接通状态切换迅速,即、切换断开状态和接通状态时的绝缘膜上的两流体的移动迅速。该移动的速度具有与绝缘膜的拒水性成比例的倾向,要求高拒水性、例如能够达到110以上的动态后退角的拒水性。此外,为了实现长寿命化等,能防止裂纹和损伤、剥离的发生的膜强度及可长期抑制拒水性的下降的耐久性等也是重要的。

[0013] 但是,现状是还没有发现满足全部这些特性的绝缘膜。例如,由CYTOP(注册商标)形成的膜的拒水性不充分。由Teflon(注册商标)AF形成的膜的拒水性虽然优异,但很脆弱。

因此,也容易发生拒水性的经时下降,特别是在水、尤其是温水的存在下,拒水性的下降显著。

[0014] 本发明是鉴于上述情况而完成的发明,目的在于提供具备拒水性、膜强度和耐久性优异的膜的电湿润装置、具备该电湿润装置的显示装置和透镜。

[0015] 解决技术问题所采用的技术方案

[0016] 本发明提供具有以下[1]~[14]的构成的电湿润装置、显示装置、透镜。

[0017] [1]一种电湿润装置,其具备:收容流体的空间、在所述空间中形成了界面的两种流体、与所述空间接触的膜、在所述膜的与所述空间接触的一侧的相反侧配置的第一电极、和与所述两种流体中的一方接触的第二电极;

[0018] 所述膜是由层(M)构成的单层膜或多层膜,所述多层膜中的所述层(M)配置在与所述空间接触的一侧的最表层,所述层(M)由含氟聚合物(A)和含氟聚合物(B)的混合物构成,含氟聚合物(A)含有包含环结构内具有1个醚性氧原子的含氟脂肪族环结构的结构单元作为主成分,含氟聚合物(B)含有包含环结构内具有2个或3个醚性氧原子的含氟脂肪族环结构的结构单元作为主成分。

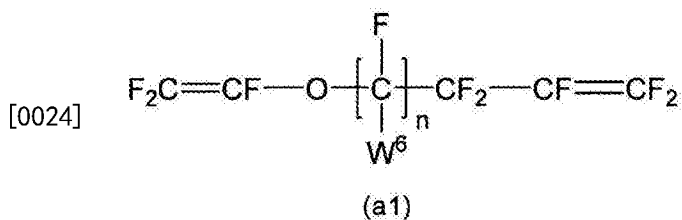
[0019] [2]如[1]所述的电湿润装置,其中,所述含氟聚合物(A)和所述含氟聚合物(B)分别是在主链中包含所述各含氟脂肪族环的含氟聚合物。

[0020] [3]如[1]或[2]所述的电湿润装置,其中,所述层(M)中的所述含氟聚合物(A)和所述含氟聚合物(B)的质量比(A/B)是10/90~99/1。

[0021] [4]如[1]~[3]中任一项所述的电湿润装置,其中,所述含氟聚合物(A)中的包含含氟脂肪族环结构的结构单元是将具有1个醚性氧原子的全氟二烯环化聚合而得的结构单元。

[0022] [5]如[4]所述的电湿润装置,其中,所述具有1个醚性氧原子的全氟二烯是以下式(a1)表示的含氟化合物,

[0023] [化1]



[0025] 式中, W^6 表示氟原子或碳数1~3的全氟烷基;n是0或1。

[0026] [6]如[1]~[5]中任一项所述的电湿润装置,其中,所述膜是还包含由所述含氟聚合物(A)构成的层(A)的多层膜。

[0027] [7]如[6]所述的电湿润装置,其中,构成所述层(A)的含氟聚合物(A)是具有选自羧基、烷氧基羰基和氨基烷基的至少一种官能团的含氟聚合物(A^C)。

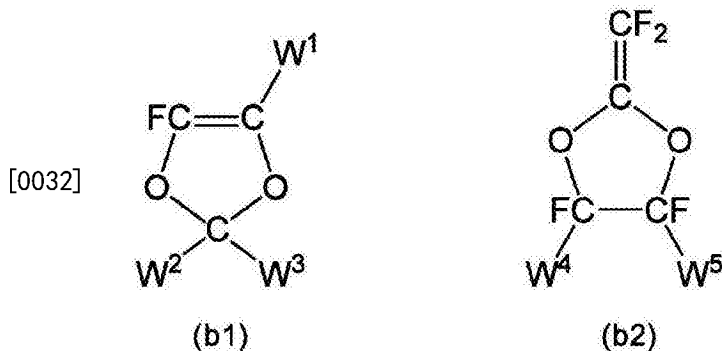
[0028] [8]如[7]所述的电湿润装置,其中,所述膜包含多个所述层(A),其中至少一层是由所述含氟聚合物(A^C)构成的层(A^C),其他的至少一层是由不具有官能团的含氟聚合物(A)、即含氟聚合物(A^F)构成的层(A^F);所述层(A^F)配置在所述层(A^C)和所述层(M)之间。

[0029] [9]如[1]~[8]中任一项所述的电湿润装置,其中,所述含氟聚合物(B)中的包含含氟脂肪族环结构的结构单元是将包含含氟脂肪族环结构的单体聚合而得的结构单元,所

述含氟脂肪族环结构中具有2个氧原子作为构成环的原子、构成环的碳原子的至少一个是构成聚合性双键的碳原子。

[0030] [10] 如[9]所述的电湿润装置,其中,所述包含含氟脂肪族环结构的单体是以下式(b1)表示的含氟化合物或以下式(b2)表示的含氟化合物,

[0031] [化2]



[0033] 式中, W^1 是氟原子、碳数1~3的全氟烷基、或碳数1~3的全氟烷氧基; W^2 和 W^3 分别独立地为氟原子、碳数1~6的全氟烷基、碳数1~6的全氟烷氧基、或具有醚性氧原子的碳数2~6的全氟烷基, 或者 W^2 和 W^3 相互结合形成可以具有醚性氧原子的碳数2~6的全氟亚烷基; W^4 和 W^5 分别独立地为氟原子、碳数1~8的全氟烷基、碳数1~8的全氟烷氧基、或具有醚性氧原子的碳数2~8的全氟烷基, 或者 W^4 和 W^5 相互结合形成可以具有醚性氧原子的碳数2~6的全氟亚烷基。

[0034] [11] 如[10]所述的电湿润装置,其中,以所述式(b1)表示的含氟化合物是全氟(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯);以所述式(b2)表示的含氟化合物是全氟(2-亚甲基-1,3-二氧戊环)或全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环)。

[0035] [12] 如[1]~[11]中任一项所述的电湿润装置,其中,所述膜的膜厚是0.2~6 μ m。

[0036] [13] 一种显示装置,其具备所述[1]~[12]中任一项所述的电湿润装置。

[0037] [14] 一种透镜,其具备所述[1]~[12]中任一项所述的电湿润装置。

[0038] 发明的效果

[0039] 本发明的显示装置和透镜的膜的拒水性、膜强度和耐久性优异。

附图说明

[0040] 图1是本发明的一个实施方式的电湿润装置的简略截面图,显示在第一电极和第二电极之间没有施加电压的状态(断开状态)。

[0041] 图2显示在图1示出的电湿润装置的简略截面图中,在第一电极和第二电极之间施加电压的状态(接通状态)。

具体实施方式

[0042] 本说明书中,也将以式(a)表示的化合物记作化合物(a),将以式(A)表示的结构单元记作结构单元(A)。以其他式表示的化合物和结构单元也进行同样的表示。

[0043] 本说明书中,“脂肪族环结构”表示不具有芳香族性的饱和或不饱和的环结构。

[0044] “含氟脂肪族环结构”表示在构成环的主骨架的碳原子的至少一部分上结合有氟

原子或含氟基团的脂肪族环结构。作为含氟基团,可例举全氟烷基、全氟烷氧基、 $=CF_2$ 等。

[0045] “醚性氧原子”是在碳-碳原子间具有1个氧原子(-C-O-C-)。

[0046] “环结构内具有2个或3个醚性氧原子的含氟脂肪族环结构”表示2个或3个醚性氧原子通过至少一个碳原子结合而构成环的含氟脂肪族环结构。

[0047] “全氟二烯”是可以具有醚性氧原子的、具有2个聚合性双键的链状的全氟化合物。

[0048] “来源于化合物的结构单元”表示通过化合物(单体)的聚合而形成的结构单元。

[0049] 本发明中,“主链中包含含氟脂肪族环结构”的含氟聚合物表示在由碳原子的链构成的聚合物的主链中,构成含氟脂肪族环的环的碳原子的至少一个是构成主链的碳原子的含氟聚合物。

[0050] [电湿润装置]

