

發明專利說明書 200418943

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92/3 2353

※ 申請日期： 92-11-20 ※IPC 分類： C09D 4/00, 183/08,
B41J 2/135, 2/16

壹、發明名稱：(中文/英文)

流體導管及其製法

FLUID CONDUIT AND PROCESS THEREFOR

貳、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

2. 日商日建塗裝工業股份有限公司

NIKKEN COATING INDUSTRY CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

1. 馬瑞安 迪 麥克奈海

MIRIAM D. MECONNAHEY

2. 砂田 幸禧

YUKIYOSHI SUNADA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 美國德來懷州威明頓市馬卡第街 1007 號

1007 MARKET STREET WILMINGTON, DELAWARE 19898 U. S. A.

2. 日本國東京都荒川區荒川 7-18-2

7-18-2 ARAKAWA, ARAKAWA-KU, TOKYO, JAPAN 116-0002

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 USA

2. 日本 JAPAN

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 砂田 幸禧
YUKIYOSHI SUNADA
2. 岩戶 聰子
SATOKO IWATO
3. 慶田盛 幸之介
KONOSUKE KEDAMORI
4. 龍野 秀江
HOZUE TATSUNO

住居所地址：(中文/英文)

1. 日本國東京都荒川區荒川 7-20-1-402
7-20-1-402 ARAKAWA, ARAKAWA-KU, TOKYO, JAPAN 116-0002
2. 日本國東京都涉谷區神宮前 4-27-8
4-27-8 JINGUUMAE, SHIBUYA-KU, TOKYO, JAPAN 150-0001
3. 日本國埼玉縣南埼玉郡白岡町千駄野 596-202
596-202 SENDANO, SHIRAOKA-MACHI, MINAMISAITAMA-GUN,
SAITAMA, JAPAN 349-0215
4. 日本國東京都目黒區下目黒 5-25-17-302
5-25-17-302 SHIMOMEGURO, MEGURO-KU, TOKYO, JAPAN
153-0064

國 籍：(中文/英文)

- 1.- 4. 均日本 JAPAN

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 日本；2002 年 11 月 21 日；特願 2002-337779
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002 年 11 月 21 日；特願 2002-337779
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種流體導管，如噴嘴及一種製造該導管的方法。

【先前技術】

若導管表面，如噴嘴，被物質如流體或其乾燥形式黏著，噴嘴功能會因所黏著流體而受阻，解決此問題的一種方式為擦拭該導管以移除該黏著物質。若導管可被防流體地製造會為對此技藝的一大貢獻，若該防止為抗磨蝕的及耐久的亦為一大貢獻。亦希望根據噴嘴材料、結構、尺寸及用途自由地選擇在噴嘴上所產生的防止層的厚度及施用位置。

本發明說明噴嘴功能的減低可由施用耐久防流體層於該噴嘴而被避免以使噴嘴功能不會因所黏著流體而受阻。一種流體(如墨水)可不具高摩擦阻抗或不會黏著至噴嘴地射出。本發明亦說明防止功能可被得到即使該層為非常薄的(約 0.1-10000 奈米)，所以，層厚度不影響導管或裝置的尺寸。如，如墨水噴射印表機噴嘴具尺寸約 10-50 微米的孔洞，此種薄層不會阻礙噴嘴的精細(準確)功能，若層厚度為較厚的，噴嘴功能會大受影響。

