



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102555326 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201110330981. 2

(22) 申请日 2011. 10. 25

(30) 优先权数据

2010-238987 2010. 10. 25 JP

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 新川高见

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 张天舒

(51) Int. Cl.

B41J 2/01(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1550337 A, 2004. 12. 01, 权利要求第 1-20 项、说明书第 1 页第 14 行至第 19 行、说明书第 11 页第 19 行至第 21 行以及说明书附图 3-4.

JP 特开 2005-246707 A, 2005. 09. 15, 说明

书第【0025】段至第【0066】段.

JP 2004-266068 A, 2004. 09. 24, 全文.

CN 1847001 A, 2006. 10. 18, 全文.

US 2010/0026760 A1, 2010. 02. 04, 全文.

US 2010/0013891 A1, 2010. 01. 21, 全文.

JP 2004-96076 A, 2004. 03. 25, 全文.

JP 2009-29068 A, 2009. 02. 12, 全文.

审查员 曾春芳

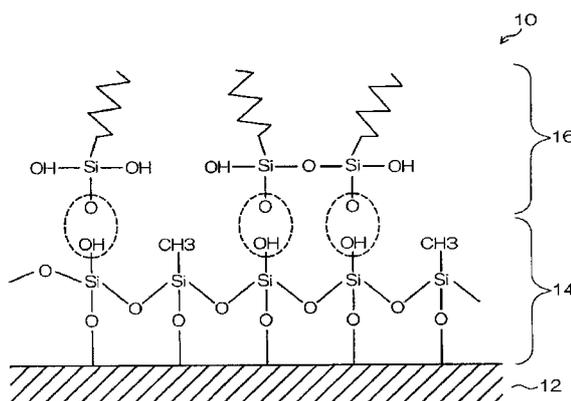
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

防水膜的形成方法、防水膜、喷墨头的喷嘴板

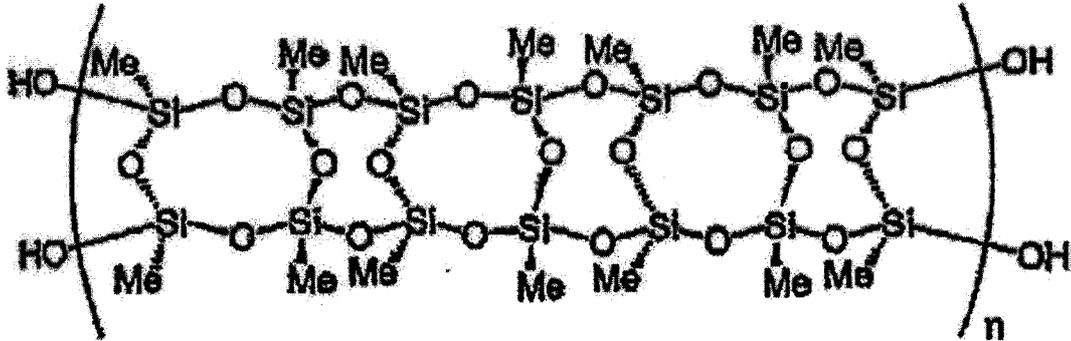
(57) 摘要

本发明公开了一种形成防水膜的方法,包括:薄膜形成步骤,其使用在常温和大气压下为气体的原材料在基础部件上形成薄膜,该薄膜主要具有 Si-O 键并且具有直接与硅结合的疏水性取代基;照射步骤,其中用激发光照射在所述薄膜形成步骤中获得的所述薄膜,使得所述疏水性取代基保留并且所述薄膜中存在 OH 基;和施加步骤,其中将硅烷偶联剂施加到所述照射步骤中获得的所述薄膜上。该方法能够廉价地制造防水膜,而不需要包括昂贵热蒸发器的等离子聚合装置。本发明还涉及由该方法形成的防水膜、以及形成有该防水膜的喷墨头的喷嘴板。



1. 一种形成防水膜的方法,该方法包括:

薄膜形成步骤,其中通过将由下式表示的甲基硅氧烷材料施加到基础部件上并煅烧所施加的甲基硅氧烷材料从而在所述基础部件上形成所述薄膜,该薄膜主要具有 Si-O 键并且具有直接与硅结合的疏水性取代基,



;

照射步骤,其中用激发光照射在所述薄膜形成步骤中获得的所述薄膜,使得所述疏水性取代基保留并且所述薄膜中存在 OH 基;和

施加步骤,其中将硅烷偶联剂施加到所述照射步骤中获得的所述薄膜上。

2. 权利要求 1 所述的形成防水膜的方法,其中在所述薄膜形成步骤中,煅烧在 350°C 下进行。

3. 权利要求 1 所述的形成防水膜的方法,其中所述疏水性取代基为甲基。

4. 权利要求 2 所述的形成防水膜的方法,其中所述疏水性取代基为甲基。

5. 权利要求 1 所述的形成防水膜的方法,其中所述基础部件的材料为硅、玻璃、金属、陶瓷和聚合物膜中的任一者。

6. 权利要求 2 所述的形成防水膜的方法,其中所述基础部件的材料为硅、玻璃、金属、陶瓷和聚合物膜中的任一者。

7. 权利要求 1 所述的形成防水膜的方法,其中所述激发光是紫外光或等离子体。

8. 权利要求 2 所述的形成防水膜的方法,其中所述激发光是紫外光或等离子体。

9. 一种防水膜,其是通过权利要求 1 至 8 中任意一项所述的形成防水膜的方法形成的。

10. 一种喷墨头的喷嘴板,其形成有权利要求 9 所述的防水膜。

防水膜的形成方法、防水膜、喷墨头的喷嘴板

技术领域

[0001] 本发明涉及形成防水膜的方法,尤其是涉及形成能够适当地设置在喷墨头的喷嘴板上的防水膜的方法。

背景技术

[0002] 在用于喷墨记录装置的喷墨头中,当油墨附着于喷嘴板表面时,从喷嘴喷射出的墨滴受到影响并且墨滴的喷射方向可能发生变化。当油墨以这种方式附着时,难以使墨滴沉积在记录介质上的预定位置处,这引起图像质量的劣化。

