

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 3 月 9 日 (09.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/025373 A1

- (51) 国際特許分類:
C11D 1/02 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
C23G 1/02 (2006.01)
- (74) 代理人: 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015748
- (22) 国際出願日: 2005 年 8 月 30 日 (30.08.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-253473 2004 年 8 月 31 日 (31.08.2004) JP
特願 2004-303714
2004 年 10 月 19 日 (19.10.2004) JP
特願2005-206196 2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木一充 (SUZUKI, Kazumitsu) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 山口俊一郎 (YAMAGUCHI, Shunichiro) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SURFACTANT

(54) 発明の名称: 界面活性剤

(57) Abstract: A surfactant which is substantially free from alkali metals and extremely reduced in the redeposition of fine particles formed in washing and enables extremely efficient powerful washing. A surfactant characterized by consisting of a neutralized salt (AB1) and/or a neutralized salt (AB2): neutralized salt (AB1): a salt (AB1) formed by neutralizing an acid compound (A1) which has at least one acid group (X1) exhibiting an enthalpy change of 3 to 200 kcal/mol in acid dissociation and at least one hydrophobic group (Y1) having 1 to 36 carbon atoms with a nitrogenous basic compound (B) which exhibits an enthalpy change of 10 to 152 kcal/mol in protonation, wherein the group (X1) is of at least one kind selected from the group consisting of sulfo and so on, and neutralized salt (AB2): a salt (AB2) formed by neutralizing a polymer (A2) which has in the molecule at least one acid group (X2) of at least one kind with a nitrogenous basic compound (B) which exhibits an enthalpy change of 10 to 152 kcal/mol in protonation.

(57) 要約: 実質的にアルカリ金属を使用せず、洗浄時において微細化したパーティクルの再付着防止性に優れ、極めて効率的な高度洗浄を可能にする界面活性剤を提供する。本発明は、中和塩 (AB1) 及び/又は中和塩 (AB2) からなることを特徴とする界面活性剤を用いる。中和塩 (AB1): 酸解離反応における生成熱変化が 3~200 kcal/mol である酸からなる酸基 (X1) と炭素数が 1~36 の疎水基 (Y1) とをそれぞれ少なくとも 1 つ有する酸性化合物 (A1) と、プロトン付加反応における生成熱変化が 10~152 kcal/mol である窒素含有塩基性化合物 (B) との中和塩 (AB1) であって、(X1) がスルホン酸基等からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である中和塩 中和塩 (AB2): 分子内に少なくとも 1 つの酸基 (X2) を少なくとも 1 つ有するポリマー (A2) と、プロトン付加反応における生成熱変化が 10~152 kcal/mol である窒素含有塩基性化合物 (B) との中和塩 (AB2)

WO 2006/025373 A1

明 細 書

界面活性剤

技術分野

- [0001] 本発明は、界面活性剤に関するものである。さらに詳しくは、電子材料・電子部品などの製造工程中、洗浄工程において使用される洗浄剤用として好適な界面活性剤に関する。

背景技術

- [0002] 近年、超LSIなどに代表される微細加工技術の進歩につれて、基板上に残存する微量の不純物(金属イオンや、金属などの無機物およびレジスト樹脂などの有機物のパーティクル)がデバイスの性能や歩留まりに大きく影響するため、不純物の管理が極めて重要になってきている。特に洗浄対象であるパーティクル自体が、より微粒化することでさらに界面へ付着しやすくなることから、高度洗浄技術の確立が急務となっている。

このため従来から、このパーティクルによる汚染を防止するために、界面活性剤を添加してパーティクル表面のゼータ電位を下げ、パーティクルの付着を低減する方法が提案されている(特許文献1、2)。