【發明內容】

一種在其表面施以或塗覆薄層的導管，其中該薄層包括或自一或更多碳氟矽烷或其水解產物製造。

【實施方式】

本申請案具申請於 Nov.21,2002 的申請中對應日本申請案 2002-337779，日本申請案 2002-337779 的英文翻譯被併入此處作為參考。除非特別指定，名稱"導管"表示一種能傳輸或傳送流體的裝置，導管實例包括，但不限於，噴嘴、管子(tube)、管子(pipe)、圓柱或其二或更多組合。在本發明中，名稱"噴嘴"包括不僅用於辦公室機器如印表機、文字處理器，傳真機、影印機、及其類似物，亦包括用於汽車、塑模機器、洗衣機、印刷機器、半導體相關機器、販賣機、及其類似物的噴嘴。一個此種噴嘴為具孔洞的板式噴嘴例如用於印表機的噴嘴以噴出墨水。名稱"表面"不僅表示導管如噴嘴的外部表面，亦表示內部表面。名稱"防流體"表示防止廣範圍流體的能力如水、油、乳液、固體懸浮液、液體懸浮液、漿液、黏著劑、及其類似物。

導管可由任何已知基材製做，如金屬(如不鏽鋼、鋁、及其類似物)、玻璃陶瓷、塑膠、紙、瓦、磚、水泥、木、泥瓦磚石、纖維、皮革、石頭、及其二或更多組合。

名稱"薄"表示少於約 0.1 至約 10,000，或少於約 1 至約 1,000 奈米(nm)的厚度。

該塗覆可以任何所欲施用裝置施用之，如浸、刷、噴霧蒸氣沉積、印刷、旋轉塗覆、轉移、流動塗覆及其二或更多組合。

該碳氟矽烷或其水解產物可得自包括該碳氟矽烷或其水解產物的乳液，合適的乳液包括碳氟矽烷或其水解產物、水、及選擇性的表面活化劑、矽化合物，或二者及進一步

選擇性的觸媒。該乳液可包括在自約 0.01 至約 40，較佳為約 0.1 至約 20 重量%範圍的碳氟矽烷或其水解產物。該矽化合物部分與該碳氟矽烷或其水解產物的莫耳比可為在約 0.1:1 至約 10:1 的範圍，該碳氟矽烷或其水解產物與表面活性劑的重量比可為在約 0.1:1 至約 10:1 或 1:1 至約 10:1 的範圍。觸媒可為酸或鹼，觸媒的有效量一般為可調整乳液組合物的 pH 至 4.5 或較少如約 2 至 4.5 或至 7 或更多如 7 至 12 的量，水一般補足該乳液的其餘量。

該碳氟矽烷可具分子式 $R_f-(CH_2)_p-Si(-(O-CH_2CH_2)_n-OR^1)_3$ 其中 R_f 為至少一個含約 3 至約 18 個碳原子的全氟烷基；每一個 R^1 可為含 1 至約 3 個碳原子的相同或不同烷基； $p=2-4$ ；且 $n=2-10$ 。 R_f 亦可為含平均為約 8 至約 12 個碳原子的全氟烷基混合物； R^1 為甲基；且 $p=2$ ；及 $n=2-4$ (選擇性地 $n=2-3$)。當 $n=2$ 時，其可為全氟烷基乙基參(2-(2-甲氧乙氧基)乙氧基)矽烷且當 $n=3$ 時，其可為全氟烷基乙基參(2-(2-(2-甲氧乙氧基)乙氧基)乙氧基)矽烷，此種碳氟矽烷可由熟知本技藝者已知的任何方法製造。

任何矽烷化合物如含一或更多烷氧基或其部分縮合產物可被使用，如具分子式 $Si-(R)_4$ 的矽酸酯可被使用其中 R 為選自由 OCH_3 、 OCH_2CH_3 、及 $(OCH_2CH_2)_mOCH_3$ ($m=1-10$) 所組成族群中選出的一或更多基。有機烷氧矽烷亦可具分子式 $R^2_qSi(OR^3)_{4-q}$ 其中每一個 R^2 可為相同或不同的且為獨立的含 1 至約 10 個碳原子的烷基；每一個 R^3 可為相同或不同的獨立的含 1 至約 3 個碳原子的烷基；且 $q=1-3$ 。由 R^2

