

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 3/18

B05D 7/24 C09D 5/16

C09D185/00 C09D183/08

B05D 5/00 B41J 2/135

B32B 27/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02807886.1

[43] 公开日 2004年6月2日

[11] 公开号 CN 1501968A

[22] 申请日 2002.4.1 [21] 申请号 02807886.1

[30] 优先权

[32] 2001.4.2 [33] JP [31] 103710/2001

[32] 2001.4.3 [33] JP [31] 104605/2001

[32] 2001.12.18 [33] JP [31] 385068/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/003247 2002.4.1

[87] 国际公布 WO02/081588 日 2002.10.17

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.8

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 中川徹 樋渡竜也

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

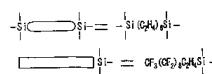
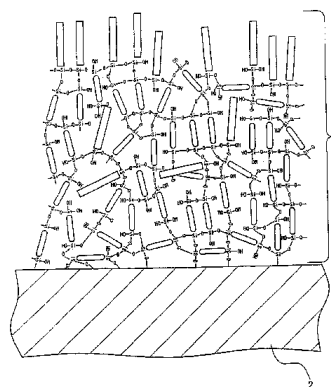
代理人 陈健全

权利要求书4页 说明书41页 附图13页

[54] 发明名称 疏水膜及其制造方法、使用该膜的喷墨头和喷墨式记录装置

[57] 摘要

一种在固体基材(2)上形成的疏水膜(1)，其含有在两末端有至少一个以上的硅氧烷键(-Si-O-)且在中间部含烃链的分子(A)、和在一个末端有氟化碳链且在另一个末端有至少一个以上的硅氧烷键(-Si-O-)的分子(B)，且由上述分子(A)和上述分子(B)形成聚合物膜。该聚合物膜与基材表面通过硅氧烷键(-Si-O-)共价键合，表面被疏水性高的氟化碳链覆盖，因此防止碱离子的侵入。据此，提供具有即使长时间接触碱性的墨也不被破坏的疏水膜的喷墨头和喷墨式记录装置。



ISSN 1008-4274

1. 一种在固体基材上形成的疏水膜，其含有在两末端有至少一个以上的硅氧烷键（-Si-O-）且在中间部含烃链的分子（A）、和在一个末端有氟化碳链且在另一个末端有至少一个以上的硅氧烷键（-Si-O-）的分子（B），且至少由上述分子（A）和上述分子（B）形成聚合物膜。

2. 根据权利要求1所述的疏水膜，其中，在上述固体基材和疏水膜之间进一步形成由在两末端有至少一个以上的硅氧烷键（-Si-O-）且在中间部含氟化碳链的分子构成的第1底层聚合物膜。

3. 根据权利要求2所述的疏水膜，其中，在上述固体基材和第1底层聚合物膜之间进一步形成由硅的氧化物和钛的氧化物的混合物构成的第2底层氧化膜。

4. 根据权利要求1所述的疏水膜，其中，在上述疏水膜最表面附近的分子（B）的浓度比在上述疏水膜内部的上述分子（B）的浓度高。

5. 根据权利要求1所述的疏水膜，其中，上述分子（A）和上述分子（B）的比例按摩尔比计为分子（B）/分子（A）=0.001-0.2的范围。

6. 根据权利要求1所述的疏水膜，其中，上述分子（A）含有直链烃链。

7. 根据权利要求1所述的疏水膜，其中，上述分子（A）含有苯环。

8. 根据权利要求6所述的疏水膜，其中，构成上述直链烃链的碳数为1以上10以下。

9. 一种疏水膜，其在固体基材上形成的疏水膜且2层的薄膜构成，其中，与上述基材接触的第1层膜由硅氧化物和钛氧化物的混合物构成，上述硅的比例按摩尔换算为钛的10%以上30%以下的范围，在上述第1

层膜上形成的第2层膜是从具有氟化碳链的硅烷偶合剂的水解产物以及脱水聚合反应物中选择的至少一种聚合物膜。

10. 一种在固体基材上的疏水膜的制造方法，其包含下列步骤：将在两末端有反应性官能团且在中间部含烃链的硅烷偶合剂(A)、一个末端为氟化碳链且在另一个末端有反应性官能团的硅烷偶合剂(B)、有机溶剂、水、以及酸性催化剂混合而制备的涂敷液涂敷到上述基材上，通过加热上述基材，使由上述硅烷偶合剂(A)和硅烷偶合剂(B)形成聚合物膜。

11. 根据权利要求10所述的疏水膜的制造方法，其中，在上述固体基材和疏水膜之间，进一步地将在两末端有反应性官能团且在中间部含氟化碳链的硅烷偶合剂、和有机溶剂、水、以及酸性催化剂混合而制备的第1底层涂敷液涂敷到上述基材以形成聚合物膜。

12. 根据权利要求11所述的疏水膜的制造方法，其中，将上述第1底层涂敷液涂敷到固体基材后，在100℃以上300℃以下加热，其后，涂敷含有上述硅烷偶合剂(A)和上述硅烷偶合剂(B)的涂敷液。

13. 根据权利要求11所述的疏水膜的制造方法，其中，在上述固体基材和第1底层聚合物膜之间，进一步地将醇钛、醇硅、有机溶剂、水、以及酸性催化剂混合而制备的第2底层涂敷液涂敷到上述基材后烧成，形成由硅的氧化物和钛的氧化物的混合物构成的氧化膜。

14. 根据权利要求10所述的疏水膜的制造方法，其中，上述分子(A)含直链烃链。

15. 根据权利要求10所述的疏水膜的制造方法，其中，上述分子(A)含苯环。

16. 根据权利要求10所述的疏水膜的制造方法，其中，上述硅烷偶

合剂的反应性官能团为烷氧基甲硅烷基。

17. 根据权利要求 10 所述的疏水膜的制造方法, 其中, 构成上述直链烃链的碳数优选为 1 以上 10 以下。

18. 根据权利要求 10 所述的疏水膜的制造方法, 其中, 上述分子(A)
5 含苯环, 水和分子(A)的摩尔比为水/分子(A)=20-150 的范围。

19. 根据权利要求 10 所述的疏水膜的制造方法, 其中, 上述分子(B)和分子(A)的摩尔比为分子(B)/分子(A)=0.001-0.2 的范围。

20. 根据权利要求 10 所述的疏水膜的制造方法, 其中, 含上述硅烷偶合剂(B)的涂敷液的有机溶剂包含具有氟化碳的醇。

10 21. 根据权利要求 10 所述的疏水膜的制造方法, 其中, 在上述基材涂敷涂敷液的气氛的露点比上述气氛的温度低 5°C 以上。

22. 根据权利要求 10 所述的疏水膜的制造方法, 其中, 涂敷液向上述基材表面涂敷的方法是从浸渍法、喷涂法、刷毛涂法、用布进行的涂敷、旋涂法、辊涂法、刮涂机涂敷法和涂膜机涂敷法中选择的至少一种。

15 23. 一种在固体基材状上的疏水膜的制造方法, 其包含以下步骤: 将醇钛、醇硅、有机溶剂、水、以及酸性催化剂混合而制备的第 1 涂敷液涂敷到上述基材后, 在 300°C 以上烧成; 将有氟化碳链的硅烷偶合剂、有机溶剂、水、以及酸性催化剂混合而制备的第 2 涂敷液涂敷到上述基材后, 烧成上述基材; 其中, 在上述第 1 涂敷液中, 上述醇硅的比例按
20 摩尔换算为醇钛的 10%以上 30%以下的范围。

24. 根据权利要求 23 所述的疏水膜的制造方法, 其中涂敷液向上述基材表面涂敷的方法是从浸渍法、喷涂法、刷毛涂法、用布进行的涂敷、旋涂法、辊涂法、刮涂机涂敷法和涂膜机涂敷法中选择的至少一种。

25. 一种具有喷墨嘴的喷墨头，其中，在具有吐出墨的喷嘴孔的喷墨嘴的基材的吐出墨的一侧形成疏水膜，上述疏水膜至少含有在两末端有至少一个以上的硅氧烷键（-Si-O-）且在中间部含烃链的分子（A）、
5 和一个末端有氟化碳链且在另一个末端有至少一个以上的硅氧烷键（-Si-O-）的分子（B），且至少由上述分子（A）和上述分子（B）形成聚合物膜。

26. 一种喷墨式记录装置，包含：喷墨头和使记录介质相对地移动的移动手段，其中，喷墨头在具有吐出墨的喷嘴孔的基材的吐出墨的一侧形成疏水膜，该疏水膜至少含有在两末端有至少一个以上的硅氧烷键
10 （-Si-O-）且在中间部含烃链的分子（A）、和一个末端有氟化碳链且在另一个末端有至少一个以上的硅氧烷键（-Si-O-）的分子（B），且至少由上述分子（A）和上述分子（B）形成聚合物膜。

疏水膜及其制造方法、使用该膜的喷墨头和喷墨式记录装置

技术领域

- 5 本发明涉及耐碱特性高的疏水膜（抗水膜）及其制造方法、以及使用该膜的喷墨头和喷墨式记录装置。

背景技术

- 10 疏水膜由于能开水或油，能够容易地除去附着在其表面的物质，所以在各种领域广泛使用。例如，通过在汽车的窗上形成，即使是雨天也能够开水确保良好的视野。

- 另外，通过形成于容易脏的烹调机器表面、厨房周围、厕所周围等，能够简单地去除污垢，保养变得轻松。而且，近年，疏水膜在作为喷墨式记录装置的喷墨头的构成部件的喷墨嘴上作为主要的部件被利用。
15 以下详细说明喷墨嘴为什么需要疏水膜。

- 喷墨式记录装置中的印刷的机理是，从开于喷嘴板上的直径数十微米的多个的喷嘴孔分别向纸等印字物喷出数十皮可升的墨，将喷出的墨配置于印字物的预定的位置。为了将喷出的墨配置于印字物的预定的位置，分别使喷嘴板和印字物机械地移动，一边控制它们的相对的位置一边喷出墨。图 8A 是喷嘴孔 34 和其附近的断面图，在具有喷出墨 32 的
20 贯通孔的喷嘴板 33 的内面形成贮存一定量的墨 32 的墨室 31。如图 8B 所示，墨室 31 的设计是：通过压电薄膜 35 的机械变形等根据需要可使室内的压力为高压。其次，通过使墨室 31 为高压，预定量的墨 36 从墨室通过喷嘴板贯通孔象箭头 37 那样地吐出成为可能。在此，为了进行
25 高精度的印刷，有必要将从贯通孔吐出的墨精度良好地配置成印字体。为此，喷嘴和印字体的相对位置的准确的控制、吐出的墨量的控制和微小化、以及墨的吐出方向的准确控制是必需的。在这些之中，为了

准确地控制墨的吐出方向，有必要使墨的吐出方向相对于喷嘴板面为垂直方向。在此，如果如图 9A 所示那样在孔周边的一部分残存墨 45，则墨 47 的吐出方向如图 9B 的箭头 48 所示那样偏向残存墨侧，偏离垂直方向。原因是，从喷嘴 34 喷出的墨 47 在与残存墨 45 之间由表面张力所致的引力起作用，从而拉向墨 45 侧的缘故。为了不引起这样的情况，通常的印刷机定期地用橡胶板擦拭孔周边，除去残存墨。在此可知，为了采用橡胶板擦拭从而干净地除去残存墨，喷嘴板的墨吐出面为疏水性是必不可缺的。为此，对于喷墨嘴板，其表面形成各种各样的疏水膜。

过去为了在固体基材上形成疏水膜，一般进行的是将具有疏水性的聚四氟乙烯 (PTFE) 或其衍生物涂敷于基材上。但是，PTFE 或其衍生物表面能小，即使将它们直接涂敷于基材上膜也简单地从基材剥离。于是，为了确保膜和基材的粘附性，过去使用下述的方法：弄糙基材表面后涂敷疏水膜的方法和在弄糙后形成聚硫化乙烯等底涂层（粘附层）后烧结疏水膜的方法。另外，固体基材为金属的场合，有将 PTFE 或它的衍生物的微粒子与金属一起镀敷的方法。

与此相对，提出了通过使用硅烷偶合剂，不弄糙基材表面就在基材上直接形成粘附性好的疏水膜的方法。作为其第 1 个例子，有使 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ 等氟烷基三氯硅烷与基材反应，形成疏水性的单分子膜或聚合膜的方法（日本专利第 2500816 号公报、日本专利第 2525536 号公报）。在上述化学式中， $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{C}_2\text{H}_4$ 为氟烷基， $-\text{SiCl}_3$ 为三氯硅烷基。在该方法中，使表面存在活性氢的基材处在溶解了氟烷基三氯硅烷的溶液中，使氯甲硅烷基 ($-\text{SiCl}$) 和活性氢反应，与基材形成 Si-O 键。其结果是，氟烷基通过 Si-O 固定在基材上。在此，氟烷基链赋予膜以疏水性。根据膜的形成条件，疏水膜为单分子膜或聚合膜。作为第 2 个例子，有下述方法：将浸渍氟烷基烷氧基硅烷等含氟的化合物的多孔性基体在真空中加热，使上述化合物蒸发，使基材表面为疏水性（特开平 6-143586 号公报）。在该方法中，为了提高疏水膜和基材的粘附性，提出了设置二氧化硅等中间层的方法。作为第 3 个例子，有下述方法：

在基材上形成钛、或氧化钛、铟·锡氧化膜，在其上采用真空蒸镀法形成氟烷基硅烷系化合物的方法（特开平 10-323979 号公报）。作为第 4 个例子有下述方法：在基材表面形成氧化锆和氧化铝等氧化物微粒子后，在其上涂敷氟烷基氯硅烷和氟烷基烷氧基硅烷等氟系硅烷偶合剂的方法（特开平 6-171094 号公报）。作为第 5 个例子有下述方法：使在 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等氟烷基烷氧基硅烷中加入金属醇盐的混合溶液水解·脱水聚合后，将该溶液涂敷到基材上，通过烧成形成在金属氧化物中混合有氟烷基链的分子的疏水膜（日本专利第 2687060 号公报、日本专利第 2874391 号公报、日本专利第 2729714 号公报、日本专利第 2555797 号公报）。这些方法，氟烷基链赋予膜以疏水性，金属氧化物赋予膜以高的机械强度。

疏水膜需要从上述的各种的形成方法之中根据其用途选择最合适的方法制作。对于在喷墨嘴上形成疏水膜，特别是使用硅烷偶合剂的方法在以下方面比其他方法有用。第 1，基本上不选择喷嘴的基材就可进行疏水处理。第 2，疏水膜的薄膜化是可能的。为什么需要薄膜化呢，如图 10A 所示那样，在疏水膜 55 开的喷嘴贯通孔 34 的侧面必须是疏水性且膜厚薄。从此理由可认为，第 2 个特征今后越来越变得重要。原因是，今后印刷越来越有高精度的倾向，与此相伴，喷嘴口径也有更变小的倾向，要求具有比该口径还小的膜厚的疏水膜。为此，为了向喷墨嘴形成疏水膜，使用上述第 2-4 个方法。

使用了硅烷偶合剂的疏水膜，不进行前处理就可在各种基材上形成，所以可期待在各种领域的应用拓展，在喷墨头方面特别有用。可是，使用了硅烷偶合剂的以往的疏水膜存在对碱性耐久性低的课题。特别是在向喷墨头应用时，该课题是深刻的。原因是，一般在喷墨式记录装置中使用的墨是碱性，对于喷墨头用疏水膜要求对碱溶液的耐久性。

以往的使用硅烷偶合剂的单分子膜或聚合膜与基材通过 Si-O 键结合。但是，该键在碱溶液中容易水解，因此以往的疏水膜一浸渍在碱溶液中就容易从基材上消失，对碱溶液的耐久性低。

因此，为了提高耐碱性，有在疏水膜的下面形成氧化钛、钛、氧化锆微粒子、氧化铝微粒子等耐碱性的底层膜的上述第 3、4 个方法。据此，至少由于底层膜的破坏而使疏水膜从固体基材剥离的情况不会有。另一方面，疏水膜和基材间的氢键和硅氧烷键被碱破坏的问题，即使是
5 该构成也未完全解决。