[0003] 因此,为了通过防止油墨附着于喷嘴板表面以改善喷射性能以及改善维护特性,已经提出了各种用于在喷嘴板表面上形成防水膜的方法。

[0004] 一种在喷嘴板表面上提供防水处理的方法是使用氟树脂或含氟单分子膜的方法。然而,如果使用单分子膜,则难以形成完全覆盖喷嘴表面的膜,这是由于制造喷墨头期间粒子变得与表面附着而导致的影响。另外,含氟单分子膜具有高电负性,因此难以高密度地排列相邻的分子。换句话说,单分子膜仅能以低密度形成并且难以实现充分的防水性能。

[0005] 另外,喷墨头中的防水膜可由于维护(例如用橡胶刀片擦拭等)而剥落,这可能导致墨滴喷射方向的变化。因此,需要更牢固的防水膜。

[0006] 除了喷墨记录装置之外,在触摸面板领域,(例如)使用与喷墨头的膜基本上相同的膜作为防止因指印等引起的污损的膜。然而,在该领域中,对于总是在相同位置被触摸的目标设备(如自动售票机),存在防污膜剥落并且防污特性下降的可能性。

[0007] 应对于这类问题,日本专利申请公开 No. 2005-246707 和日本专利申请公开 No. 2010-30142 描述了这样一种技术,其涉及涂布等离子聚合物硅氧烷膜(其是通过诸如八甲基三硅氧烷等分子进行热蒸发,并且引入到等离子体中而进行聚合),所述膜被 UV 或等离子体能量等活化以产生 OH 基,并且向该膜施加硅烷偶联型氟材料以产生牢固的硅烷偶联键。

[0008] 然而,日本专利申请公开 No. 2005-246707 和日本专利申请公开 No. 2010-30142 中所述的具有热蒸发器的等离子聚合装置确实非常昂贵,因此可能存在下述情况:在制造喷墨头上的防水膜等时所涉及的成本变得太高。

发明内容

[0009] 鉴于这些情况而提出本发明,其目的是提供一种形成防水膜的方法,由该方法能够廉价地制造防水膜,而不需要包括昂贵热蒸发器的等离子聚合装置。

[0010] 为了实现上述目的,本发明的一个方面涉及形成防水膜的方法,该方法包括:薄膜形成步骤,其中使用在常温和大气压下为气体的原材料在基础部件上形成薄膜,该薄膜主要具有 Si-O 键并且具有直接与硅结合的疏水性取代基;照射步骤,其中用激发光照射在所述薄膜形成步骤中获得的薄膜,从而使得所述疏水性取代基保留并且所述薄膜中存在 OH 基;以及施加步骤,其中将硅烷偶联剂施加到所述照射步骤中获得的薄膜上。如果使用在常

温和大气压下为气体的原材料,有利的是,通过催化性 CVD(cat-CVD) 或通过等离子体 CVD 进行薄膜形成步骤。

[0011] 另外,为了实现上述目的,本发明的另一个方面涉及形成防水膜的方法,该方法包括:薄膜形成步骤,其中通过将薄膜施加到基础部件上随后进行煅烧而在基础部件上形成薄膜,所述薄膜主要具有 Si-O 键并且具有直接与硅结合的疏水性取代基;照射步骤,其中用激发光照射在所述薄膜形成步骤中获得的所述薄膜,从而使得所述疏水性取代基保留并且薄膜中存在 OH 基;以及施加步骤,其中将硅烷偶联剂施加到所述照射步骤中获得的所述薄膜上。

[0012] 通过上述的形成防水膜的方法,可以提供这样的形成防水膜的方法,由该方法能够廉价地制造防水膜,而不需要包括昂贵热蒸发器的等离子聚合装置。

[0013] 由于借助热蒸发器进行热蒸发的速度不稳定,因此不需要热蒸发的本发明的多个方面在膜形成的重复性方面也是有利的。

[0014] 另外,在这种防水膜中,OH 基与硅烷偶联性防水材料产生牢固的键,这归因于保留有疏水性取代基的下面的硅氧烷膜,并且由于这些疏水性取代基赋予了耐油墨特性,因此与常规 SiO₂材料相比也可以赋予耐油墨性。

[0015] 有利地,疏水性取代基是甲基。该基团可以是具有苯环的疏水基团,如烷基或苯基,但是如果该基团是 CH₃,则可以容易且廉价地实施薄膜形成步骤。

[0016] 另外,有利地,用于形成上述薄膜的基础部件的物质(材料)是硅、玻璃、金属、陶瓷和聚合物膜中的任一者。可以基于硅、玻璃、金属、陶瓷和聚合物膜中的任一者来形成牢固并具有良好重复性的廉价防水膜。

[0017] 另外,激发光可以紫外光或等离子体。当紫外光或等离子体作为激发光照射含有 Si-O 键的薄膜时,产生 Si-OH 基。

[0018] 另外,上文所形成的防水膜可以适当地设置在喷墨头的喷嘴板上。由于所述防水膜不会剥落并且可以防止油墨附着于喷嘴板表面,因此可以改善喷射性能。

[0019] 根据本发明的形成防水膜的方法、防水膜以及喷墨头的喷嘴板,可以实现廉价的制造,而不需要具有昂贵热蒸发器的等离子聚合装置。

附图说明

[0020] 以下将参照附图对本发明的优选实施方案以及其他目的和优点进行解释,其中在整个附图中相似的参考符号表示相同或相似的部分,其中:

[0021] 图 1 是示出喷墨记录装置的全视图的总体示意图。

[0022] 图 2A 和 2B 是示出喷墨头的结构的例子的平面透视图;

[0023] 图 3 是沿着图 2A 中的线 III-III 的剖面图;并且

[0024] 图 4 是构成涉及本发明实施方案的防水膜的分子化学结构的示意图。

具体实施方式

[0025] 喷墨记录装置的总体组成

[0026] 首先,将喷嘴板和包括喷嘴板的喷墨记录装置作为防水膜的应用例子进行描述,其中所述防水膜是由根据本发明实施方案的制造防水膜的方法制造的。

[0027] 图 1 是喷墨记录装置的示意图。该喷墨记录装置 100 是利用压力滚筒直接成像法的喷墨记录装置,其中所述的压力滚筒直接成像法通过从喷墨头 172M、172K、172C 和 172Y 将多种颜色的墨滴喷射到保持在成像单元 116 的压力滚筒(成像滚筒 170)上的记录介质 124(为方便起见下文也称作“纸张”)上以形成期望的彩色图像。喷墨记录装置 100 是使用双液体反应(凝集)方法的按需(on-demand)型图像形成装置,其中通过下列步骤在记录介质 124 上形成图像:将处理液(此处为凝集处理液)沉积在记录介质 124 上,随后喷射墨滴并且使得处理液与油墨液一起反应。

