



(10) 申请公布号 CN 116157212 A

(43) 申请公布日 2023.05.23

(21) 申请号 202180051820.1

(22) 申请日 2021.07.28

(30) 优先权数据

2020-143885 2020.08.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.02.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/027980 2021.07.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/044679 JA 2022.03.03

(71) 申请人 东京应化工业株式会社

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 先崎尊博

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 杨宏军

(51) Int. Cl.

B05D 5/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书23页

(54) 发明名称

表面处理液及亲水化处理方法

(57) 摘要

本发明提供表面处理液和使用该表面处理液的亲水化处理方法,所述表面处理液能够在表面处理对象物即被处理体的表面形成良好地密合的亲水性的树脂被膜,并且即使经表面处理的物品暴露于各种药剂,表面处理的效果也不易经时性地降低。使用下述表面处理液,其包含聚合性化合物(A)、热聚合引发剂(B)和溶剂(S),聚合性化合物(A)包含:含有具有烯键式不饱和双键的基团、阳离子性基团和阴离子性基团的甜菜碱单体(a1);和,含有具有烯键式不饱和双键的基团和水解性甲硅烷基的含不饱和基团的硅化合物(a2)、以及/或者含有具有烯键式不饱和双键的基团和选自氨基、羧基、巯基、羟基及氰基的极性基团的极性聚合性化合物(a3)。

1. 表面处理液,其包含聚合性化合物(A)、热聚合引发剂(B)和溶剂(S),

所述聚合性化合物(A)包含:含有具有烯键式不饱和双键的基团、阳离子性基团和阴离子性基团的甜菜碱单体(a1);和,含有具有烯键式不饱和双键的基团和水解性甲硅烷基的含不饱和基团的硅化合物(a2)、以及/或者含有具有烯键式不饱和双键的基团和选自氨基、羧基、巯基、羟基及氰基的极性基团的极性聚合性化合物(a3)。

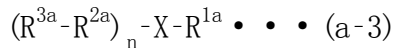
2. 如权利要求1所述的表面处理液,其中,所述阳离子性基团为季氮阳离子基团。

3. 如权利要求1或2所述的表面处理液,其中,所述阴离子性基团为磺酸根阴离子基团、膦酸根阴离子基团或羧酸根阴离子基团。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的表面处理液,其中,所述甜菜碱单体(a1)的摩尔数相对于聚合性化合物(A)的摩尔数而言的比率为50摩尔%以上99摩尔%以下。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的表面处理液,其中,所述含不饱和基团的硅化合物(a2)为具有被所述水解性甲硅烷基取代的烷基的(甲基)丙烯酸酯。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的表面处理液,其中,所述极性聚合性化合物(a3)为下式(a-3)表示的化合物,



式(a-3)中, R^{1a} 为具有1个以上的烯键式不饱和双键的有机基团, R^{2a} 为单键、或碳原子数1以上10以下的亚烷基, R^{3a} 为氢原子、或者选自氨基、羧基、巯基、羟基及氰基的极性基团, n 为1或2, X 为 $n+1$ 价的含氮杂环基,在 n 为2的情况下,至少一个 R^{3a} 为所述极性基团。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的表面处理液,其中,所述聚合性化合物包含除所述甜菜碱单体(a1)、所述含不饱和基团的硅化合物(a2)及所述极性聚合性化合物(a3)以外的多官能单体(a4)。

8. 如权利要求1或2所述的表面处理液,其中,所述表面处理液中的所述聚合性化合物(A)的含量为2质量%以上50质量%以下。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的表面处理液,其中,所述溶剂(S)包含水。

10. 使被处理体的表面进行亲水化的亲水化处理方法,其包括下述工序:

涂布权利要求1~9中任一项所述的表面处理液从而在被处理体的表面形成被膜的工序;以及

对所述被膜进行加热的工序。

11. 如权利要求10所述的亲水化处理方法,其还包括在所述被膜的加热后,利用漂洗液对所述被处理体的表面进行漂洗的工序。

表面处理液及亲水化处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及表面处理液、和使用该表面处理液的亲水化处理方法。

背景技术

[0002] 一直以来,为了对各种物品的表面的性质进行改性,使用各种表面处理液进行了表面处理。在表面改性中,对于物品的表面的亲水化的要求高,已针对亲水化用的药剂、表面处理液而提出了许多方案。通过使用亲水化用的药剂、表面处理液将对象物进行表面处理,从而在对象物的表面形成被膜,对象物的表面被亲水化。

[0003] 作为上述亲水化用的药剂、表面处理液,例如提出了下述亲水化处理剂:包含至少含有丙烯酰胺单体和单(甲基)丙烯酸酯单体的单体的共聚物作为用于呈现亲水性的成分的亲水化处理剂(专利文献1);包含嵌段共聚物及聚丙烯酸的亲水化处理剂,所述嵌段共聚物包含具有巯基的聚乙烯醇树脂嵌段、和聚阴离子树脂嵌段(专利文献2)。专利文献2中的聚阴离子树脂嵌段是在1分子中具有至少1个羧基及/或磺酸基的聚合性单体进行聚合而形成的嵌段。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第5437523号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2009-126948号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 但是,专利文献1、专利文献2等所记载的现有亲水化处理剂中包含的作为亲水化成分的树脂与被处理体表面的密合性未必充分。其结果是,专利文献1、专利文献2等所记载的现有亲水化处理剂存在下述问题:有时难以获得充分的亲水化效果,或者由于树脂从被处理体表面的剥离而容易损害亲水化的效果。

[0010] 另外,例如窗、镜子等表面处理的对象物有时在清洗时所用的清洗剂等化学药品中曝露。尤其是对于厨卫所用的窗、镜子而言,被暴露于用于水垢的除去等的酸性洗剂、用于除霉的碱性洗剂的机会较多。另外,无论清洗剂的pH如何,在各种清洗剂(也包括肥皂、洗发剂等)中,也包含脂肪酸钠、十二烷基硫酸钠(SDS)、直链烷基醚磺酸钠等各种离子性表面活性剂。此外,也有时在清洗剂中包含油酸、山嵛酸、二甲基硬脂基胺、二甲基椰油胺等能生成具有疏水性部位的阴离子或阳离子的有机酸、有机碱。

[0011] 但是,对于利用专利文献1、专利文献2等所记载的现有亲水化处理剂进行了表面处理的物品而言,若曝露于包含酸及碱、各种离子性表面活性剂、能生成具有疏水性部位的阴离子或阳离子的有机酸、有机碱等的清洗剂,则存在经表面处理的物品的表面的亲水性有时经时性地逐渐降低这样的问题。

[0012] 本发明是鉴于上述课题而作出的,其目的在于提供表面处理液和使用该表面处理

液的亲水化处理方法,所述表面处理液能够在表面处理对象物即被处理体的表面形成良好地密合的亲水性的树脂被膜,并且即使经表面处理的物品暴露于各种药剂,表面处理的效果也不易经时性地降低。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本申请的发明人发现可以利用下述表面处理液来解决上述课题,从而完成了本发明,所述表面处理液包含聚合性化合物(A)、热聚合引发剂(B)和溶剂(S),聚合性化合物(A)包含:含有具有烯键式不饱和双键的基团、阳离子性基团和阴离子性基团的甜菜碱单体(a1);和,含有具有烯键式不饱和双键的基团和水解性甲硅烷基的含不饱和基团的硅化合物(a2)、以及/或者含有具有烯键式不饱和双键的基团和选自氨基、羧基、巯基、羟基及氰基的极性基团的极性聚合性化合物(a3)。更详细而言,本发明提供以下方式。

[0015] 本发明的第1方式为表面处理液,其包含聚合性化合物(A)、热聚合引发剂(B)和溶剂(S),聚合性化合物(A)包含:含有具有烯键式不饱和双键的基团、阳离子性基团和阴离子性基团的甜菜碱单体(a1);和,含有具有烯键式不饱和双键的基团和水解性甲硅烷基的含不饱和基团的硅化合物(a2)、以及/或者含有具有烯键式不饱和双键的基团和选自氨基、羧基、巯基、羟基及氰基的极性基团的极性聚合性化合物(a3)。

[0016] 本发明的第2方式为使被处理体的表面进行亲水化的亲水化处理方法,其包括下述工序:

[0017] 涂布第1方式涉及表面处理液从而在被处理体的表面形成被膜的工序;以及

[0018] 对被膜进行加热的工序。

[0019] 发明效果

[0020] 根据本发明,可以提供表面处理液和使用该表面处理液的亲水化处理方法,所述表面处理液能够在表面处理对象物即被处理体的表面形成良好地密合的亲水性的树脂被膜,并且即使经表面处理的物品暴露于各种药剂,表面处理的效果也不易经时性地降低。

具体实施方式

[0021] <<表面处理液>>

[0022] 表面处理液包含聚合性化合物(A)、热聚合引发剂(B)和溶剂(S)。所述表面处理液能够使表面处理的对象物即被处理体的表面进行亲水化。

[0023] 以下,关于表面处理液,对任选成分、必需成分等进行说明。

[0024] <聚合性化合物(A)>

[0025] 对于聚合性化合物(A)而言,在被处理体的表面上,通过热聚合引发剂(B)的作用而进行聚合,在被处理体的表面处理中形成良好地密合的树脂被膜。

[0026] 聚合性化合物(A)包含:含有具有烯键式不饱和双键的基团、阳离子性基团和阴离子性基团的甜菜碱单体(a1);和,含有具有烯键式不饱和双键的基团和水解性甲硅烷基的含不饱和基团的硅化合物(a2)、以及/或者含有具有烯键式不饱和双键的基团和选自氨基、羧基、巯基、羟基及氰基的极性基团的极性聚合性化合物(a3)。

[0027] 另外,聚合性化合物(A)中,在不妨碍本发明的目的的范围内,可以除了上述的甜菜碱单体(a1)、含不饱和基团的硅化合物(a2)及极性聚合性化合物(a3)以外,还包含多官能性单体(a4)、其他单体(a5)。

[0028] 认为由于聚合性化合物(A)包含含有具有烯键式不饱和双键的基团和水解性甲硅烷基的含不饱和基团的硅化合物(a2)、以及/或者含有具有烯键式不饱和双键的基团和选自氨基、羧基、巯基、羟基及氰基的极性基团的极性聚合性化合物(a3),因此,在表面处理时,这些化合物首先牢固地结合于被处理体的表面,将结合于被处理体的表面的这些化合物作为起点,在被处理体的表面附近进行聚合性化合物(A)的聚合反应。如上所述地,认为可简便地在被处理体的表面形成牢固地结合的由聚合性化合物(A)的聚合物形成的薄的被膜。