过去的方法中提出的疏水膜利用了氟烷基烷氧基硅烷和氟烷基氯硅烷等只在直链的一末端有反应基的硅烷偶合剂。对于这样的硅烷偶合剂如图 11 所示，由于分子间的立体阻碍，在分子间的 3 维聚合容易引起，膜的密度比一般的聚合性聚合物低。硅烷偶合剂 61 与基材表面的
10 羟基发生脱水反应 62，形成硅氧烷键，或通过氢键固定。所以，如图 12A 所示，象基材表面的羟基密度高的基材 71 那样，基材附近的膜（结合在基材上的硅烷偶合剂的膜）72 的密度变高。在此，如图 12B 所示，底层膜 73 为氧化钛、钛、氧化锆等的场合，它们表面的羟基密度小，所以，与底层膜接触的疏水膜（结合在基材上的硅烷偶合剂的膜）74
15 的密度低。图 13 表示在羟基密度小的底层膜 83 上形成的疏水膜 82、81 暴露于碱性成分中时的示意图。在底层膜 83 附近，通过氢键或硅氧烷键固定的硅烷偶合剂分子（底层膜附近的疏水膜）82、和在从其脱离的地方形成密度低的疏水膜（从底层膜分离的部分的疏水膜）81。当该膜接触碱性的墨时，碱性成分氢氧离子（OH⁻）84 通过膜 81 到底层膜 83。
20 底层膜附近的疏水膜 82 的密度小的场合，离子 85 进入到膜 82 和底层膜 83 的界面，破坏在那里存在的氢键或硅氧烷键。结果，即使底层膜对碱溶液有耐久性，当其表面的羟基密度低时，疏水膜的耐碱性也变低。

另外，为了提高耐碱性，对碱溶液有耐久性的氧化钛和氧化锆等金属氧化物中混入具有氟烷基链的分子的上述第 5 个例子是有用的。可是，
25 这些金属氧化物需要将醇钛或醇锆水解·脱水聚合而形成，这些醇盐反应性高，在通常的大气中立即进行水解，所以存在的问题是疏水膜涂敷用涂敷液非常难以操作。为此，在大气中广泛地使用稳定的醇硅。可是，由醇硅形成的氧化硅在碱溶液中溶解。因此，使用醇硅的疏水膜有对碱

溶液耐久性低的问题。

发明内容

5 本发明的一个目的在于，解决上述以往的问题，提供耐碱性的疏水膜及其制造方法。另一个目的在于，应用该疏水膜，提供以具有即使长时间与碱性墨接触也不被破坏的疏水膜的喷墨嘴为构成部件的喷墨头和喷墨式装置。

10 为了达到上述目的，本发明的第1疏水膜，是在固体基材上形成的疏水膜，含有在两末端有至少一个以上的硅氧烷键（-Si-O-）且在中间部含烃链的分子（A）、和在一个末端有氟化碳链且在另一个末端有至少一个以上的硅氧烷键（-Si-O-）的分子（B），而且至少用上述分子（A）和上述分子（B）形成聚合物膜。

15 本发明的第2疏水膜，是在固体基材上形成的疏水膜且由2层的薄膜构成，其中，与上述基材接触的第1层膜由硅氧化物和钛氧化物的混合物构成，上述硅的比例按摩尔换算为钛的10%以上30%以下的范围，在上述第1层膜上形成的第2层膜是从具有氟化碳链的硅烷偶合剂的水解产物以及脱水聚合反应物中选择的至少一种聚合物膜。

20 其次，本发明的第1疏水膜的制造方法，即在固体基材上的疏水膜的制造方法，其中，将在两末端有反应性官能团且在中间部含烃链的硅烷偶合剂（A）、一个末端为氟化碳链且另一个末端有反应性官能团的硅烷偶合剂（B）、有机溶剂、水、以及酸性催化剂混合而制备的涂敷液涂敷到上述基材上，通过加热上述基材，使得由上述硅烷偶合剂（A）和硅烷偶合剂（B）形成聚合物膜。

25 本发明的第2疏水膜的制造方法，即对固体基材状的疏水膜的制造方法，其中，将醇钛、醇硅、有机溶剂、水、以及酸性催化剂而制备的第1涂敷液涂敷到上述基材后，在300℃以上烧成；将有氟化碳链的硅烷偶合剂、有机溶剂、水、以及酸性催化剂混合而制备的第2涂敷液涂敷到上述基材后，烧成上述基材；在上述第1涂敷液中，上述醇硅的比

例按摩尔换算为醇钛的 10%以上 30%以下的范围。

其次，本发明的喷墨嘴，其特征在于，具有有吐出墨的喷嘴孔的基材，在上述基材的吐出墨的一侧形成疏水膜，上述疏水膜是本发明的第 1-第 2 种疏水膜中的任意一个。

- 5 其次，本发明的喷墨式记录装置，其特征在于，具备上述的任意一个所述的喷墨头和使记录介质相对地移动的移动手段。

附图说明

图 1 是本发明的实施形态 1 的疏水膜的结构示意图。

- 10 图 2 是表示本发明的实施形态 4 的形成于固体基材上的疏水膜处于碱性成分中时的情况的示意图。

图 3 是表示本发明的实施形态 5 的形成高密度聚合膜的过程的示意图。

- 15 图 4 表示本发明的实施形态 5 的处于含直链状分子的液体中的基材表面的情况的示意图。

图 5A 是表示将含有具有氟烷基链的硅烷偶合剂的涂敷液暴露于基材上的场合的刚刚将涂敷液暴露于基材上之后的示意图；图 5B 是表示具有氟烷基链的硅烷偶合剂吸附于基材表面的状态的示意图；图 5C 是表示基材表面迸开涂敷液的状态的示意图。

- 20 图 6 是本发明的实施形态 9 的喷嘴和其附近的截面图。

图 7 是本发明实施形态 11 的喷墨式记录装置的斜视图。

图 8A 是现有技术例的喷嘴孔和其附近的截面图；图 8B 是表示该墨室成为高压，墨从孔吐出的情况的截面图。

- 25 图 9A 是表示现有技术例的喷嘴孔残存墨的状态的模式截面图；图 9B 是表示在现有技术例的喷嘴孔残存墨的状态下吐出墨的场合的模式截面图。

图 10A 是现有技术例的疏水膜的膜厚小的场合的喷嘴板和其附近的截面图；图 10B 是现有技术例的疏水膜的膜厚大的场合的喷嘴板和其

附近的截面图。

图 11 是表示现有技术例的只在一个末端有反应基的硅烷偶合剂的聚合的情况的示意图。

图 12A 是现有技术例的结合在表面的羟基密度高的基材上的硅烷偶合剂的结构示意图；图 12B 是现有技术例的结合在表面的羟基密度低的基材上的硅烷偶合剂的结构示意图。

图 13 是表示现有技术例的在羟基密度低的底层膜上形成的疏水膜暴露于碱性成分中时的情况的示意图。

10 具体实施方式

在本发明的疏水膜中，在上述固体基材和疏水膜之间，也可以进一步地形成由在两末端有至少一个以上的硅氧烷键（-Si-O-）且在中间部含氟化碳链的分子构成的第 1 底层聚合物膜。

又，在上述固体基材和第 1 底层聚合物膜之间也可以进一步地形成由硅的氧化物和钛的氧化物的混合物构成的第 2 底层氧化膜。

又，在上述疏水膜最表面附近的分子（B）的浓度优选比在上述疏水膜内部的上述分子（B）的浓度高。

又，在本发明的疏水膜中，上述分子（A）和上述分子（B）的比例，按摩尔比计优选为分子（B）/分子（A）=0.001-0.2。

又，在本发明的疏水膜中，上述分子（A）也可以含有直链烃链。另外，在本发明的疏水膜中，上述分子（A）也可以含有苯环。

其次，在本发明方法中，在上述固体基材和疏水膜之间，也可以进一步地将在两末端有反应性官能团且在中间部含氟化碳链的硅烷偶合剂、和有机溶剂、水、以及酸性催化剂混合并制备的第 1 底层涂敷液涂敷到上述基材，从而形成聚合物膜。

将上述第 1 底层涂敷液涂敷到固体基材后，在 100℃以上 300℃以下加热，其后，优选涂敷含有上述硅烷偶合剂（A）和上述硅烷偶合剂（B）的涂敷液。

在上述固体基材和第1底层聚合物膜之间，进一步地将含有醇钛、醇硅、有机溶剂、水、以及酸性催化剂并混合制备的第2底层涂敷液涂敷到上述基材后烧成，形成由硅的氧化物和钛的氧化物的混合物构成的氧化膜也可以。

5 又，在本发明方法中，硅烷偶合剂的反应性官能团为烷氧基甲硅烷基为好。

又，在本发明方法中，分子(A)含烃链的场合，构成直链烃链的碳数优选为1以上10以下。在本发明方法中，分子(A)含苯环，按摩尔比计在水/分子(A)=20-150的范围是所希望的。在本发明方法中，
10 按摩尔比计，优选分子(B)/分子(A)=0.001-0.2。

在本发明方法中，含硅烷偶合剂(B)的涂敷液的有机溶剂希望含有氟化碳的醇。

又，在本发明方法中，在基材上涂敷涂敷液的气氛(氛围气)的水分露点希望比上述气氛的温度低5℃以上。

15 又，在本发明方法中，上述分子(A)含直链烃链的场合，构成直链烃链的碳数优选为1以上10以下。

又，在本发明方法中，在上述基材表面的涂敷方法优选是从浸渍法、喷涂法、刷毛涂法、用布进行的涂敷、旋涂法、辊涂法、刮涂机涂敷法和薄膜涂敷机涂敷法中选择的至少一个。

20 本发明人关于碱溶液给疏水膜带来的影响和其机理等进行了各种的解析和实验的结果，发现了使用硅烷偶合剂实现耐碱性高的疏水膜的方法。进而，实现应用该疏水膜的喷墨头和喷墨式记录装置成为可能。

以下，为了使本发明的理解容易，说明本发明的实施形态例，但本发明并不只限于这些实施形态例所举出的。

25

(实施形态1)

本发明的第1实施形态，含有在两末端有至少一个以上的硅氧烷键(-Si-O-)且在中间部含烃链(-(CH₂)_n-; n为自然数)的分子(A)、和

在一个末端有氟化碳链 $-(CF_2)_n-$; n 为自然数) 且在另一个末端有至少一个以上的硅氧烷键 $(-Si-O-)$ 的分子 (B), 而且用上述分子 (A) 和上述分子 (B) 形成聚合物。分子 (B) 的氟化碳链由于是无极性分子, 所以赋予膜以疏水性。并且, 分子 (A) 通过分子两末端的硅氧烷键形成高密度的聚合膜, 在该聚合膜内分子 (B) 通过硅氧烷键结合。

作为分子 (A) 的一例, 有 $-OSi(R^1R^2)(CH_2)_nSi(R^1R^2)O-$ (R^1, R^2 是甲基、乙基、甲氧基 $(-OCH_3)$ 、乙氧基 $(-OC_2H_5)$ 、羟基 $(-OH)$ 、或作为硅氧烷键的构成要素的氧, n 为 1-10 的自然数)。作为分子 (B), 有 $CF_3(CF_2)_nC_2H_4Si(R^1R^2)O-$ (R^1, R^2 是甲基、乙基、甲氧基 $(-OCH_3)$ 、乙氧基 $(-OC_2H_5)$ 、羟基 $(-OH)$ 、或作为硅氧烷键的构成要素的氧, n 为 1-12 的自然数)。在此, 为了赋予膜以高的疏水性, 在分子 (B) 中, 优选 $n=6-10$ 。

在图 1 中示出作为本发明一例的疏水膜 1 的结构示意图。在该例中, 分子 (A) 为 $(-O-)_3Si(CH_2)_6Si(-O-)_3$ 、分子 (B) 为 $CF_3(CF_2)_7C_2H_4Si(-O-)_3$ 。在该结构中, 疏水膜表面附近的分子 (B) 的浓度高。因此, 分子 (B) 对分子 (A) 的比例即使低也可得到高疏水性的膜。分子 (B) 的比例越低, 疏水膜的膜密度越有提高的倾向。所以, 本发明的疏水膜耐磨性优异。在图 1 中, 作为基材 2 可以使用金属、陶瓷等。

在该膜内存在硅氧烷键 $(-Si-O-)$ 。一般地硅氧烷键在碱溶液中水解切断。可是, 在本发明的疏水膜的结构中, 在硅氧烷键的附近存在疏水性的烃链或氟化碳链, 发现该分子链防止碱溶液侵入到膜内。其结果是, 本发明人发现疏水膜即使在碱中也不被破坏。

构成分子 (A) 的直链烃链的碳数越大, 越防止碱成分向硅氧烷键的进入, 但相反, 膜的密度降低, 耐磨性降低。本发明人发现, 构成分子 (A) 的直链烃链的碳数为 1-10 的场合, 可实现耐碱性和耐磨性优异的膜。

又, 分子 (B) 的比例越大, 膜的疏水性越高, 但其耐磨性降低。相反, 当分子 (B) 的比例低时, 耐磨性提高, 但疏水性降低。本发明人发现, 按摩尔比计, 分子 (B) / 分子 (A) = 0.001-0.2 时, 可实现疏

水性和耐磨性均优异的膜。

又，分子(A)有苯环的场合，苯环耐热性高，所以疏水膜的耐热性提高。即，分子(A)的中间部只为直链烃链的场合，疏水涂膜只有250℃左右的耐热性，但含苯环的疏水涂膜有300℃以上的耐热性。而且，
5 含苯环的分子与不含它的相比硬(分子结构可取得的自由度少)，该分子致密地堆积，膜密度变大，耐磨性提高。

作为有苯环的分子(A)，有 $-\text{OSi}(\text{R}^1\text{R}^2)(\text{CH}_2)_t\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_u\text{Si}(\text{R}^3\text{R}^4)\text{O}-$
($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ 是甲基、乙基、甲氧基(-OCH₃)、乙氧基(-OC₂H₅)、羟基(-OH)、或作为硅氧烷键的构成要素的氧，t、u为1-10的自然数)。在
10 此，为了提高制造的膜的耐热性，直链烃链尽量短为好，t和u优选为1-3。

(实施形态2)

本发明的第2实施形态，由2层薄膜构成。即其特征在于，第1层
15 膜是由在两末端有至少一个以上的硅氧烷键(-Si-O-)且在中间部含氟化碳链的分子构成的聚合物，在上述第1层膜上形成的第2层膜含有在两末端有至少一个以上的硅氧烷键(-Si-O-)且在中间部含烃链的分子
(A)、和在一个末端有氟化碳链且在另一个末端有至少一个以上的硅氧烷键(-Si-O-)的分子(B)，而且用上述分子(A)和上述分子(B)形
20 成聚合物。在此，第2层膜的结构与实施形态1中使用的膜基本上相同。

作为在中间部有氟化碳链的分子，有 $-\text{OSi}(\text{R}^1\text{R}^2)\text{C}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_n$
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{R}^3\text{R}^4)\text{O}-$ ($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ 是甲基、乙基、甲氧基(-OCH₃)、乙氧基(-OC₂H₅)、羟基(-OH)、或作为硅氧烷键的构成要素的氧，n为1-12
25 的自然数)。由该分子构成的第1层的聚合物内含硅氧烷键，但该键附近的疏水性的氟化碳链防止碱溶液向膜内进入，所以硅氧烷键不会被碱溶液破坏，其结果是，该聚合膜对碱溶液具有耐久性。另外，在中间部具有氟烷基链的分子，比在中间部具有烃键的分子硬(分子结构可取得的自由度少)，该分子致密地堆积，膜密度变大，耐磨性提高，与基材

的结合力也变强。

5 本发明人发现，该第1层膜成为基材和第2层膜间的粘附层。特别是发现，在象铂和云母等那样的表面羟基密度少的基材的场合，即使直接形成第2层膜，该膜的粘附性也低，但通过设置粘附层疏水膜的粘附性提高。

(实施形态3)

10 本发明的第3实施形态，其特征在于，由3层薄膜构成。即，与基材接触的第1层膜由硅的氧化物和钛的氧化物的混合物构成，在上述第1层膜上形成的第2层是由在两末端有至少一个以上的硅氧烷键(-Si-O-)且在中间部含氟化碳链的分子构成的聚合物，在第2层膜上形成的第3层膜含有在两末端有至少一个以上的硅氧烷键(-Si-O-)且在中间部含烃链的分子(A)、和在一个末端有氟化碳链且在另一个末端有至少一个以上的硅氧烷键(-Si-O-)的分子(B)，而且用上述分子(A)