- [0003] しかし上記特許文献1で提案されている界面活性剤は、非イオン界面活性剤であるため、パーティクル表面のゼータ電位を十分に下げることができず、再付着防止性が不十分である。また上記特許文献2で提案されている界面活性剤は、アニオン性界面活性剤であり、確かにパーティクル表面のゼータ電位を下げることでパーティクルの再付着防止効果はある程度改善できるものの性能的に不十分である。また、使用しているアニオン性界面活性剤の対イオンにはナトリウムイオンなどのアルカリ金属が使用されており、洗浄後の残存アルカリ金属が引き起こす基板表面の潜傷やヤケ、基板内部へのアルカリ金属の拡散によるデバイスの信頼性低下を招くこと、使用時に泡立ちが激しく使用できないなどといった深刻な問題があった。

特許文献1:特開平5-138142号公報

特許文献2:特開平6-41770号公報

発明の開示

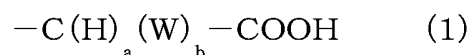
発明が解決しようとする課題

- [0004] 従って、本発明の目的とするところは、実質的にアルカリ金属を使用せず、洗浄時において微細化したパーティクルの再付着防止性に優れ、極めて効率的な高度洗浄を可能にする界面活性剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者らは上記の界面活性剤を得るべく鋭意検討した結果、酸基を有する酸性化合物及び／又は酸基を有するポリマーと、これと塩を形成する特定の対イオンからなる界面活性剤を用いることにより上記問題点を解決できることを見出し、本発明に到達した。
- [0006] すなわち本発明は、中和塩(AB1)及び／又は中和塩(AB2)からなることを特徴とする界面活性剤；この界面活性剤を含む洗浄剤；電子材料・電子部品の製造工程中、洗浄工程における洗浄剤として使用される洗浄剤；この洗浄剤を用いて、超音波洗浄、シャワー洗浄、スプレー洗浄、ブラシ洗浄、浸漬洗浄、浸漬揺動洗浄および枚葉式洗浄からなる群より選ばれる少なくとも1種によって洗浄する工程を含む電子部品の製造方法である。

中和塩(AB1)：酸解離反応における生成熱変化(Q1)が3～200kcal/molである酸の酸基(X1)と炭素数が1～36の疎水基(Y)とをそれぞれ少なくとも1つ有する酸性化合物(A1)と、プロトン付加反応における生成熱変化(Q2)が10～152kcal/molである窒素含有塩基性化合物(B)との中和塩であって、(X1)がスルホン酸基、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基、カルボキシメチルオキシ基、カルボキシエチルオキシ基、(ジ)カルボキシメチルアミノ基、(ジ)カルボキシエチルアミノ基、式(1)で表される基及び式(2)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも1種である中和塩



Wはニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、ホルミル基、アセチル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アンモニオ基又はハロゲン原子、Arは炭素数5～14のアリール基、aは0又は1、bは1又は2、cは1～8の整数を表し、アルキル

オキシカルボニル基、アルキルスルホニル基におけるアルキルの炭素数は1～3である。

中和塩(AB2):分子内に少なくとも1つの酸基(X2)を有するポリマー(A2)と、プロトン付加反応における生成熱変化(Q2)が10～152kcal/molである窒素含有塩基性化合物(B)との中和塩

[0007] 以下に本発明を詳細に説明する。

まず、中和塩(AB1)及び(AB2)を構成する、酸性化合物(A1)、ポリマー(A2)について説明する。

酸性化合物(A1)は、酸解離反応における生成熱変化(Q1)が3～200kcal/molである酸の酸基(X1)と炭素数が1～36の疎水基(Y)とをそれぞれ少なくとも1つ有するものであり、ポリマー(A2)は、分子内に少なくとも1つの酸基(X2)を有するものである。酸基(X2)も、酸解離反応における生成熱変化(Q1)が3～200kcal/molであるものが好ましい。