[0051] 本发明的电湿润装置(以下有时简称为“EW装置”)具备:收容流体的空间、在上述空间中形成了界面的两种流体、与上述空间接触的膜、在上述膜的与上述空间接触的一侧的相反侧配置的第一电极、和与上述两种流体中的一方接触的第二电极。

[0052] 上述膜是由层(M)构成的单层膜或多层膜,上述多层膜中的上述层(M)配置在与上述空间接触的一侧的最表层,上述层(M)由含氟聚合物(A)和含氟聚合物(B)的混合物构成,含氟聚合物(A)含有包含环结构内具有1个醚性氧原子的含氟脂肪族环结构的结构单元作为主成分,含氟聚合物(B)含有包含环结构内具有2个或3个醚性氧原子的含氟脂肪族环结构的结构单元作为主成分。

[0053] 参照附图、示出实施方式的例子对本发明的EW装置的结构进行说明。

[0054] 图1~2示出本发明的EW装置的一个实施方式。本实施方式是两种流体中的一方(第一流体1)使用透明的电传导性的水性液体,另一方(第二流体2)使用着色后的非电传导性的油性液体的例子。图1~2是本实施方式的EW装置10的简略截面图。这里,图1显示在EW装置10中,在第一电极4和第二电极7之间没有施加电压的状态(断开状态)。图2显示在EW装置10中,在第一电极4和第二电极7之间施加电压的状态(接通状态)。

[0055] 本实施方式的EW装置10具备:基板3,设置在基板3的单面上的透明的第一电极4,设置在第一电极4上的透明的膜5,设置在膜5上的空间6,设置在空间6内的第二电极7。空间6内收容有第一流体1和第二流体2,第二电极7与第一流体1接触。

[0056] “透明”是表示能透过可见光区域(300~800nm)的光的意思。可见光区域的光透射率优选80~100%,特别优选90~100%。

[0057] EW装置10中,在断开状态下,如图1所示,第二流体2在第一流体1和膜5之间形成连续的膜。这是因为:第二流体2比第一流体1的表面张力更低,该状态对应于体系的能量状态中最低的级别。

[0058] 如果由断开状态切换至接通状态,以使得在膜5上产生电位差,则第一流体1被拉引至膜5,与膜5接触,体系的能级下降。此外,第二流体2被第一流体1挤压而朝横向(与膜5的表面平行的方向,图示右侧)移动,膜5的表面上的第二流体2所占的比例减少。如果第二流体2所占的比例充分小,则从上方(与膜5的表面垂直的方向,图示上侧)观看膜5时,就看不到第二流体2的颜色。

[0059] 因此,通过切换断开状态和接通状态,可进行能看到第二流体2的颜色的状态和不能看到第二流体2的颜色的状态的切换。

[0060] 另外,第二流体2移动到哪里取决于通过施加电压而给予的电场强度与第一流体和第二流体的界面张力(第一流体的表面张力与第二流体的表面张力的差)之间的平衡。

[0061] EW装置中,在第一电极4和第二电极7之间施加的电压通常为100~300V左右。

[0062] 作为可用作第一流体1的水性液体,可例举水、水和水溶性有机溶剂的混合溶剂、在它们中溶解电解质等添加剂而得的水性溶液等。作为水溶性有机溶剂,只要是与水混合时形成均匀溶液的有机溶剂即可,例如可例举醇等。

[0063] 作为可用作第二流体2的油性液体,可例举碳数10~17的饱和烃(烷烃、环烷烃等)、硅油等。

[0064] 作为用于油性液体的着色的着色剂,没有特别限定,可考虑所需的色调等从公知的颜料、染料等中适当选择。

[0065] 第一流体1和第二流体2通常使用不受重力或惯性影响的、密度大致同等的物质。

[0066] 作为构成基板3的材料,优选绝缘材料。作为该绝缘材料的电阻值,以体积固有电阻值计优选为 10^{10} Ω cm以上,特别优选 10^{12} Ω cm以上。

[0067] 构成基板3的绝缘材料可以透明也可以不透明。

[0068] 基板3透明的情况下,第一电极4和膜5透明,所以来自基板3的外侧(设置有第一电极4的一侧的相反侧,图示下侧)的光透过基板3、第一电极4、膜5入射到空间6中,因此可将该EW装置10用于透射型的显示装置、透镜等。

[0069] 基板3不透明(例如白色)的情况下,第一电极4和膜5透明,所以来自空间6的上方(设置有膜5的一侧的相反侧,图示上侧)的光透过膜5、第一电极4而被基板3反射,因此可将该EW装置10用于反射型的显示装置等。

[0070] 作为透明的绝缘材料,具体可例举玻璃、陶瓷等无机材料,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚碳酸酯、丙烯酸树脂、聚醚砜等有机高分子材料等。其中优选玻璃。

[0071] 作为不透明的绝缘材料,可例举在上述绝缘材料中掺合有着色剂、光散射剂等添加剂的物质。例如作为绝缘材料使用透明的树脂,如果掺合由与该树脂的折射率不同的材料构成的光散射剂,则入射至该基板3中的光散射,从空间6的上方(图示上侧)观察时,可看到背景(不存在第二流体2的部分)为白色。

[0072] 基板3可以由单一的层构成,也可以由多层构成。例如,可以是掺合有上述添加剂的层和没有掺合上述添加剂的层层叠而得的层叠体。

[0073] 第一电极4、第二电极7分别由导电性材料构成。

[0074] 作为导电性材料的电阻值,以体积固有电阻值计优选为 0.1 Ω cm以下,特别优选 0.01 Ω cm以下。

[0075] 作为导电性材料,没有特别限定,可使用作为电极材料使用的公知的材料。具体而言,可例举金、银、铜、镍、铬、铝、钛、钨、钼、锡、钴、钨、铂、以其中的至少一种为主成分的合金等金属;ITO(Indium Tin Oxide:氧化铟锡)、IZO(Indium Zinc Oxide:氧化铟锌)、氧化锌、二氧化钛、氧化锡等金属氧化物;由聚苯胺、聚吡咯、PEDOT/PSS、碳纳米管等构成的有机导电材料等。其中,作为构成第一电极4的导电性材料,优选透明性优异的金属氧化物,特别优选ITO(氧化铟锡)。

[0076] 第一电极4、第二电极7分别可以由单一的层构成,也可以由多层构成,也可以形成

组成具有分布的结构。

[0077] 第一电极4可以是被覆基板3的整个表面的薄膜(垫状膜(日文:ベタ膜)),也可以是对该薄膜实施图案化的图案膜。图案膜的情况下,基板3与膜5部分直接接触。

[0078] 膜5是由层(M)构成的单层膜或多层膜,上述多层膜中的层(M)配置在与空间6接触的一侧的最表层,上述层(M)由含氟聚合物(A)和含氟聚合物(B)的混合物构成,含氟聚合物(A)含有包含环结构内具有1个醚性氧原子的含氟脂肪族环结构的结构单元作为主成分,含氟聚合物(B)含有包含环结构内具有2个或3个醚性氧原子的含氟脂肪族环结构的结构单元作为主成分。

[0079] 含氟聚合物(A)的膜强度、耐久性优异,但拒水性差。含氟聚合物(B)的拒水性优异,但强度、耐久性差。在由它们的混合物来构成膜5的情况下,通常而言,可预测拒水性、膜强度、耐久性分别为含氟聚合物(A)、(B)的中间值,但是意外的是形成了不损害各自的优点、弥补了缺点且拒水性、膜强度、耐久性全部能得到充分满足的膜。

[0080] 层(M)中所含的含氟聚合物(A)、(B)分别可以是一种或两种以上。

[0081] 对于含氟聚合物(A)、(B)分别在后面进行详细说明,层(M)中,作为含氟聚合物(A),较好是含有后述的不具有官能团的含氟聚合物(A^F)。含氟聚合物(A^F)因为不具有官能团,所以与具有该官能团的情况相比,可获得更高的拒水性。

[0082] 含氟聚合物(A^F)可通过例如使以式(a1)表示的全氟二烯环化聚合而得到。此外,可利用旭硝子株式会社制的CYTOP S(商品名)等市售品。

[0083] 层(M)中所含的含氟聚合物(A^F)可以是一种或两种以上。

[0084] 层(M)中,含氟聚合物(A)和含氟聚合物(B)的质量比(A/B)优选为10/90~99/1,更优选10/90~97/3,进一步优选10/90~95/5,特别优选30/70~95/5。如果A/B在上述范围的上限值以下,则拒水性优异。另一方面,如果A/B在上述范围的下限值以上,则膜强度和耐久性优异。