15 和上述分子(B)形成聚合物。

在此，第2层和第3层的膜结构与发明形态2中示出的基本相同。

当硅氧化物和钛氧化物与第2层和第3层的聚合膜相比时，硬度大，而且与基材的粘附性好。本发明人发现，钛的氧化膜赋予膜以耐碱性，硅的氧化膜起提高与基材以及第2层膜的粘附性的作用。于是本发明人

20 发现，通过使第1层膜为钛和硅的混合物，在其上形成第2层和第3层膜，能够形成与基材的粘附性高的耐碱性疏水膜。

又，本实施形态的疏水膜，由于第1层膜完全阻止碱溶液进入至基材，所以通过在耐碱性低的基材上形成，能够提高基材的耐碱性。

25 (实施形态4)

本发明的第4实施形态，其特征在于，由2层薄膜构成。即，与基材接触的第1层膜由硅氧化物和钛氧化物的混合物构成，上述硅的比例按摩尔换算为钛的10%-30%，在上述第1层膜上形成的第2层膜由具有

氟化碳链的硅烷偶合剂的水解产物和/或脱水聚合反应物构成。

在仅仅为硅的氧化膜の場合，由于在其表面存在高密度的硅烷醇基(-SiOH)，所以第2层膜的附着密度高，但没有耐碱性。在仅仅为钛氧化膜の場合，其表面的羟基密度比硅氧化膜低，膜的附着密度低，但耐碱性提高。本发明人发现，在第1层膜中，硅原子的比例按摩尔换算为钛原子的10%-30%的范围の場合，第2层膜的附着密度高，而且耐碱性也提高。

图2表示本实施形态中示出的疏水膜的一例。图2中，21为第1层膜，22为第2层膜，23表示作为第2层膜中的与第1层膜分离的部分的疏水膜，24表示第2层膜中的接近于第1层膜的疏水膜。在该膜结构中，由于由接近于第1层的第2层膜构成的疏水膜24的密度高，所以通过侵入作为第2层膜中的与第1层膜分离的部分的疏水膜23内的碱成分26的作用，膜不会从第1层剥离。再者，图2中，25表示进入到疏水膜内的碱成分的离子。

15

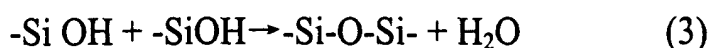
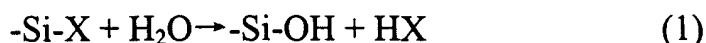
(实施形态5)

本发明的第5实施形态，是在固体基材上的疏水膜的制造方法，在两末端有反应性官能团且在中间部含烃链的硅烷偶合剂(A)、一个末端为氟化碳链且另一个末端有反应性官能团的硅烷偶合剂(B)、有机溶剂、水、以及酸性催化剂混合而制备涂敷液，将该涂敷液涂敷到上述基材上，通过加热上述基材，使由上述硅烷偶合剂(A)和硅烷偶合剂(B)形成聚合物。

20

硅烷偶合剂的偶合部、-Si-X(X为烷氧基、氯、酰氧基或胺)在有机溶剂、水、以及酸催化剂之中发生化学式(1)-(3)的反应。

25



(化学式1)的反应是由水解生成硅烷醇基(Si-OH)，(化学式2)

和（化学式3）是由脱水聚合反应生成硅氧烷键（-Si-O-）。

当混合预定量的硅烷偶合剂、有机溶剂、水、酸催化剂时，紧随其后发生（化学式1）-（化学式3）的反应。因此，在涂敷液中，混合存在硅烷偶合剂的水解产物、脱水聚合物、或有未反应的反应性官能团的分子。由于（化学式1）-（化学式3）的反应快，所以也可以在制作涂敷液后马上将该涂敷液涂敷到基材上，但刚混合后，由于化学反应热，涂敷液的温度上升，涂敷状态有出现不均之虞，所以适宜在混合后1小时-2小时后涂敷。当将该涂敷液涂敷到基材上时，在基材上形成膜。在刚刚涂敷后的膜内，存在硅烷偶合剂、溶剂、水、酸催化剂，但当在100℃以上加热时，溶剂、水、酸催化剂蒸发，与其同时，未反应的反应性官能团的硅烷醇化和硅烷醇基彼此间的脱水聚合反应进行，其结果在基材上形成固体薄膜。

如图3所示，硅烷偶合剂（A）11由于在分子两末端有反应性官能团，所以如用箭头12所示引起聚合反应的部分那样，引起脱水聚合反应，形成高密度的3维聚合膜。为此，所形成的膜成为以下结构：在硅烷偶合剂（A）的3维聚合膜中，硅烷偶合剂（B）通过硅氧烷键而固定。再者，在膜中，硅烷偶合剂（A）和（B）通过硅氧烷键结合，形成聚合膜，但在膜中有时残存未反应的官能团或硅烷醇基（Si-OH）。烧成温度越高，这些残存基越少。另外，在基材表面有羟基（-OH）的场合，硅烷偶合剂与羟基发生脱水反应形成硅氧烷键，或进行氢键合，所以疏水膜牢固地固定在基材上。

再者，在本发明中，刚涂敷涂敷液后，硅烷偶合剂（A）形成3维聚合膜，而硅烷偶合剂（B）通过热扩散在膜内移动。该移动在膜中的液体成分蒸发到一定程度的时刻就终止。该移动的结果，在膜表面的硅烷偶合剂（B）的密度变高。即，在有各种各样的表面能的物质的集合体中，表面能的值不同的，发生相分离，表面能更接近的物质彼此存在聚集的倾向。硅烷偶合剂（A）中所含的烃链和（B）中所含的氟化碳链相排斥，所以在膜中，它们为容易引起相分离的状态。另一方面，将

涂敷液刚涂敷到基材上后，涂敷液表面与空气接触，该空气的表面能比任何物质的表面能小。硅烷偶合剂（B）的氟化碳链在涂敷液中表面能最低。所以，涂敷液中的硅烷偶合剂（B）向各种方向运动，但达到涂敷液表面时，该分子在接触表面能更低的空气的时刻被固定。其结果是，
5 硅烷偶合剂（B）在被固定在膜表面附近的状态下与硅烷偶合剂（A）产生相分离。这种情况意味着：即使使涂敷液中的硅烷偶合剂（B）的量比硅烷偶合剂（A）少，膜表面的氟化碳链的密度也高，膜也为疏水性。即使硅烷偶合剂（B）的比例少也能得到高疏水性的膜在实现高耐磨性的膜方面是重要的。原因是，硅烷偶合剂（B）只在分子的一个末端有反应性官能团，所以难形成3维聚合膜，因此，当膜中的硅烷偶合
10 剂（B）的比例变高时，膜的密度降低，耐磨性降低。

作为硅烷偶合剂（A），优选在直链烃的两末端带烷氧基的 $X_sQ_{3-s}Si(CH_2)_nSiR_{3-m}X_m$ （Q、R 为甲基或乙基，n 为 1-10 的自然数，s 和 m 为 1-3 的自然数。再者，s=1、m=1 的场合，Q、R 分别存在 2 个，但
15 各自的 2 个也可以是不同的结构）。

又，硅烷偶合剂（A）含苯环的场合，苯环耐热性高，所以疏水膜的耐热性提高。而且，含苯环的分子比不含苯环的硬（分子结构可取得的自由度少），所以该分子致密地堆积，膜密度变大，耐磨性提高。作为有苯环的硅烷偶合剂（A），有 $X_sQ_{3-s}Si(CH_2)_tC_6H_4(CH_2)_uSiR_{3-m}X_m$ （Q、
20 R 为甲基或乙基，t、u 为 1-10 的自然数，s 和 m 为 1-3 的自然数。再者，s=1、m=1 的场合，Q、R 分别存在 2 个，但各自的 2 个也可以是不同的结构）。在此，为了提高制作的膜的耐热性，直链烃链尽量短为好，t 和 u 优选为 1-3。

在此，构成硅烷偶合剂（A）的直链烃链的碳数越大，越防止碱成分进入至硅氧烷键，但相反，膜的密度降低，耐磨性降低。本发明人发现，构成分子（A）的直链烃链的碳数为 1-10 的场合，可实现耐碱性和耐磨性优异的膜。
25

又，作为硅烷偶合剂（B），有 $CF_3(CF_2)_nC_2H_4SiR_{3-m}X_m$ （R 为甲基或

乙基， n 为 1-12 的自然数， m 为 1-3 的自然数。再者， $m=1$ 的场合， R 存在 2 个，但这 2 个也可以是分别不同的结构)。在此，为了赋予膜以高的疏水性，优选 $n=6-10$ 。

在此，硅烷偶合剂 (B) 的比例越大，膜的疏水性越高，但其耐
5 磨性降低。相反，当硅烷偶合剂 (B) 的比例低时，耐磨性提高，但疏水性降低。本发明人发现，按摩尔比计，硅烷偶合剂 (B) / 硅烷偶合剂 (A) = 0.001-0.2 时，可实现疏水性和耐磨性均优异的膜。

为了将涂敷液涂敷到基材上形成膜，希望涂敷液有流动性，为此，希望涂敷液中的硅烷偶合剂只有一部分聚合。原因是，当全部硅烷偶合
10 剂聚合时，涂敷液凝胶化（含有溶液的固体状的形态。琼脂和豆腐等是其例子），丧失流动性，不能涂敷到基材上。硅烷偶合剂的 X 为氯的场合，偶合部的反应性太高，因此若不严密地控制水分量，则容易引起凝胶化。与此相对，X 为烷氧基的场合，在水和酸的存在下，充裕地进行水解和脱水聚合反应，涂敷液可容易地涂敷到基材上。

每 1 分子有 α 个的硅烷偶合部的硅烷偶合剂完全地进行水解和脱
15 水聚合反应，制出 3 维聚合物，在理论上由 (化学式 1) - (化学式 3)，相对于 1 分子硅烷偶合剂，必需 $\alpha/2$ 个水分子。可是，实际即使存在理论上必需的水量，硅烷偶合部也不完全反应，同时，根据硅烷偶合剂的种类不同，反应的进行情况也不一样。这是因为，(化学式 1) - (化学
20 式 3) 的反应速度根据硅烷偶合剂分子的立体结构、硅烷偶合部附近的官能团的种类、催化剂的种类等的条件而不同的缘故。可是，一般地，存在水分子的量越多，反应越容易进行的倾向。另外，当过于增加水分量时，硅烷偶合剂过于进行聚合，变得不溶于涂敷液，涂敷液存在白浊的倾向。即使将白浊的涂敷液涂敷到基材上也得不到均匀的膜。本发明
25 人发现，硅烷偶合剂 (A) 有苯环时，按摩尔比计，如果是水/分子 (A) = 20-150 的条件，则涂敷液在不白浊的范围下硅烷偶合剂充分反应，可形成充分进行 3 维聚合的耐磨性优异的膜。

为了将涂敷液涂敷到基材上形成均匀的膜，涂敷液必须与基材很好

地润湿。可是，当使一端为氟烷基链、另一端为亲水基的直链状分子溶解的溶液处于基材上时，直链分子的亲水基侧面向基材侧吸附，氟烷基链侧面向相反侧。结果基材的表面为疏水性。涂敷液的硅烷偶合剂(B)的一部分水解而且有亲水性的硅烷醇基，因此当将涂敷液涂敷到基材上时，在基材最表面上吸附硅烷偶合剂(图4)。在图4中，91是溶解直链状分子的液体，92是液体中的直链状分子，93是吸附于基材表面的直链状分子，94是基材，95是直链状分子的疏水部分，96是直链状分子的亲水部分。为此，基材的表面为疏水性，迸开涂敷液(图5A-C)，在基材上不能均匀地涂敷涂敷液。本发明人发现，即使是含有有氟烷基链的硅烷偶合剂的涂敷液，通过混合含氟化碳的醇，涂敷液的表面张力降低，对基材的润湿性显著地提高。在图5A-C中，121表示涂敷液，122表示基材，123表示成为疏水性的表面，124表示难以与基材浸润被基材表面迸开的状态的涂敷液。

又，本发明人详细研究了将涂敷液涂敷到基材上形成薄膜的过程，结果发现在基材上涂敷涂敷液的气氛的露点比该气氛的温度低 5°C 以上的场合，可在基材上制作均匀的膜。以下叙述该理由。即，在基材上涂敷涂敷液后，涂敷液中的有机溶剂蒸发，利用该蒸发热，基材的温度下降。为此，基材的表面温度比基材所处的气氛低。当基材的表面温度和气氛的温度差变大时，气氛中所含的水蒸气在基材表面结露。这是与在夏暑之日杯子中放入冷的果汁时，杯子的外侧附着水滴相同的原理。当在基材上水分结露时，涂敷液的表面张力增大，涂敷液对基材的润湿性变差。其结果是，难形成均匀的膜。本发明人反复进行各种实验的结果，发现在气氛的露点比气氛的温度低 5°C 以上的场合，基材表面不结露。

25 (实施形态6)

本发明的第6实施形态是在固体基材上的疏水膜制造方法，包含下列步骤：将在两末端有反应性官能团且在中间部含氟化碳链的硅烷偶合剂、和有机溶剂、水、以及酸性催化剂混合而制备的第1涂敷液涂敷到

上述基材的步骤；将在两末端有反应性官能团且在中间部含烃链的硅烷偶合剂(A)、和一个末端为氟化碳链且在另一个末端有反应性官能团的硅烷偶合剂(B)、有机溶剂、水、以及酸性催化剂混合而制备的第2涂敷液涂敷到基材上，通过加热上述基材，使由上述硅烷偶合剂(A)和上述硅烷偶合剂(B)形成聚合物的步骤。

作为第1涂敷液中的硅烷偶合剂，例如有 $X_sQ_{3-s}SiC_2H_4(CF_2)_n$ $C_2H_4SiR_{3-m}X_m$ (X为烷氧基，Q、R为甲基或乙基，n为1-10的自然数，s和m为1-3的自然数。再者，s=1、m=1的场合，Q、R分别存在2个，但各自的2个也可以是不同的结构)。一般地，化合物中的氟原子电负性度高，有吸引相邻的原子的电子的性质。即使在本发明的硅烷偶合剂中，氟原子从相邻的原子吸引电子，其结果是，硅的电子变为不足状态。其结果是，硅和X的键为离子键性，容易进行水解。所以，有氟化碳链的硅烷偶合剂的反应性比只由烃链构成的硅烷偶合剂高，水解·聚合反应也较好地进行了，膜的聚合度增大，膜变得强固。而且，基材有羟基的场合，容易与基材造出硅氧烷键的膜也强固地固定在基材上。而且，氟化碳链坚实（分子结构可取得的自由度少），因此，该硅烷偶合剂致密地堆积，所以膜强固。

第2层涂敷液与实施形态5中示出的涂敷液相同。将第1涂敷液刚涂敷在基材上后，在硅烷偶合剂中存在大量的水解状态的硅烷醇基。为此，当向其涂敷第2涂敷液后烧成时，第2涂敷液中的硅烷偶合剂与第1涂敷液中的硅烷偶合剂形成硅氧烷键，这两个膜强固地结合。结果本发明人发现，第1层膜起着第2层膜与基材间的粘附层的作用，疏水膜强固地结合在基材上。

在此，连续涂敷第1涂敷液和第2涂敷液的场合，最后的烧成温度不能比第2层膜的耐热温度高。原因是，有烃链的第2层膜的耐热性比第1层膜低的缘故。于是，将第1涂敷液涂敷在固体基材上后在100℃以上300℃以下加热后，将第2涂敷液涂敷到固体基材上，据此可提高至少第1层膜的密度和与基材的粘附性。即使这种场合下，烧成后的第

1 层膜表面也存在大量的硅烷醇基，所以第 1 层膜和第 2 层膜的粘附性高。

本实施形态，象铂和云母基材那样，在表面羟基密度低的基材上形成粘附性高的疏水膜の場合特别有效。

5

(实施形态 7)

本发明的第 7 实施形态是在固体基材上的疏水膜的制造方法，包含以下步骤：将醇钛、醇硅、有机溶剂、水、以及酸催化剂混合而制备的第 1 涂敷液涂敷到上述基材后烧成的步骤；将在两末端有反应性官能团
10 且在中间部含氟化碳链的硅烷偶合剂、和有机溶剂、水、以及酸性催化剂混合而制备的第 2 涂敷液涂敷到上述基材的步骤；在两末端有反应性官能团且在中间部含烃链的硅烷偶合剂 (A)、一个末端为氟化碳链且另一个末端有反应性官能团的硅烷偶合剂 (B)、有机溶剂、水、以及酸性催化剂混合而制备的第 3 涂敷液涂敷到上述基材上，通过加热上述基材，
15 使由上述硅烷偶合剂 (A) 和硅烷偶合剂 (B) 形成聚合物的步骤。