酸基(X1)、(X2)の酸解離反応における生成熱変化(Q1)とは、下記式(6)に示す酸(HX)の酸解離反応におけるHXの生成熱とX⁻との生成熱との差を意味する。

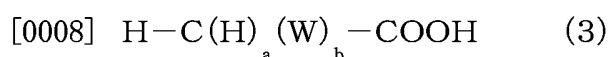


なお、酸基(X1)の酸解離反応における生成熱変化は、疎水基(Y)を水素原子と仮定した値である。

また、酸基(X2)の酸解離反応における生成熱変化は、酸基(X2)が結合しているポリマー鎖を水素原子と仮定した値である。

例えば、スルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)の場合、 $\text{H}-\text{SO}_3\text{H}$ として計算した値;硫酸基($-\text{OSO}_3\text{H}$)の場合、 $\text{H}-\text{OSO}_3\text{H}$ として計算した値;リン酸基($-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 又は $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})\text{O}-$)の場合、 $\text{H}-\text{OPO}_3\text{H}_2$ として計算した値;ホスホン酸基($-\text{PO}_3\text{H}_2$)の場合、 $\text{H}-\text{PO}_3\text{H}_2$ として計算した値;カルボキシル基($-\text{COOH}$)の場合、 $\text{H}-\text{COOH}$ として計算した値;カルボキシメチルオキシ基($-\text{OCH}_2\text{COOH}$)の場合、 $\text{H}-\text{OCH}_2\text{COOH}$ として計算した値;カルボキシエチルオキシ基($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)の場合、 $\text{H}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ として計算した値;(ジ)カルボキシメチルアミノ基($-\text{NRCH}_2\text{COOH}$ 又は $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$)の場合、 $\text{H}-\text{NHCH}_2\text{COOH}$ として計算し

た値;(ジ)カルボキシエチルアミノ基($-\text{NRCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 又は $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$)の場合、 $\text{H}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ として計算した値;式(1)で表される基の場合、式(3)で表される化合物として計算した値;式(2)で表される基の場合、式(4)で表される化合物として計算した値である。なお、Rは水素原子または炭素数1～24のアルキル基(メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシルなど)を表す。



Wはニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、ホルミル基、アセチル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アンモニオ基又はハロゲン原子、Arは炭素数5～14のアリール基、aは0又は1、bは1又は2、cは1～8の整数を表し、アルキルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基におけるアルキルの炭素数は1～3である。アルキルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基におけるアルキルとしては、メチル、エチル、プロピルが挙げられる。

[0009] すなわち、生成熱変化(Q1)は下記式(8)で表される。

$$Q1 = \Delta_f H^\circ_{\text{HX}} - \Delta_f H^\circ_{\text{X}^-} \quad (8)$$

[式中、 $\Delta_f H^\circ_{\text{HX}}$ 、 $\Delta_f H^\circ_{\text{X}^-}$ は、それぞれ順に、HX、 X^- についての真空中における生成熱を表す。]

[0010] ここで、生成熱($\Delta_f H^\circ$)の値は、J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, p. 923(1995)に記載の半経験的分子軌道法(MOPAC PM3法)を用いて計算することができる。

この生成熱の値は、たとえば、富士通株式会社製「CAChe Worksystem6. 01」を用いて真空中における生成熱(25℃)として計算できる。すなわち、この生成熱の値は、計算したい分子構造を「Work Space」上で書き、分子力場法である「MM2 geometry」で構造最適化した後、半経験的分子軌道法である「PM3 geometry」で計算することにより得られる。

[0011] また、酸基(X1)または(X2)の酸解離反応における生成熱変化(Q1) (kcal/mol、25℃)は、3～200が好ましく、ゼータ電位を下げるという観点等から、さらに好ましく

は10～150、次に好ましくは15～100、次に好ましくは20～80、特に好ましくは22～75、最も好ましくは25～70である。

[0012] 酸基(X2)としては、スルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}$) ($Q1=32\text{kcal/mol}$)、硫酸基($-\text{OSO}_3\text{H}$) ($Q1=46\text{kcal/mol}$)、リン酸基($-\text{OPO}_3\text{H}_2$ または $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})\text{O}-$) ($Q1=19\text{kcal/mol}$)、ホスホン酸基($-\text{PO}_3\text{H}_2$) ($Q1=4.5\text{kcal/mol}$)、カルボキシル基($-\text{COOH}$) ($Q1=21\text{kcal/mol}$)、などが挙げられる。