[0085] 膜5是多层膜的情况下,膜5所具有的层(M)可以是一层也可以是多层。例如,作为层(M),可以具有多个含氟聚合物(A)的种类、含氟聚合物(B)的种类、它们的质量比(A/B)的至少一个不同的层。但是,至少在与空间6接触的一侧的最表层配置层(M)。

[0086] 膜5中的层(M)的数量从生产性和平坦性的观点来看,优选1~2,特别优选1。

[0087] 层(M)的一层的膜厚优选为0.1~3 μ m,特别优选0.1~2 μ m。如果在上述范围的下限值以上,则膜的拒水性优异,如果在上述范围的上限值以下,则生产性和平坦性优异。

[0088] 层(M)的总膜厚优选为0.1~3 μ m,特别优选0.1~2 μ m。如果在上述范围的下限值以上,则膜的拒水性优异,如果在上述范围的上限值以下,则生产性和平坦性优异。

[0089] 膜5是多层膜的情况下,膜5除包含层(M)外,较好是还包含能提高层(M)与基板3及第一电极4之间的密合性的层(密合性提高层)。

[0090] 作为密合性提高层,例如可例举由含氟聚合物(A)构成的层(A)、硅烷偶联剂层等。

[0091] 其中,层(A)因为包含含氟聚合物(A),所以对层(M)的密合性良好。此外,因为不包含含氟聚合物(B),所以比层(M)柔软。因此,通过设置层(A),不容易发生层(M)的脱离等的不良情况,膜强度更加优异。

[0092] 膜5所具有的层(A)可以是一层也可以是多层。例如,作为层(A),可以具有多个含氟聚合物(A)的种类不同的层。

[0093] 膜5中的层(A)的数量从生产性和平坦性的观点来看,优选1~2,特别优选1或2。

[0094] 层(A)的一层的膜厚优选为0.2~3 μm ,特别优选0.2~2 μm 。如果在上述范围的下限值以上,则膜的密合性和膜强度优异,如果在上述范围的上限值以下,则生产性和平坦性优异。

[0095] 层(A)的总膜厚优选为0.2~3 μm ,特别优选0.2~2 μm 。如果在上述范围的下限值以上,则膜的密合性和膜强度优异,如果在上述范围的上限值以下,则生产性和平坦性优异。

[0096] 膜5具有层(A)的情况下,膜5中的层(M)的总膜厚优选是层(A)的总膜厚的150%以下,特别优选100%以下。通过将层(M)的总膜厚设为上述范围的上限值以下,密合性和膜强度更加优异。对下限没有特别限定,但从拒水性和耐久性的方面来看,优选是层(A)的总膜厚的5%以上,特别优选10%以上。

[0097] 作为层(A),优选为由含氟聚合物(A^C)构成的层(A^C),该含氟聚合物(A^C)是后述的具有官能团的含氟聚合物(A)。作为含氟聚合物(A^C),特别优选含有具有1个醚性氧原子的全氟二烯进行环化聚合而得的结构单元作为主成分、且具有羧基的含氟聚合物。此外,羧基也可以形成盐。

[0098] 层(A^C)通过由具有官能团的含氟聚合物(A)构成,对基板3及第一电极4的密合性优异。因此,层(M)与基板3及第一电极4之间的密合性高,膜强度、耐久性等更加优异。

[0099] 该情况下,膜中的层(A)可以仅由层(A^C)构成。还有,膜中包含多个层(A)的情况下,可以包含层(A^C)、和由含氟聚合物(A^C)以外的含氟聚合物(A)构成的层。但是,较好是层(A^C) 在层(A)中被配置得最靠近第一电极4侧。

[0100] 含氟聚合物(A^C)可通过例如后述的含氟聚合物(A)的说明中例举的引入官能团的方法来得到。此外,可利用旭硝子株式会社制的CYTOP A(商品名)等市售品。

[0101] 层(A^C)中所含的含氟聚合物(A^C)可以是一种或两种以上。

[0102] 膜包含多个层(A)的情况下,该膜优选包含层(A^C)和由上述含氟聚合物(A^F)构成的层(A^F)。该情况下,层(A^F)优选配置在层(A^C)和层(M)之间。

[0103] 层(A^F)不具有后述的官能团,所以与具有该基团的层(A^C)相比,拒水性高、对层(M)的密合性优异。因此,通过设置层(A^F),层(A^C)和层(M)之间的密合性、进而基板3及第一电极4与层(M)之间的密合性更加优异,膜强度、耐久性等更加优异。

[0104] 该情况下,膜中的层(A)可以仅由层(A^C)和层(A^F)构成。还有,膜也可以包含这两层、和由含氟聚合物(A^C)和含氟聚合物(A^F)以外的含氟聚合物(A)构成的其他层。

[0105] 层(A^F)中所含的含氟聚合物(A^F)可以是一种或两种以上。此外,层(M)包含含氟聚合物(A^F)的情况下,层(M)所包含的含氟聚合物(A^F)与层(A^F)所包含的含氟聚合物(A^F)可以相同或不同。

[0106] 层(A)也优选是由含氟聚合物(A^C)和含氟聚合物(A^F)的混合物构成的层(A^{CF})。

[0107] 层(A^{CF})同时具备上述的层(A^C)的功能和层(A^F)的功能。

[0108] 该情况下,层(A)可以仅由层(A^{CF})构成。还有,膜包含多个层(A)的情况下,可以包含层(A^C)、层(A^F)中的任一方或双方和层(A^{CF}),也可以包含由含氟聚合物(A^C)和含氟聚合物(A^F)以外的含氟聚合物(A)构成的其他层和层(A^{CF})。

[0109] 层(M)、层(A)(层(A^C)、层(A^F)、层(A^{CF})等)分别可以是由包含对应的含氟聚合物和硅烷偶联剂的组合物形成的层。由此,密合性和耐久性更优异。

[0110] 该情况下,硅烷偶联剂可以与组合物中所含的含氟聚合物反应而形成复合物。

[0111] 作为硅烷偶联剂,没有特别限定,可使用公知的硅烷偶联剂。特别优选与该层所含的含氟聚合物或邻接的层所含的含氟聚合物反应而能形成复合物的硅烷偶联剂。例如,该层含有含氟聚合物(A⁶)、或邻接的层含有含氟聚合物(A⁶)的情况下,较好是具有与含氟聚合物(A⁶)所具有的官能团(羧基、烷氧基羰基、氨基烷基等)反应的反应性官能团的硅烷偶联剂。例如,作为与羧基反应的反应性官能团,可例举氨基、环氧基、丙烯酰基等。其中优选氨基。即、作为硅烷偶联剂,优选具有氨基的硅烷偶联剂(以下称为“氨基硅烷偶联剂”)。氨基硅烷偶联剂所具有的氨基的个数可以是1个,也可以是2个以上。

[0112] 作为氨基硅烷偶联剂,例如可例举以下的化合物:

[0113] 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷等二烷氧基硅烷类;

[0114] 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷等三烷氧基硅烷类。

[0115] 此外,也可以例举下述化合物(s1)、化合物(s2)等具有芳香族胺结构的硅烷偶联剂。

[0116] $\text{ArSi}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)\cdots(\text{s}1)$

[0117] $\text{ArSiR}^4(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)\cdots(\text{s}2)$

[0118] 式中,R¹~R⁴分别独立地表示氢原子、碳数1~20的烷基或芳基,Ar表示对氨基苯基、间氨基苯基或邻氨基苯基。

[0119] 作为化合物(s1)和化合物(s2)的具体例,可例举以下的化合物:

[0120] 氨基苯基三甲氧基硅烷、氨基苯基三乙氧基硅烷、氨基苯基三丙氧基硅烷、氨基苯基三异丙氧基硅烷、氨基苯基甲基二甲氧基硅烷、氨基苯基甲基二乙氧基硅烷、氨基苯基甲基二丙氧基硅烷、氨基苯基甲基二异丙氧基硅烷、氨基苯基苯基二甲氧基硅烷、氨基苯基苯基二乙氧基硅烷、氨基苯基苯基二丙氧基硅烷、氨基苯基苯基二异丙氧基硅烷等。

[0121] 此外,也优选这些氨基硅烷偶联剂的部分水解缩合物。

[0122] 此外,还优选使用这些氨基硅烷偶联剂与四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷等四烷氧基硅烷的共同部分水解缩合物。

[0123] 若考虑获得的容易性等,特别优选的氨基硅烷偶联剂是选自3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷和氨基苯基三甲氧基硅烷的一种以上。

[0124] 硅烷偶联剂可单独使用一种,也可以两种以上并用。

[0125] 包含含氟聚合物和硅烷偶联剂的组合物中的硅烷偶联剂的含量相对于含氟聚合物和硅烷偶联剂的总量,优选为0.1~10质量%,特别优选1~3质量%。如果在上述范围的下限值以上,则密合性更优异。如果在上述范围的上限值以下,则包含含氟聚合物和硅烷偶联剂的组合物的贮藏稳定性良好。