表示的烷基可由胺基、環氧基、乙烯基、甲基丙烯氧基、硫代基、硫代基、尿素、氫硫基、或其二或更多組合物、及其類似物取代。有機烷氧矽烷化合物的特定實例包括，但不限於，二甲基二甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、3-胺丙基三乙氧基矽烷、N-(2-胺乙基)3-胺丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、一或更多其部分縮合產物，及其二或更多組合物。

酸或鹼可被用做觸媒，此種酸或鹼性物質可為熟知本技藝者已知的任何一種；例如磷酸、硼酸、鹽酸、硫酸、硝酸、醋酸、甲酸、或其二或更多組合物可被使用。同樣地，氨、氫氧化銨、吡啶、氫氧化鈉、氫氧化鉀、或其二或更多組合物亦可被使用。

可穩定化以上所述乳液的任何表面活化劑可被使用，表面活化劑一般為具 HLB 值足夠高以抑制該碳氟矽烷水解產物的自縮合之表面活化劑。名稱"HLB"表示由 ICI 美國公司 Wilmington, Delaware；Adamson, A.W.所發表的 HLB 系統"表面物理化學"第 4 版，John Wiley & Sons, New York, 1982。該表面活化劑可為陰離子的、陽離子的、非離子性的、兩性的，或其組合物。較佳表面活化劑為具 HLB 值大於 5，較佳為大於 12、且更佳為大於 16 的表面活化劑。非離子性表面活化劑的實例包括，但不限於， $R_f^1-CH_2CH_2-O-(CH_2CH_2O)_{11}-H$ 、 $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_{50}-H$ 、其他非離子性表面活化劑，及其組合物。陽離子表面活化劑的實例包括，但不限於， $R_f^1-CH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$ 、其他陽離子表面

活化劑，及其組合物。陰離子表面活化劑的實例包括，但不限於， $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OSO_3^-NH_4^+$ 、 $C_{12}H_{27}-C_6H_4-SO_3^-Na^+$ 、其他陰離子表面活化劑，及其二或更多組合物，在每一個分子式中， R_f^1 為具約 3-18 個碳原子的全氟烷基。較佳的表面活化劑為在分子鏈具聚乙二醇的非離子性表面活化劑，使用非離子性表面活化劑如 $R_f^1-CH_2CH_2-O-(CH_2CH_2O)_{11}-H$ 其中 R_f^1 為 C_{3-18} 全氟烷基為較佳的。

各種添加劑，包括無機及有機的填料、抗氧化劑、熱安定劑、紫外線吸收劑、潤滑劑、臘、染色劑及結晶助催化劑，可單獨或其許多組合物可被使用。

乳液可依原樣被使用，或者若必要時，在稀釋或其他改良至所欲濃度後藉由熟知本技藝者已知的任何方法施用於導管表面。如，浸漬、浸泡、塗覆、噴霧，或其二或更多組合物可被使用。經乳液處理的表面可在約 150 至約 500°C，或 200 至約 450°C 被選擇性地熱處理約 1 分鐘至約 10 小時，熱處理可加速碳氟矽烷的水解或烷氧矽烷的水解及水解產物的共縮聚，含碳氟矽烷，或其水解產物，及烷氧矽烷的共縮聚物的薄膜可被形成，在考慮如表面薄膜的防流體性及處理的成本效益等因素之後，熱處理溫度及時間可被設定至最適值。

該基材表面可提供高黏著防流體層，無論該表面是否被預處理或具底層。

下列實例說明，但不限制本發明範圍，具防流體層的噴嘴及其形成方法。

實例

所使用成分如下。

碳氟矽烷，其為由 $R_f-(CH_2)_2-Si((O-CH_2CH_2)_2-OCH_3)_3$ 表示的全氟烷基混合物，被使用。 R_f 為 $F(CF_2)_k$ ($k=6$ ，1-2 重量%； $k=8$ ，62-64 重量%； $k=10$ ，23-30 重量%； $k=12-18$ ，2-6 重量%)。