[0029] (甜菜碱单体(a1))

[0030] 聚合性化合物(A)包含含有阳离子性基团、阴离子性基团和具有烯键式不饱和双键的基团的甜菜碱单体。阳离子性基团及阴离子性基团均作为亲水性基团发挥作用。

[0031] 经表面处理的被处理体的表面有时与包含大量的具有疏水性基团的阴离子、具有疏水性基团的阳离子的清洗液接触。表面处理液中的树脂仅具有羧基、羧酸盐基、磺酸基及磺酸盐基等阴离子性基团作为亲水性基团的情况下,这些亲水性基团有时通过与具有疏水性基团的阳离子的相互作用而变得不能作为亲水性基团发挥作用。另外,表面处理液中的树脂仅具有季铵基这样的阳离子性基团作为亲水性基团的情况下,阳离子性基团有时通过与具有疏水性基团的阴离子的相互作用而变得不能作为亲水性基团发挥作用。

[0032] 但是,通过使包含甜菜碱单体(a1)的聚合性化合物(A)的聚合物具有阳离子性基团及阴离子性基团这两者作为亲水性基团,从而即使经表面处理的被处理体的表面与富含具有疏水性基团的阳离子的清洗剂接触、或者与富含具有疏水性基团的阴离子的清洗剂接触,阳离子性基团及阴离子性基团中的任意一者也能够维持作为亲水性基团的作用,被处理体的表面的亲水性不易降低。

[0033] 甜菜碱单体(a1)中的、阳离子性基团的数目和阴离子性基团的数目没有特别限定。

[0034] 甜菜碱单体(a1)中,阳离子性基团的数目与阴离子性基团的数目优选相同。

[0035] 从容易合成、获得甜菜碱单体(a1)的方面考虑,甜菜碱单体(a1)中的、阳离子性基团的数目和阴离子性基团的数目各自优选为1。

[0036] 甜菜碱单体(a1)中,例如,优选具有烯键式不饱和双键的基团、阳离子性基团和阴离子性基团根据需要介由连接基团而依次键合。

[0037] 阳离子性基团优选为作为季氮阳离子的阳离子性基团。

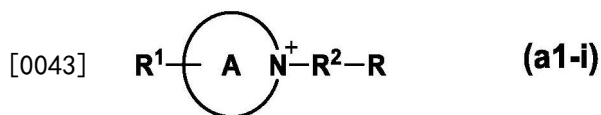
[0038] 阴离子性基团优选为磺酸根阴离子基团、磷酸根阴离子基团或羧酸根阴离子基团。

[0039] 作为甜菜碱单体(a1)中的、具有烯键式不饱和双键的基团,可举出乙烯基、1-丙烯基、2-正丙烯基(烯丙基)、1-正丁烯基、2-正丁烯基、及3-正丁烯基等烯基。这些基团中,优选为乙烯基、及2-正丙烯基(烯丙基)。

[0040] 甜菜碱单体(a1)中的、烯键式不饱和双键的数目没有限定,但优选为1个或2个。

[0041] 作为甜菜碱单体(a1),例如,优选为下式(a1-i)或式(a1-ii)表示的化合物。下式(a1-i)或式(a1-ii)表示的甜菜碱单体含有包含 N^+ 的阳离子性基团、和作为R的阴离子性基团。阳离子性基团及阴离子性基团均作为亲水性基团发挥作用。

[0042] [化学式1]



[0044] (式(a1-i)中,

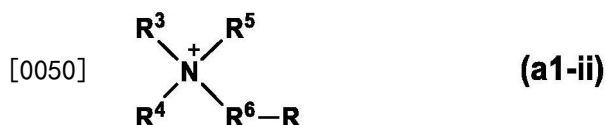
[0045] R¹为包含烯键式不饱和双键的烃基,

[0046] R²为碳原子数1以上10以下的2价烃基,

[0047] R为阴离子性基团,

[0048] 环A为杂环)

[0049] [化学式2]



[0051] (式(a1-ii)中,R³、R⁴及R⁵各自独立地为具有烯键式不饱和双键的烃基、或碳原子数1以上10以下的烃基,

[0052] R³、R⁴及R⁵中的至少1个为具有烯键式不饱和双键的烃基,

[0053] R⁶为碳原子数1以上10以下的2价烃基,

[0054] R为阴离子性基团)

[0055] 式(a1-i)中,关于作为R¹的包含烯键式不饱和双键的烃基,可举出乙烯基、1-丙烯基、2-正丙烯基(烯丙基)、1-正丁烯基、2-正丁烯基、3-正丁烯基等烯基。

[0056] 式(a1-i)中,关于作为R²的2价烃基,可举出亚烷基、亚芳基、及将亚烷基与亚芳基组合而成的基团,优选为亚烷基。

[0057] 关于作为R²的亚烷基的优选的具体例,可举出亚甲基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、及癸烷-1,10-二基。

[0058] 式(a1-i)中,作为环A的杂环可以为芳香族杂环,也可以为脂肪族杂环。

[0059] 作为芳香族杂环,可举出在咪唑环、吡唑环、1,2,3-三唑环、1,2,4-三唑环、吡啶环、嘧啶环、哒嗪环及吡嗪环等含氮芳香族杂环中、该含氮芳香族杂环中的任意1个氮原子被季铵化而形成的环。

[0060] 作为脂肪族杂环,可举出在吡咯烷环、哌啶环及哌嗪环等含氮杂环中、该含氮杂环中的任意1个氮原子被季铵化而形成的环。

[0061] 式(a1-ii)中,关于作为R³~R⁵的包含烯键式不饱和双键的烃基,可举出乙烯基、1-丙烯基、2-正丙烯基(烯丙基)、1-正丁烯基、2-正丁烯基、3-正丁烯基等烯基。

[0062] 式(a1-ii)中,关于作为R³~R⁵的烃基,可举出烷基、芳基及芳烷基等,优选为烷基。

[0063] 作为R³~R⁵的烃基可具有取代基。作为R³~R⁵的烃基可具有的取代基在不妨碍本发明的目的的范围内没有特别限定。作为该取代基的例子,可举出卤素原子、羟基、碳原子数1以上4以下的烷氧基、碳原子数2以上4以下的酰基、碳原子数2以上4以下的酰基氧基、氨基、及被1个或2个碳原子数1以上4以下的烷基取代的烷基氨基等。

[0064] 关于作为R³~R⁵的烷基的优选的具体例,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基及正癸

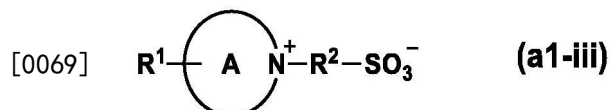
基。

[0065] 式(a1-ii)中,关于作为 R^6 的2价烃基,可举出亚烷基、亚芳基、及将亚烷基与亚芳基组合而成的基团,优选为亚烷基。

[0066] 关于作为 R^6 的亚烷基的优选的具体例,可举出亚甲基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、及癸烷-1,10-二基。

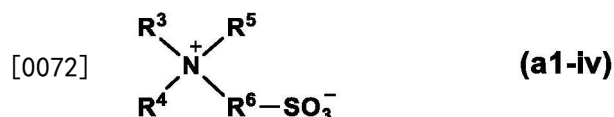
[0067] 作为阴离子性基团为磺酸根阴离子基团的甜菜碱单体,从容易合成、获得的方面考虑,优选为下式(a1-iii)或式(a1-iv)表示的单体。

[0068] [化学式3]



[0070] (式(a1-iii)中, R^1 、 R^2 及环A与式(a1-i)中的 R^1 、 R^2 及环A同样)

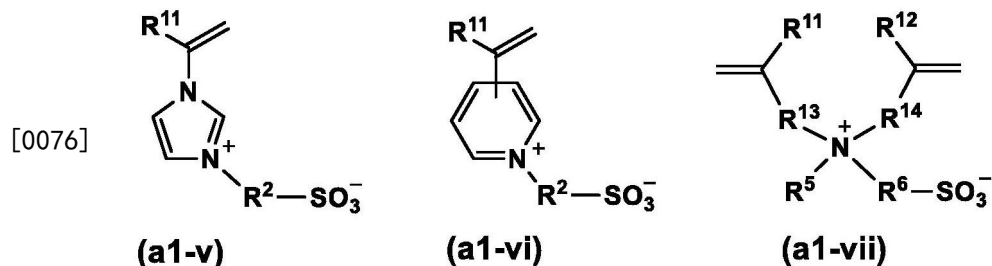
[0071] [化学式4]



[0073] (式(a1-iv)中, R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 与式(a1-ii)中的 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 同样)

[0074] 作为上述式(a1-iii)或式(a1-iv)表示的单体,可举出下式(a1-v)、(a1-vi)或(a1-vii)表示的单体。

[0075] [化学式5]



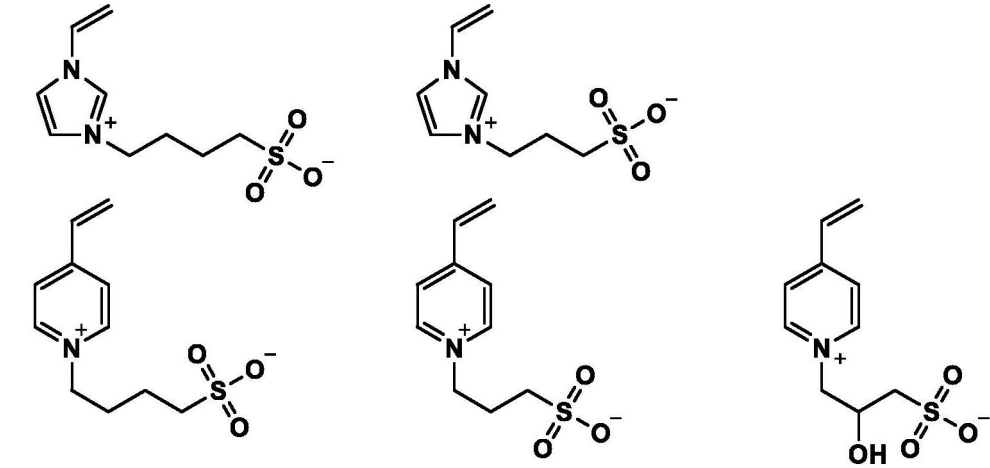
[0077] (式(a1-v)、(a1-vi)及(a1-vii)中, R^2 与式(a1-iii)中的 R^2 同样, R^5 及 R^6 与式(a1-iv)中的 R^5 及 R^6 同样, R^{11} 及 R^{12} 各自独立地为氢原子或甲基, R^{13} 及 R^{14} 各自独立地为单键、或碳原子数1以上4以下的亚烷基)