作为醇钛，有四乙氧化钛 ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、四正丙氧化钛 ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{CH}_3)_4$)、四异丙氧化钛 ($\text{Ti}(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_4$)、四正丁氧化钛 ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{CH}_3)_4$) 等。另外，作为醇硅，有四甲氧基硅烷 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$)、四乙氧基硅烷 ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 等。再者，醇钛一般反应性高，用少量的水分就引起水解·脱水聚合，涂敷液变得不稳定，因此在涂敷液中为了抑制醇钛进行反应而加入抑制剂。作为抑制剂，有乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯等的 β -二酮类和胺等。当将第 1 涂敷液涂敷到基材上后烧成时，形成氧化钛 (TiO_x ; $0 < x \leq 2$) 和氧化硅 (SiO_y ; $0 < y \leq 2$) 的混合膜。其后，
20 通过与实施形态 6 同样地向该膜涂敷第 2、第 3 涂敷液，可形成耐碱性的疏水膜。
25

在此，第 1 层的膜内的氧化钛赋予耐碱性。又，氧化硅有硅烷醇基，通过该硅烷醇基产生的氢键或硅氧烷键，第 2 层膜增强与第 1 层膜的结合。由本发明人的迄今为止的研究结果判明，第 1 层完全不含氧化硅的

场合,若在碱溶液中长时间浸渍疏水性膜,则第2层有时从第1层剥离。另外,本发明人发现,要在表面的氧化膜或活性氢少的铂和云母等基材上粘附性好地形成疏水膜的场合,该第1层膜是有用的。

第1层的烧成温度高时可形成膜与基材的粘附性好、耐碱性高的膜。更优选的温度为300°C-500°C。

本实施例在耐碱性低的玻璃和陶瓷等上形成疏水膜的场合特别有效。

(实施形态8)

本发明的第8实施形态是在固体基材上的疏水膜的制造方法,包含以下步骤:将醇钛、醇硅、有机溶剂、水、以及酸催化剂混合而制备的第1涂敷液涂敷后,在300°C以上烧成的步骤;将有氟化碳链的硅烷偶合剂、有机溶剂、水、以及酸性催化剂混合而制备的第2涂敷液进行涂敷的步骤;在100°C以上加热上述基材的步骤,其中,在上述第1涂敷液中,上述醇硅的比例按摩尔换算为醇钛的10%-30%。

与实施形态7同样,作为醇钛有四乙氧化钛($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、四正丙氧化钛($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{CH}_3)_4$)、四异丙氧化钛($\text{Ti}(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_4$)、四正丁氧化钛($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_6\text{CH}_3)_4$)等。另外,作为醇硅,有四甲氧基硅烷($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$)、四乙氧基硅烷($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)等。再者,醇钛一般反应性高,用少量的水分就引起水解·脱水聚合,涂敷液变得不稳定,因此在涂敷液中为了抑制醇钛进行反应而加入抑制剂。作为抑制剂,有乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯等的 β -二酮类和胺等。当将第1涂敷液涂敷到基材上后烧成时,形成氧化钛(TiO_x ; $0 < x \leq 2$)和氧化硅(SiO_y ; $0 < y \leq 2$)的混合膜。另外,与实施形态5同样,作为有氟化碳链的硅烷偶合剂,有 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{SiR}_{3-m}\text{X}_m$ (R为甲基或乙基,n为1-12的自然数,m为1-3的自然数。再者,m=1的场合,R存在2个,但这2个也可以是分别不同的结构)。在此,为了赋予膜以高的疏水性,优选n=6-10。另外,为了很好地控制涂敷液的反应,希望X为烷氧基。进一步地,为

了形成更高密度的膜，希望 m 为 3。

对于只在氟化直链分子的一个末端结合了烷氧基甲硅烷基的硅烷偶合剂，3 维聚合的膜难形成，其膜的密度比实施形态 1 的膜低，碱溶液也容易浸透膜内部。但是，本发明人发现，在第 1 层的钛和硅氧化膜中，硅原子的比按摩尔换算为钛原子的 20-30%时，第 2 层的硅烷偶合剂存在充分的羟基以至于第 2 层的硅烷偶合剂高密度地附着，而且耐碱溶液强。

第 1 层的烧成温度高时可形成膜与基材的粘附性好、耐碱性高的膜。更优选的温度为 300°C-500°C。

10

(实施形态 9)

本发明的第 9 实施形态是喷墨嘴，如图 6 所示那样，具有有吐出墨的喷嘴孔 34 的喷嘴板 33、和在该喷嘴板的吐出墨的一侧形成了疏水膜 39 的喷墨嘴 30 作为构成部件，上述疏水膜使用在实施形态 1-4 中说明的疏水膜。

15

(实施形态 10)

本发明的第 10 实施形态是喷墨嘴的制造方法，在喷嘴板上使用实施形态第 5-8 的方法形成疏水膜。

20

(实施形态 11)

本发明的第 11 实施形态是喷墨式记录装置。图 7 表示有本发明的喷墨头的喷墨式记录装置的总体概略构成。该图的喷墨式记录装置 140 具备利用压电元件的压电效果进行记录的本发明的喷墨头 141，使由该喷墨头 141 吐出的墨滴固着在纸等记录介质 142 上，在记录介质 142 上进行记录。上述喷墨头 141 搭载在设置在沿主扫描方向 X 配置的滑架轴 143 的滑架 144 上，滑架 144 沿滑架轴 143 往复运动，在主扫描方向 X 上往复运动。而且，喷墨式记录装置 140 具备在与喷墨头 141 的横向(即

25

主扫描方向 X)大致垂直方向的副扫描方向 Y 使上述记录介质 142 相对地移动的多个辊(移动手段) 145。

以下说明本发明的具体的实施例。再者，本发明并不限于以下的实施例。

5

(实施例 1)

基材使用大小为 5cm×5cm、厚度 0.2mm 的不锈钢基材(SUS304)。混合以下示出的组成的化学物质，制作涂敷液。

(1) 乙醇: 60ml

10

(2) 1, 6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷

$((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 4ml

(3) (2-全氟辛基)乙基三甲氧基硅烷

$(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 1ml

(4) 水: 1ml

15

(5) 盐酸(36 体积%): 0.1ml

将这些混合液采用旋涂法涂敷到基材上。旋涂的条件为 800rpm、20 秒。其后，在室温干燥基材 1 小时后，在 200℃烧成 30 分钟。再者，旋涂时的环境为：温度 24℃、相对湿度 34%。在该环境下的露点为 5℃。

20

再者，为了参照，使用过去使用的方法制作了疏水涂膜。

(a) 比较例 1(现有技术例 1)

制作 400ml 在全氟辛烷中溶解了 1vol%的(2-全氟辛基)乙基三氯硅烷 $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3)$ 的反应溶液，加入到 500ml 的烧杯中。准备 500ml 的烧杯 3 个，在各烧杯中放入约 400ml 全氟辛烷。

25

其次，将基材浸渍在装有反应溶液的烧杯中 2 小时。其后，取出基材，在装有全氟辛烷的烧杯中洗净。该洗净顺序地使用 3 个烧杯进行。该结果，在基材上形成了氟烷基三氯硅烷的单分子膜。以上的操作全部在用干燥氮气氛充满的手套箱中进行。

(b) 比较例 2 (现有技术例 2)

混合以下示出的组成的化学物质, 制作涂敷液。

(1) 乙醇: 100ml

(2) 四乙氧基硅烷 ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$): 25ml

5 (3) (2-全氟辛基) 乙基三甲氧基硅烷
($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$): 4ml

(4) 水: 7ml

(5) 盐酸 (36 体积%): 0.4ml

10 将此涂敷液在 3000rpm、20 秒的条件下旋涂到基材上。其后, 在
300°C 烧成基材 30 分钟。

疏水膜的评价进行以下 3 个项目。

疏水性的评价

(1) 测定疏水膜对纯水的静接触角。

15 (2) 耐碱特性: 在 pH=8.0 的缓冲溶液中浸渍涂敷了疏水膜的基
材, 在 80°C 放置 100 小时。其后, 取出基材, 测定对纯水的
静接触角。再者, 缓冲溶液是适量混合以下的 A、B 液制作
成 pH=8.0。

A 液: 0.2M 硼酸、0.2M 氯化钾

B 液: 0.2M 碳酸钠

20 (3) 耐磨性的评价

将用水浸湿的布巾(棉 100%)以 $2 \times 10^5 \text{dyn/cm}^2$ (约 0.2kg 重量/cm²)
的载荷压在疏水膜上, 往复擦 1000 次。测定擦后的疏水膜对纯水的静
接触角。

25 将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表 1。如表 1 所示, 与以前
的方法制作的疏水膜比, 可实现耐碱性高的、耐磨性优异的疏水膜。

(实施例 2)

基材使用大小为 5cm×5cm、厚度 0.2mm 的不锈钢基材 (SUS304)。

分别混合以下示出的组成的化学物质，制作第 1、第 2 涂敷液。

第 1 涂敷液

(1) 乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇混合溶液 (体积比=8: 2): 60ml

(2) 1, 6-双(三甲氧基甲硅烷基乙基)全氟己烷

5 $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_6\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 6ml

(3) 水: 1ml

(4) 盐酸 (36 体积%): 0.1ml

第 2 涂敷液

(1) 乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇混合溶液 (体积比=8: 2): 60ml

10 1, 6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷

$((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 4ml

(2) (2-全氟辛基)乙基三甲氧基硅烷

$(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 1ml

(3) 水: 1ml

15 (4) 盐酸 (36 体积%): 0.1ml

首先，将第 1 涂敷液以 3000rpm、20 秒的条件涂敷到基材上后，接着，以 800rpm、20 秒涂敷第 2 涂敷液。其后，在室温干燥基材 1 小时后，在 200℃烧成 30 分钟。再者，旋涂时的环境为：温度 24℃、相对湿度 34%。在该环境下的露点为 5℃。

20 将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表 1。据此，与以前的方法制作的疏水膜比，可实现耐碱性高的、耐磨性优异的疏水膜。再者，在本实施形态中，由于第 1 层提高疏水膜与基材的粘附性，所以耐磨性与实施形态 1 比变好。

25 (实施例 3)

用与实施例 2 同样的方法形成了疏水膜。但是，涂敷第 2 涂敷液后在 300℃烧成基材 10 分钟后，涂敷第 2 涂敷液。

将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表 1。据此，与以前的方法

制作的疏水膜比，可实现耐碱性高的、耐磨性优异的疏水膜。

(实施例 4)

基材使用大小为 5cm×5cm、厚度 0.2mm 的不锈钢基材 (SUS304)。

5 分别混合以下示出的组成的化学物质，制作第 1、第 2、第 3 涂敷液。

第 1 涂敷液

(1) 乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇混合溶液 (体积比=8: 2): 50ml

(2) 四异丙氧化钛: 10ml

10 (3) 四乙氧基硅烷: 2ml

(4) 乙酰丙酮: 3ml

(5) 盐酸 (36 体积%): 0.2ml

(6) 水: 2ml

第 2 涂敷液

15 (1) 乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇混合溶液 (体积比=8: 2): 60ml

(2) 1, 6-双 (三甲氧基甲硅烷基乙基) 全氟己烷

$((\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_6\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 6ml

(3) 水: 1ml

(4) 盐酸 (36 体积%): 0.1ml

20 第 3 涂敷液

(1) 乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇混合溶液 (体积比=8: 2): 60ml

1, 6-双 (三甲氧基甲硅烷基) 己烷

$((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 4ml

(2) (2-全氟辛基) 乙基三甲氧基硅烷

25 $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 1ml

(3) 水: 1ml

(5) 盐酸 (36 体积%): 0.1ml

首先，将第 1 涂敷液以 3000rpm、20 秒的条件涂敷到基材上后，在

室温干燥 1 小时后，在 450℃烧成 5 分钟。其次，在基材返回到室温的状态下，首先以 3000rpm、20 秒的条件将第 2 涂敷液涂敷到基材上后，接着，以 800rpm、20 秒涂敷第 3 涂敷液。其后，在室温干燥基材 1 小时后，在 200℃烧成 30 分钟。再者，旋涂时的环境为：温度 24℃、相对湿度 34%。在该环境下的露点为 5℃。

将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表 1。据此，与以前的方法制作的疏水膜比，可实现耐碱性高的、耐磨性优异的疏水膜。再者，在本实施形态中，由于第 1 层与基材、以及第 2 层的粘附性优异，所以耐磨性与实施例 1 和比 2 变好。

10

(实施例 5)

与实施例 4 同样地形成了疏水膜。但是，涂敷第 2 涂敷液后在 300℃烧成基材 10 分钟后，涂敷第 3 涂敷液。

将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表 1。据此，与以前的方法制作的疏水膜比，可实现耐碱性高的、耐磨性优异的疏水膜。

15

(实施例 6)

与实施例 4 同样地形成了疏水膜。但是，代替第 3 涂敷液的 1, 6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷，使用了 1, 2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷 $((C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3)$ 。

20

将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表 1。据此，与以前的方法制作的疏水膜比，可实现耐碱性高的、耐磨性优异的疏水膜。

(实施例 7)

基材使用大小为 5cm×5cm、厚度 0.2mm 的不锈钢基材(SUS304)。制备以下所示的 C-1、C-2 液。

25

C-1 液

(1) 乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇的混合溶液(体积比为 8: 2): 30ml

(2) 1, 4-双(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯 $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 2ml, 以后将该化学物质称为硅烷偶合剂(A)

(3) (2-全氟辛基)乙基三甲氧基硅烷

5 (CF₃(CF₂)₇C₂H₄Si(OCH₃)₃): 0.2ml, 以后将该化学物质称为硅烷偶合剂(B)

C-2 液

(1) 乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇的混合溶液(体积比为 8: 2): 19.5ml

(2) 纯水: 30 ml

(3) 盐酸(36 体积%): 0.5ml

10 一边用搅拌器搅拌 C-1 液, 一边少量滴加 C-2 液 5ml。滴加后搅拌约 1 小时制作涂敷液。在该涂敷液中, 按摩尔比计, 纯水/硅烷偶合剂(A) 为约 30, 硅烷偶合剂(B)/硅烷偶合剂(A) 为约 0.1。将这些混合液采用旋涂法涂敷到基材上。旋涂的条件为 3000rpm、20 秒。再者, 旋涂时的环境为: 温度 24℃、相对湿度 34%。在该环境下的露点为 15℃。其后, 在室温干燥基材 1 小时后, 在 200℃烧成 30 分钟。

将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表 1。据此, 与以前的方法制作的疏水膜比, 可实现耐碱性高的、耐磨性优异的疏水膜。

再者, 本实施例使用的 1, 4-双(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯由于含苯环, 所以与实施例 1 使用的 1, 6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷比 20 硬(分子结构可取得的自由度少), 该分子致密地堆积, 膜密度变大, 耐磨性提高。

由表 1 的结果看不出本实施例和实施例 1 间的疏水膜耐磨性的差别有多大, 但在耐磨试验中, 代替浸湿的布巾, 使用干燥的棉纸(tissue paper, 纸浆 100%) 25 的场合, 其特性之差显著地体现。即, 将本实施例制作的疏水膜和实施例 1 制作的膜用干燥的棉纸擦 500 次, 观测膜表面状态的结果, 本实施形态的膜表面为划大约十几条伤, 但实施例 1 的场合划了大约 30 条伤。在没有水的状态下, 棉纸的纸浆在磨损试验中其起研磨剂的作用, 可推测出由于膜的密度的差别, 在划伤方面体现出差

别。

(实施例 8)

与实施例 2 同样地形成疏水膜。但是，第 2 涂敷液使用了实施例 7
5 的涂敷液。将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表 1。据此，与以前的方法制作的疏水膜比，可实现耐碱性高的、耐磨性优异的疏水膜。

再者，本实施例使用的 1, 4-双(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯由于含苯环，所以比实施例 2 使用的 1, 6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷硬
10 (分子结构可取得的自由度(柔性)少)，该分子致密地堆积，膜密度变大，耐磨性提高。