[0126] 膜5可以包含层(M)和层(A)以外的其他层(以下也称为“层(C)”)。

[0127] 作为层(C),例如可例举由上述含氟聚合物(B)构成的层、硅烷偶联剂层等。

[0128] 本发明中,膜5特别优选在基板3侧(第一电极4侧)的最表层具有硅烷偶联剂层。由此,膜5与基板3或第一电极4的密合性进一步优异。在与硅烷偶联剂层邻接的层包含含氟聚合物(A^C)的情况下,该效果显著。因此,膜5中的与硅烷偶联剂层接触的层较好是层(A^C)、层(A^{CF})、或作为含氟聚合物(A)包含含氟聚合物(A^C)的层(M)。

[0129] 硅烷偶联剂层的形成中使用的硅烷偶联剂可例举与上述相同的硅烷偶联剂。

[0130] 从密合性和透明性的观点来看,硅烷偶联剂层的厚度优选1~100nm,特别优选1~50nm。

[0131] 作为膜5的优选形态,可例举以下的(1)~(8)等。

[0132] (1)由层(M)构成的单层膜。

[0133] (2)从空间6侧依次直接层叠层(M)、层(A^C)而成的两层膜。

[0134] (3)从空间6侧依次直接层叠层(M)、层(A^F)、层(A^C)而成的三层膜。

[0135] (4)从空间6侧依次直接层叠层(M)、层(A^{CF})而成的两层膜。

[0136] (5)从空间6侧依次直接层叠层(M)、硅烷偶联剂层而成的两层膜。

[0137] (6)从空间6侧依次直接层叠层(M)、膜(A^C)、硅烷偶联剂层而成的两层膜。

[0138] (7)从空间6侧依次直接层叠层(M)、层(A^F)、层(A^C)、硅烷偶联剂层而成的四层膜。

[0139] (8)从空间6侧依次直接层叠层(M)、层(A^{CF})、硅烷偶联剂层而成的三层膜。

[0140] 这些形态中,层(M)、层(A^F)、层(A^C)、层(A^{CF})分别可以由包含对应的含氟聚合物和硅烷偶联剂的组合物形成。

[0141] 作为膜5的形态,上述形态中优选(4)、(5)、(6)、(7)、(8),特别优选(5)、(6)、(7)、(8)。

[0142] 膜5的膜厚(整体的膜厚)在单层膜的情况下,优选0.1~3 μ m,特别优选0.1~2 μ m。在多层膜的情况下,优选0.2~6 μ m,特别优选0.2~4 μ m。如果在上述范围的下限值以上,则拒水性优异,如果在上述范围的上限值以下,则生产性和平坦性优异。

[0143] <含氟聚合物(A)>

[0144] 含氟聚合物(A)中,含有包含环结构内具有1个醚性氧原子的含氟脂肪族环结构的结构单元(以下也称为“结构单元(A1)”)作为主成分。

[0145] 含氟聚合物(A)以结构单元(A1)作为主成分而含有,所以膜强度、对水等的耐久性、柔软性等优异。此外,因为是非晶质性的聚合物,所以透明性高。

[0146] 含氟聚合物(A)优选为主链中包含含氟脂肪族环的含氟聚合物。将全氟二烯环化聚合而得的结构单元中,构成聚合性双键的共计4个碳原子中至少2个碳原子与聚合性双键间的原子(但是,分支部的原子除外)构成脂肪族环,而且构成聚合性双键的共计4个碳原子中至少2个碳原子是构成聚合物的主链的碳原子。

[0147] 作为全氟二烯,优选聚合性双键间(但是,分支部除外)具有1或2个醚性氧原子的全氟二烯,特别优选具有1个醚性氧原子的全氟二烯。即、作为结构单元(A1),优选将具有1个醚性氧原子的全氟二烯环化聚合而得的结构单元。

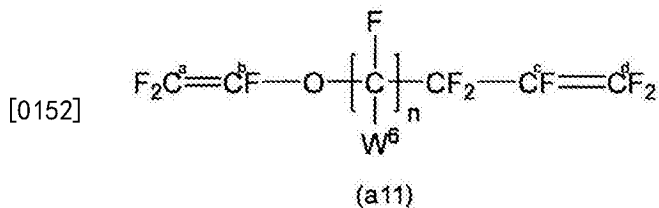
[0148] 作为上述具有1个醚性氧原子的全氟二烯,从膜强度和耐久性的观点来看,优选下述化合物(a1)。

[0149] 如果将化合物(a1)环化聚合,则形成下述结构单元(A1-1)~(A1-4)等。环化聚合

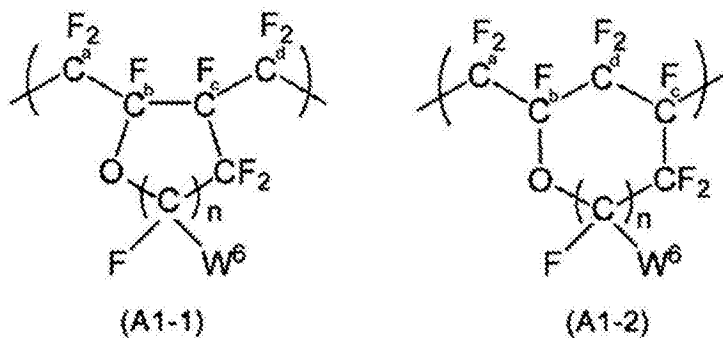
中容易生成五元脂肪族环,因而n为1的情况下容易生成结构单元(A1-1),n为0的情况下容易生成结构单元(A1-2)或(A1-3)。例如,如果将n为1的化合物(a1)环化聚合,则通常容易生成仅由结构单元(A1-1)构成的聚合物、或以结构单元(A1-1)为主且包含结构单元(A1-2)~(A1-4)中的至少一种的聚合物。

[0150] 另外,下述式(a11)是上述式(a1)中的全氟二烯的构成聚合性双键的4个碳原子用C^a、C^b、C^c、C^d表示的化学式。与全氟二烯的该碳原子对应的结构单元(A1-1)~(A1-4)的碳原子也同样地用C^a、C^b、C^c、C^d表示。

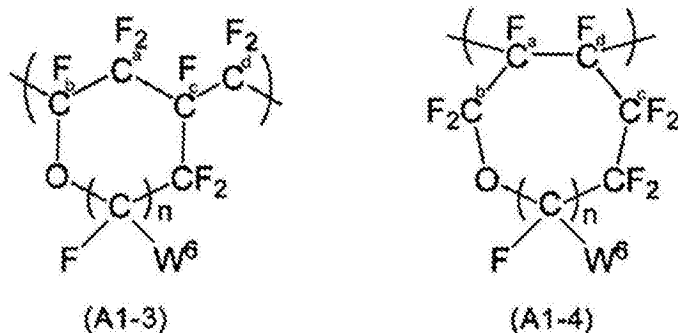
[0151] [化3]



[0153] [化4]



[0154]

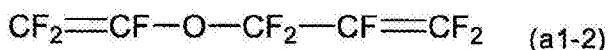


[0155] 式(a1)和式(A1-1)~(A1-4)中,W⁶表示氟原子或碳数1~3的全氟烷基。从耐久性的观点来看,W⁶优选为氟原子。从拒水性的观点来看,W⁶优选为碳数1~3的全氟烷基。n为0或1。

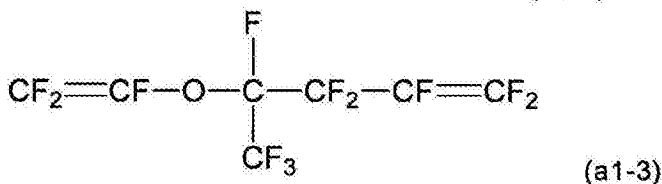
[0156] 式(A1-1)~(A1-3)中的C^a~C^d的4个碳原子是构成环的碳原子,同时也是构成聚合物的主链的碳原子。此外,式(A1-4)中的C^a和C^d的2个碳原子是构成环的碳原子,同时也是构成聚合物的主链的碳原子。

[0157] 作为化合物(a1)的具体例,可例举下述化合物(a1-1)~(a1-3)等。其中,从膜强度和耐久性的观点来看,特别优选化合物(a1-1)、即全氟(3-丁烯基乙基醚)。

[0158] [化5]



[0159]



[0160] 作为全氟二烯,可单独使用一种,也可以两种以上并用。

[0161] 含氟聚合物(A)含有结构单元(A1)作为主成分。

[0162] 这里,“作为主成分含有”表示含氟聚合物(A)中的结构单元(A1)的比例、即结构单元(A1)在构成含氟聚合物(A)的全部结构单元中所占的比例在80摩尔%以上。