[0078] 式(a1-v)、(a1-vi)及(a1-vii)中,关于作为 R^{13} 及 R^{14} 的碳原子数1以上4以下的亚烷基,可举出亚甲基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、及丁烷-1,4-二基。

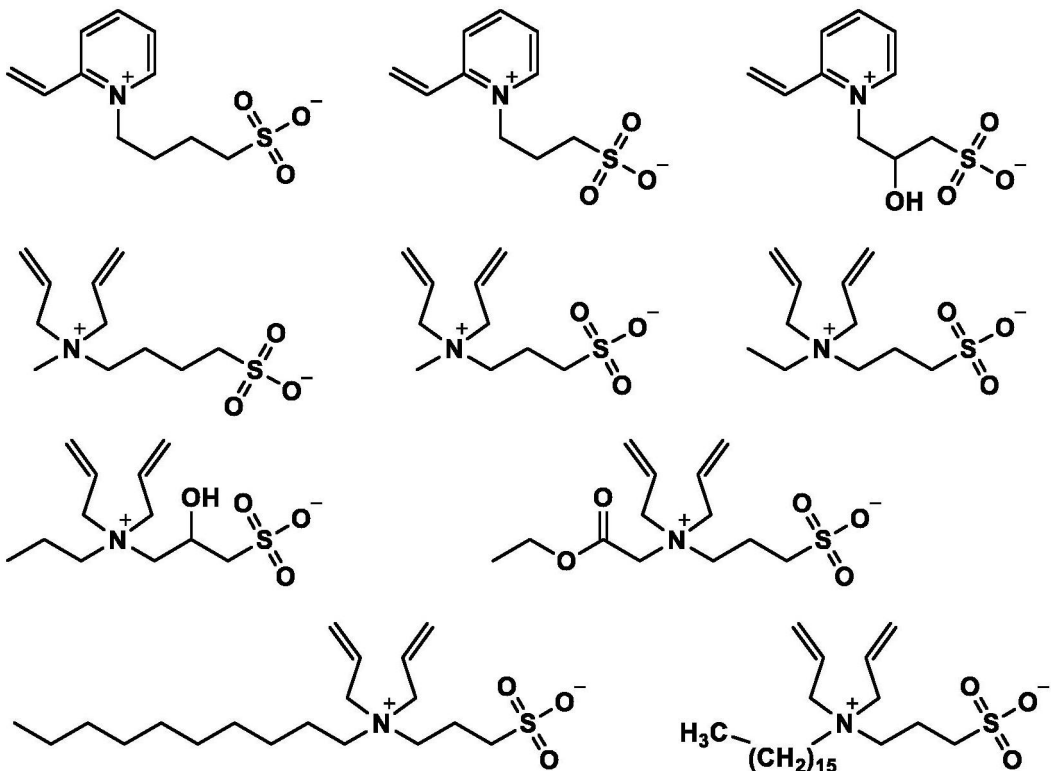
[0079] 作为阴离子性基团为磷酸根阴离子基团、羧酸根阴离子基团的甜菜碱单体,可举出:上述式(a1-iii)或式(a1-iv)表示的单体;上述式(a1-v)、(a1-vi)或(a1-vii)表示的单体中的、磺酸根阴离子基团($-SO_3^-$)替换为磷酸根阴离子基团($-(PO_3)^{2-}$)、羧酸根阴离子基团($-COO^-$)而得到的单体。

[0080] 作为式(a1-i)或式(a1-ii)表示的甜菜碱单体的具体例,可举出:下式的化合物;下式的化合物中的、磺酸根阴离子基团($-SO_3^-$)替换为磷酸根阴离子基团($-(PO_3)^{2-}$)、羧酸根阴离子基团($-COO^-$)而得到的单体。

[0081] [化学式6]

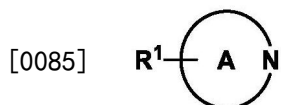


[0082]



[0083] 式(a1-i)或式(a1-ii)表示的甜菜碱单体可以通过已知的反应合成。例如,可通过使具有阴离子性基团的化合物与含有具有烯键式不饱和双键的基团和成为阳离子性基团的基团的化合物进行反应而得到。作为具体例,例如式(a1-iii)表示的化合物可通过在溶剂中使下述化合物与磺内酯反应而得到。作为磺内酯,可举出4元环以上10元环以下的磺内酯,优选为1,3-丙烷磺内酯、及1,4-丁烷磺内酯。

[0084] [化学式7]



[0086] (式中, R^1 与上述(a1-i)中的 R^1 同样, 环A为杂环)

[0087] 另外, 下式(a1-viii)表示的化合物也优选作为甜菜碱单体(a1)。下式(a1-viii)

表示的甜菜碱单体 (a1) 含有包含 N^+ 的阳离子性基团、和作为 R^{20} 的阴离子性基团。阳离子性基团及阴离子性基团均作为亲水性基团发挥作用。

[0088] $CH_2=CR^{15}-CO-NH-R^{16}-N^+(R^{17})(R^{18})-R^{19}-R^{20}\cdot\cdot\cdot$ (a1-viii)

[0089] (式(a1-viii)中, R^{15} 为氢原子或甲基, R^{16} 及 R^{19} 各自独立地为碳原子数1以上10以下的2价烃基, R^{17} 及 R^{18} 各自独立地为可具有取代基的碳原子数1以上10以下的烃基, R^{20} 为磺酸根阴离子基团($-SO_3^-$)、磷酸根阴离子基团($-PO_3^{2-}$)、或羧酸根阴离子基团($-COO^-$))

[0090] 式(a1-viii)中,关于作为 R^{16} 及 R^{19} 的2价烃基,可举出亚烷基、亚芳基、及将亚烷基与亚芳基组合而成的基团,优选为亚烷基。

[0091] 关于作为 R^{16} 及 R^{19} 的亚烷基的优选的具体例,可举出亚甲基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、及癸烷-1,10-二基。

[0092] 式(a1-viii)中,关于作为 R^{17} 及 R^{18} 的烃基,可举出烷基、芳基及芳烷基等,优选为烷基。

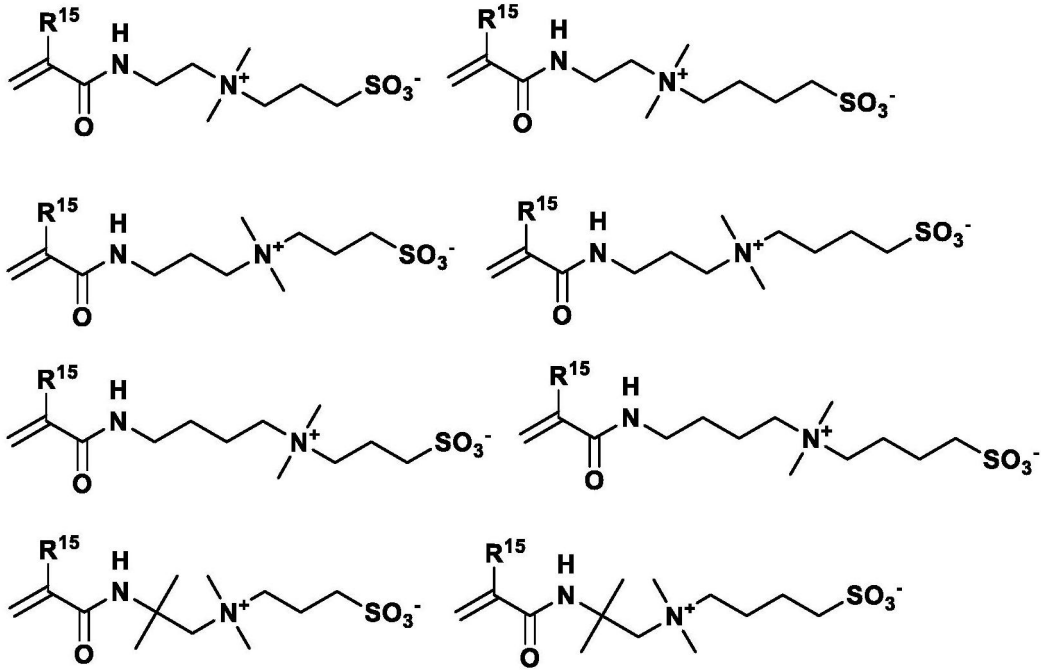
[0093] 作为 R^{17} 及 R^{18} 的烃基可具有取代基。作为 R^{17} 及 R^{18} 的烃基可具有的取代基在不妨碍本发明的目的的范围没有特别限定。作为该取代基的例子,可举出卤素原子、羟基、碳原子数1以上4以下的烷氧基、碳原子数2以上4以下的酰基、碳原子数2以上4以下的酰基氧基、氨基、及被1个或2个碳原子数1以上4以下的烷基取代的烷基氨基等。

[0094] 关于作为 R^{17} 及 R^{18} 的烷基的优选的具体例,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基及正癸基。