なお、カルボキシル基としては、カルボキシル基($-\text{COOH}$)の他に、カルボキシメチルオキシ基($-\text{OCH}_2\text{COOH}$) ($Q1=19\text{kcal/mol}$)、カルボキシエチルオキシ基($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) ($Q1=20\text{kcal/mol}$)、(ジ)カルボキシメチルアミノ基($-\text{NRCH}_2\text{COOH}$ 又は $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) ($Q1=26\text{kcal/mol}$)、(ジ)カルボキシエチルアミノ基($-\text{NRCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 又は $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$) ($Q1=20\text{kcal/mol}$)、式(1)で表される基{例えば1-フルオロ-カルボキシメチル基($Q1=26\text{kcal/mol}$)、1-クロロ-カルボキシメチル基($Q1=26\text{kcal/mol}$)、1,1'-ジクロロカルボキシメチル基($Q1=32\text{kcal/mol}$)、1-シアノ-カルボキシメチル基($Q1=32\text{kcal/mol}$)等}、式(2)で表される基{例えば3-フルオロ-4-カルボキシフェニル基($Q1=25\text{kcal/mol}$)、3-フルオロ-4-カルボキシフェニル基($Q1=27\text{kcal/mol}$)、3-シアノ-4-カルボキシフェニル基($Q1=30\text{kcal/mol}$)等}などが含まれる。

これらの酸基のうち、パーティクルの再付着防止性および工業的に生産しやすい観点等から、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基及びカルボキシル基が好ましく、後述するアルカリ成分(C)を含有する場合、中和塩(AB2)の加水分解の防止の観点等から、さらに好ましくはスルホン酸基及びカルボキシル基、特に好ましくはスルホン酸基である。

[0013] 酸基(X1)としては、上記で例示した酸基(X2)の内、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基、カルボキシメチルオキシ基、カルボキシエチルオキシ基、(ジ)カルボキシメチルアミノ基、(ジ)カルボキシエチルアミノ基、式(1)で表される基、式(2)で表される基などが挙げられる。

これらの酸基のうち、パーティクルの再付着防止性および工業的に生産しやすい観

点等から、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基、カルボキシメチルオキシ基及びカルボキシエチルオキシ基が好ましく、後述するアルカリ成分(C)を含有する場合、中和塩(AB1)の加水分解の防止の観点等から、さらに好ましくはスルホン酸基、カルボキシメチルオキシ基及びカルボキシエチルオキシ基、特に好ましくはスルホン酸基である。

- [0014] 酸性化合物(A1)中の疎水基(Y)としては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香環含有炭化水素基等が含まれる。

脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~36のアルキル基、炭素数2~36のアルケニル基等が含まれる(直鎖状又は分岐状のいずれでもよい)。

アルキル基としては、メチル、エチル、n-又はi-プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ヘンエイコシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル、ペンタコシル、ヘキサコシル、ヘプタコシル、オクタコシル、ノナコシル、トリアコンチル、ヘントリアコンチル、ドトリアコンチル、トリトリアコンチル、テトラトリアコンチル、ペンタトリアコンチル、ヘキサトリアコンチルなどが挙げられる。

アルケニル基としては、n-又はi-プロペニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル、ノナデセニル、2-エチルデセニル、エイコセニル、ヘンエイコセニル、ドコセニル、トリコセニル、テトラコセニル、ペンタコセニル、ヘキサコセニル、ヘプタコセニル、オクタコセニル、ノナコセニルなどが挙げられる。

- [0015] 脂環式炭化水素基としては、炭素数3~36のシクロアルキル基等が含まれ、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロドデシル、シクロヘキサデシル、シクロエイコシル、シクロヘキサコシル、シクロノナコシル、シクロテトラトリアコンチル、シクロペンタトリアコンチル、シクロヘキサトリアコンチル等が挙げられる。