一種表面活化劑，由 $R_f'-CH_2CH_2-O-(CH_2CH_2O)_{11}-H$ 表示的非離子性表面活化劑被使用，其中 R_f' 為具約 3-18 個碳原子的全氟烷基。

所使用矽酸酯為四(2-(2-甲氧乙氧基)乙氧基)矽酸酯 ($Si(DEGM)_4$)，有機烷氧矽烷為 $CH_3Si(OCH_3)_3$ 。

實例 1

30 份重量(相對於 100 份重量的碳氟矽烷)的表面活化劑溶解於水中且 10 重量%(基於水相乳液的總重)的碳氟矽烷被緩慢加入並由一般攪拌技術(磁棒)攪拌。該碳氟矽烷的自縮合被抑制，且其水解狀態被保持。磷酸被加入且由 pH 計測量乳液的 pH 值，當 pH 到達 2.0 時，停止磷酸的添加。有機烷氧矽烷被添加使得有機烷氧矽烷相關於碳氟矽烷的莫耳分率為 0.45 以產生水基底乳液。

之後，在攪拌 2 至 4 小時後，該乳液被塗覆於基材的陶瓷噴嘴上(陶瓷噴嘴板的尺寸：5 毫米 x 25 毫米，厚度 0.5 毫米，孔洞尺寸 40 毫米)，接著在爐子中於 200°C 烤 60 分鐘。此產生在該基材表面約 50 奈米厚防流體層的均勻(視覺觀察)形成。

測量由根據習知接觸角測量方法進行關於滴在該基材表面的油基底墨水(醋酸 2-丁氧基乙酯、丙醇、及環己烷皆 30%)的接觸角，於此起始值為 63° ，高防流體性。

為檢查防流體層至該基材的黏著，該層使用橡膠雨刷(汽車型式)進行在該層上 100 次來回重複擦拭動作的磨損測試。在 100 次來回擦拭後，該層顯現 56° 的油基底墨水接觸角，基本上與原先的 63° 同。

由此製備的噴嘴被裝設於工業噴墨印表機以進行噴墨測試，其顯示良好的噴射持續且無墨水黏著於噴嘴區段。此噴嘴被用於工業噴墨印表機的墨水噴射部件。

實例 2

與實例 1 相同的水相乳液藉由浸泡被塗覆於聚醯亞胺樹脂噴嘴上，接著在爐子中於 200°C 烤 60 分鐘。此產生在該基材表面約 50 奈米厚防流體層的均勻形成。

關於水及十六烷的接觸角被測量且觀察到高防流體性，其具關於水 119° 的接觸角及關於十六烷 77° 的接觸角。水及十六烷被使用因噴嘴噴射組件為水的及油的故它們被用做代表實例的測量標的。

為證實防流體層對該基材的黏著，經防流體層處理的噴嘴被浸泡於有機溶劑以進行超音波清潔測試。

在於 23°C 150 分鐘的超音波清潔後，關於水 113° 的接觸角及關於十六烷 75° 的接觸角。故在超音波清潔後防流體性並未降低，顯示高耐久性。

對照實例 1

與實例 2 相同的聚醯亞胺樹脂噴嘴被使用且無塗覆，關於水及十六烷的在表面接觸角被測量，關於水的接觸角為 74° 及關於十六烷的接觸角為 8° 顯示不足的防流體性。

實例 3

30 份重量(相對於 100 份重量的碳氟矽烷)的表面活化劑溶解於水中且 10 重量%(基於水相乳液的總重)的碳氟矽烷被緩慢加入並由一般攪拌技術(磁棒)攪拌。該碳氟矽烷的自縮合被抑制，且其水解狀態被保持。鹽酸被加入且由 pH 計測量乳液的 pH 值，當 pH 到達 2.0 時，停止鹽酸的添加。四[2-(2-甲氧乙氧基)乙氧基]矽酸酯被添加使得四[2-(2-甲氧乙氧基)乙氧基]矽酸酯的莫耳分率為 0.45 以產生水基底乳液。之後，在攪拌乳液 2 至 4 小時後，該乳液被塗覆於基材上。