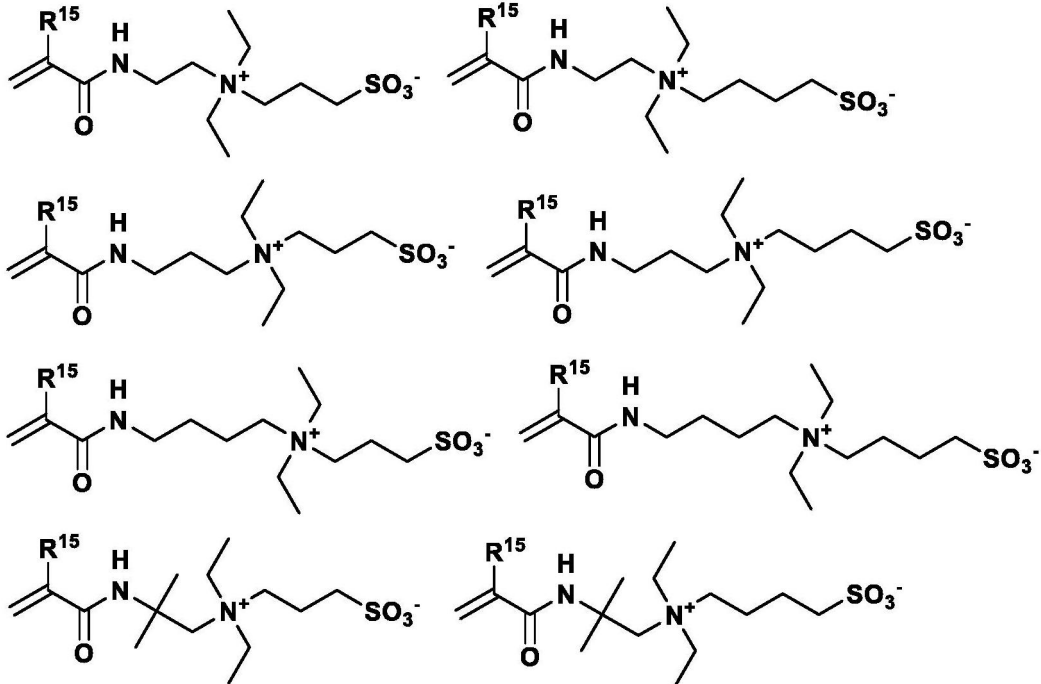
[0095] 式(a1-viii)中, R^{20} 为磺酸根阴离子基团($-SO_3^-$)、磷酸根阴离子基团($-PO_3^{2-}$)、或羧酸根阴离子基团($-COO^-$),优选为磺酸根阴离子基团($-SO_3^-$)。

[0096] 作为式(a1-viii)表示的N取代(甲基)丙烯酰胺的优选例,可举出下式的化合物。下式中, R^{15} 为氢原子或甲基。

[0097] [化学式8]



[0098]



[0099] 聚合性化合物(A)中的甜菜碱单体(a1)的含量在不妨碍本发明的目的的范围内没有特别限定。从同时实现良好的亲水化的效果、和所形成的树脂被膜与被处理体表面的良好的密合性的方面考虑,甜菜碱单体(a1)摩尔数相对于聚合性化合物(A)的摩尔数而言的比率优选为50摩尔%以上99摩尔%以下,更优选为60摩尔%以上99摩尔%以下,进一步优选为70摩尔%以上99摩尔%以下。

[0100] (结构单元(a2)及结构单元(a3))

[0101] 聚合性化合物(A)在包含前述的甜菜碱单体(a1)的同时,还包含:含有具有烯键式不饱和双键的基团和水解性甲硅烷基的含不饱和基团的硅化合物(a2)、以及/或者含有具有烯键式不饱和双键的基团和选自氨基、羧基、巯基、羟基及氰基的极性基团的极性聚合性

化合物(a3)。

[0102] 含不饱和基团的硅化合物(a2)及极性聚合性化合物(a3)均为向由聚合性化合物(A)的聚合物形成的树脂被膜赋予与非处理体表面的密合性的结构单元。

[0103] (含不饱和基团的硅化合物(a2))

[0104] 含不饱和基团的硅化合物(a2)含有具有烯键式不饱和双键的基团、和水解性甲硅烷基。

[0105] 具有烯键式不饱和双键的基团没有特别限定,只要含不饱和基团的硅化合物(a2)能与甜菜碱单体(a1)共聚即可。

[0106] 作为具有烯键式不饱和双键的基团的优选的具体例,可举出乙烯基、1-丙烯基、2-正丙烯基(烯丙基)、1-正丁烯基、2-正丁烯基、及3-正丁烯基等烯基;N-乙烯基氨基、N-1-丙烯基氨基、N-烯丙基氨基、N-1-正丁烯基氨基、N-2-正丁烯基氨基、及N-3-正丁烯基氨基等单烯基氨基;N,N-二乙烯基氨基、N,N-二(1-丙烯基)氨基、N,N-二烯丙基氨基、N,N-二(1-正丁烯基)氨基、N,N-二(2-正丁烯基)氨基、N,N-二(3-正丁烯基)氨基等二烯基氨基;烯丙基氧基、2-正丁烯基氧基、3-正丁烯基氧基等烯基氧基;乙烯基氨基羰基、1-丙烯基氨基羰基、烯丙基氨基羰基、1-正丁烯基氨基羰基、2-正丁烯基氨基羰基、3-正丁烯基氨基羰基等烯基氨基羰基;乙烯基氧基羰基、1-丙烯基氧基羰基、烯丙基氧基羰基、1-正丁烯基氧基羰基、2-正丁烯基氧基羰基、3-正丁烯基氧基羰基等烯基氧基羰基;丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基氧基、甲基丙烯酰基氧基、丙烯酰基氨基、及甲基丙烯酰基氨基等含有(甲基)丙烯酰基的基团。

[0107] 这些基团中,优选为烯基、及含有(甲基)丙烯酰基的基团。烯基的碳原子数例如优选为2以上6以下,更优选为2或3。

[0108] 水解性甲硅烷基为能通过水解而生成硅醇基的甲硅烷基。

[0109] 作为水解性甲硅烷基的优选例,可举出 $-\text{SiR}^{\text{01}}_a\text{R}^{\text{02}}_{3-a}$ 表示的基团。此处, R^{01} 为烷氧基及卤素原子等能通过水解而生成硅醇基的基团。作为烷氧基,优选为甲氧基、乙氧基、正丙基氧基、异丙基氧基及正丁基氧基等碳原子数以下的1以上4以下的烷氧基。作为卤素原子,优选为氯原子及溴原子,更优选为氯原子。

[0110] 在不妨碍本发明的目的的范围内, R^{02} 可以为不属于能通过水解而生成硅醇基的基团的各种有机基团。作为所述有机基团,优选为碳原子数1以上10以下的烃基。烃基可以为脂肪族基团,也可以为芳香族基团。烃基的结构可以为直链状,也可以为支链状,也可以为环状,还可以为它们的组合。作为碳原子数1以上10以下的烃基的优选的具体例,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、苯基、萘-1-基、萘-2-基、苄基及苯乙基等。它们之中,优选为甲基及乙基。

[0111] 以上所说明的烃基可具有碳原子数1以上6以下的烷氧基、卤素原子、羟基及氰基等取代基。

[0112] 作为a,优选为2或3,更优选为3。另外,a为2或3的情况下,在被处理体表面上相邻存在的 $-\text{SiR}^{\text{01}}_a\text{R}^{\text{02}}_{3-a}$ 表示的基团之间也容易发生缩合反应。其结果是,在使用表面处理液形成的被膜中,形成了沿着被处理体的表面扩展的硅氧烷键的网络,由此,容易使聚合性化合物(A)的聚合物特别牢固地结合于被处理体表面。

[0113] 作为 $-\text{SiR}^{\text{O1}}\text{R}^{\text{O2}}_{\text{a}}\text{R}^{\text{O3}}_{\text{3-a}}$ 表示的水解性甲硅烷基的优选的具体例,可举出三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基、甲基二甲氧基甲硅烷基、乙基二甲氧基甲硅烷基、甲基二乙氧基甲硅烷基、及乙基二乙氧基甲硅烷基。

[0114] 作为含不饱和基团的硅化合物(a2),例如,优选为下式(a2-1)表示的化合物。

[0115] $\text{R}^{\text{O3}}-(\text{-CO-R}^{\text{O4}}\text{-})_{\text{b}}-\text{R}^{\text{O5}}-\text{SiR}^{\text{O1}}\text{R}^{\text{O2}}_{\text{a}}\text{R}^{\text{O3}}_{\text{3-a}} \cdots$ (a2-1)

[0116] 式(a2-1)中, R^{O1} 、 R^{O2} 及a如针对水解性甲硅烷基而在前文中记载的那样。 R^{O3} 为碳原子数2以上6以下的烯基。 R^{O4} 为-O-、或-NH-。 R^{O5} 为单键、各碳原子数1以上10以下的亚烷基、芳香族烃基或含氮杂环基。b为0或1。

[0117] R^{O3} 为碳原子数2以上6以下的烯基。作为烯基的优选例,可举出乙烯基、1-甲基乙烯基、烯丙基、3-丁烯基、4-戊烯基、及5-己烯基。b为1的情况下, R^{O3} 优选为乙烯基或1-甲基乙烯基。即,b为1的情况下, $\text{R}^{\text{O3}}-\text{CO-R}^{\text{O4}}$ 表示的基团优选为丙烯酰基氧基、丙烯酰基氨基、甲基丙烯酰基氧基、或甲基丙烯酰基氨基。

[0118] 关于作为 R^{O5} 的亚烷基,例如可举出亚甲基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、及癸烷-1,10-基。

[0119] 关于作为 R^{O5} 的芳香族烃基,可举出对亚苯基、间亚苯基、邻亚苯基、萘-2,6-二基、萘-2,7-二基、联苯-4,4'-二基、联苯-3,4'-二基、及联苯-3,3'-二基。

[0120] 作为 R^{O5} 含氮杂环的具体例,可举出从下述的含氮杂环中除去2个氢原子而得到的基团。作为含氮杂环,可举出吡咯烷环、吡唑烷环、咪唑烷环、三唑烷环、四唑烷(tetrazolidine)环、吡咯啉环、吡唑啉环、咪唑啉环、三唑啉环、四氢唑啉环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、三唑环、及四唑环等含氮5元环;哌啶环、哌啶烯(piperidine)环、哌嗪环、三嗪烷环、四嗪烷(tetrazinane)环、五嗪烷环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、三嗪环、四嗪环、及五嗪环等含氮6元环;氮杂环庚烷环、二氮杂环庚烷环、三氮杂环庚烷环、四氮杂环庚烷(tetrazepane)环、氮杂萘环、二氮杂萘环、及三氮杂萘环等含氮7元环;吡啶环、假吡啶环、吡啶啉环、异吡啶环、异假吡啶环、异吡啶啉环、苯并咪唑啉环、吡啶啉环、嘌呤环、吡啶啉啉(indolizidine)环、苯并二氮杂萘环、喹啉环、异喹啉环、喹诺里西啉(quinolizidine)环、喹啉啉环、噌啉环、喹唑啉环、酞嗪环、蔡啶环、及蝶啶环等含氮稠合多环。

[0121] 作为式(a2-1)表示的硅烷化合物的优选的具体例,可举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、及烯丙基三乙氧基硅烷等含有不饱和基团的硅烷;3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等含有(甲基)丙烯酰氧基的硅烷。

[0122] (极性聚合性化合物(a3))