- [0016] 芳香環含有炭化水素基としては、炭素数7~36の芳香族炭化水素等が含まれ、メチ

ルフェニル、エチルフェニル、*n*-又は*i*-プロピルフェニル、ブチルフェニル、ペンチルフェニル、ヘキシルフェニル、ヘプチルフェニル、オクチルフェニル、ノニルフェニル、デシルフェニル、ウンデシルフェニル、ドデシルフェニル、エイコシルフェニル、ジメチルフェニル、メチルナフチル、エチルナフチル、*n*-又は*i*-プロピルナフチル、ブチルナフチル、ペンチルナフチル、ヘキシルナフチル、ヘプチルナフチル、オクチルナフチル、ノニルナフチル、デシルナフチル、ウンデシルナフチル、ドデシルナフチル、エイコシルナフチルなどが挙げられる。

[0017] 疎水基(Y)のうち、脂肪族炭化水素基および芳香環含有炭化水素基が好ましく、さらに好ましくは、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、オクチルフェニル、ノニルフェニル、ドデシルフェニル、オクチルナフチル、ノニルナフチル、ドデシルナフチル、特に好ましくはオクチル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、オクチルフェニル、ドデシルフェニル、オクチルナフチルである。

[0018] 疎水基(Y)の炭素数は、1~36であり、さらに好ましくは4~24、特に好ましくは8~24である。これらの疎水基は、水素原子の一部又は全部が他の原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など)または官能基(水酸基、アミノ基、メルカプト基、パーフルオロアルキル基、カルボキシル基や、エーテル結合、アミド結合、又はエステル結合を含む有機基など)で置換されていてもよく、またこの官能基には1個以上のオキシアルキレン基を含んでもよい。

[0019] 酸性化合物(A1)としては、以下の化合物等が含まれる。

スルホン酸基を有する化合物(A1-1)

アルキルスルホン酸(オクチルスルホン酸、デシルスルホン酸、ドデシルスルホン酸、ミリスチルスルホン酸、セチルスルホン酸、ステアリルスルホン酸など)、ベンゼンスルホン酸、

アルキルベンゼンスルホン酸(トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、エイコシルベンゼンスルホン酸など)、

ナフタレンスルホン酸、

アルキルナフタレンスルホン酸(メチルナフタレンスルホン酸、ドデシルナフタレンスル

ホン酸、エイコシルナフタレンスルホン酸など)、
ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸(ポリオキシエチレンオクチルエー
テルスルホン酸、ポリオキシエチレンラウリルエーテルスルホン酸など)
ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテルスルホン酸(ポリオキシエチレンオク
チルフェニルエーテルスルホン酸、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテルスル
ホン酸など)、
スルホコハク酸((ジ)オクチルスルホコハク酸、(ジ)ラウリルスルホコハク酸、(ジ)オク
チルポリオキシエチレンスルホコハク酸、(ジ)ラウリルポリオキシエチレンスルホコハク
酸、(ジ)アミルスルホコハク酸、(ジ)2-エチルヘキシルスルホコハク酸など)、
 α -オレフィンスルホン酸(1-オクテンのスルホン化物、1-ノネンのスルホン化物、
1-デセンのスルホン化物、1-ドデセンのスルホン化物、1-テトラデセンのスルホ
ン化物、1-ペンタデセンのスルホン化物、1-ヘキサデセンのスルホン化物、1-オ
クタデセンのスルホン化物など)、
アルキルジフェニルエーテルスルホン酸(メチルジフェニルエーテル(ジ)スルホン酸
、ドデシルジフェニルエーテル(ジ)スルホン酸など)、
アルキロイルアミノエチルスルホン酸(オクチロイル-N-メチルアミノエチルスルホン
酸、ラウリロイル-N-メチルアミノエチルスルホン酸)、
脂肪酸エチルエステルスルホン酸(オクチル酸エチルエステルスルホン酸、ラウリン
酸エチルエステルスルホン酸など)等。

[0020] 硫酸基を有する化合物(A1-2)

アルキル硫酸エステル(オクチル硫酸エステル、デシル硫酸エステル、ドデシル硫酸
エステル、ミリスチル硫酸エステル、セチル硫酸エステル、ステアリル硫酸エステルな
ど)、
ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル(ポリオキシエチレンオクチルエ
ーテル硫酸エステル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステルなど)、
ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル硫酸エステル(ポリオキシエチレンオ
クチルフェニルエーテル硫酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
硫酸エステルなど)、