金屬噴嘴表面以此種乳液塗覆，接著於 200°C 烤 60 分鐘。此產生在該基材表面約 50 奈米厚防流體層的均勻形成。

該層使用矽酮橡膠刀片進行 100,000 次來回重複磨損以進行磨損測試，之後，關於染料墨水及關於水的接觸角被測量。特定樣品條件為以染料墨水塗覆一次及以橡膠刀片擦拭 10 次。

關於染料墨水的接觸角具 87° 的起始值，其在約 100,000 次來回磨損後為 67° 。關於水的接觸角具 118° 的起始值，其在 100,000 次來回磨損後為 91° 。兩種評估反映顯著的接觸角，顯示良好防流體性及耐久性。

對照實例 2

與實例 3 相同的金屬噴嘴被用於接觸角測量且無任何塗覆，關於水的接觸角為 36° ，顯示不足的防流體性。

實例 4

與實例 3 相同的水相乳液被塗覆於金屬噴嘴表面上，接著在爐子中於 200°C 烤 60 分鐘。此產生在該基材表面約 50 奈米厚防流體層的均勻形成。

經處理噴嘴被用於噴射溶液(N-甲基吡咯烷酮)15 天(8 小時/天)，接著以衣服及以矽酮橡膠經常擦拭，之後關於二甲苯及甲苯的接觸角被測量。

關於二甲苯的接觸角起始值為 70°C ，且關於甲苯的接觸角起始值為 68°C ，擦拭後，關於二甲苯及甲苯的接觸角被保持為 70°C 或更高，證實優秀的防流體性及耐久性。

對照實例 3

與實例 4 相同的金屬噴嘴被使用且未以乳液塗覆，在此噴嘴上關於二甲苯及甲苯的接觸角被測量且無表面塗覆而得到關於二甲苯的接觸角為 4°C ，且關於甲苯的接觸角為 7°C ，顯示不足的防流體性。

在這些實例中，非離子性表面活化劑被用做表面活化劑成分，但任何型式可被使用只要其可安定該乳液，包括陰離子的、陽離子的、非離子性的、兩性的，或任何其他已知表面活化劑形式，矽化合物可為任何形式，其可被添加以增加薄膜黏著性。

伍、中文發明摘要：

本發明係揭示一種在其表面或一部分表面以薄防流體層塗覆的導管，如噴嘴。該薄層包括或自碳氟矽烷或基本上水相乳液加以製造。該乳液包括或自(1)碳氟矽烷或其水解產物，(2)水，及(3)選擇性的表面活化劑、矽化合物、觸媒或其二或更多之組合加以製造，其中該碳氟矽烷具分子式 $R_f-(CH_2)_p-Si\{-(O-CH_2CH_2)_n-OR^1\}_3$ 及該矽化合物為矽酸酯或有機烷氧矽烷； R_f 為 C_{3-18} 全氟烷基或其二或更多之組合；每一個 R^1 獨立地為一或更多 C_{1-3} 烷基； p 為 2 至 4；且 n 為 2 至 10。

陸、英文發明摘要：

A conduit such as a nozzle having its surface or a portion of its surface coated with a thin fluid-repellent layer is disclosed. The layer comprises or is produced from a fluorocarbon silane or a substantially aqueous emulsion. The emulsion comprises or is produced from (1) a fluorocarbon silane or its hydrolyzate, (2) water, and (3) optionally a surfactant, a silicon compound, a catalyst, or combinations of two or more thereof where the fluorocarbon silane has the formula $R_f-(CH_2)_p-Si\{-(O-CH_2CH_2)_n-OR^1\}_3$ and the silicon compound can be a silicate or an organoalkoxysilane; R_f is a C_{3-18} perfluoroalkyl group or combinations of two or more thereof; each R^1 is independently one or more C_{1-3} alkyl groups; p is 2 to 4; and n is 2 to 10.