[0123] 极性聚合性化合物(a3)含有具有烯键式不饱和双键的基团、和选自氨基、羧基、巯基、羟基及氰基的极性基团。

[0124] 作为极性聚合性化合物(a3),优选为下式(a3-1)表示的化合物。

[0125] $\text{CH}_2=\text{CR}^{\text{A1}}-(\text{R}^{\text{A2}})_{\text{c}}-\text{CO-R}^{\text{A3}} \cdots$ (a3-1)

[0126] (式(a3-1)中, R^{A1} 为氢原子或甲基, R^{A2} 为2价烃基,c为0或1, R^{A3} 为-OH、-O- R^{A4} 、或-

NH-R^{A4}, R^{A4}为被选自由氨基、羧基、巯基、羟基及氰基组成的组中的1个以上极性基团取代的烃基)

[0127] 上述式(a3-1)中, R^{A2}为2价烃基。2价烃基的碳原子数在不妨碍本发明的目的范围内没有特别限定。从容易获得或制备式(a3-1)表示的化合物的方面考虑, 作为R^{A2}的2价烃基的碳原子数优选为1以上20以下, 更优选为1以上12以下, 特别优选为1以上10以下, 最优选为1以上6以下。

[0128] 作为R^{A2}的2价烃基可以为脂肪族基团, 也可以为芳香族基团, 还可以为包含脂肪族部分和芳香族部分的烃基。2价烃基为脂肪族基团的情况下, 该脂肪族基团可以为饱和脂肪族基团, 也可以为不饱和脂肪族基团。另外, 该脂肪族基团的结构可以为直链状, 也可以为支链状, 也可以为环状, 还可以为这些结构的组合。

[0129] 作为R^{A2}的优选的具体例, 可举出亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烷-1,1-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,1-二基、丙烷-2,2-二基、正丁烷-1,4-二基、正戊烷-1,5-二基、正己烷-1,6-二基、正庚烷-1,7-二基、正辛烷-1,8-二基、正壬烷-1,9-二基、正癸烷-1,10-二基、邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、萘-2,6-二基、萘-2,7-二基、萘-1,4-二基、联苯-4,4'-二基等。

[0130] R^{A3}为-OH、-O-R^{A4}、或-NH-R^{A4}。R^{A4}为被选自由氨基、羧基、巯基、羟基及氰基组成的组中的1个以上极性基团取代的烃基。

[0131] 构成R^{A4}的基团的主骨架的烃基可以为直链状、支链状或环状的脂肪族基团, 也可以为芳香族烃基。

[0132] 直链状、支链状或环状的脂肪族基团的碳原子数优选为1以上20以下, 更优选为1以上12以下。

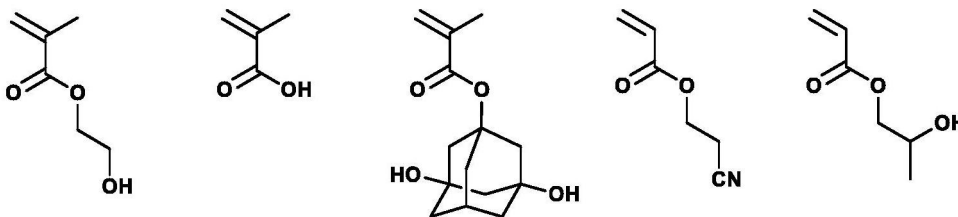
[0133] 作为直链状或支链状的脂肪族基团的优选例, 可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、仲戊基、叔戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等。

[0134] 作为环状的脂肪族基团的优选例, 可举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基及环辛基等环辛基、从金刚烷、降冰片烷、异冰片烷、三环癸烷及四环十二烷等多环烷烃中除去1个氢原子而得到的基团、从这些多环烷烃的C1-C4烷基取代物中除去1个氢原子而得到的基团。

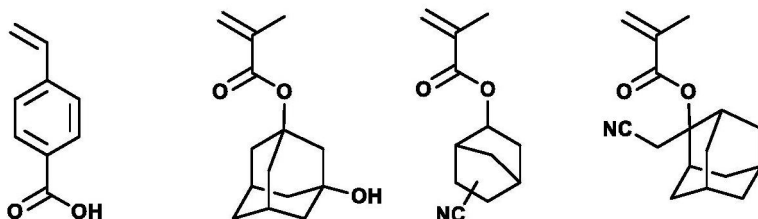
[0135] 作为芳香族烃基的优选例, 可举出苯基、萘基、蒽基、菲基及联苯基等。芳香族烃基可以被甲基、乙基等C1-C4烷基取代。

[0136] 作为式(a3-1)表示的化合物的优选的具体例, 可举出下述的化合物。

[0137] [化学式9]



[0138]



[0139] 作为极性聚合性化合物(a3),下式(a3-2)表示的化合物也是优选的。

[0140] $(R^{3a}-R^{2a})_n-X-R^{1a} \cdots$ (a3-2)

[0141] (式(a3-2)中, R^{1a} 为具有1个以上的烯键式不饱和双键的有机基团, R^{2a} 为单键、或碳原子数1以上10以下的亚烷基, R^{3a} 为氢原子、或者为选自氨基、羧基、巯基、羟基及氰基的极性基团, n 为1或2, X 为 $n+1$ 价的含氮杂环基,在 n 为1的情况下, R^{a3} 为前述的极性基团,在 n 为2的情况下,至少一个 R^{3a} 为前述的极性基团)

[0142] 式(a3-2)中, R^{a1} 为具有1个以上的烯键式不饱和双键的有机基团。作为具有1个以上的烯键式不饱和双键的有机基团的优选例,可举出下式(a3-2i)~式(a3-2vii)表示的基团。下式(a3-2i)~式(a3-2vii)中, R^{a01} 为碳原子数1以上10以下的烯基, R^{a02} 为碳原子数1以上10以下的烃基。

[0143] $-R^{a01} \cdots$ (a3-2i)

[0144] $-NH-R^{a01} \cdots$ (a3-2ii)

[0145] $-N(R^{a01})(R^{a02}) \cdots$ (a3-2iii)

[0146] $-N(R^{a01})_2 \cdots$ (a3-2iv)

[0147] $-O-R^{a01} \cdots$ (a3-2v)

[0148] $-CO-NH-R^{a01} \cdots$ (a3-2vi)

[0149] $-CO-O-R^{a01} \cdots$ (a3-2vii)

[0150] 作为 R^{a01} 的烯基的碳原子数优选为1以上6以下,更优选为1以上4以下。作为 R^{a01} 的烯基可以为直链烯基,也可以为支链烯基。

[0151] 作为 R^{a02} 的烃基可以为脂肪族基团,也可以为芳香族基团,还可以为脂肪族基团与芳香族基团的组合。作为 R^{a02} 的烃基的碳原子数优选为1以上6以下,更优选为1以上4以下,进一步优选为1以上3以下。

[0152] 关于作为 R^{a1} 的、具有1个以上的烯键式不饱和双键的有机基团的优选的具体例,可举出乙烯基、1-丙烯基、2-正丙烯基(烯丙基)、1-正丁烯基、2-正丁烯基、及3-正丁烯基等烯基;N-乙烯基氨基、N-1-丙烯基氨基、N-烯丙基氨基、N-1-正丁烯基氨基、N-2-正丁烯基氨基、及N-3-正丁烯基氨基等单烯基氨基;N,N-二乙烯基氨基、N,N-二(1-丙烯基)氨基、N,N-二烯丙基氨基、N,N-二(1-正丁烯基)氨基、N,N-二(2-正丁烯基)氨基、N,N-二(3-正丁烯基)氨基等二烯基氨基;烯丙基氧基、2-正丁烯基氧基、3-正丁烯基氧基等烯基氧基;乙烯基氨

基羰基、1-丙烯基氨基羰基、烯丙基氨基羰基、1-正丁烯基氨基羰基、2-正丁烯基氨基羰基、3-正丁烯基氨基羰基等烯基氨基羰基；乙烯基氧基羰基、1-丙烯基氧基羰基、烯丙基氧基羰基、1-正丁烯基氧基羰基、2-正丁烯基氧基羰基、3-正丁烯基氧基羰基等烯基氧基羰基；丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基氧基、甲基丙烯酰基氧基、丙烯酰基氨基、及甲基丙烯酰基氨基等含有(甲基)丙烯酰基的基团。

[0153] 这些基团中,优选为乙烯基、烯丙基、N,N-二烯丙基氨基、烯丙基氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基氧基、及甲基丙烯酰基氧基,更优选为N,N-二烯丙基氨基。

[0154] 式(a3-2)中, R^{2a} 为单键、或碳原子数1以上10以下的亚烷基。亚烷基的碳原子数优选为1以上6以下,更优选为1以上4以下,进一步优选为1以上3以下。作为碳原子数1以上10以下的亚烷基的具体例,可举出亚甲基、乙烷-1,2-二基、乙烷-1,1-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,1-二基、丙烷-2,2-二基、正丁烷-1,4-二基、正戊烷-1,5-二基、正己烷-1,6-二基、正庚烷-1,7-二基、正辛烷-1,8-二基、正壬烷-1,9-二基、及正癸烷-1,10-二基。

[0155] 这些亚烷基中,优选为亚甲基、乙烷-1,2-二基、及丙烷-1,3-二基,更优选为亚甲基、及乙烷-1,2-二基。

[0156] 式(a3-2)中,X为n+1价的含氮杂环基。n为1或2。含氮杂环可以为芳香族基团,也可以为脂肪族基团。

[0157] 含氮杂环可以为单环,也可以为单环式的含氮杂环与选自单环式的芳香族烃环及单环式的含氮杂环中的1个以上的单环稠合而得到的稠合多环。

[0158] 另外,含氮杂环也可以为选自单环式含氮杂环及稠合多环式的含氮杂环中的2个以上的环介由单键进行键合而得到的环。

[0159] 式(a3-2)中, R^{a1} 表示的基团及 $R^{3a}-R^{2a}$ 表示的基团可以键合于X表示的含氮杂环基的作为环构成原子的碳原子上,也可以键合于作为环构成原子的氮原子上。