由表 1 的结果看不出耐磨性的差别有多大，但在耐磨试验中，代替浸湿的布巾，使用干燥的棉纸(纸浆 100%)的场合，其特性之差显著地体现。即，将本实施例制作的疏水膜和实施例 2 制作的膜用干燥的棉
15 纸擦 500 次，观测膜表面状态。本实施形态的膜表面为划大约十几条伤，但实施例 2 的场合划了大约 30 条伤。在没有水的状态下，棉纸的纸浆在磨损试验中其起研磨剂的作用，可推测出由于膜的密度的差别，在划伤方面体现出差别。

(实施例 9)

与实施例 4 同样地形成疏水膜。但是，第 3 涂敷液使用了实施例 7
20 的涂敷液。将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表 1。据此，与以前的方法制作的疏水膜比，可实现耐碱性高的、耐磨性优异的疏水膜。

再者，本实施例使用的 1, 4-双(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯由于含苯环，所以比实施例 4 使用的 1, 6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷硬
25 (分子结构可取得的自由度少)，该分子致密地堆积，膜密度变大，耐磨性提高。

由表 1 的结果看不出耐磨性的差别有多大，但在耐磨试验中，代替浸湿的布巾，使用干燥的棉纸(纸浆 100%)的场合，其特性之差显著

地体现。即，将本实施例制作的疏水膜和实施例 4 制作的膜用干燥的棉纸擦 500 次，观测膜表面状态。本实施例的膜表面为划大约十几条伤，但实施例 4 的场合划了大约 30 条伤。在没有水的状态下，棉纸的纸浆在磨损试验中其起研磨剂的作用，可推测出由于膜的密度的差别，在划伤方面体现出差别。

(实施例 10)

与实施例 4 同样地形成疏水膜。但是，第 3 涂敷液使用了实施例 7 的涂敷液。又，第 3 涂敷液涂敷后的烧成温度为 300℃、15 分钟。

10 将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表 1。据此，与以前的方法制作的疏水膜比，可实现耐碱性高的、耐磨性优异的疏水膜。

再者，本实施例使用的第 3 层疏水膜由于含苯环，耐热性高，所以可在比只含烃链的、例如实施例 4 制作的膜高的温度下烧成。一般烧成温度越高，硅烷偶合剂的脱水聚合反应越进行，形成密度高的聚合膜，其膜的硬度和基材的粘附性也高。所以，由表 1 可知，本实施例制作的疏水膜与烧成温度为 200℃的其他疏水膜相比，耐磨性高。

另外，同样调查了与实施例 9 制作的膜的耐磨性的不同。在耐磨性试验中，代替浸湿的布巾，使用干燥的棉纸（纸浆 100%）的场合，其特性之差显著地体现。即，将本实施例制作的疏水膜和实施例 9 制作的膜用干燥的棉纸擦 500 次，观测膜表面状态。在本实施例制作的膜上，膜表面完全没有产生划伤，但在实施例 9 的膜上，产生了十几条的伤。这显示出，即使涂敷相同的涂敷液，烧成温度高的本实施例的膜与烧成温度比其低的实施例 9 的膜比，耐磨性提高。

表 1 由实施例、比较例制作的疏水膜的评价结果

疏水膜的种类	对水的静接触角（度）		
	初期值	在 PH=8 的溶液中、 70℃、100 小时后	用浸湿布巾进行 的磨损试验后
实施例 1	101	100	92
实施例 2	101	100	95
实施例 3	101	100	98
实施例 4	101	101	100
实施例 5	101	101	100
实施例 6	101	100	100
实施例 7	101	100	100
实施例 8	101	100	100
实施例 9	101	100	100
实施例 10	101	100	101
比较例 1	110	15	109
比较例 2	104	5（膜溶解）	103

（实施例 11）

基材使用大小为 3cm×3cm、厚度 100 μ m 的不锈钢基材(SUS304)。

5 混合以下示出的组成的化学物质，制作涂敷液。

(1) 乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇混合溶液（体积比=8: 2）: 60ml

(2) 1, 6-双（三甲氧基甲硅烷基）己烷

$((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 4ml

(3) (2-全氟辛基) 乙基三甲氧基硅烷

10 $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 1ml

(4) 水: 1ml

(5) 盐酸（36 体积%）: 0.1ml

将这些混合液采用旋涂法涂敷到基材上。旋涂的条件为 800rpm、20 秒。其后，在室温干燥基材 1 小时后，在 200℃烧成 30 分钟。再者，

旋涂时的环境为：温度 24℃、相对湿度 34%。在该环境下的露点为 5℃。其后，采用放电加工在基材上开 400 个直径 30 μm 的喷嘴用贯通孔，制成喷墨嘴（以下记为喷嘴板），使用它组装印字用头，组成为喷墨印刷机。

- 5 喷嘴板的评价是进行以下的 4 个项目。再者，用于评价的墨为 pH=9.0、表面张力 35dyn/cm 的黑色墨。墨是按预定比例混合黑色染料、丙三醇、浸透剂、pH 调整剂、水而制成的。又，评价(A)-(C)采用未开喷嘴孔的基材评价。

A. 疏水性的评价

- 10 测定疏水膜对墨的静接触角和后退接触角。又，在喷嘴板上滴约 30 μl 的墨，将其用大小为 5mm×30mm、厚度为 1mm 的聚丁二烯橡胶板拭去，调查墨残留否。具体地说，将橡胶板相对于喷嘴板面垂直地配置，长度 5mm 的边接触到喷嘴板上，在一个方向移动，除去墨。用肉眼确认能否除去。

15 B. 耐墨特性

将喷嘴板浸渍在墨中，在 70℃放置 500 小时后取出，用纯水洗净后，测定相对于墨的静接触角和后退接触角。又，与（A）同样地也评价墨的拭除性。

C. 耐磨性特性

- 20 将大小 5mm×30mm、厚度 1mm 的聚丁二烯的橡胶板相对于喷嘴板面垂直地配置，长度 5mm 的边接触到喷嘴板上，将橡胶板向喷嘴板方向压约 2mm 左右。然后，在该状态用 5mm 的边擦 5 万次。其后，测定喷嘴板对墨的静接触角和后退接触角。

D. 印字特性评价

- 25 将喷嘴板浸渍在墨中，在 70℃放置 500 小时后，使用该喷嘴板组装印字头，组成为印刷机，进行印字。所印刷出的质量与使用未处理的喷嘴板进行印刷的比较。将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表 2。

（1）结果（A）的评价：墨相对于磨得尽可能接近于镜面的氟树脂

的静接触角为 70 度，后退接触角为 70 度。所以，接近于该值的疏水膜可以说有与氟树脂匹敌的疏墨性。另外，静接触角和后退接触角越接近，在用橡胶板拭喷嘴表面时，残存墨越容易被除去。由此次结果看出，未得到与氟树脂匹敌的疏墨性，但墨充分迸开，即使用橡胶板拭也能完全
5 除去残存墨。所以，可实现墨良好地迸开的疏水膜。

(2) 结果 (B) 的评价：试验后相对于墨的接触角降低，但即使该静接触角值，也可确认，墨充分迸开，通过橡胶板拭，残存墨完全被除去。所以显示出可实现对墨有耐久性的疏水膜。

(3) 结果 (C) 的评价：由于接触角值几乎未变化，所以看出可实
10 现有耐磨性的疏水膜。

(4) 结果 (D) 的评价：吐出特性与试验前的喷嘴板同样地良好。由此显示出可实现对墨有耐久性的喷嘴板。

由以上的结果，可实现能适用于喷墨印刷机的喷嘴板。再者，在本实施形态中，作为涂敷液的溶剂，使用了乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇的混
15 合溶液，该溶液对基材的润湿性好，容易形成均匀的疏水膜。另外，在有烃链的硅烷偶合剂中，将构成碳链的碳数定为 6，该值对防止碱成分侵入到膜内是充分的，并且，能够形成耐磨性优异的高密度的膜。

(实施例 12)

20 基材使用大小为 3cm×3cm、厚度 100 μ m 的不锈钢基材(SUS304)。混合以下示出的组成的化学物质，制作第 1、第 2 涂敷液。

1. 第 1 涂敷液

(1) 乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇混合溶液 (体积比=8: 2): 60ml

(2) 1, 6-双(三甲氧基甲硅烷基乙基)全氟己烷

25 $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_6\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 6ml

(3) 水: 1ml

(4) 盐酸 (36 体积%): 0.1ml

2. 第 2 涂敷液

(1) 乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇混合溶液 (体积比=8: 2): 60ml

(2) 1, 6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷

$((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 4ml

(3) (2-全氟辛基)乙基三甲氧基硅烷

5 $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 1ml

(4) 水: 1ml

(5) 盐酸 (36 体积%): 0.1ml

将这些混合液采用旋涂法涂敷到基材上。首先, 将第 1 涂敷液以 3000rpm、20 秒的条件涂敷到基材上后, 接着, 以 800rpm、20 秒涂敷
10 第 2 涂敷液。其后, 在室温干燥基材 1 小时后, 在 200℃烧成 30 分钟。再者, 旋涂时的环境为: 温度 24℃、相对湿度 34%。在该环境下的露点为 5℃。将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表 2。

1. 结果 (A) 的评价: 显示出可实现墨良好地进开的疏水膜。
2. 结果 (B) 的评价: 显示出可实现对墨有耐久性的疏水膜。
- 15 3. 结果 (C) 的评价: 显示出可实现有耐磨性的疏水膜。
4. 结果 (D) 的评价: 显示出可实现对墨有耐久性的喷嘴板。

由以上的结果, 可实现能适用于喷墨印刷机的喷嘴板。

再者, 作为构成第 1 层膜的硅烷偶合剂, 使用了 1, 8-双(三甲氧基甲硅烷基乙基)全氟己烷, 该偶合剂的氟化碳链的长度对防止碱成分
20 侵入到膜内是充分的, 并且, 能够形成耐磨性优异的高密度的膜。

(实施例 13)

用与实施例 12 同样的方法形成了疏水膜。但是, 涂敷第 2 涂敷液后在 300℃烧成基材 10 分钟后, 涂敷第 2 涂敷液。将本实施例制作的疏
25 水膜评价结果示于表 2。

1. 结果 (A) 的评价: 显示出可实现墨良好地进开的疏水膜。
2. 结果 (B) 的评价: 显示出可实现对墨有耐久性的疏水膜。
3. 结果 (C) 的评价: 显示出可实现有耐磨性的疏水膜。

4. 结果 (D) 的评价: 显示出可实现对墨有耐久性的喷嘴板。

由以上的结果, 可实现能适用于喷墨印刷机的喷嘴板。

(实施例 14)

5 基材使用大小为 $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ 、厚度为 $100\ \mu\text{m}$ 的不锈钢基材 (SUS304)。分别混合以下示出的组成的化学物质, 制作第 1、第 2、第 3 涂敷液。

1. 第 1 涂敷液

- (1) 乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇混合溶液 (体积比=8: 2): 50ml
- 10 (2) 四异丙氧化钛: 10ml
- (3) 四乙氧基硅烷: 2ml
- (4) 乙酰丙酮: 3ml
- (5) 盐酸 (36 体积%): 0.2ml
- (6) 水: 2ml

15 2. 第 2 涂敷液

- (1) 乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇混合溶液 (体积比=8: 2): 60ml
- (2) 1, 8-双 (三甲氧基甲硅烷基乙基) 全氟己烷
 $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_6\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 6ml
- (3) 水: 1ml
- 20 (4) 盐酸 (36 体积%): 0.1ml

3. 第 3 涂敷液

- (1) 乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇混合溶液 (体积比=8: 2): 60ml
- (2) 1, 6-双 (三甲氧基甲硅烷基) 己烷
 $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 4ml
- 25 (3) (2-全氟辛基) 乙基三甲氧基硅烷
 $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 1ml
- (3) 水: 1ml
- (6) 盐酸 (36 体积%): 0.1ml

首先，将第1涂敷液以3000rpm、20秒的条件涂敷到基材上后，在室温干燥1小时后，在450℃烧成5分钟。其次，在基材返回到室温的状态下，以3000rpm、20秒的条件将第2涂敷液涂敷到基材上后，接着，以800rpm、20秒涂敷第3涂敷液。其后，在室温干燥基材1小时后，
5 在200℃烧成30分钟。再者，旋涂时的环境为：温度24℃、相对湿度34%。在该环境下的露点为5℃。

将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表2。

1. 结果(A)的评价：显示出可实现墨良好地进开的疏水膜。
2. 结果(B)的评价：显示出可实现对墨有耐久性的疏水膜。
- 10 3. 结果(C)的评价：显示出可实现有耐磨性的疏水膜。
4. 结果(D)的评价：显示出可实现对墨有耐久性的喷嘴板。

由以上的结果，可实现能适用于喷墨印刷机的喷嘴板。

再者，在本实施例中，将作为第1层膜的成分的醇硅和醇钛的容量比定为2:10，该值使得膜不被碱成分破坏，并且有使第2层膜密合的
15 足够的表面羟基密度。

(实施例15)

与实施例14同样地形成了疏水膜。但是，涂敷第2涂敷液后在300℃烧成基材10分钟后，然后涂敷第3涂敷液。将本实施例制作的疏水
20 膜评价结果示于表2。

1. 结果(A)的评价：显示出可实现墨良好地进开的疏水膜。
2. 结果(B)的评价：显示出可实现对墨有耐久性的疏水膜。
3. 结果(C)的评价：显示出可实现有耐磨性的疏水膜。
4. 结果(D)的评价：显示出可实现对墨有耐久性的喷嘴板。

25 由以上的结果，可实现能适用于喷墨印刷机的喷嘴板。

(实施例16)

与实施例14同样地形成了疏水膜。但是，代替第3涂敷液的1，

6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷,使用了1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷((C₂H₅O)₃Si(CH₂)₂Si(OC₂H₅)₃)。将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表2。

1. 结果(A)的评价: 显示出可实现良好地进开的疏水膜。
 2. 结果(B)的评价: 显示出可实现对墨有耐久性的疏水膜。
 3. 结果(C)的评价: 显示出可实现有耐磨性的疏水膜。
 4. 结果(D)的评价: 显示出可实现对墨有耐久性的喷嘴板。
- 由以上的结果, 可实现能适用于喷墨印刷机的喷嘴板。

10 (实施例 17)

基材使用大小为 3cm×3cm、厚度 100 μ m 的不锈钢基材(SUS304)。调整以下所示的 C-1、C-2 液。

C-1 液

- (1) 乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇的混合溶液(体积比为 8: 2): 30ml
- 15 (2) 1, 4-双(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯
(CH₃O)₃SiC₂H₄C₆H₄C₂H₄Si(OCH₃)₃: 2ml, 以后将该化学物质称为硅烷偶合剂(A)
- (3) (2-全氟辛基)乙基三甲氧基硅烷
(CF₃(CF₂)₇C₂H₄Si(OCH₃)₃): 0.2ml, 以后将该化学物质称为硅烷偶
- 20 合剂(B)

C-2 液

- (4) 乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇的混合溶液(体积比为 8: 2): 19.5ml
- (5) 纯水: 30 ml
- (6) 盐酸(36 体积%): 0.5ml

25 一边用搅拌器搅拌 C-1 液, 一边少量滴加 5ml C-2 液。滴加后搅拌约 1 小时而制作涂敷液。在该涂敷液中, 按摩尔比计, 纯水/硅烷偶合剂(A)为约 30, 硅烷偶合剂(B)/硅烷偶合剂(A)为约 0.1。与实施例 11 一样地将这些混合液采用旋涂法涂敷到基材上。旋涂的条件为

3000rpm、20秒。再者，旋涂时的环境为：温度24℃、相对湿度34%。在该环境下的露点为5℃。其后，在室温干燥基材1小时后，在200℃烧成30分钟。

将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表2。

- 5
1. 结果(A)的评价：显示出可实现墨良好地进开的疏水膜。
 2. 结果(B)的评价：显示出可实现对墨有耐久性的疏水膜。
 3. 结果(C)的评价：显示出可实现有耐磨性的疏水膜。
 4. 结果(D)的评价：显示出可实现对墨有耐久性的喷嘴板。

由以上的结果，可实现能适用于喷墨印刷机的喷嘴板。

- 10
- 再者，本实施例使用的1,4-双(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯由于含苯环，所以比实施例11使用的1,6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷硬(分子结构可取得的自由度少)，该分子致密地堆积，膜密度变大，耐磨性提高。