拾、申請專利範圍：

1. 一種在其表面或一部分表面以防流體層塗覆的導管，其中該層包括或自碳氟矽烷或基本上水相乳液加以製造；該層具厚度自 0.1 奈米至 10,000 奈米，且較佳為 1 奈米至 1000 奈米；該乳液包括或自(1)碳氟矽烷或其水解產物，(2)水，及(3)選擇性的表面活化劑、矽化合物、酸或鹼的觸媒或其二或更多之組合加以製造；該碳氟矽烷具分子式 $R_f-(CH_2)_p-Si\{-(O-CH_2CH_2)_n-OR^1\}_3$ ；該矽化合物為矽酸酯或有機烷氧矽烷； R_f 為 C_{3-18} 全氟烷基或其二或更多之組合；每一個 R^1 獨立為一或更多 C_{1-3} 烷基； $p=2$ 至 4；且 $n=2$ 至 10。
2. 根據申請專利範圍第 1 項的導管，其中該導管為一種噴嘴。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項的導管，其中該乳液包括或由該經水解碳氟矽烷、該表面活化劑、該矽化合物及該觸媒製造。
4. 根據申請專利範圍第 1、2 或 3 項的導管，其中該碳氟矽烷為全氟烷基乙基參(2-(2-甲氧乙氧基)乙氧基)矽烷、全氟烷基乙基參(2-(2-(2-甲氧乙氧基)乙氧基)乙氧基)矽烷或其組合。
5. 根據申請專利範圍第 4 項的導管，其中該矽化合物為矽酸酯或有機烷氧矽烷；該矽酸酯具分子式 $Si-(R)_4$ ，每一個 R 獨立地為 OCH_3 、 OCH_2CH_3 、 $(OCH_2CH_2)_mOCH_3$ ， $m=1-10$ ，或其二或更多之組合；該有機烷氧矽烷具分子

式 $R^2_qSi(OR^3)_{4-q}$ ，每一個 R^2 可獨立地含約 1 至約 10 個碳原子的烷基；每一個 R^3 可獨立地含 1 至約 3 個碳原子的烷基；且 $q=1-3$ 。

6. 根據申請專利範圍第 5 項的導管，其中該矽化合物為四(2-(2-甲氧乙氧基)乙氧基)矽酸酯、二甲基二甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、3-胺丙基三乙氧基矽烷、N-(2-胺乙基)3-胺丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、其一或更多部分縮合產物，或其二或更多之組合。
7. 根據前述申請專利範圍中任一項的導管，其中該表面活化劑為 $R_f^1-CH_2CH_2-O-(CH_2CH_2O)_{11}-H$ 、 $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_{50}-H$ 、 $R_f^1-CH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$ 、 $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OSO_3^-NH_4^+$ 、 $C_{12}H_{27}-C_6H_4-SO_3^-Na^+$ 或其二或更多之組合，其中 R_f^1 為具 C_{3-18} 的全氟烷基。
8. 根據前述申請專利範圍中任一項的導管，其中該導管可為陶瓷、聚醯亞胺、或金屬，或可由陶瓷、聚醯亞胺、或金屬製造。
9. 根據申請專利範圍第 1 項的導管，其中該導管為噴墨印表機噴嘴或機器噴嘴。
10. 一種方法，其包括(1)以基本上水相乳液接觸導管表面，及(2)乾燥該乳液以產生具厚度自 0.1 奈米至 10,000 奈米，較佳為 1 至 1,000 奈米的薄膜於該導管表面上，其中該導管為如專利範圍第 8 或 9 項所述；該乳液與如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項所述的相同。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：

(無)

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)