[0028] 如图 1 中所示,该喷墨记录装置 100 主要包括供纸单元 112、处理液沉积单元 114、成像单元 116、干燥单元 118、定影单元 120 和纸输出单元 122。

[0029] 供纸单元

[0030] 供纸单元 112 是用于将记录介质 124 供应到处理液沉积单元 114 的机构,并且记录介质 124(其为裁切的平板纸)堆叠在供纸单元 112 中。供纸托盘 150 与供纸单元 112 设置在一起,记录介质 124 每次一张从供纸托盘 150 供应到处理液沉积单元 114。

[0031] 处理液沉积单元

[0032] 处理液沉积单元 114 是使处理液沉积到记录介质 124 的记录表面上的机构。处理液包含使得由成像单元 116 所沉积的油墨中的着色材料(在本实施方案中为颜料)凝集的着色材料凝集剂,并且由于处理液与油墨相互接触从而促进油墨中的着色材料与溶剂分离。

[0033] 如图 1 中所示,处理液沉积单元 114 包括供纸滚筒 152、处理液滚筒 154 和处理液施加装置 156。处理液滚筒 154 为支持记录介质 124 并输送该介质从而转动的滚筒。处理液滚筒 154 包括设置在其外圆周面上的钩形夹持装置(夹具)155,并且被设计为使得可以通过在夹持装置 155 的钩与处理液滚筒 154 的圆周面之间夹持记录介质 124 从而保持记录介质 124 的前端。

[0034] 处理液施加装置 156 相对于处理液滚筒 154 的圆周面而设置在该滚筒的外部。处理液施加装置 156 包括:处理液容器,其贮存处理液;网纹辊,其部分地浸没于处理液容器中的处理液内;以及橡胶辊,其通过压靠网纹辊和处理液滚筒 154 上的记录介质 124 从而将定量的处理液转移到记录介质 124。根据该处理液施加装置 156,可以在对处理液定量的条件下将处理液施加到记录介质 124 上。

[0035] 其上已经通过处理液沉积单元 114 而沉积有处理液的处理介质 124 通过中间传送单元 126 从处理液滚筒 154 转移至成像单元 116 的成像滚筒 170。

[0036] 成像单元

[0037] 成像单元 116 包括成像滚筒 170(第二传送部件)、压纸辊 174 和喷墨头 172M、172K、172C 和 172Y。与处理液滚筒 154 类似,成像滚筒 170 在该滚筒的外圆周面上也包括钩形夹持装置(夹具)171。保持在成像滚筒 170 上的记录介质 124 在其记录表面朝外侧的情况下被传送,并且油墨从喷墨头 172M、172K、172C 和 172Y 沉积到该记录表面上。

[0038] 有利地是,喷墨头 172M、172K、172C 和 172Y 为其长度与记录介质 124 上成像区最大宽度对应的整行型喷墨记录头(喷墨头)。在每个喷墨头的油墨喷射面中形成了贯穿成像区整个宽度而排列的喷射油墨用喷嘴的喷嘴列。喷墨头 172M、172K、172C 和 172Y 均被设置为沿着与记录介质 124 传送方向(成像滚筒 170 的旋转方向)垂直的方向延伸。

[0039] 当相应的着色油墨的液滴从喷墨头 172M、172K、172C 和 172Y 向牢固地保持在成像滚筒 170 上的记录介质 124 的记录表面上喷射时,油墨与已经通过处理液沉积单元 114 而事先沉积在该记录表面上的处理液接触,分散于油墨中的着色材料(颜料)发生凝集,由此形成着色材料凝集物。通过这种手段,防止了着色材料等在记录介质 124 上的流动,并且在记录介质 124 的记录表面上形成图像。

[0040] 其上已经通过成像单元 116 而形成有图像的记录介质 124 借助中间传送单元 128 从成像滚筒 170 转移到干燥单元 118 的干燥滚筒 176。

[0041] 干燥单元

[0042] 干燥单元 118 为这样一种机构,其对因着色材料凝集作用而分离出的溶剂中所含的水量进行干燥,并且如图 1 中所示,其包括干燥滚筒 176 和溶剂干燥装置 178。

[0043] 与处理液滚筒 154 类似,干燥滚筒 176 也包括设置在该滚筒外圆周面上的钩形夹持装置(夹具)177,其设置方式为使得记录介质 124 的前端能够被夹持装置 177 夹持。

[0044] 溶剂干燥装置 178 设置在与干燥滚筒 176 的外圆周面相对的位置处,并且包括多个卤素加热器 180 和分别设置在卤素加热器 180 之间的热空气喷嘴 182。

[0045] 其上已经通过干燥单元 118 而实施了干燥过程的记录介质 124 借助中间传送单元 130 从干燥滚筒 176 转移到定影单元 120 的定影滚筒 184。

[0046] 定影单元

[0047] 定影单元 120 包括定影滚筒 184、卤素加热器 186、定影辊 188 和在线传感器 190。与处理液滚筒 154 类似,定影滚筒 184 也包括设置在该滚筒外圆周面上的钩形夹持装置(夹具)185,使得记录介质 124 的前端能够被夹持装置 185 夹持。

[0048] 通过定影滚筒 184 的转动,记录介质 124 在其记录表面朝外侧的情况下被传送,并且对于该记录表面实施由卤素加热器 186 进行的预加热、由定影辊 188 进行的定影过程和由在线传感器 190 进行的检查。

[0049] 根据定影单元 120,由干燥单元 118 所形成的薄图像层中的热塑性树脂微粒被定影辊 188 加热、加压和熔融,因此可以将图像层定影到记录介质 124。另外,通过将定影滚筒 184 的表面温度设定为不低于 50℃,通过从背面来加热保持在定影滚筒 184 的外圆周面上的记录介质 124 以促进干燥,从而可以防止图像在定影期间破裂,另外,可以因图像的升温效应而提高图像强度。