[0163] 含氟聚合物(A)中的结构单元(A1)的比例优选80摩尔%以上,更优选90摩尔%以上,特别优选100摩尔%。如果在上述下限值以上,则从透明性的观点考虑是理想的。含氟聚合物(A)特别优选仅由单元(A1)构成。

[0164] 含氟聚合物(A)可以包含结构单元(A1)以外的结构单元(以下也称为“单元(A2)”)。结构单元(A2)只要是来源于能与具有1个醚性氧原子的全氟二烯共聚的化合物(以下也称为“化合物(a2)”)的结构单元即可。

[0165] 其中,结构单元(A2)的比例在含氟聚合物(A)的全部结构单元中为20摩尔%以下,优选0~20摩尔%,特别优选0~10摩尔%。

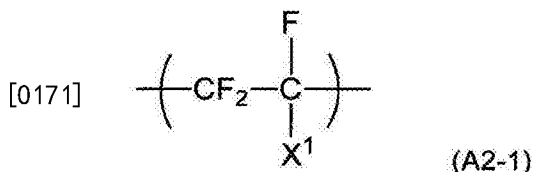
[0166] 从透明性和膜强度的观点来看,结构单元(A2)优选包含来源于以下式(a2-1)表示的含氟化合物(以下也称为“化合物(a2-1)”)的结构单元(以下也称为“结构单元(A2-1)”)。

[0167] 结构单元(A2-1)以下式(A2-1)表示。

[0168] [化6]



[0170] [化7]



[0172] 式(a2-1)和式(A2-1)中, X^1 表示氟原子、碳数1~8的全氟烷基、或碳数1~8的全氟烷氧基。

[0173] 作为化合物(a2-1)的具体例,可例举四氟乙烯、六氟丙烯、全氟(丙基乙烯基醚)等。

[0174] 含氟聚合物(A)可以具有官能团。上述含氟聚合物(A^c)是具有该官能团的含氟聚合物(A)。作为官能团,可例举羧基、烷氧基羰基、氨基烷基、卤代羰基、1分子中的2个羧基脱水缩合而成的酸酐基、羟基、磺基、环氧基、氰基、碳酸酯基、异氰酸酯基、酰胺基、醛基、氨基、水解性甲硅烷基、碳-碳双键、烷氧基和酰基等。

[0175] 水解性甲硅烷基是指硅原子上结合烷氧基、氨基、卤原子等而成的基团,且是通过水解形成硅氧烷键从而能够交联的基团。

[0176] 作为烷氧基羰基,可例举甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、异丙氧基羰基、丁氧基羰基、叔丁氧基羰基等。

[0177] 作为氨基烷基,可例举氨基乙基、氨基丙基等。

[0178] 含氟聚合物(A)具有官能团的情况下,官能团可以存在于主链的末端,也可以存在于侧链部分、即结构单元中。

[0179] 含氟聚合物(A)所具有的官能团可以是一种,也可以是两种以上。

[0180] 作为官能团,优选选自羧基、烷氧基羰基和氨基烷基的官能团,特别优选羧基。

[0181] 作为含氟聚合物(A^C),优选具有选自羧基、烷氧基羰基和氨基烷基的至少一种官能团的含氟聚合物(A),特别优选具有羧基的含氟聚合物(A)。

[0182] 作为官能团的引入方法,例如可例举下述方法(i)~(iv)。

[0183] (i)使用聚合引发剂进行聚合,将生成的不稳定末端基团进行热处理而分解,在末端生成氟化羰基(-CF=O基)。此外,通过对该基团实施后处理,可在主链的末端引入其他的官能团。具体而言,通过将氟化羰基水解可转化为羧基。此外,通过使其与醇作用可转化成烷氧基羰基。

[0184] (ii)通过使具有官能团的单体共聚,在侧链部分引入官能团。

[0185] (iii)在聚合时,通过使用具有官能团的聚合引发剂、链转移剂等,在主链的末端引入官能团。

[0186] (iv)使具有官能团和能够接枝化的官能团(不饱和键等)的化合物(接枝性化合物)接枝于含氟聚合物。

[0187] 可以将方法(i)~(iv)中的两种以上组合。

[0188] 在含氟聚合物中引入羧基的情况下,作为引入方法优选方法(i)。

[0189] 含氟聚合物(A)也可以不具有上述官能团。上述含氟聚合物(A^F)是不具有官能团的含氟聚合物(A)。不具有官能团的含氟聚合物(A^F)可通过将聚合物中的不稳定末端基团转化为稳定的末端基团的方法、将聚合物中的官能团转化为惰性基团的方法等来制造。特别是在使用上述不具有官能团的聚合引发剂及链转移剂进行聚合且生成了不稳定末端基团的情况下,优选将该不稳定末端基团转化为稳定的末端基团,得到含氟聚合物(A^F)。

[0190] 含氟聚合物(A)的质量平均分子量(M_w)优选50000~1000000,特别优选50000~500000。如果在上述范围的下限值以上,则膜5的膜强度良好,如果在上述范围的上限值以下,则膜5在含氟溶剂中的溶解性良好,制造性优异。

[0191] 含氟聚合物(A)的M_w是通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定的值。或者,从通过使用流下式的粘度管的固有粘度法而得的固有粘度值推测。

[0192] 含氟聚合物(A)可通过公知的方法合成。例如,可通过使化合物(a1)均聚来合成。作为聚合方法,可使用自由基聚合。即,聚合的手段只要是以自由基的形式进行聚合就没有任何限制,例如可例举基于有机或无机的自由基引发剂、光、电离放射线或热的聚合等。聚合的方法也可以使用本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合等。

[0193] <含氟聚合物(B)>

[0194] 含氟聚合物(B)是含有包含环结构内具有2个或3个醚性氧原子的含氟脂肪族环结构的结构单元作为主成分的含氟聚合物。

[0195] 含氟聚合物(B)因为具有上述含氟脂肪族环结构,所以膜强度和柔软性优异。此

外,因为是非晶质性的聚合物,所以透明性高。含氟聚合物(B)可通过将包含上述含氟脂肪族环结构的含氟化合物聚合而得到。含氟聚合物(B)与上述含氟聚合物(A)相比,缺乏柔软性。

[0196] 此外,作为含氟脂肪族环,优选全氟脂肪族环。

[0197] 含氟脂肪族环的构成环骨架的原子数优选为4~7个,特别优选5~6个。即、含氟脂肪族环优选为四~七元环,特别优选五~六元环。

[0198] 作为含氟脂肪族环,优选环结构内包含2个醚性氧原子的脂肪族环、即间二氧杂环戊烯结构或二氧戊环结构的含氟脂肪族环。

[0199] 作为含氟聚合物(B),优选包含环结构内具有2个或3个醚性氧原子的含氟脂肪族环结构和来源于具有聚合性双键的含氟化合物的结构单元的聚合物。

[0200] 该含氟化合物中,构成聚合性双键的两个碳原子较好是均包含在环结构内、或者一个包含在环结构内、另一个不包含在环结构。这些构成聚合性双键的2个碳原子是构成聚合物的主链的碳原子。因此,来源于环内具有聚合性双键的含氟化合物的结构单元中,构成环的邻接的2个碳原子同时也是构成聚合物的主链的碳原子,在来源于构成环的碳原子和环外的碳原子之间具有聚合性双键的含氟化合物的结构单元中,构成环的1个碳原子同时也是构成聚合物的主链的碳原子。

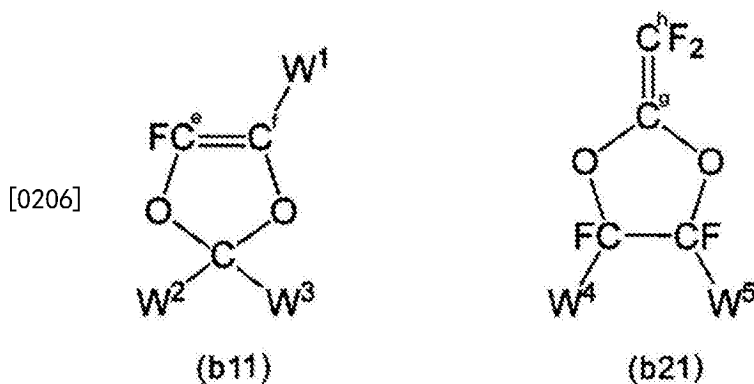
[0201] 作为该含氟化合物,优选具有在环结构内有2个醚性氧原子的含氟脂肪族环结构的化合物,特别优选具有间二氧杂环戊烯结构或二氧戊环结构的化合物。