- 15
- 由表2的结果看不出耐磨性的差别有多大，但在颜料墨的存在下进行耐磨试验的场合，其特性之差显著地体现。即，将本实施例制作的疏水膜和实施例11制作的膜用浸染了颜料墨的棉棒擦100次，观测膜表面状态的结果，本实施形态的膜表面为划大约十几条伤，但实施例11的场合划了大约30条伤。在颜料墨中加入硬的无机物质，在磨损试验中其起研磨剂的作用，可推测出由于膜的密度的差别，在划伤方面体现
- 20
- 出差别。

(实施例18)

与实施例12同样地形成疏水膜。但是，第2涂敷液使用了实施例17的涂敷液。将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表2。

- 25
1. 结果(A)的评价：显示出可实现墨良好地进开的疏水膜。
 2. 结果(B)的评价：显示出可实现对墨有耐久性的疏水膜。
 3. 结果(C)的评价：显示出可实现有耐磨性的疏水膜。
 4. 结果(D)的评价：显示出可实现对墨有耐久性的喷嘴板。

由以上的结果，可实现能适用于喷墨印刷机的喷嘴板。

再者，本实施例使用的 1, 4-双（三甲氧基甲硅烷基乙基）苯由于含苯环，所以比实施例 11 使用的 1, 6-双（三甲氧基甲硅烷基）己烷硬（分子结构可取得的自由度少），该分子致密地堆积，膜密度变大，耐
5 磨性提高。

由表 2 的结果看不出耐磨性的差别有多大，但在颜料墨的存在下进行耐磨试验的场合，其特性之差显著地体现。即，将本实施例制作的疏水膜和实施例 12 制作的膜用浸染了颜料墨的棉棒擦 100 次，观测膜表面状态的结果，本实施形态的膜表面为划大约十几条伤，但实施例 12
10 的场合划了大约 30 条伤。在颜料墨中加入硬的无机物质，在磨损试验中其起研磨剂的作用，可推测出由于膜的密度的差别，在划伤方面体现出差别。

（实施例 19）

15 与实施例 14 同样地形成疏水膜。但是，第 3 涂敷液使用了实施例 17 的涂敷液。将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表 2。

1. 结果（A）的评价：显示出可实现墨良好地进开的疏水膜。
2. 结果（B）的评价：显示出可实现对墨有耐久性的疏水膜。
3. 结果（C）的评价：显示出可实现有耐磨性的疏水膜。
- 20 4. 结果（D）的评价：显示出可实现对墨有耐久性的喷嘴板。

由以上的结果，可实现能适用于喷墨印刷机的喷嘴板。

再者，本实施例使用的 1, 4-双（三甲氧基甲硅烷基乙基）苯由于含苯环，所以比实施例 14 使用的 1, 6-双（三甲氧基甲硅烷基）己烷硬（分子结构可取得的自由度少），该分子致密地堆积，膜密度变大，耐
25 磨性提高。

由表 2 的结果看不出耐磨性的差别有多大，但在颜料墨的存在下进行耐磨试验的场合，其特性之差显著地体现。即，将本实施例制作的疏水膜和实施例 14 制作的膜用浸染了颜料墨的棉棒擦 100 次，观测膜表

面状态，结果本实施形态的膜表面为划大约十几条伤，但实施例 14 的场合划了大约 30 条伤。在颜料墨中加入硬的无机物质，在磨损试验中其起研磨剂的作用，可推测出由于膜的密度的差别，在划伤方面体现出差别。

5

(实施例 20)

与实施例 14 同样地形成疏水膜。但是，第 3 涂敷液使用了实施例 17 的涂敷液。又，第 3 涂敷液涂敷后的烧成温度为 300℃、15 分钟。将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表 2。

- 10
1. 结果 (A) 的评价：显示出可实现墨良好地进开的疏水膜。
 2. 结果 (B) 的评价：显示出可实现对墨有耐久性的疏水膜。
 3. 结果 (C) 的评价：显示出可实现有耐磨性的疏水膜。
 4. 结果 (D) 的评价：显示出可实现对墨有耐久性的喷嘴板。

由以上的结果，可实现能适用于喷墨印刷机的喷嘴板。

- 15
- 再者，本实施例使用的第 3 层疏水膜由于含苯环，耐热性高，所以可在比只含烃链的、例如实施例 14 制作的膜高的温度下烧成。一般烧成温度越高，硅烷偶合剂的脱水聚合反应增长地进行，形成密度高的聚合膜，其膜的硬度和基材的粘附性也高。所以，本实施例制作的疏水膜与烧成温度为 200℃ 的其他疏水膜相比，耐磨性高。

- 20
- 由表 2 的结果看不出耐磨性的差别有多大，但在颜料墨的存在下进行耐磨试验的场合，其特性之差显著地体现。即，将本实施例制作的疏水膜和实施例 14 制作的膜用浸染了颜料墨的棉棒擦 100 次，观测膜表面状态的结果，本实施形态的膜表面为划大约十几条伤，但实施例 14 的场合划了大约 30 条伤。在颜料墨中加入硬的无机物质，在磨损试验
- 25
- 中其起研磨剂的作用，可推测出由于膜的密度的差别，在划伤方面体现出差别。

另外，同样调查了与实施例 19 制作的膜的耐磨性的不同。为此，用由颜料墨浸湿的棉棒擦膜表面 1000 次，调查两者的不同。其结果是，

本实施例制作的膜表面产生 20 条左右的伤，但实施例 19 制作的膜在膜表面上产生了 50 条左右的伤。这显示出，即使涂敷相同的涂敷液，烧成温度高的本实施例的膜与烧成温度比其低的实施例 19 的膜比，耐磨性提高。

5

(实施例 21)

基材使用大小为 3cm×3cm、厚度 100 μ m 的不锈钢基材(SUS304)。分别混合以下示出的组成的化学物质，制作第 1、第 2 涂敷液。

1. 第 1 涂敷液

- 10 (1) 乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇的混合溶液 (体积比=8: 2): 50ml
四异丙氧化钛: 10ml
- (2) 四乙氧基硅烷: 2ml
- (3) 乙酰丙酮: 3ml
- (4) 盐酸 (36 体积%): 0.2ml
- 15 (5) 水: 2ml

2. 第 2 涂敷液

- (1) 乙醇和 2, 2, 2-三氟乙醇的混合溶液 (体积比=8: 2): 60ml
- (2) (2-全氟辛基) 乙基三甲氧基硅烷
($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$): 6ml
- 20 (3) 水: 1ml
- (4) 盐酸 (36 体积%): 0.1ml

首先，将第 1 涂敷液以 3000rpm、20 秒的条件旋涂后，在室温干燥基材 1 小时后，在 450℃烧成 5 分钟。其次，在基材返回到室温的状态下，以 800rpm、20 秒的条件将第 2 涂敷液涂敷到基材上后，在室温干燥基材 1 小时后，在 300℃烧成 30 分钟。将本实施例制作的疏水膜评价结果示于表 2。

25

1. 结果 (A) 的评价: 静接触角比相对于氟树脂的值大可推测为是由于第 2 层的聚合膜的表面凹凸大。一般地，若表面凹凸大则有后退接

触角变小的倾向，本次结果也反映了这一点。但是，即使有这样的凹凸，墨的拭去性能也充分。所以，显示出可实现墨良好地进开的疏水膜。

2. 结果（B）的评价：显示出可实现对墨有耐久性的疏水膜。

3. 结果（C）的评价：试验后静接触角和后退接触角降低。另外，
5 静接触角和后退接触角的值变小。这显示出，通过耐磨试验，第2层的疏水膜表面的一部分被磨削，表面凹凸消失，变得平坦。在该状态下评价墨拭去性，结果墨可完全地除去。所以，显示出可实现有耐磨性的疏水膜。

4. 结果（D）的评价：显示出可实现对墨有耐久性的喷嘴板。

10

表 2 实施例制作的疏水膜的评价结果

疏水膜的种 类	相对于墨的接触角 (静接触角-后退接触角：单位 度)			
	初期值	在墨中在 70℃浸 渍 500 小时后	擦 10 万次后	在墨中在 70℃浸渍 500 小时后的印字特性
实施例 11	61-59	50-48	61-59	良好
实施例 12	62-60	50-48	62-60	良好
实施例 13	62-61	50-48	62-61	良好
实施例 14	62-61	50-48	62-61	良好
实施例 15	62-61	50-48	62-61	良好
实施例 16	62-61	45-40	62-61	良好
实施例 17	65-62	55-52	65-62	良好
实施例 18	66-62	55-52	66-62	良好
实施例 19	66-62	55-52	66-62	良好
实施例 20	66-62	55-52	66-62	良好
实施例 21	90-70	70-40	70-60	良好

由以上的结果，可实现耐碱性的疏水膜。进一步地，使用该膜可实现能适用于喷墨印刷机的喷嘴板。再者，在本发明的实施形态和实施例中，作为硅烷偶合剂只示出了烷氧基硅烷化合物，但不必限于此，如果严密地控制水分量，则即使使用反应性高的氯硅烷化合物和硅氨烷化合物等也能形成同样的疏水膜。另外，在实施例中，涂敷方法全部使用了旋涂法，但没有必要限于此，当然也能使用浸渍法、喷涂法等。另外，在本发明的实施例中，疏水膜使用了好几个硅烷偶合剂、作为溶剂的乙醇、2, 2, 2-氟乙醇、作为酸性催化剂的盐酸，但不必限于此，例如，作为溶剂也能使用丙醇、丁醇或其混合物、作为酸催化剂也能使用硝酸、醋酸、蚁酸等。另外，涂敷液的组成也不需限于实施形态中示出的，组合2种以上的硅烷偶合剂也可以，除此以外，例如也可以使用抑制剂、聚乙二醇等增粘剂、用于控制表面张力的表面活性剂等。另外，为了提高疏水性，增加有氟烷基链的硅烷偶合剂的量等等，根据其膜的使用目的而可以变化。进一步地，在本实施例中，喷嘴孔全部采用放电加工开孔，但不必限于此，可使用激光加工、冲孔加工、腐蚀加工等。

以上采用本发明使用硅烷偶合剂可实现耐碱性高的疏水膜。

本发明的疏水膜含氟烷基链，以至于表面能低，因此除能进开水之外，还进开油等各种各样的液体，并且，固着于该膜的固形物也能容易地除去。为此，本发明的疏水膜作为在烹调机器、便器等容易固着污物的生活用品上的防污膜是有用的。而且，能够在需要疏水性、平时适用于处在碱溶液中的地方等各种各样的领域利用。

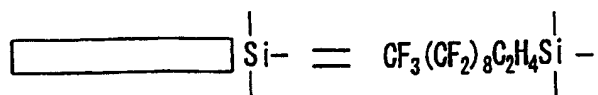
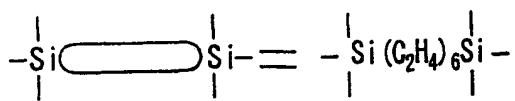
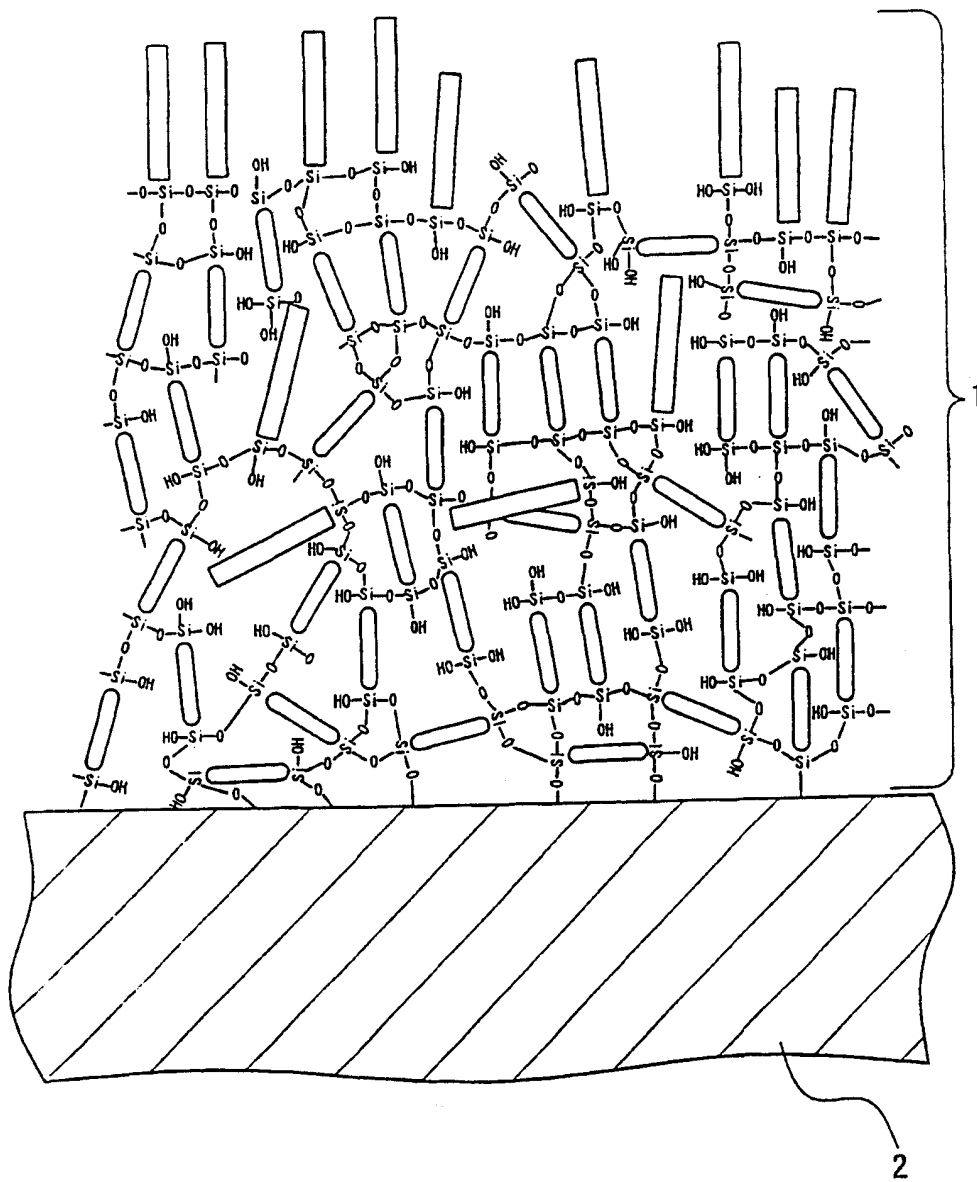