[0050] 另外,在油墨中包含紫外光固化性单体的情况下,当水已经在干燥单元中被充分蒸发掉之后,通过包括紫外照射灯的定影单元而用紫外光照射该图像,从而将紫外光固化性单体固化并聚合,并且可以改善图像强度。

[0051] 纸输出单元

[0052] 如图 1 中所示,纸输出单元 122 设置在定影单元 120 之后。纸输出单元 122 包括输出托盘 192,并且在输出托盘 192 和定影单元 120 的定影滚筒 184 之间设置转移滚筒 194、传送带 196 和张紧辊 198,使它们相对。记录介质 124 借助于转移滚筒 194 被送至传送带 196 并且输出到输出托盘 192。

[0053] 另外,虽然在图 1 中未显示,但是除了上述的组成之外,本实施方案的喷墨记录装置 100 还包括将油墨供应到喷墨头 172M、172K、172C 和 172Y 的油墨贮存和加载单元以及将处理液供应到处理液沉积单元 114 的装置,并且包括对喷墨头 172M、172K、172C 和 172Y 实

施清洁（喷嘴表面擦洗、冲洗、喷嘴抽吸等）的喷墨头维护单元、确定记录介质 124 在纸传送路径中的位置的位置确定传感器、测定装置各单元的温度的温度传感器等。

[0054] 在图 1 中描述了基于滚筒传送系统的喷墨记录装置，但是本发明不限于此，还可以用于基于带传送系统的喷墨记录装置等中。

[0055] 喷墨头的结构

[0056] 接着描述喷墨头 172M、172K、172C 和 172Y 的结构。此处，各喷墨头 172M、172K、172C 和 172Y 具有相同的结构，并且在下文中参考符号 250 表示任意的喷墨头。

[0057] 图 2A 是示出喷墨头 250 的结构例子的平面透视图，并且图 2B 是示出喷墨头 250 结构的另一个例子的平面透视图。图 3 是示出油墨槽单元的组成的剖面图（沿着图 2A 中线 III-III 的剖面图）。

[0058] 为了在记录纸表面上形成高密度的点距，需要在喷墨头 250 中实现高密度的喷嘴间距。如图 2A 所示，本实施方案的喷墨头 250 具有这样的结构，其中多个油墨槽单元 253 以交错矩阵格局（二维格局）排列，每个油墨槽单元 253 由作为墨滴喷射孔的喷嘴 251 和与喷嘴 251 对应的压力槽 252 等构成。因此，以被投影到喷墨头长度方向（与纸张传送方向垂直的主要扫描方向）的排列上的有效喷嘴间距（即，投影喷嘴间距）来实现高密度。

[0059] 构成一个或多个喷嘴列的实施方案并不限于本实施例，其中所述的喷嘴列以与纸张传送方向基本上垂直的方向覆盖与记录介质 124 的完整宽度相对应的长度。例如，作为图 2A 中的组成的替代形式，如图 2B 中所示，可以通过以交错矩阵方式排列和组合短喷墨头块（喷墨头芯片）250' 来形成长度与记录介质 124 的整个宽度相对应的喷嘴列的线状喷墨头，其中所述的短喷墨头块均具有以二维方式排列的多个喷嘴 251。另外，虽然在图中未显示，也可以通过使短喷墨头排列成行而形成线状喷墨头。

[0060] 如图 3 中所示，喷嘴 251 形成在喷嘴板 260（其构成喷墨头 250 的油墨喷射表面 250a）中。喷嘴板 260 可以由硅材料（如 Si、SiO₂、SiN 或石英玻璃）、金属材料（如 Al、Fe、Ni、Cu 或这些金属材料的合金）、氧化物材料（如，氧化铝或氧化铁）、含碳材料（如碳黑或石墨）或树脂材料（如聚酰亚胺）制成。

[0061] 针对油墨具有防水特性的防水膜 262 形成在喷嘴板 260 的表面（喷墨侧表面）上，从而防止油墨的附着。

[0062] 以基本上正方形的平面形状形成分别与喷嘴 251 对应的压力槽 252，并且在该平面形状的对角线上相应的角落部分设置喷嘴 251 和供给口 254。相应的压力槽 252 经供给口 254 与共用流动通道 255 连接。共用流动通道 255 与形成油墨供应源的供墨槽（图中未显示）连接，并且由供墨槽所供给的油墨经共用流动通道 255 而被分配到压力槽 252。

[0063] 分别具有独立电极 257 的压电元件 258 与构成压力槽 252 的顶面并且还充当共用电极的隔膜 256 结合；并且通过给独立电极 257 施加驱动电压而使压电元件 258 变形，从而使油墨从喷嘴 251 喷出。当油墨喷出时，新的油墨从共用流动通道 255 经供给口 254 而供应到压力槽 252。

[0064] 喷嘴的布局结构不限于附图中所示的例子，也可以使用多种其他类型的喷嘴布局，如在次要扫描方向具有一个喷嘴列的布局结构。

[0065] 另外，本发明不限于使用线型喷墨头的打印方法，本发明也可以适用于其中通过使用短喷墨头沿着纸张宽度方向进行打印的序列法，其中所述的短喷墨头比纸张宽度方向

(主要扫描方向)上的长度短并且在该宽度方向上执行喷墨头扫描动作,在宽度方向上完成一个打印动作后,纸张沿着与该宽度方向垂直的方向(次要扫描方向)移动预定的量,在下一个打印区域内执行在纸张宽度方向上的打印,并且通过重复该操作,在纸张的打印区的整个表面范围内执行打印。

[0066] 制造防水膜的方法

[0067] 接着将解释制造上述防水膜 262 的方法。

[0068] 形成防水膜的方法包括:薄膜形成步骤,其中使用在常温和大气压下为气体的原材料在基础部件上形成薄膜,该薄膜主要具有 Si-O 键并且具有直接与硅结合的疏水性取代基;照射步骤,其中用激发光照射在薄膜形成步骤中获得的薄膜,使得所述疏水性取代基保留并且在所述薄膜中存在 OH 基;以及施加步骤,其中将硅烷偶联剂施加到照射步骤中所获得的薄膜上。优选地,在这种情况下,在薄膜形成步骤中实施催化 CVD 或等离子体 CVD。