[0202] 从拒水性的观点来看,含氟聚合物(B)优选包含选自来源于以下式(b1)表示的含氟化合物(以下也称为“化合物(b1)”)的结构单元(以下也称为“结构单元(B1)”)和来源于以下式(b2)表示的含氟化合物(以下也称为“化合物(b2)”)的结构单元(以下也称为“结构单元(B2)”)的至少一种。可以包含结构单元(B1)和(B2)中的一方,也可以包含双方。

[0203] 结构单元(B1)、(B2)分别以下式(B1)、(B2)表示。

[0204] 另外,下述式(b11)是将上述式(b1)中的构成聚合性双键的2个碳原子用 C^e 、 C^f 表示的化学式;下述式(b21)是将上述式(b2)中的构成聚合性双键的2个碳原子用 C^g 、 C^h 表示的化学式。下述式(B1)、(B2)中,也将与式(b11)、式(b21)的碳原子对应的结构单元的碳原子同样地用 C^e 、 C^f 、 C^g 、 C^h 表示。

[0205] [化8]

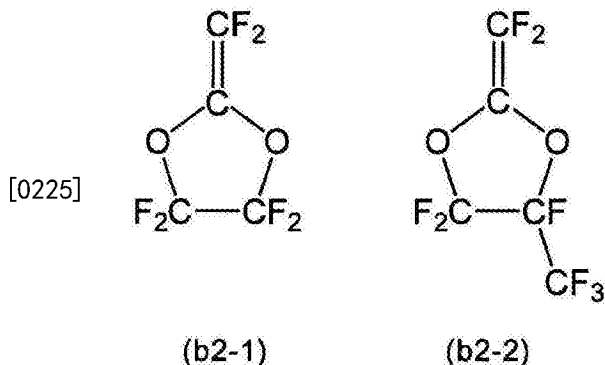


[0207] [化9]

戊环)、以下式 (b2-2) 表示的全氟 (2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环) 等。

[0223] 作为化合物 (b2), 可单独使用一种, 也可以两种以上并用。

[0224] [化11]



[0226] 含氟聚合物 (B) 优选不具有羧基、烷氧基羰基、氨基烷基等的上述官能团。不具有官能团的含氟聚合物 (B) 与具有官能团的含氟聚合物 (B) 相比, 能表现出更优异的拒水性。

[0227] 含氟聚合物 (B) 可以是均聚物、共聚物、均聚物和共聚物的混合物中的任一种。

[0228] 含氟聚合物 (B) 中, 较好是以相对于全部结构单元为 10 摩尔% 以上的比例包含选自结构单元 (B1) 和结构单元 (B2) 的至少一种, 更好是以 50 摩尔% 以上的比例包含, 特别好是以 80 摩尔% 以上的比例包含。上限无特别限定, 可以是 100 摩尔%。

[0229] 包含结构单元 (B1) 和结构单元 (B2) 双方的情况下, 以结构单元 (B1) 和结构单元 (B2) 的总量计较好是采用 10 摩尔% 以上的比例, 更好是以 50 摩尔% 以上的比例包含, 特好是以 80 摩尔% 以上的比例包含。上限无特别限定, 可以是 100 摩尔%。

[0230] 含氟聚合物 (B) 包含结构单元 (B1) 的情况下, 结构单元 (B1) 可以仅由一种构成, 或者由两种以上构成。

[0231] 含氟聚合物 (B) 包含结构单元 (B2) 的情况下, 结构单元 (B2) 可以仅由一种构成, 或者由两种以上构成。

[0232] 在含氟聚合物 (B) 包含结构单元 (B1)、不包含结构单元 (B2) 的情况下, 结构单元 (B1) 的比例在含氟聚合物 (B) 的全部结构单元中较好是 10~100 摩尔%, 特好是 50~100 摩尔%。

[0233] 在含氟聚合物 (B) 不包含结构单元 (B1)、包含结构单元 (B2) 的情况下, 结构单元 (B2) 的比例在含氟聚合物 (B) 的全部结构单元中较好是 10~100 摩尔%, 特好是 50~100 摩尔%。

[0234] 在含氟聚合物 (B) 包含结构单元 (B1) 和结构单元 (B2) 双方的情况下, 结构单元 (B1) 的比例在含氟聚合物 (B) 的全部结构单元中较好是 1~99 摩尔%, 特好是 30~70 摩尔%。此外, 结构单元 (B2) 的比例在含氟聚合物 (B) 的全部结构单元中较好是 1~99 摩尔%, 特好是 30~70 摩尔%。

[0235] 该情况下的含氟聚合物 (B) 中的结构单元 (B1) 和结构单元 (B2) 的摩尔比 (B1/B2) 较好是 1/99~99/1, 特好是 30/70~70/30。

[0236] 含氟聚合物 (B) 也可以包含除结构单元 (B1) 和结构单元 (B2) 以外的结构单元 (以下也称为其他结构单元)。

[0237] 该其他结构单元的含有比例相对于全部结构单元较好是 90 摩尔% 以下, 更好是 50

摩尔%以下,特好是20摩尔%以下。

[0238] 作为上述其他结构单元,只要是来源于能与化合物(b1)或化合物(b2)共聚的化合物(以下也称为“化合物(b3)”)的结构单元即可。

[0239] 作为化合物(b3),例如可例举具有1个或2个以上的聚合性双键、且可以具有醚性氧原子的链状的全氟化合物,优选具有1个聚合性双键的化合物。

[0240] 作为该全氟化合物,具体可例举全氟烯烃、全氟(烷基乙烯基醚)等。

[0241] 上述全氟烯烃和全氟(烷基乙烯基醚)的碳数分别优选2~10个,特别优选2~5个。

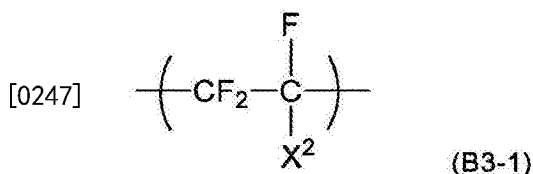
[0242] 作为化合物(b3),优选以下式(b3-1)表示的化合物(以下也称为“化合物(b3-1)”)。

[0243] 来源于化合物(b3-1)的结构单元以下式(B3-1)表示。

[0244] [化12]

[0245] $F_2C=CFX^2$ (b3-1)

[0246] [化13]



[0248] 式(b3-1)和式(B3-1)中, X^2 表示氟原子、碳数1~8的全氟烷基、或碳数1~8的全氟烷氧基。

[0249] 作为化合物(b3-1),例如可例举四氟乙烯、六氟丙烯、全氟(丙基乙烯基醚)等。

[0250] 含氟聚合物(B)的质量平均分子量(M_w)优选50000~1000000,特别优选50000~500000。如果在上述范围的下限值以上,则膜5的成膜性和拒水性良好,如果在上述范围的上限值以下,则膜5的膜强度良好。

[0251] 含氟聚合物(B)的 M_w 是通过GPC法测定的值。或者,从通过使用流下式的粘度管的固有粘度法而得的固有粘度值推测。

[0252] 含氟聚合物(B)可通过公知的方法合成。例如,可通过使化合物(b1)或化合物(b2)均聚,或者使化合物(b1)和化合物(b2)共聚来合成。此外,也可以通过使化合物(b1)和/或化合物(b2)与化合物(b3)共聚来得到含氟聚合物(B)。

[0253] 作为聚合方法,可使用自由基聚合。即,聚合的手段只要是以自由基的形式进行聚合就没有任何限制,例如可例举基于有机或无机的自由基引发剂、光、电离放射线或热的聚合等。聚合的方法也可以使用本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合等。

[0254] [EW装置10的制造方法]

[0255] EW装置10可通过公知的方法制造。例如,制造在基板3上依次层叠第一电极4、膜5而得的层叠体,在所得的层叠体的膜5上设置从膜5的外缘部朝与膜5的表面垂直的方向延伸的未图示的侧壁构件,从其上方的开口收容第一流体1和第二流体2,将该开口用单面形成有第二电极7的未图示的上部基材进行密封等来制造。该情况下,通过膜5和侧壁构件和上部基材形成空间6。

[0256] 对于在基板3上形成第一电极4的方法没有特别限定,可使用物理蒸镀法、非电解电镀法作为导电性薄膜的形成方法而公知的方法。

[0257] 作为物理蒸镀法,可例举溅射法、真空蒸镀法、离子电镀法等。

[0258] 非电解镀敷法是指将表面附着有催化剂的基板浸渍在包含金属盐、还原剂等的非电解镀敷液中,通过由还原剂产生的电子还原力,在附着有催化剂的基板表面使金属选择性地析出,形成非电解镀敷膜的方法。