图1

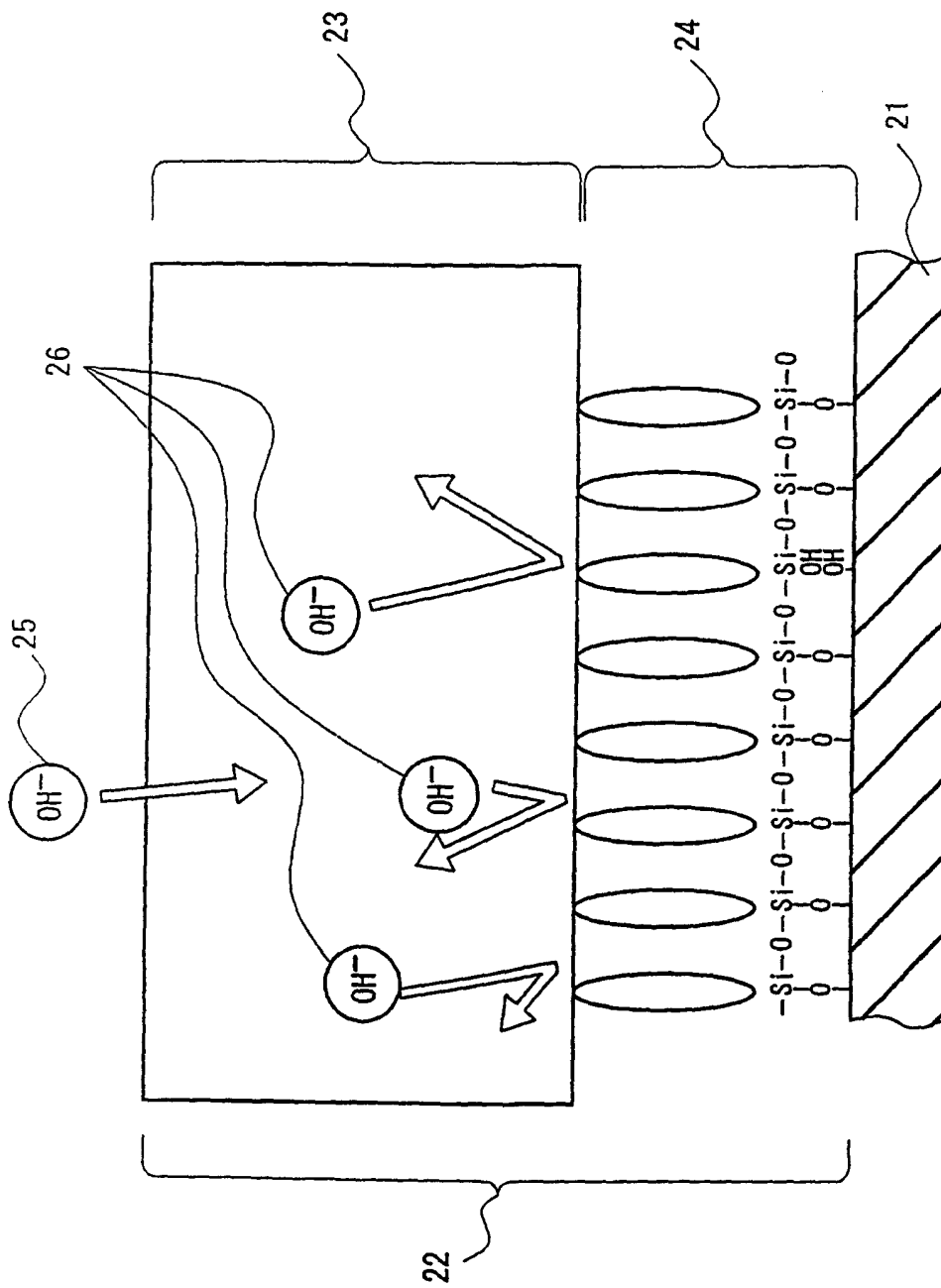


图2

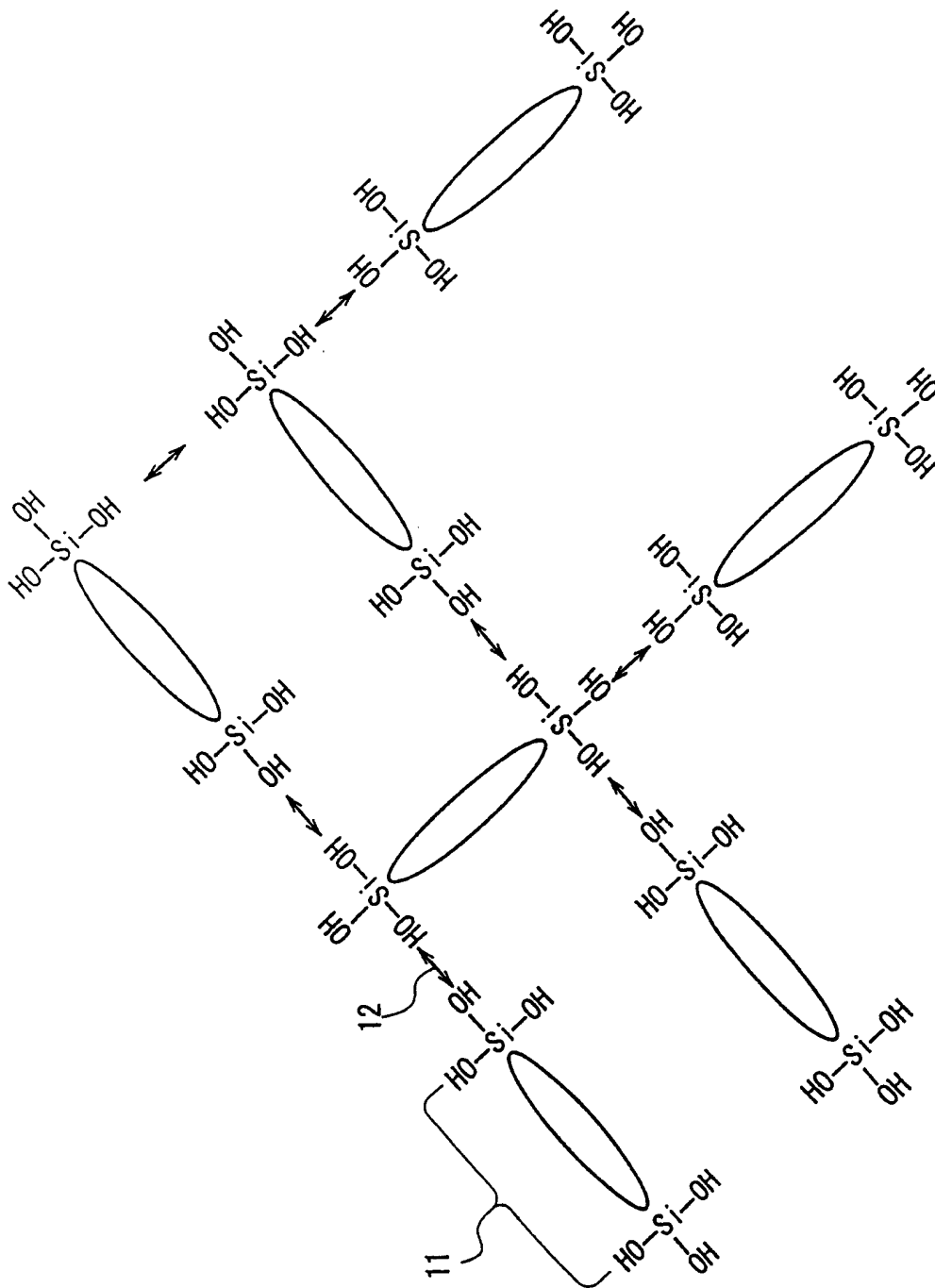


图 3

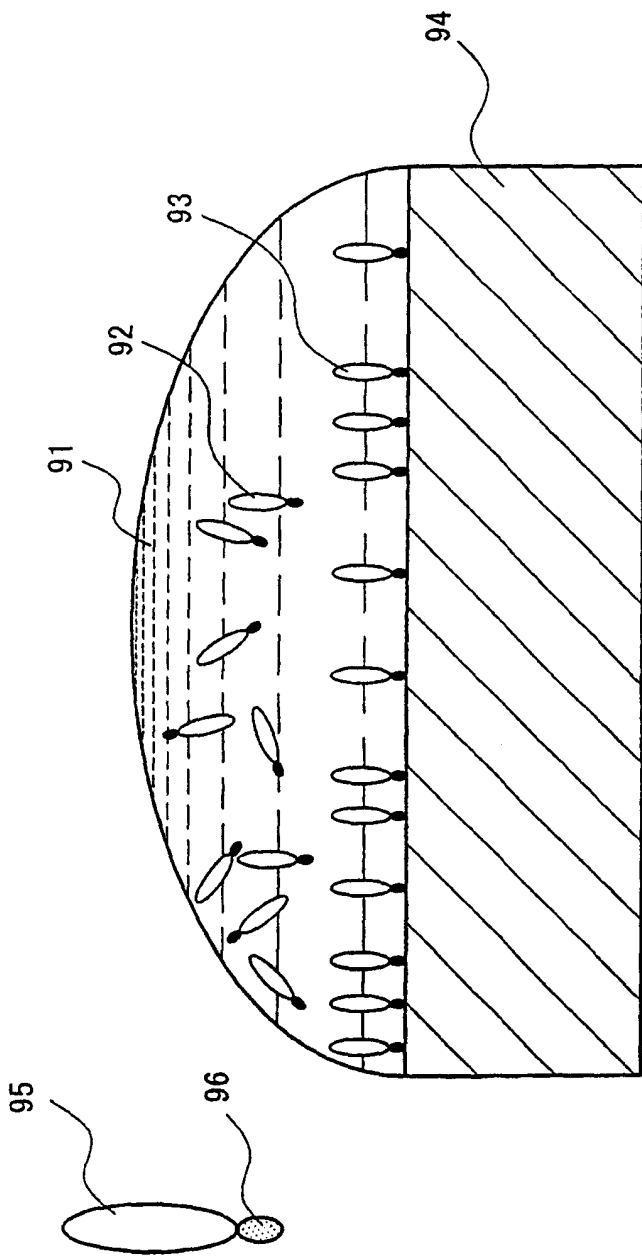
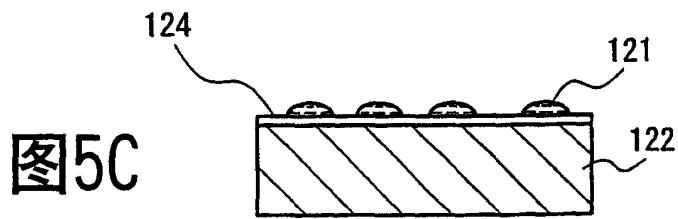
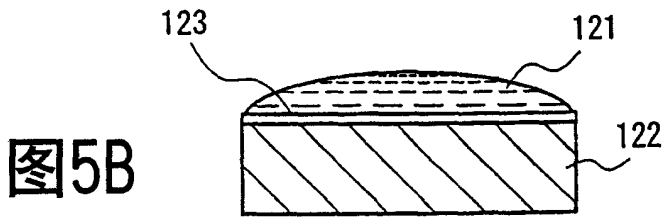
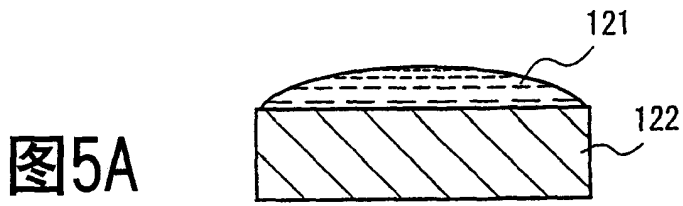


图4



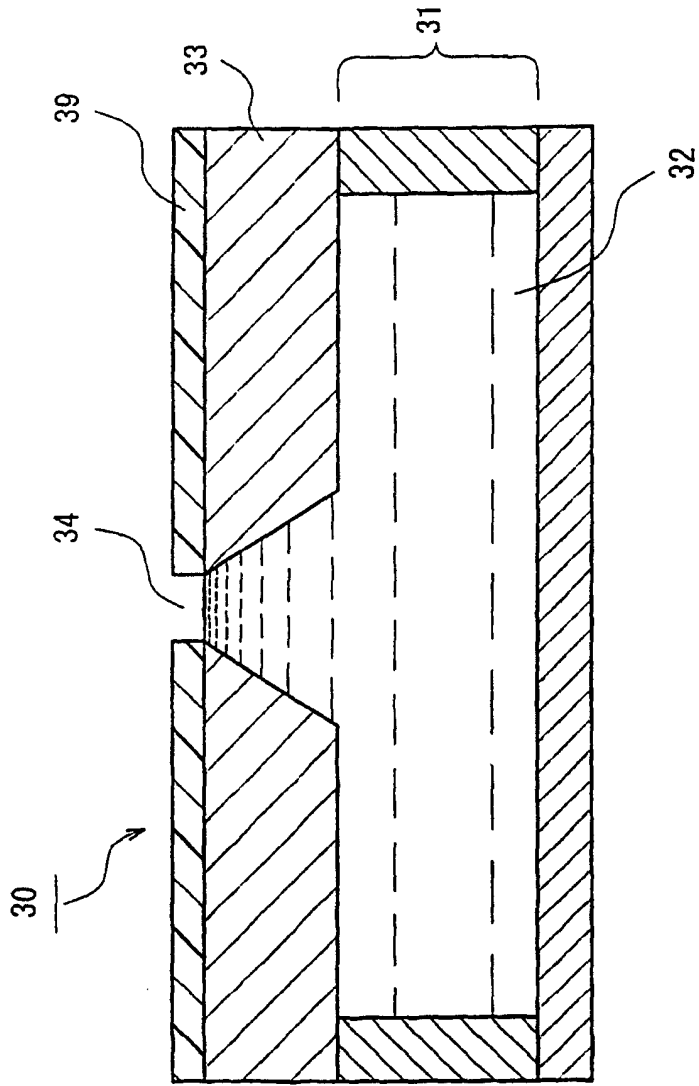


图6

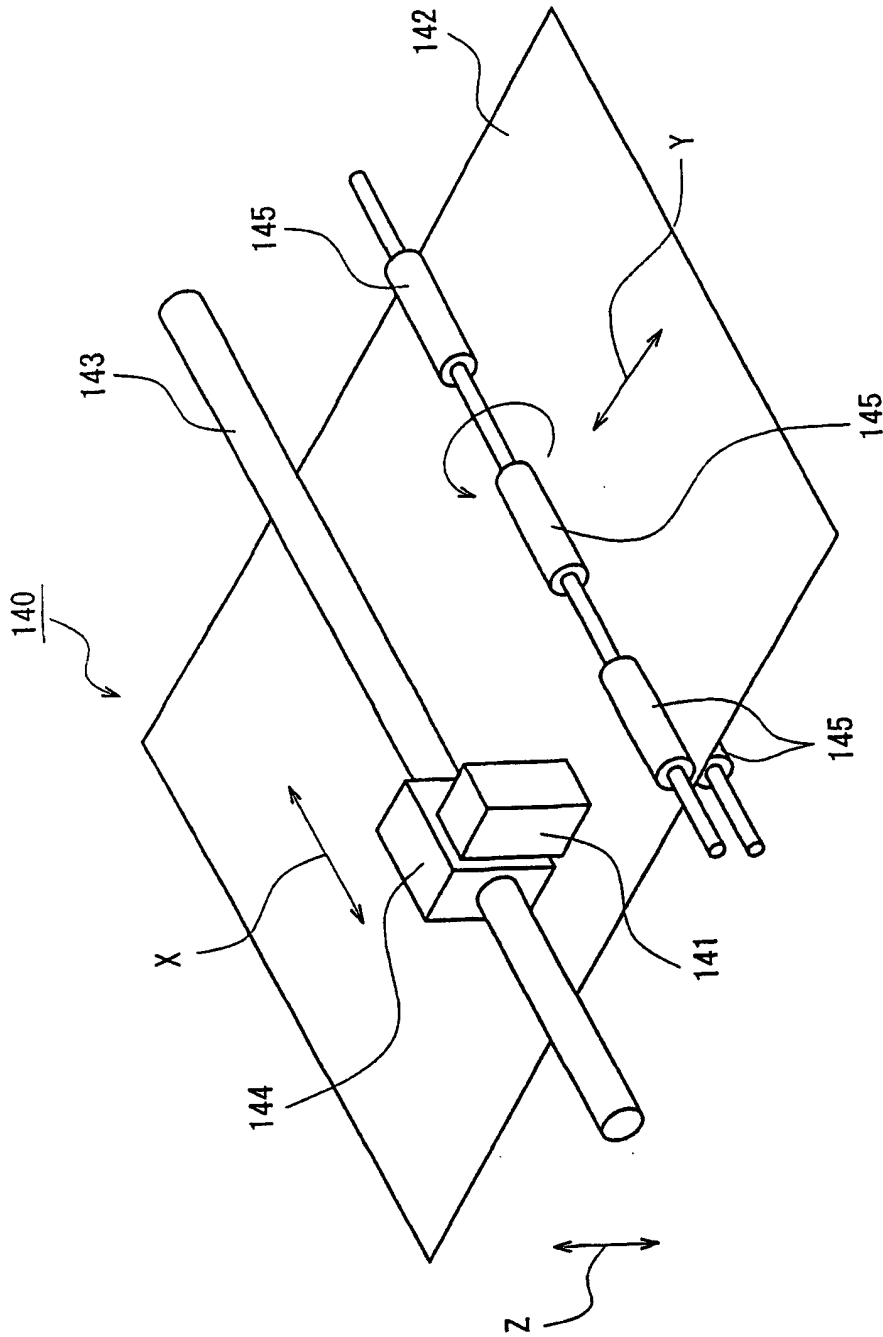


图7

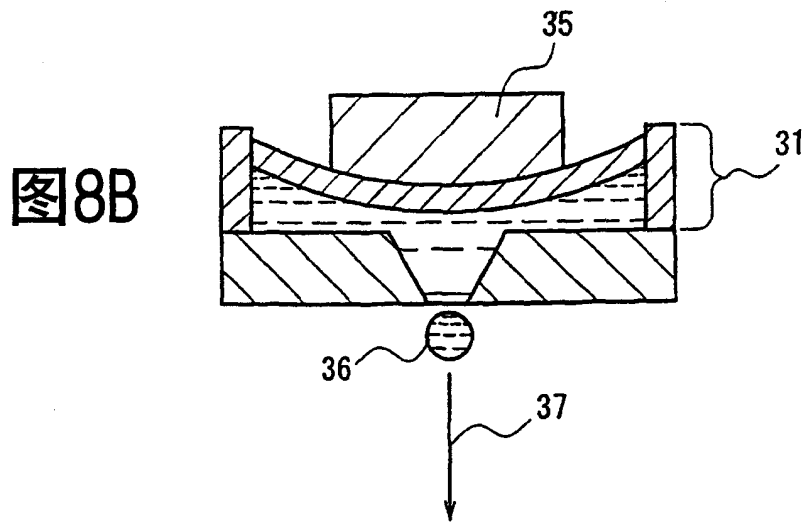
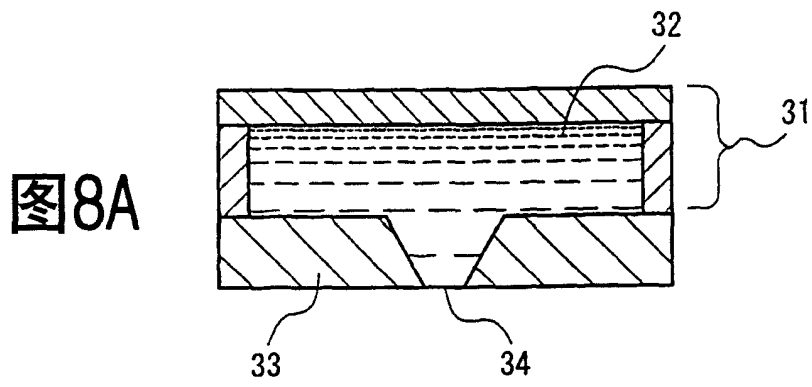