アシルアミドアルキル硫酸エステル(オクチロイルアミドエチル硫酸エステル、ラウロイルアミドエチル硫酸エステルなど)、

アシルアミドポリオキシアルキレン硫酸エステル(オクチロイルアミドポリオキシエチレン硫酸エステル、ラウロイルアミドポリオキシエチレン硫酸エステルなど)等。

[0021] リン酸基を有する化合物(A1-3)

(ジ)アルキルリン酸エステル((ジ)オクチルリン酸エステル、(ジ)デシルリン酸エステル、(ジ)ドデシルリン酸エステル、(ジ)ミリスチルリン酸エステル、(ジ)セチルリン酸エステル、(ジ)ステアシルリン酸エステルなど)、

(ジ)ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステル((ジ)ポリオキシエチレンオクチルエーテルリン酸エステル、(ジ)ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸エステルなど)、

ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテルリン酸エステル(ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸エステルなど)等。

[0022] ホスホン酸基を有する化合物(A1-4)

アルキルホスホン酸(オクチルホスホン酸、デシルホスホン酸、ドデシルホスホン酸、ミリスチルホスホン酸、セチルホスホン酸、ステアシルホスホン酸など)、

アルキルベンゼンホスホン酸(トルエンホスホン酸、キシレンホスホン酸、ドデシルベンゼンホスホン酸、エイコシルベンゼンホスホン酸など)、

アルキルナフタレンホスホン酸(メチルナフタレンホスホン酸、ドデシルナフタレンホスホン酸、エイコシルナフタレンホスホン酸など)、

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルホスホン酸(ポリオキシエチレンオクチルエーテルホスホン酸、ポリオキシエチレンラウリルエーテルホスホン酸など)、

ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテルホスホン酸(ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルホスホン酸、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテルホスホン酸など)、

アルキルジフェニルエーテルホスホン酸(メチルジフェニルエーテル(ジ)ホスホン酸、ドデシルジフェニルエーテル(ジ)ホスホン酸など)等。

[0023] カルボキシメチルオキシ基を有する化合物(A1-5)

高級アルコールのカルボキシメチル化物(オクチルカルボキシメチルエーテル、ラウリルカルボキシメチルエーテルなど)、

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルのカルボキシメチル化物(ポリオキシエチレンオクチルエーテルのカルボキシメチル化物、ポリオキシエチレンノニルエーテルのカルボキシメチル化物、ポリオキシエチレンデシルエーテルのカルボキシメチル化物、ポリオキシエチレンドデシルエーテルのカルボキシメチル化物、ポリオキシエチレンミリスチルエーテルのカルボキシメチル化物、ポリオキシエチレンステアリルエーテルのカルボキシメチル化物、ポリオキシエチレンオレイルエーテルのカルボキシメチル化物など)等。

[0024] カルボキシエチルオキシ基を有する化合物(A1-6)

高級アルコールのカルボキシエチル化物(オクチルカルボキシエチルエーテル、ラウリルカルボキシエチルエーテルなど)、

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルのカルボキシエチル化物(ポリオキシエチレンオクチルエーテルのカルボキシエチル化物、ポリオキシエチレンノニルエーテルのカルボキシエチル化物、ポリオキシエチレンデシルエーテルのカルボキシエチル化物、ポリオキシエチレンドデシルエーテルのカルボキシエチル化物、ポリオキシエチレンミリスチルエーテルのカルボキシエチル化物、ポリオキシエチレンステアリルエーテルのカルボキシエチル化物、ポリオキシエチレンオレイルエーテルのカルボキシエチル化物など)等。

[0025] (ジ)カルボキシメチルアミノ基を有する化合物(A1-7)

アルキルアミノ(ジ)酢酸(オクチルアミノ(ジ)酢酸、ラウリルアミノ(ジ)酢酸など)、アルキロイルアミノ(ジ)酢酸(ラウロイル-N-メチルアミノ酢酸など)等。

[0026] (ジ)カルボキシエチルアミノ基を有する化合物(A1-8)