[0069] 制造本实施方案涉及的防水膜的方法包括:薄膜形成步骤,其中通过在基础部件上施加薄膜随后进行煅烧从而在所述基础部件上形成薄膜,该薄膜主要具有 Si-O 键并且具有直接与硅结合的疏水性取代基;照射步骤,其中用激发光照射在薄膜形成步骤中获得的薄膜,使得所述疏水性取代基保留并且在所述薄膜中存在 OH 基;以及施加步骤,其中将硅烷偶联剂施加到照射步骤中所获得的薄膜上。

[0070] 通过上述的形成防水膜的方法,可以提供这样一种形成防水膜的方法,由该方法可以廉价地制造防水膜,而不需要包括昂贵热蒸发器的等离子聚合装置。

[0071] 由于借助热蒸发器的热蒸发速度不稳定,因此不需要热蒸发的本实施方案在膜形成的重复性方面也是有利的。

[0072] 另外,在这种防水膜中,通过使用保留疏水性取代基的下层硅氧烷膜,OH 基与硅烷偶联性防水材料产生牢固的结合,并且由于这些疏水性取代基赋予耐油墨特性,则与常规 SiO₂材料相比,可以增强耐油墨性。

[0073] 下文描述各步骤。

[0074] 薄膜形成步骤

[0075] 有利的是,用于形成上述薄膜的基础部件的物质(材料)是硅、玻璃、金属、陶瓷和聚合物膜中的任一者。通过采用硅、玻璃、金属、陶瓷和聚合物膜中的任一者,本发明能够形成牢固并具有良好重复性的廉价防水膜。

[0076] 在基础部件上,(1) 使用在常温和大气压下为气体的原材料形成主要具有 Si-O 键并且具有直接与硅结合的疏水性取代基的薄膜,或者(2) 施加主要具有 Si-O 键并且具有直接与硅结合的疏水性取代基的薄膜并且进行煅烧。

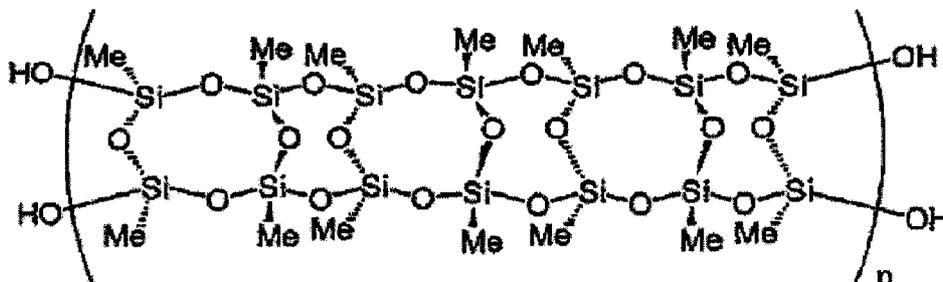
[0077] 在上述(1)的情况下,例如,通过使用其中硅烷气体(如单甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷、四甲基硅烷等)被导入到等离子体中的等离子体 CVD 法或催化 CVD 法,可以在不需要热蒸发器的装置中制造具有 Si-O 骨架和 Si- 疏水性取代基键的薄膜。以这种方式,通过使用气体作为原材料而消除了诸多问题(如热蒸发器的极高成本和热蒸发的不稳定速度),并且可以使得膜形成过程的成本降低及重复性改善。

[0078] 在常温下为气体的原材料是指可以在标准实验室中在无加热机构的条件下作为原材料提供的气体(包括在 25℃ 下蒸气压为 1000Pa 或更高的气体)。

[0079] 另外,在上述(2)的情况下,例如,可以通过下列方法制造比等离子聚合法更廉价

的聚有机硅氧烷膜：使用由下式表示的称作 MSQ 或有机 SOG 的甲基硅氧烷材料、或与这些材料具有相似结构的材料（其包含 Si-CH₃ 键并以 Si-O 键作为主要组分，例如为市售可得的材料：由 Hitachi Chemical 株式会社制造的 HSG、由 Honeywell International 公司制造的 HOSP 或由 ULVAC 公司制造的 ULKS Ver3），并且在形成 Si-O 骨架和保留 Si- 疏水性取代基键的条件下施加并煅烧该材料。

[0080]



[0081] 照射步骤

[0082] 用激发光照射在薄膜形成步骤中所获得的薄膜，使得所述疏水性取代基保留并且存在 OH 基。换言之，通过激发光进行亲水化。

[0083] 在本发明中，激发光可以为紫外光或等离子体。当紫外光或等离子体作为激发光照射具有 Si-O 键的薄膜时，产生 Si-OH 基。

[0084] 施加步骤

[0085] 将硅烷偶联剂施加到照射步骤中所获得的薄膜上。

[0086] 硅烷偶联剂是由 Y_nSiX_{4-n} ($n = 1, 2, 3$) 表示的硅化合物。Y 包括相对惰性的基团（如烷基）或反应性基团（如乙烯基、氨基或环氧基。X 包括基质（如卤素、甲氧基、乙氧基或乙酰氧基）表面上的羟基、或可以通过与吸附水缩合而结合的基团。硅烷偶联剂广泛用于制造包括有机材料和无机材料的复合材料（如玻璃纤维强化塑料），以介导所述材料之间的结合，并且如果 Y 是惰性基团（如烷基），则会防止对改性表面的附着或磨损，并且赋予该表面以诸如持久的光泽、防水特性、润滑特性等特性。另外，如果包括反应性基团，则这种硅烷偶联剂主要用以改善粘附性。另外，已经通过使用氟型硅烷偶联剂（其具有引入到 Y 中的直链含氟碳链）而改性的表面具有低的表面自由能，如 PTFE（聚四氟乙烯）的表面那样，由此改善了诸如防水特性、润滑特性、模具分离等特性，并且还显示出防油特性。