图9A

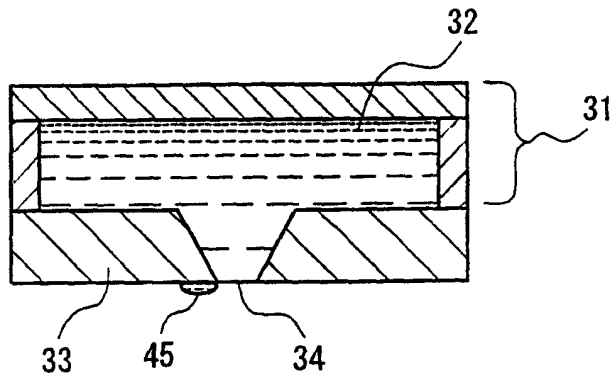
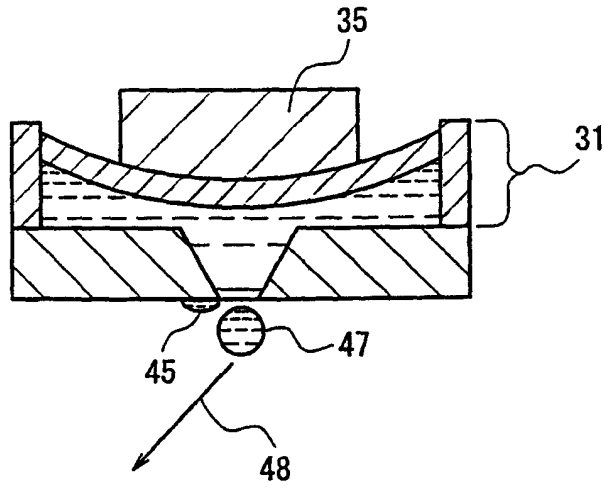
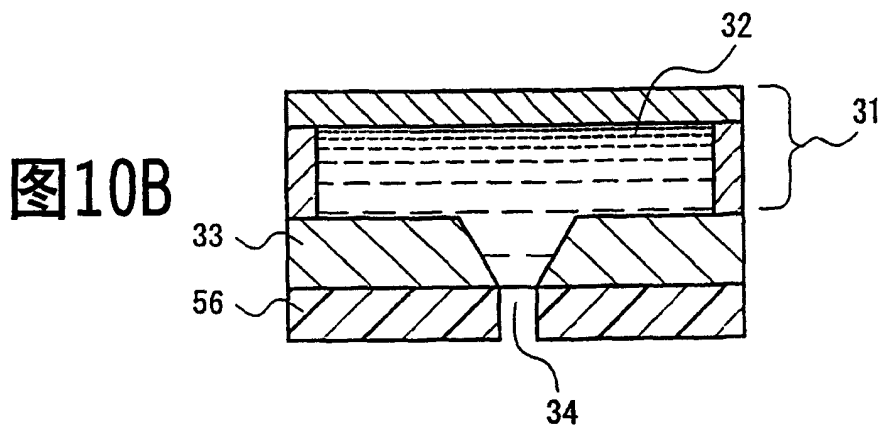
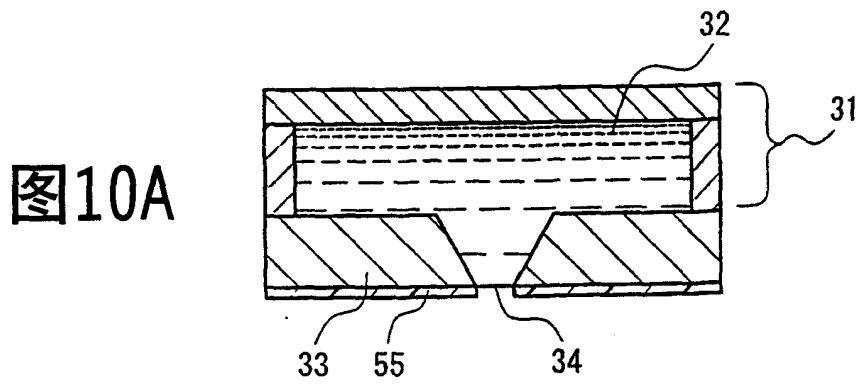


图9B





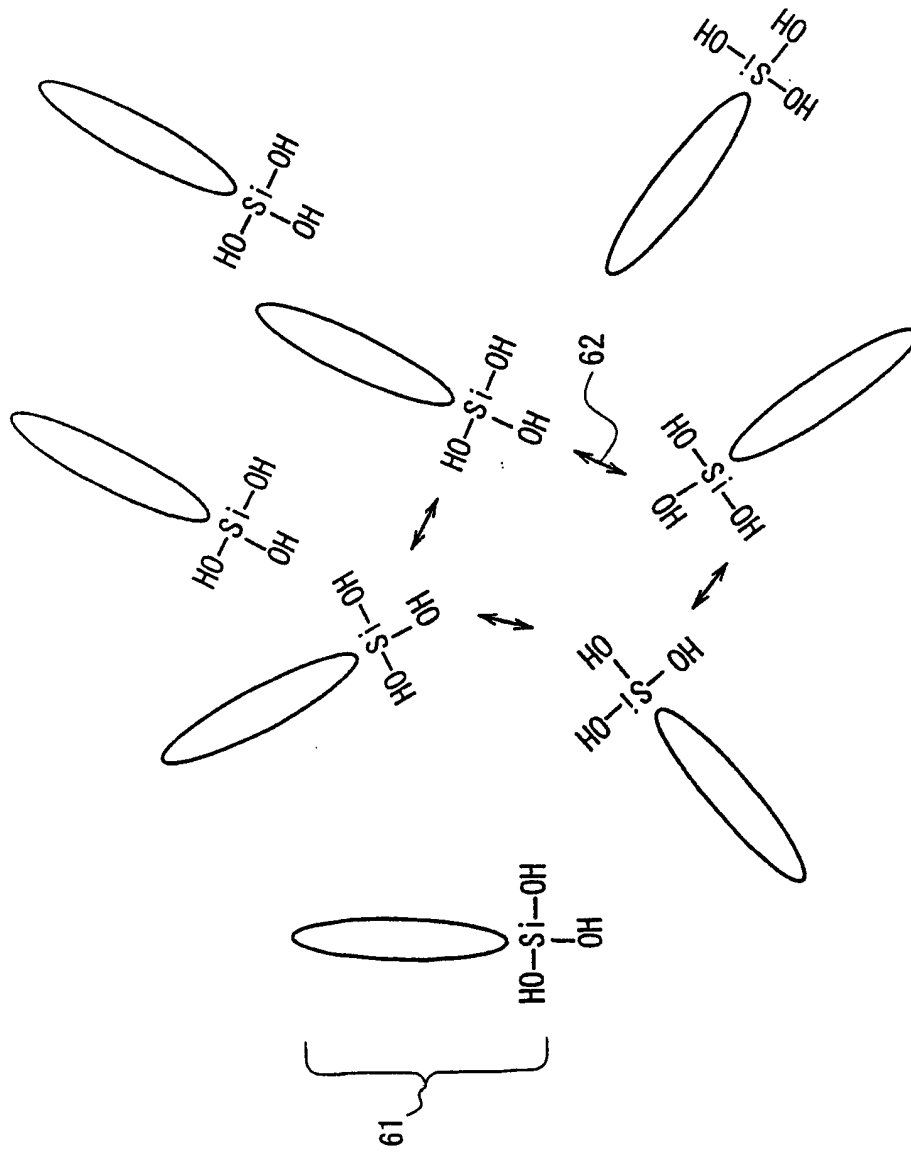


图11

图12A

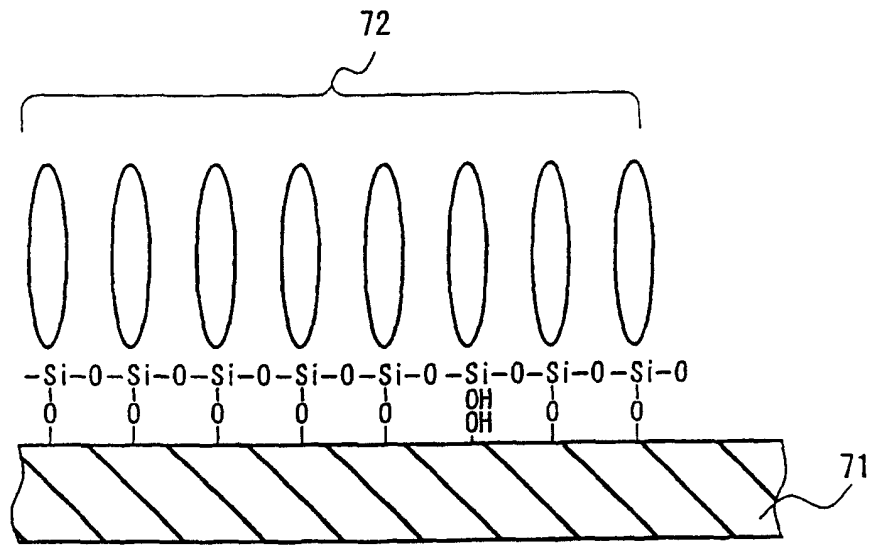
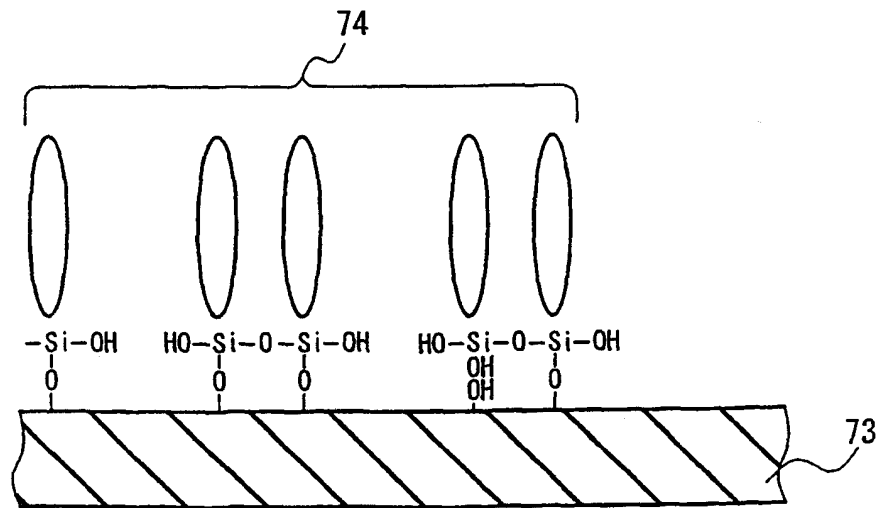


图12B



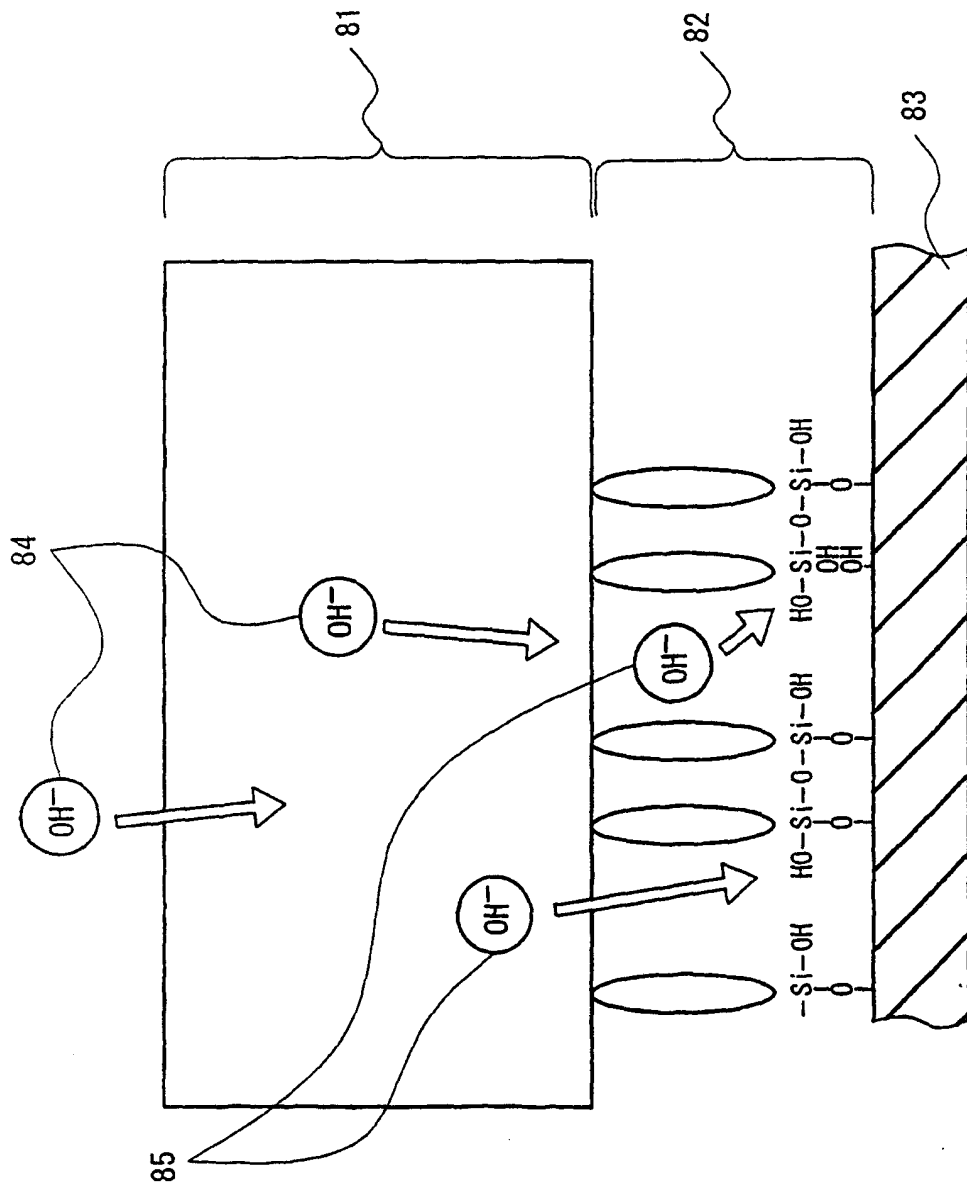


图13