[0259] 作为非电解镀敷液中所含的金属盐,可例举镍盐(硫酸镍、氯化镍、次磷酸镍等)、二价铜盐(硫酸铜、氯化铜、焦磷酸等)、钴盐(硫酸钴、氯化钴等)、贵金属盐(氯铂酸、氯金酸、二亚硝基二氨铂、硝酸银等)等。

[0260] 作为非电解镀敷液中所含的还原剂,可例举次磷酸钠、甲醛、硼氢化钠、二烷基甲硼烷、胂等。

[0261] 通过非电解镀敷法形成第一电极4的情况下,较好是在形成第一电极4前,预先使基板3的表面附着催化剂。作为该催化剂,可例举金属微粒子、承载有金属的微粒、胶体、有机金属络合物等。

[0262] 也可以对形成的导电性薄膜进行图案化。导电性薄膜的图案化可通过例如基于光刻法和湿式蚀刻法的组合、印刷纳米金属油墨等的布线形成等来实施。例如,基于光刻法和湿式蚀刻法的组合的图案化可通过在导电性薄膜上涂布光致抗蚀剂形成抗蚀膜后,通过对该抗蚀膜进行曝光、显影来形成图案(抗蚀剂掩模),将该抗蚀剂掩模作为掩模对导电性薄膜进行蚀刻来实施。导电性薄膜的蚀刻可通过例如作为蚀刻液使用将导电性薄膜溶解的液体(通常为酸性溶液)的湿法蚀刻来实施。此外,作为印刷纳米金属油墨等的方法,可采用丝网印刷法、喷墨法或微接触印刷法等。纳米金属油墨是指将前述的导电性材料的纳米粒子分散于有机溶剂或水等的油墨。

[0263] 作为在第一电极4上形成膜5的方法,可采用通常的单层或多层的涂膜的形成方法。例如,根据所要形成的膜5的层结构(层的材质、层数、层叠顺序等)进行一次或重复多次以下的工序(Ia)~(Ib),从而得到在基板3上依次层叠有第一电极4、膜5的层叠体。

[0264] (Ia)将构成层的材料(含氟聚合物(A)、含氟聚合物(B)、硅烷偶联剂等)溶解于溶剂来制备溶液组合物的工序;

[0265] (Ib)将由上述(Ia)制备的溶液组合物涂布在形成有第一电极4的基板3上形成涂膜,通过将涂膜干燥而进行成膜的工序。

[0266] 另外,在第二次以后的工序(Ib)中,将溶液组合物涂布在之前的工序(Ib)中成膜的层上。

[0267] 溶液组合物在用于形成层(M)或(A)的情况下,即含有含氟聚合物的情况下,溶剂优选使用含氟溶剂。

[0268] 作为含氟溶剂,只要是溶解所使用的含氟聚合物(含氟聚合物(A)或(B))的溶剂就没有限定。例如可使用全氟化合物。作为全氟化合物的具体例,可例举全氟三丁胺、全氟三丙胺、全氟三戊胺、全氟辛烷、全氟癸烷、全氟己烷、全氟苯、全氟-2-丁基四氢呋喃、全氟十氢化萘。

[0269] 作为除全氟化合物以外的含氟类溶剂的具体例,可例举十氟-3-甲氧基-4-三氟戊烷、1-乙氧基-九氟丁烷、1-甲氧基-九氟丁烷、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚、1-氢十三氟己烷、九氟己烷、1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷、甲基十三氟己基醚、1,1,1,2,2-五氟-3,3-二氯丙烷、1,1,2,2,3-五氟-1,3-二氯丙烷。

[0270] 层(M)形成用的溶液组合物中所用的含氟溶剂与层(A)形成用的溶液组合物中所用的含氟溶剂可以相同也可以不同。

[0271] 层(M)形成用的溶液组合物中的含氟聚合物(A)和(B)的总浓度、层(A)形成用的溶液组合物中的含氟聚合物(A)的浓度分别优选为1~13质量%。通过调整聚合物的浓度,能够得到所需的膜厚的薄膜。

[0272] 该溶液组合物中,除含氟聚合物与含氟溶剂外,也可以根据需要含有硅烷偶联剂。

[0273] 溶液组合物是硅烷偶联剂层的形成用的情况下,即含有硅烷偶联剂、不含含氟聚合物(A)或(B)的情况下,作为溶剂,只要是能够溶解硅烷偶联剂的溶剂即可,没有特别限定。例如,可例举甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、水等。

[0274] 硅烷偶联剂层的形成用的溶液组合物中的硅烷偶联剂的浓度优选为0.01~10质量%。

[0275] 作为溶液组合物的涂布方法,可使用由溶液形成膜的方法,例如可例举辊涂法、流延法、浸渍法、旋涂法、水上流延法、模涂法、朗缪尔-布洛杰特法等。在要求形成非常密实的膜厚的情况下,优选旋涂法。

[0276] 涂布量可根据所要形成的层的厚度来设定。

[0277] 涂膜的干燥可以通过常温下的风干来进行,也可以在减压下进行。

[0278] 在形成层(M)或层(A)的情况下,优选在常温下的风干后进行减压,除去膜中残留的溶剂。减压时的真空度优选1Pa(绝对压力)以下,特别优选 10^{-3} Pa(绝对压力)以下。减压时的温度优选(含氟聚合物的玻璃化温度)~250℃,特别优选40~210℃。

[0279] 涂膜的干燥较好是进行到溶剂在检出界限以下为止。膜中残留的溶剂量越少,则密合性和耐久性越优异。

[0280] 以上,参照图1~2对本发明的EW装置的实施方式例进行了说明,但本发明并不限定于此,除了作为与收容两种流体的空间接触的膜使用特定构成的膜以外,可采用公知的EW装置的构成。

[0281] 例如,上述实施方式中,示出了两种流体的一方(第一流体1)使用透明的电传导性的水性液体、另一方(第二流体2)使用被着色的非电传导性的油性液体的例子,但第一流体1和第二流体2的组合并不限定于此。

[0282] 两种流体只要是没有相溶性的流体、即在被收容在同一空间内时,在该空间中彼此不混合而两相分离,能形成界面的流体即可,可以采用目前在电湿润装置中所用的任何组合。例如,显示装置用途的情况下,被着色的油性液体与透明的水性液体的组合;分别被着色为不同的色调的水性液体与油性液体的组合;被着色的水性液体和气体(空气、惰性气体等)的组合等。透镜用途的情况下,优选水性液体与空气的组合。

[0283] 此外,示出了基板3、第一电极4、膜5分别为平坦的例子,但它们也可以是不平坦的。例如,也可以设置凹部,在该凹部内收容第二流体2。

[0284] 实施例

[0285] 以下,将上述实施方式的具体例子作为实施例进行说明。还有,本发明并不局限于以下的实施例。

[0286] 后述的例1~5中,由例1~3得到的膜相当于本发明的膜,由例4~5得到的膜是比较品。

[0287] 以下的各例中形成的层的厚度通过DektakXT (制品名,阿尔巴克株式会社(アルバック社)制)测定。

[0288] 此外,以下的各例中使用的材料如下所述。

[0289] <含氟聚合物(A)>

[0290] CTX-803A:商品名,旭硝子株式会社制,是将全氟(3-丁烯基乙烯基醚)环化聚合而得的均聚物,将具有羧基的含氟聚合物用含氟溶剂CT-solv180(商品名,旭硝子株式会社制)稀释至浓度为3质量%而成的溶液。

[0291] CTX-809S:商品名,旭硝子株式会社制,是将全氟(3-丁烯基乙烯基醚)环化聚合而得的均聚物,将不具有官能团的含氟聚合物用含氟溶剂CT-solv180(商品名,旭硝子株式会社制)稀释至浓度为9质量%而成的溶液。

[0292] <含氟聚合物(B)>

[0293] 含氟聚合物(B-1):通过以下的步骤合成的合成品。

[0294] 将1.5g全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环)和21.7g的ASAHIKLIN AC-2000(商品名,旭硝子株式会社制,十三氟己烷)投入0.1L的耐压容器中。在该耐热容器中,作为聚合引发剂,将双(七氟丁酰基)过氧化物(PFB)以3质量%的ASAHIKLIN AK-225(商品名,旭硝子株式会社制,3,3-二氯-1,1,1,2,2-五氟丙烷和1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷的混合物)溶液的方式添加。对体系内进行减压脱气后,投入1.0g的四氟乙烯,使其于40℃聚合3小时。聚合后,将反应溶液滴加到甲醇中,使聚合物再沉淀后,于100℃真空干燥12小时、于200℃真空干燥1小时,再于300℃热处理1小时,得到含氟聚合物(B-1)。