[0087] 已经通过使用氟型硅烷偶联剂（其具有引入到 Y 中的直链含氟碳链）而改性的表面具有低的表面自由能，如 PTFE（聚四氟乙烯）的表面那样，由此改善了诸如防水特性、润滑特性、模具分离等特性，并且还显示出防油特性。

[0088] 这类直链氟烷基硅烷的可能例子为：（例如） $Y = CF_3CH_2CH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2$ 等。

[0089] 另外，Y 部分可以使用具有全氟聚醚（PFPE）基团（ $-CF_2-O-CF_2-$ ）的材料。

[0090] 此外，对于硅烷偶联剂而言，还可以使用其中硅烷偶联基团结合在两侧而不是仅在一侧上的材料 $X_3SiYSiX_3$ 。

[0091] 另外，也可以使用市售硅烷偶联性防水材料，如由 DAIKIN INDUSTRIES 株式会社制造的 Optool、由 HARVES 株式会社制造的 Durasurf、由 Sumitomo 3M Limited 公司制造的 Novec EGC1720、由 Solvay Solexis 公司制造的 Fluorolink S-10、由 T&K 公司制造的

Nanos、由 Shin-Etsu Chemical 株式会社制造的 Saifel KY-100、由 Asahi Glass 株式会社制造的 Saitop M 型等。

[0092] 如图 4 中所示,用以赋予疏液性的偶联剂中的反应性官能团与被引入到聚有机硅氧烷膜 14 的表面的羟基反应,由此该偶联剂与聚有机硅氧烷膜 14 的表面结合。

[0093] 因此,引入到聚有机硅氧烷膜表面中的羟基的数量越大,则偶联剂的结合量(结合率)越大,并且与所获得的膜中偶联剂类型对应的特性越高(下文简称为“归因于偶联剂的特性”)。

[0094] 然而,一般而言,如果偶联剂具有分子量相对较高的官能团,则归因于偶联剂的特性趋向于得到改善,但是如果用该类型的偶联剂处理聚有机硅氧烷膜 14,则官能团之间发生立体阻碍,在该表面上存在的一部分羟基不能够有利于与偶联剂的反应。

[0095] 因此,假设在聚有机硅氧烷膜 14 表面上暴露的基本上全部的疏水性基团(在图中为 CH_3 基)被羟基取代,则获得了其中大量不能与偶联剂结合的羟基保留在偶联剂分子之间这样的膜。

[0096] 其中保留有羟基的部分相对于碱而言具有低耐受性,因此如果该膜与具有碱性的液体(例如,颜料类油墨等)长期接触,则液体开始浸渍到该膜的其中羟基保留的部分,有机硅氧烷膜劣化(分解)。因此,偶联剂从基础部件 12 脱离(剥落),并且归因于偶联剂的特性受损(消除)。

[0097] 另一方面,如图 4 中所示,在本发明中,使得在聚有机硅氧烷膜 14 表面上暴露的疏水基团(CH_3 基团)保留至适宜的程度。换句话说,羟基稀疏地(以稀疏的方式)引入到聚有机硅氧烷膜 14 的表面。

[0098] 因此,即便这种聚有机硅氧烷膜 14 用具有分子量相对较高的官能团的偶联剂 16 处理,则该偶联剂也会在不产生官能团之间的立体阻碍的情况下与聚有机硅氧烷膜 14 的羟基结合。

[0099] 在这种情况下,在聚有机硅氧烷膜 14 的表面上存在的羟基实际上均消耗在与该偶联剂的结合中,并且疏水基团(CH_3 基团)暴露在其中不结合偶联剂的聚有机硅氧烷膜 14 表面上。

[0100] 在这些疏水基团(CH_3 基团)存在的部分中,显示出高度耐碱性,因此根据本发明本实施方案的疏水膜 10 既具有归因于偶联剂的特性,又具有归因于聚有机硅氧烷的高度耐碱性。

[0101] 因此,即便根据本实施方案的疏水膜 10 与显示碱特性的液体长期接触,也会防止或抑制因碱所致的浸渍,从而长时间内维持归因于偶联剂的特性。

[0102] 通过根据本发明实施方案的形成防水膜的方法,可以提供这样的形成防水膜的方法,由该方法可以廉价地制造防水膜,而不需要包括昂贵热蒸发器的等离子聚合装置。

[0103] 由于借助热蒸发器的热蒸发的速度不稳定,因此不需要热蒸发的本实施方案在膜形成的重复性方面也是有利的。

[0104] 另外,在这种防水膜中,通过使用保留疏水性取代基的下层硅氧烷膜,OH 基与硅烷偶联性防水材料产生牢固的结合,并且由于这些疏水性取代基赋予耐油墨特性,则与常规 SiO_2 材料相比,还可以赋予耐油墨性。

[0105] 在本发明中,疏水性取代基(疏水基团)有利地为甲基。在本发明中,该基团可以

是具有苯环的疏水基团,如烷基或苯基,但是如果该基团是 CH_3 ,则可以容易且廉价地实施薄膜形成步骤。

[0106] 另外,本发明所形成的防水膜可以适当地设置在喷墨头的喷嘴板上。由于防水膜不会剥落并且可以防止油墨附着于喷嘴板表面,故可以改善喷射性能。

[0107] 实施例

[0108] (样品 1)

[0109] 通过催化 CVD 法制造 SiOC 膜。

[0110] 将单甲基硅烷 (CH_3SiH_3) 和氧的混合气体导入腔室。

[0111] 充当催化剂的钨丝的温度是 1600°C 。

[0112] 当通过 FT-IR 测量样品时,在 1080cm^{-1} 至 1100cm^{-1} 的区域中观察到与 Si-O 对应的峰,并且在 1200cm^{-1} 和 1300cm^{-1} 之间观察到与 Si-CH_3 对应的峰。

[0113] 该膜上纯水的接触角是 47° 。

[0114] (样品 2)

[0115] 通过施加法来制造 SiOC 膜。

[0116] 通过旋转涂敷法将由 Ulvac 制造的涂布液 ULKS Ver. 3 施加到基质上并且在 350°C 下煅烧。

[0117] 当通过 FT-IR 测量样品时,在 1080cm^{-1} 至 1100cm^{-1} 的区域中观察到与 Si-O 对应的峰,并且在 1200cm^{-1} 和 1300cm^{-1} 之间观察到与 Si-CH_3 对应的峰。