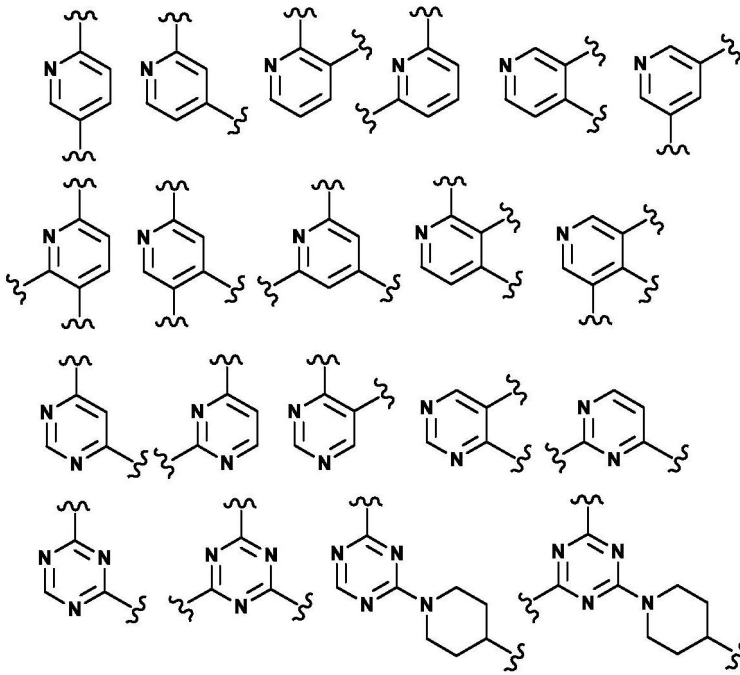
[0160] 作为提供X的含氮杂环的具体例,可举出吡咯烷环、吡唑烷环、咪唑烷环、三唑烷环、四唑烷环、吡咯啉环、吡唑啉环、咪唑啉环、三唑啉环、四氢唑啉环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、三唑环、及四唑环等含氮5元环;哌啶环、哌啶环烯、哌嗪环、三嗪烷环、四嗪烷环、五嗪烷环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、三嗪环、四嗪环、及五嗪环等含氮6元环;氮杂环庚烷环、二氮杂环庚烷环、三氮杂环庚烷环、四氮杂环庚烷环、氮杂萘环、二氮杂萘环、及三氮杂萘环等含氮7元环;吡啶环、假吡啶环、吡啶啉环、异吡啶环、异假吡啶环、异吡啶啉环、苯并咪唑环、吡啶啉环、嘌呤环、吡啶啉啶环、苯并二氮杂萘环、喹啉环、异喹啉环、喹诺里西啶环、喹啉啉环、噌啉环、喹啉啉环、酞嗪环、蔡啶环、及蝶啶环等含氮稠合多环;选自这些含氮杂环中的2个以上的环介由单键进行键合而得到的多环。

[0161] 作为来自这些含氮杂环的X,从聚合性化合物(A)的聚合物与被处理体表面的密合性良好等方面考虑,优选为包含含氮6元环的2价或3价的基团,更优选为包含三嗪环的2价或3价的基团,进一步优选为1,3,5-三嗪-2,4-二基、及1,3,5-三嗪-2,4,6-三基。

[0162] 关于作为X的2价或3价的含氮杂环的优选的具体例,可举出以下的基团。

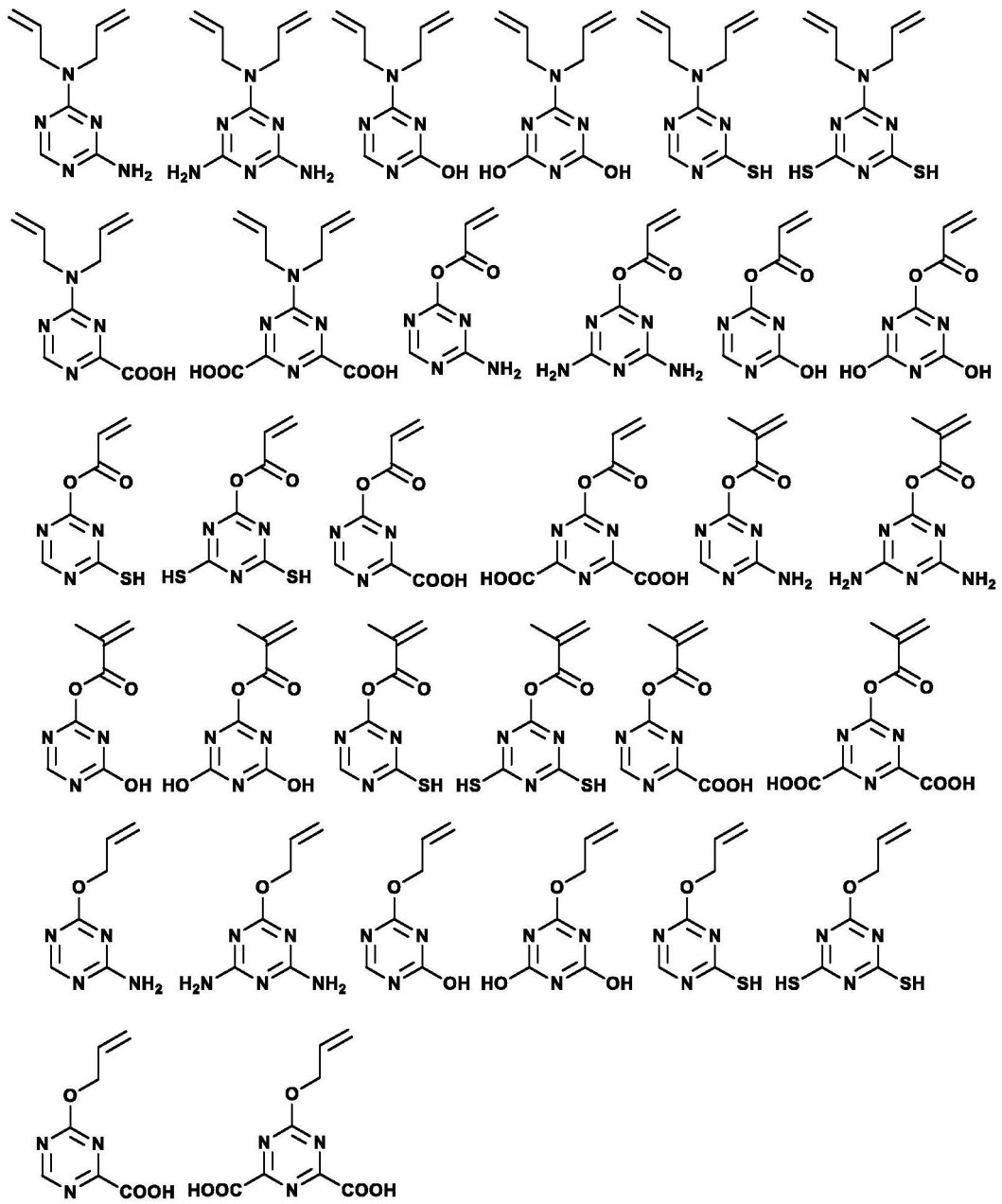
[0163] [化学式10]

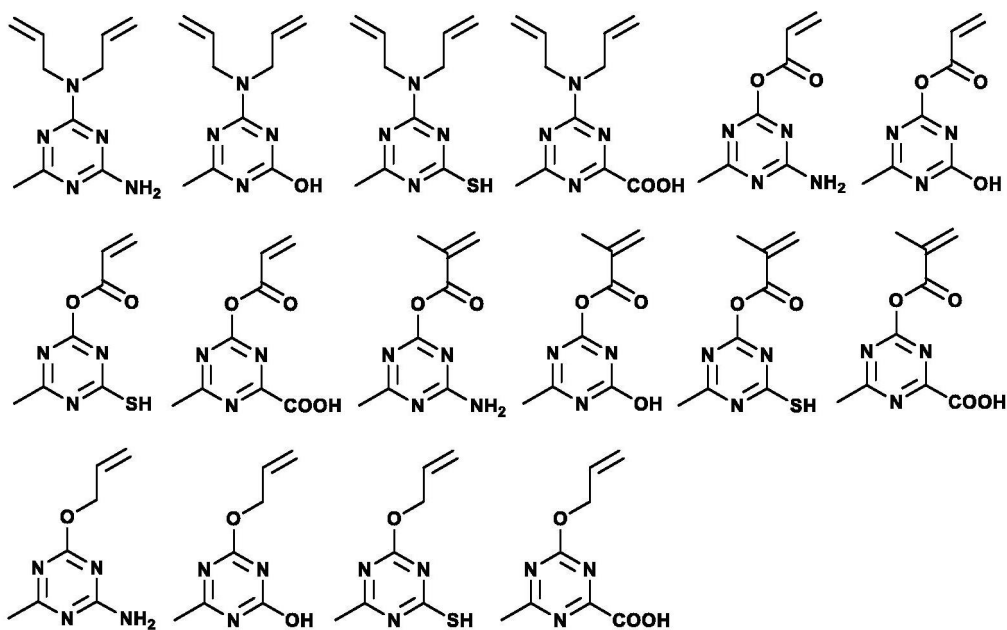
[0164]



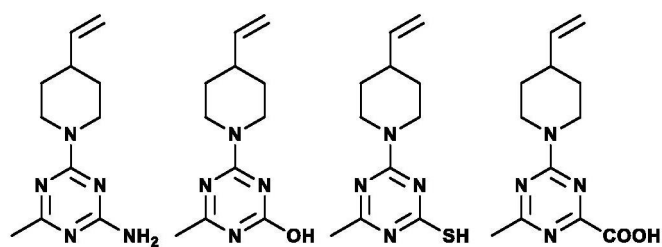
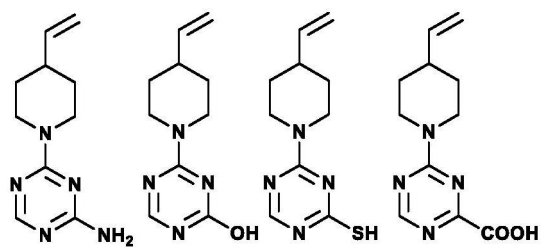
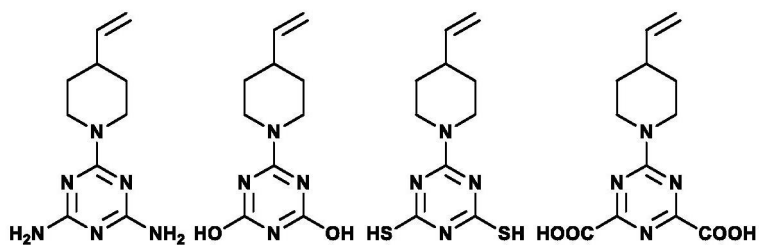
[0165] 作为式(a3-2)表示的化合物的优选的具体例,可举出下述的化合物。

[0166] [化学式11]