[0295] <硅烷偶联剂>

[0296] KBE903:商品名,信越化学工业株式会社制,3-氨基丙基三乙氧基硅烷。

[0297] <层(M)形成用的混合液>

[0298] 混合液M1:以含氟聚合物(A)/含氟聚合物(B)的质量比为20/80的条件将CTX-809S、和用全氟三丁胺将含氟聚合物(B-1)稀释至浓度为3质量%的溶液(以下称为“(B-1)溶液”)混合而得的混合液。

[0299] 混合液M2:以含氟聚合物(A)/含氟聚合物(B)的质量比为50/50的条件将CTX-809S和(B-1)溶液混合而得的混合液。

[0300] 混合液M3:以含氟聚合物(A)/含氟聚合物(B)的质量比为80/20的条件将CTX-809S和(B-1)溶液混合而得的混合液。

[0301] [例1]

[0302] 在玻璃基板(钠钙玻璃)上通过旋涂法涂布将KBE903用乙醇稀释至浓度为0.05质量%而得的溶液,进行风干,形成厚度5nm的硅烷偶联剂层。

[0303] 接着,通过旋涂法涂布CTX-803A,在100℃炉中干燥30分钟,形成厚度0.2μm的层(A^G)。

[0304] 接着,通过旋涂法涂布CTX-809S,在100℃炉中干燥30分钟,形成厚度1μm的层(A^F)。

[0305] 接着,通过旋涂法涂布混合液M1,在200℃炉中干燥30分钟,形成厚度0.2μm的层(M),得到层叠体(玻璃基板/硅烷偶联剂层/层(A^G)/层(A^F)/层(M))。

[0306] [例2]

[0307] 除了使用混合液M2代替混合液M1以外,与例1同样地得到了层叠体。

[0308] [例3]

[0309] 除了使用混合液M3代替混合液M1以外,与例1同样地得到了层叠体。

[0310] [例4]

[0311] 在玻璃基板(钠钙玻璃)上通过旋涂法涂布将KBE903用乙醇稀释至浓度为0.05质量%而得的溶液,进行风干,形成厚度5nm的硅烷偶联剂层。

[0312] 接着,通过旋涂法涂布CTX-809S,在200℃炉中干燥30分钟,形成厚度1 μ m的层(A^F),得到层叠体(玻璃基板/硅烷偶联剂层/层(A^F))。

[0313] [例5]

[0314] 除了使用(B-1)溶液代替CTX-809S以外,与例4同样地得到了层叠体(玻璃基板/硅烷偶联剂层/层(B))。

[0315] 对于各例中得到的层叠体,按照以下的步骤评价了动态后退角、膜强度、温水下的耐久性。结果示于表1。

[0316] 动态后退角:对于刚制造后(初期)的层叠体,使用协和界面化学株式会社制的DM-500、通过扩张收缩法测定膜表面(玻璃基板侧的相反侧)相对于纯水(40 μ L)的动态后退角(测定温度:23℃)。

[0317] 膜强度:使用小津产业株式会社(小津産業社)制的DusperY-1,对膜表面施加100g的荷重、沿水平方向往复擦拭3次,通过目视确认其后的膜的外观。结果示于表1。

[0318] 温水下的耐久性:将层叠体在50℃的水中浸渍200小时。将层叠体从水中取出,通过吹气清洗使膜表面干燥后,通过与上述相同的步骤测定膜的动态后退角。此外,根据测定结果,算出动态后退角的变化量(浸渍后的动态后退角-浸渍前的动态后退角)。结果示于表1。

[0319] [表1]

	动态后退角 (初期)	膜强度	温水下的耐久性	
			动态后退角	变化量
例1	115°	稍微有损伤	115°	0°
例2	115°	无变化	114°	-1°
例3	115°	无变化	113°	-2°
例4	100°	有脱离	95°	-5°
例5	114°	有脱离	105°	-9°

[0321] 如上述结果所示,例1~3中形成的膜的初期的动态后退角的值超过110°,具有优异的拒水性。此外,膜强度也良好。耐久性也优异,温水浸渍时的拒水性的降低得到了抑制。

[0322] 与此相对,仅由含氟聚合物(A)构成最表层的例4的膜与例1~3相比,拒水性较差。此外,温水浸渍时拒水性大幅降低。

[0323] 仅由含氟聚合物(B)构成最表层的例5的膜的初期动态后退角的值超过110°,具有优异的拒水性,膜强度低。此外,耐久性低,温水浸渍时拒水性大幅降低。

[0324] 工业上利用的可能性

[0325] 本发明的EW装置可用于显示装置、透镜、微泵等,优选用于显示装置或透镜。

[0326] 作为显示装置,只要是电湿润方式的显示装置就没有特别限定,例如可例举电子

纸显示器(透射型、反射型、半透射型等)、电子公告板、电子广告、电子书、平板、手机、数码照相机等。

[0327] 作为透镜,只要是电湿润方式的透镜就没有特别限定,例如可例举可变焦距液体透镜等。

[0328] 这里引用2012年2月28日提出申请的日本专利申请2012-041751号的说明书、权利要求书、附图和摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。

[0329] 符号的说明

[0330] 1……第一流体、2……第二流体、3……基板、4……第一电极、5……膜、6……空间、7……第二电极、10……电湿润装置。

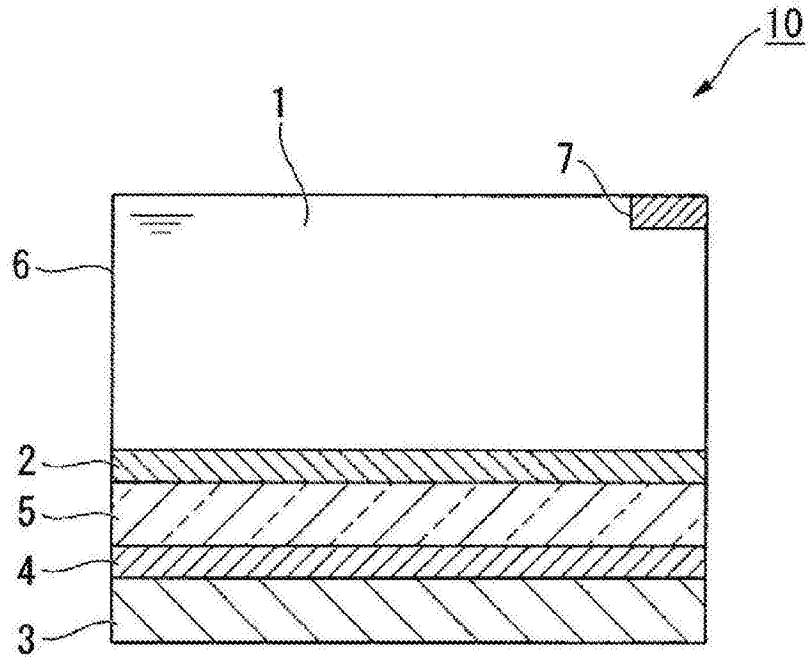


图1

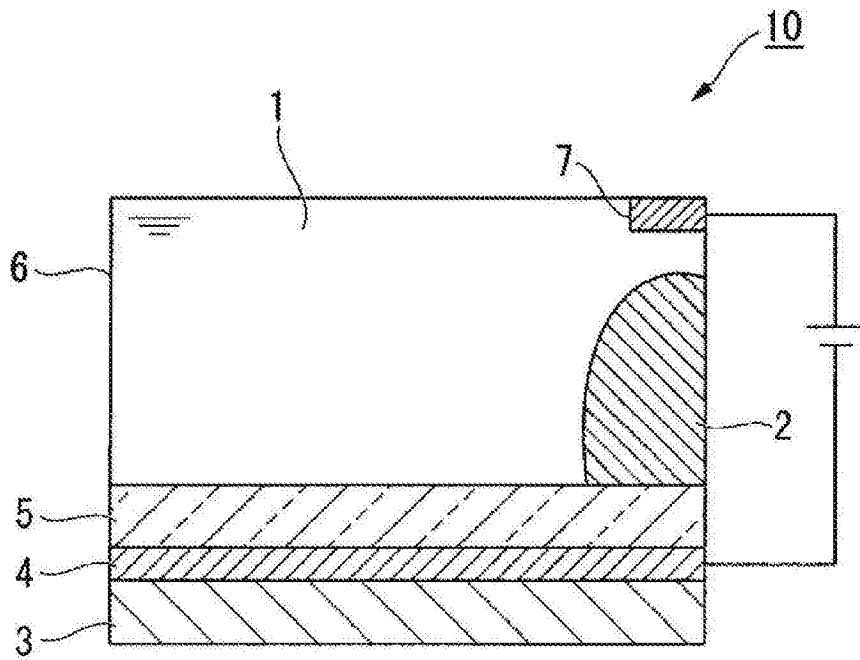


图2