[0118] 该膜上纯水的接触角是 98° 。

[0119] 用由 SEN LIGHTS 公司制造的 PM 1102-3 低压汞灯 ($17\text{mW}/\text{cm}^2$) 照射样品 1 和 2,从而使疏水取代基保留并且使得 OH 基存在。

[0120] 因此,在气相沉积装置中由 Daikin 株式会社制造的 Optool DSX 通过气相沉积而形成防水膜。然而,在本发明中,膜形成方法不限于气相沉积法,可以通过在甲苯中溶解硅烷偶联剂至 0.1 重量%的比例以制备涂布液,然后通过浸渍涂敷或通过在旋转涂布器中滴加该溶液进行旋转涂敷来形成防水膜。

[0121] 当评价这些防水膜时,可以看到获得了具有良好重复性的牢固防水膜。

[0122] 由此可见,根据本发明,可以在不需要具有热蒸发器的昂贵等离子聚合装置的情况下制造牢固并具有良好重复性的防水膜。

[0123] 应当理解,无意于将本发明限于所公开的具体形式,相反,本发明要覆盖落入如所附权利要求表示的本发明精神和范围内的全部更改方式、替换结构以及等同形式。

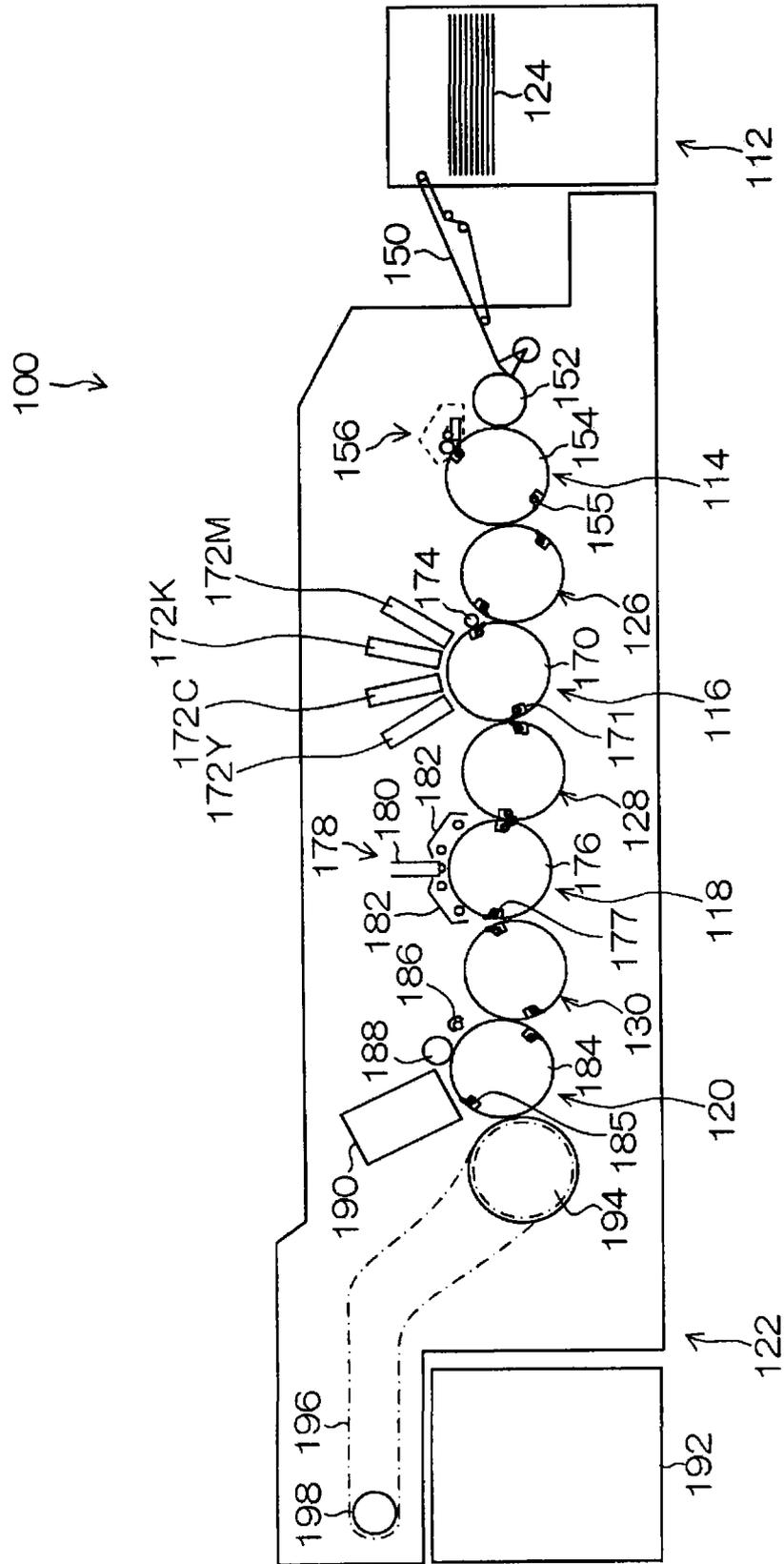


图 1

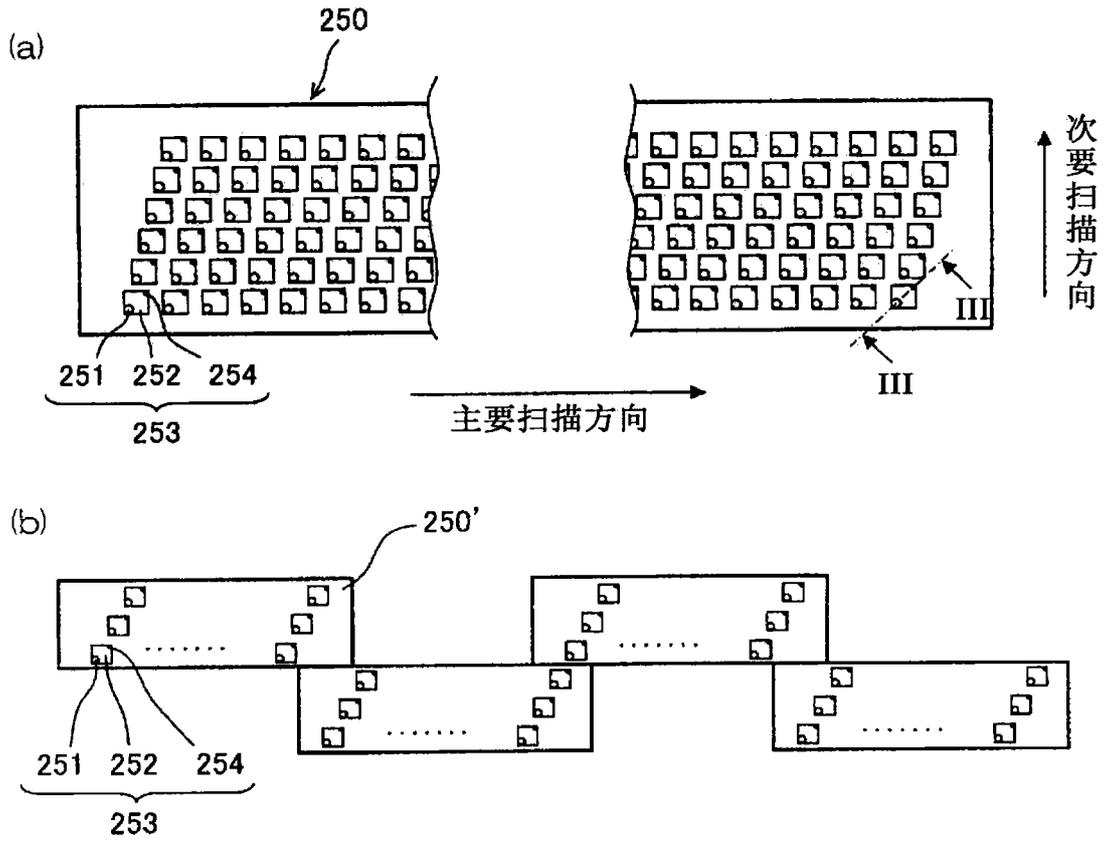


图 2

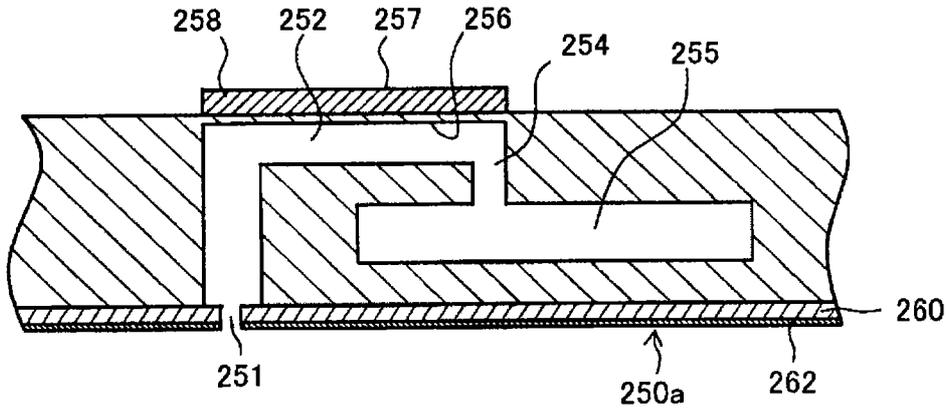


图 3

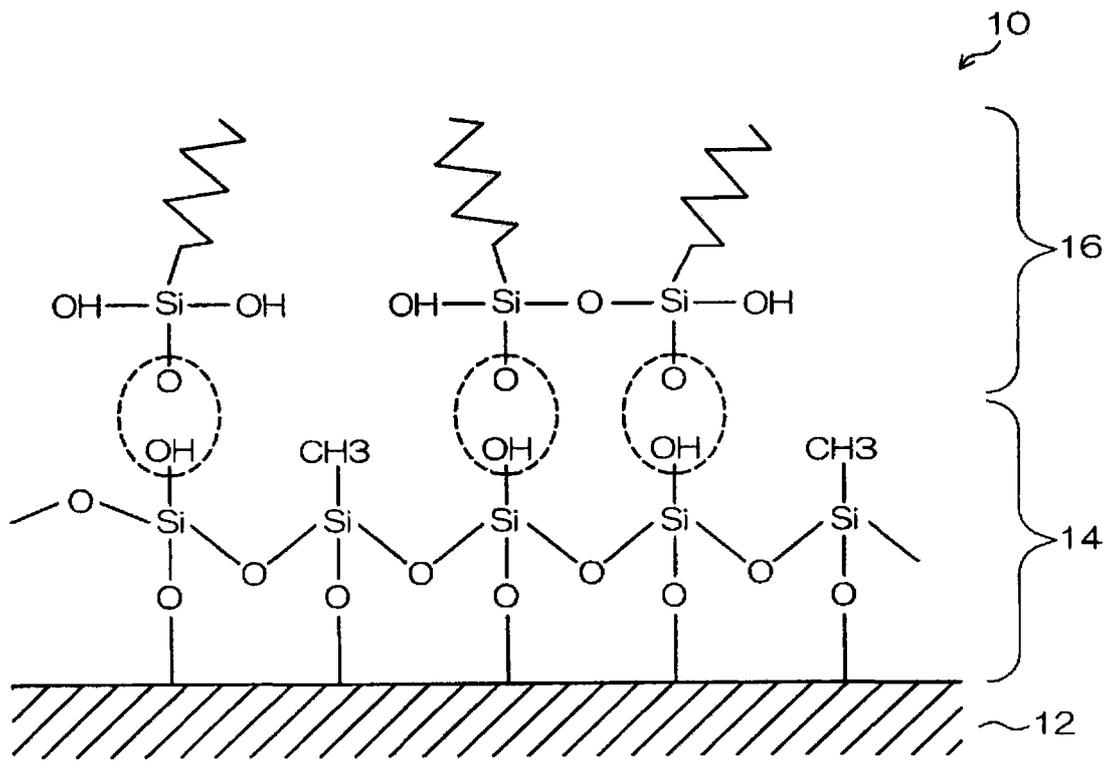


图 4