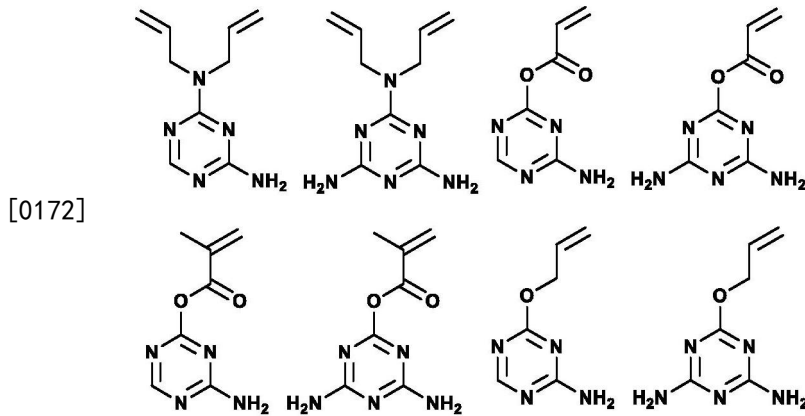


[0169]



[0170] 以上的化合物中,优选为下述的化合物。

[0171] [化学式13]



[0173] 此外,也优选使用N,N'-二(甲基)丙烯酰基-1,2-二羟基乙二胺、甘油二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-(甲基)丙烯酰基氧基丙酯、乙二醇二缩水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二缩水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯、及邻苯二甲酸二缩水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯这样的具有羟基的多官能性化合物作为极性聚合性化合物(a3)。

[0174] 上述多官能性的极性聚合性化合物(a3)不仅利用羟基的作用,而且利用分子链的交联,从而能提高聚合性化合物(A)聚合而形成的树脂被膜与被处理体表面的密合性。

[0175] 含不饱和基团的硅化合物(a2)的摩尔数与极性聚合性化合物(a3)的摩尔数的合计相对于聚合性化合物(A)的摩尔数而言的比率在不妨碍本发明的目的的范围内没有特别限定。从同时实现良好的亲水化的效果、和所形成的树脂被膜与被处理体表面的良好的密合性的方面考虑,关于含不饱和基团的硅化合物(a2)的摩尔数与极性聚合性化合物(a3)的摩尔数的合计相对于聚合性化合物(A)的摩尔数而言的比率,从同时实现树脂(A)与被处理体表面的密合性、和优异的亲水化的效果的方面考虑,优选为1摩尔%以上50摩尔%以下,更优选为1摩尔%以上40摩尔%以下,进一步优选为1摩尔%以上99摩尔%以下。

[0176] (多官能单体(a4))

[0177] 聚合性化合物(A)优选包含除甜菜碱单体(a1)、含不饱和基团的硅化合物(a2)及极性聚合性化合物(a3)以外的多官能单体(a4)。

[0178] 多官能单体(a4)具有2个以上的烯键式不饱和双键,并且是不属于甜菜碱单体(a1)、含不饱和基团的硅化合物(a2)及极性聚合性化合物(a3)的化合物。

[0179] 多官能单体(a4)在通过聚合性化合物(A)进行聚合而形成的树脂被膜中使分子链交联。通过交联,从而树脂被膜与被处理体表面的密合性提高。

[0180] 作为多官能单体(a4)的具体例,可举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、五乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、六乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、七乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、八乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、九乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、十乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、五丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、六丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、七丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、八丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、九丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、十丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙

烯酸酯、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷、及2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基多乙氧基苯基)丙烷等。

[0181] 多官能单体(a4)的摩尔数相对于聚合性化合物(A)的摩尔数而言的比率在不妨碍本发明的目的范围内没有特别限定。从使聚合性化合物(A)的聚合物适度地交联的方面考虑,相对于聚合性化合物(A)的摩尔数而言的多官能单体(a4)的比率优选为0.5摩尔%以上20摩尔%以下,更优选为1摩尔%以上15摩尔%以下,更优选为1摩尔%以上10摩尔%以下。

[0182] 〈其他单体(a5)〉

[0183] 聚合性化合物(A)可以在不妨碍本发明的目的范围内包含除甜菜碱单体(a1)、含不饱和基团的硅化合物(a2)、极性聚合性化合物(a3)及多官能单体(a4)以外的其他单体(a5)。

[0184] 其他单体(a5)具有2个以上的烯键式不饱和双键,并且是不属于甜菜碱单体(a1)、含不饱和基团的硅化合物(a2)、极性聚合性化合物(a3)及多官能单体(a4)的化合物。

[0185] 作为其他单体(a5),例如,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸苯基酯、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-正丙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-正丁基(甲基)丙烯酰胺、N-正戊基(甲基)丙烯酰胺、N-异戊基(甲基)丙烯酰胺、N-苯基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二正丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二正丁基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二正戊基(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、氯苯乙烯、甲基二烯丙基胺、乙基二烯丙基胺、及三烯丙基胺等。

[0186] 多官能单体(a4)的摩尔数相对于聚合性化合物(A)的摩尔数而言的比率没有特别限定,只要聚合性化合物(A)以所期望的量包含甜菜碱单体(a1)、和含不饱和基团的硅化合物(a2)及/或极性聚合性化合物(a3)即可。

[0187] 聚合性化合物(A)的质量相对于表面处理液的质量而言的比率没有特别限定,但优选为1质量%~40质量%以下,更优选为2质量%以上20质量%以下,进一步优选为2质量%以上15质量%以下。

[0188] 〈热聚合引发剂(B)〉

[0189] 表面处理液包含热聚合引发剂(B)作为使聚合性化合物(A)进行聚合的成分。作为热聚合引发剂(B),只要是能使具有烯键式不饱和双键的聚合性化合物(A)进行聚合的化合物,就没有特别限定。

[0190] 作为热聚合引发剂(B),例如,可举出偶氮聚合引发剂。作为这样的热聚合引发剂(B),可举出2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐(dihydrochloride)、2,2'-偶氮双[2-(苯基脒基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双{2-[N-(4-氯苯基)脒基]丙烷}二盐酸盐、2,2'-偶氮双{2-[N-(4-羟基苯基)脒基]丙烷}二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(N-苄基脒基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(N-烯丙基脒基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双{2-[N-(4-羟基乙基)脒基]丙烷}二盐酸盐、2,2-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2-偶氮双[2-

(4,5,6,7-四氢-1H-1,3-二氮杂萘-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2-偶氮双[2-(3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2-偶氮双[2-(5-羟基-3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2-偶氮双{2-[1-(2-羟基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二盐酸盐、2,2-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]。这些热聚合引发剂(B)可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0191] 热聚合引发剂(B)的使用量没有特别限定,只要能够良好地进行聚合反应即可。相对于聚合性化合物(A)整体的摩尔数而言,热聚合引发剂(B)的使用量优选为0.1摩尔%以上20摩尔%以下,更优选为0.1摩尔%以上15摩尔%以下。

[0192] 需要说明的是,从表面处理液的经时稳定性的方面考虑,也可以将表面处理液制成由包含聚合性化合物(A)和溶剂(S)的第1液、以及包含热聚合引发剂(B)和溶剂(S)的第2液组成的2液型表面处理液。所述2液型表面处理液在即将进行表面处理之前被混合而使用。

[0193] (溶剂(S))

[0194] 表面处理液包含溶剂(S)。溶剂(S)可以为水,也可以为有机溶剂,还可以为有机溶剂的水溶液。作为溶剂(S),从树脂(A)的溶解性、亲水化处理的作业的安全性、及低成本等方面考虑,优选为水。

[0195] 作为用作溶剂(S)的有机溶剂的优选例,可举出醇。作为该醇,可举出脂肪族醇,优选为碳原子数1以上3以下的醇。具体而言,可举出甲醇、乙醇、正丙醇及异丙醇(IPA),优选为甲醇、乙醇、异丙醇。该醇可以使用1种或者组合使用2种以上。

[0196] 溶剂(S)中的水的含量优选为50质量%以上,更优选为80质量%以上,特别优选为100质量%。

[0197] (其他成分)

[0198] 表面处理液可以在不妨碍本发明的目的的范围内包含各种添加剂。作为所述添加剂的例子,可举出抗氧化剂、紫外线吸收剂、着色剂、消泡剂及粘度调节剂等。这些添加剂的含量可考虑这些添加剂的通常使用的量而适宜确定。

[0199] <<亲水化处理方法>>

[0200] 亲水化处理方法包括下述工序:

[0201] 涂布前述的表面处理液从而在被处理体的表面形成被膜的工序;以及

[0202] 对被膜进行加热的工序。

[0203] 但是,只要被处理体的表面以所期望的程度被亲水化即可,无需在被处理体的待亲水化的表面的整个面上涂布均匀的表面处理液。

[0204] 亲水化处理方法优选还包括在被膜的加热后利用漂洗液对被处理体的表面进行漂洗的工序。

[0205] 以下,也将涂布表面处理液从而在被处理体的表面形成被膜的工序记为“涂布工序”。也将对被膜进行加热的工序记为“加热工序”。也将在被膜的加热后利用漂洗液对被处理体的表面进行漂洗的工序记为“漂洗工序”。

[0206] 以下,对涂布工序、加热工序及漂洗工序进行详细说明。

[0207] <涂布工序>

[0208] 涂布工序中,将前述的表面处理液涂布于被处理体的表面从而形成被膜。

[0209] 涂布方法没有特别限定。作为涂布方法的具体例,可举出旋涂法、喷雾法、辊涂法、

浸渍法等。被处理体为基板的情况下,从容易在基板的表面均匀地形成均匀的膜厚的被膜的方面考虑,作为涂布方法,优选为旋涂法。

[0210] 被处理体的涂布表面处理液的面材质没有特别限定,可以为有机材料,也可以为无机材料。

[0211] 作为有机材料,可举出PET树脂、PBT树脂等聚酯树脂、各种尼龙、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、聚苯乙烯、(甲基)丙烯酸树脂、环烯烃聚合物(COP)、环烯烃共聚物(COC)、及有机硅树脂(例如,聚二甲基硅氧烷(PDMS)等聚有机硅氧烷等)等各种树脂材料。

[0212] 另外,各种抗蚀剂材料中包含的感光性的树脂成分、碱溶性的树脂成分也优选作为有机材料。

[0213] 作为无机材料,可举出玻璃、硅、铜、铝、铁、钨等各种金属。金属也可以为合金。

[0214] 被处理体的形状没有特别限定。被处理体的形状可以为平坦的形状,也可以为例如球状、柱状等立体形状。

[0215] 被处理体有时曝露于清洗剂等化学药品,由于化学药品的曝露而担心在被处理体上形成的被膜的亲水性降低。然而,通过使用上述的表面处理液,能够抑制经表面处理的表面与各种化学药品接触时的亲水性的降低。因此,通过将常常曝露于清洗液等化学药品的被处理体、例如窗、镜子、家具、光学装置(例如,具有透镜的装置)所具备的玻璃构件、透光性树脂构件作为被处理体,尤其能够发挥针对亲水性的耐化学药品性这样的效果。

[0216] 将表面处理液涂布于被处理体的表面之后,可以利用公知的干燥方法,根据需要而从由表面处理液形成的被膜中除去至少一部分溶剂(S)。

[0217] 在涂布工序中形成的被膜的膜厚没有特别限定。在涂布工序中形成的被膜的厚度例如优选为1 μ m以下,更优选为300nm以下,进一步优选为100nm以下。

[0218] 通过涂布工序形成的被膜的厚度可以通过调整表面处理液的固态成分浓度、涂布条件等来调整。

[0219] <加热工序>

[0220] 加热工序中,涂布工序中所形成的被膜被加热。通过加热,被膜中包含的聚合性化合物(A)利用热聚合引发剂(B)的作用而进行聚合,形成与非处理体的表面牢固地结合的树脂被膜。

[0221] 加热条件只要是聚合性化合物(A)以所期望的程度聚合、并且被处理体不发生劣化或变形的条件即可,没有特别限定。作为加热温度,例如,优选为30 $^{\circ}$ C以上300 $^{\circ}$ C以下,更优选为40 $^{\circ}$ C以上250 $^{\circ}$ C以下。加热时间例如优选为1分钟以上6小时以下,更优选为3分钟以上分60分钟以下,进一步优选为5分钟以上30分钟以下。

[0222] <漂洗工序>

[0223] 漂洗工序中,在被膜的加热后利用漂洗液对被处理体的表面进行漂洗。通过漂洗,能够使在被处理体的表面形成的被膜薄膜化。

[0224] 作为漂洗液,只要能够形成所期望的膜厚的被膜即可,没有特别限定。作为漂洗液,可以使用水、有机溶剂、及有机溶剂的水溶液。作为漂洗液,优选为水。

[0225] 作为对被膜进行漂洗的方法,没有特别限定。典型而言,利用与前述的涂布方法同样的方法使漂洗液与被膜接触,由此进行漂洗。

[0226] 在漂洗后得到的被膜的膜厚例如优选为10nm以下,更优选为0.1nm以上10nm以下,进一步优选为0.1nm以上8nm以下,进一步更优选为0.5nm以上5nm以下,特别优选为0.5nm以上3nm以下。

[0227] 被膜的厚度可以通过调整表面处理液的固态成分浓度、涂布条件、漂洗液的使用量、漂洗液的种类、及漂洗液的温度等来调整。

[0228] 漂洗后,根据需要使被处理体干燥之后,将被处理体合适地用于各种用途。

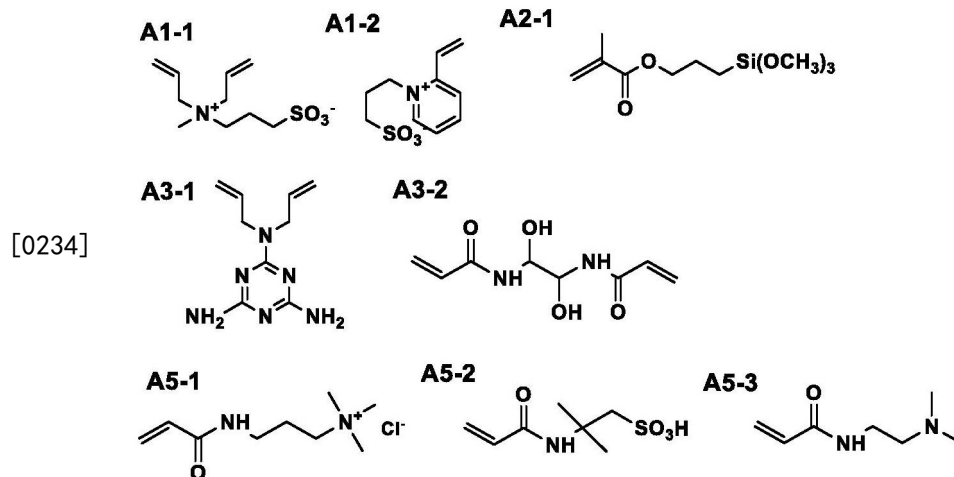
[0229] 实施例

[0230] 以下,示出实施例来更具体地说明本发明,但本发明的范围不限于这些实施例。

[0231] (实施例1~9及比较例1~4)

[0232] 实施例中,作为前述的甜菜碱单体(a1),使用表1中记载的量的下述A1-1及下述A1-2。实施例中,作为含不饱和基团的硅化合物(a2),使用表1中记载的量的下述A2-1。实施例及比较例中,作为极性聚合性化合物(a3),使用表1中记载的量的下述A3-1及A3-2。实施例中,作为多官能单体(a4),使用表1中记载的量的九乙二醇二丙烯酸酯(A4-1)。比较例中,作为其他单体(a5),使用下述A5-1、A5-2及A5-3。

[0233] [化学式14]



[0235] 实施例及比较例中,作为热聚合引发剂(B),使用表1中记载的量的2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐。

[0236] 使表1中记载的种类及量的聚合性化合物(A)以固态成分浓度成为10质量%的方式溶解于水中,然后,向所得到的溶液中加入表1中记载的量的热聚合引发剂(B),得到实施例1~9及比较例2~3的表面处理液。

[0237] 比较例1中,使上述的A1-1 99摩尔%与上述的A2-1 1摩尔%的共聚物以固态成分浓度成为10质量%的方式溶解于水中,得到表面处理液。

[0238] 使用所得到的表面处理液,进行以下的评价。

[0239] <水接触角>

[0240] 在1000rpm、60秒的条件下将各实施例及比较例的表面处理液旋涂至硅晶片上,然后,于100℃对晶片进行10分钟加热。接着,对晶片表面进行水洗,从而在晶片上形成了由作为上述聚合性化合物(A)的共聚物的树脂形成的单分子膜水平的膜厚的被膜。

[0241] 使用Dropmaster700(协和界面科学株式会社制),在硅晶片的经表面处理的表面上滴加纯水液滴(2.0μL),以滴加10秒后的接触角的形式测定了水的接触角。将硅晶片上的

3个点的水的接触角的平均值记载于表1中。

[0242] 需要说明的是,未处理的硅晶片的水的接触角为 13.8° 。

[0243] <膜厚测定>

[0244] 利用光谱椭偏仪对在水接触角的形成中形成的被膜的膜厚进行测定。

[0245] <耐药液性>

[0246] 将利用与水接触角的测定同样的方法进行了表面处理的硅晶片,在作为阴离子性药液的浓度为1质量%的十二烷基硫酸钠水溶液中浸渍1分钟。然后,利用纯水对硅晶片的表面进行1分钟喷淋清洗。按照上述的方法测定清洗后的硅晶片的经表面处理的表面的水接触角。将测得的水的接触角记载于表1中。

[0247] <S2s强度>

[0248] 对于利用与水接触角的测定同样的方法进行了表面处理的硅晶片的表面,利用X射线光电子能谱法(XPS)进行测定,测定了来自树脂所具有的磺酸根阴离子基团或磺酸基中包含的S的S2s峰的强度。S2s峰强度的值越大,可以说树脂越良好地结合于基板。

[0249] 需要说明的是,对于未使用具有磺酸根阴离子基团或磺酸基的聚合性化合物的比较例2及比较例4,未测定S2s峰的强度。

[0250] [表1]

		实施例									比较例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
聚合性 化合物 (A) (mmol)	A1-1	2.24	2.24	-	2.24	2.24	-	1.12	2.24	2.24	-	-	-	-
	A1-2	-	-	2.24	-	-	2.24	1.12	-	-	-	-	-	-
	A2-1	-	0.12	0.12	0.06	0.12	0.12	-	0.02	-	-	-	-	-
	A3-1	0.12	-	-	0.06	-	-	0.12	-	-	-	-	-	-
	A3-2	-	-	-	-	0.12	-	-	-	0.12	-	0.12	0.12	0.12
	A4-1	-	-	-	-	-	0.12	-	-	-	-	-	-	-
	A5-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.24	-	-
	A5-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.24	-
	A5-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.24	
	热聚合引发剂 (B) (mmol)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.25	0.25	0.24	0.23	0.24	-	0.24	0.24	0.24
	水接触角($^{\circ}$)	4.3	4.2	4.3	5.3	4.3	5.1	4.5	4.4	6.5	8.7	6.5	4.5	15.1
	膜厚(mm)	4.2	4.3	4.5	4.4	5.2	4.9	4.3	4.5	4.6	2.2	4.6	4.6	4.8
	耐药液性($^{\circ}$)	4.4	4.4	4.2	5.5	4.4	5.1	4.4	4.3	6.1	9.1	74.2	56.1	71.2
	S2s强度 (计数(Counts))	12305	11045	12381	12451	13211	13241	12452	12198	12331	6752	-	12414	-

[0252] 根据实施例1~9,由S2s强度的测定结果可知,通过将含有包含前述的甜菜碱单体(a1)、和含不饱和基团的硅化合物(a2)及/或极性聚合性化合物(a3)的聚合性化合物(A)以及热聚合引发剂(B)的表面处理液涂布至被处理体的表面之后进行加热,从而以与被处理体的表面良好地密合的状态形成了由聚合性化合物(A)的聚合物形成的被膜。

[0253] 另外,由实施例1~9的耐药液性试验的结果可知,若使用包含甜菜碱单体(a1)作为聚合性化合物(A)的表面处理液进行表面处理,则即便使经表面处理的表面与十二烷基硫酸钠这样的离子性药液接触,也不易损害亲水化的效果。

[0254] 另一方面,根据比较例1,由S2s强度的测定结果可知,即便使用含有包含来自甜菜碱单体(a1)的结构单元、和来自含不饱和基团的硅化合物(a2)的结构单元的树脂的表面处理液进行表面处理,树脂也难以与被处理体的表面良好地密合。

[0255] 另外,根据比较例2~4可知,在使用不包含甜菜碱单体(a1)作为聚合性化合物(A)的表面处理液进行表面处理的情况下,虽然在刚刚表面处理之后被处理体的表面被良好地亲水化,但通过使经表面处理的被处理体的表面与十二烷基硫酸钠这样的离子性药液接触而使亲水化的效果显著受损。