アルキルアミノ(ジ)プロピオン酸(オクチルアミノ(ジ)プロピオン酸、ラウリルアミノ(ジ)プロピオン酸など)、アルキロイルアミノ(ジ)プロピオン酸(ラウロイル-N-メチルアミノ(ジ)プロピオン酸など)等。

[0027] 式(1)で表される基を有する化合物(A1-9)

2-フルオロオクタン酸、2-クロロオクタン酸、2, 2-ジクロロオクタン酸、2-フルオロラウリン酸、2-クロロラウリン酸、2, 2-ジクロロラウリン酸、2-シアノオクタン酸、2-シアノラウリン酸など

[0028] 式(2)で表される基を有する化合物(A1-10)

4-オクチル-2-フルオロ安息香酸、4-ドデシル-2-フルオロ安息香酸、4-オクチル-2-シアノ安息香酸、4-ドデシル-2-シアノ安息香酸、2-オクチル-4-フルオロ安息香酸など

[0029] これらのうち、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、スルホコハク酸、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテルスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキロイルアミノエチルスルホン酸、アルキル硫酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル硫酸エステル、アシルアミドアルキル硫酸エステル、(ジ)アルキルリン酸エステル、(ジ)ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテルリン酸エステル、アルキルホスホン酸、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルのカルボキシメチル化物が好ましく、さらに好ましくはアルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、スルホコハク酸、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテルスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキロイルアミノエチルスルホン酸、アルキル硫酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル硫酸エステル、アシルアミドアルキル硫酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルのカルボキシメチル化物、特に好ましくはアルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、スルホコハク酸、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテルスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキロイルアミノエチルスルホン酸である。

酸性化合物(A1)は、単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。

[0030] 酸性化合物(A1)のHLB値は、5~30が好ましく、さらに好ましくは7~17、より好ま

しくは9～16、特に好ましくは10～15、最も好ましくは10.5～14.5である。

なお、本発明において、HLB値は、小田法により、式(18)を用いて算出される値である(藤本武彦著、新・界面活性剤入門(三洋化成工業株式会社)、p197)。

[0031]
$$HLB = 10 \times (\text{無機性} / \text{有機性}) \quad (18)$$

なお、式中の有機性、無機性とは、分子を構成する原子及び官能基ごとに定められた数値の合計値であり、上記文献中に記載された値を用いることができる。

[0032] 酸性化合物(A1)のpKaは、8.0以下が好ましく、ゼータ電位を下げるという観点等から、さらに好ましくは7.0以下、特に好ましくは5.5以下、最も好ましくは3.0以下である。また、好ましくは0.5以上である。ここでpKaとは一段階目の酸解離定数を意味する。なお、pKaは、公知の方法{例えば、J. Am. Chem. Soc. , 1673(1967)}等により得られる。

[0033] 酸基(X2)を少なくとも1つ有するポリマー(A2)としては、パーティクルの再付着防止性の観点等から、スルホン酸基を有するポリマー(A2-1)、硫酸基を有するポリマー(A2-2)、リン酸基を有するポリマー(A2-3)、ホスホン酸基を有するポリマー(A2-4)及びカルボキシル基を有するポリマー(A2-5)が好ましく、さらに好ましくはスルホン酸基を有するポリマー(A2-1)及びカルボキシル基を有するポリマー(A2-5)、特に好ましくはスルホン酸基を有するポリマー(A2-1)である。

[0034] スルホン酸基を有するポリマー(A2-1)としては、スルホン酸基を有する不飽和モノマー(aX-1)を用いてラジカル重合により得られるポリマー(A2-1-1)、ポリマー反応によりスルホン酸基を導入して得られるポリマー(A2-1-2)、分子内にスルホン酸基を有する芳香族化合物(aY-1)を用いてホルムアルデヒドとの重縮合反応によって得られるポリマー(A2-1-3)などが挙げられる。

[0035] 硫酸基を有するポリマー(A2-2)としては、硫酸基を有する不飽和モノマー(aX-2)を用いてラジカル重合により得られるポリマー(A2-2-1)、ポリマー反応により硫酸基を導入して得られるポリマー(A2-2-2)などが挙げられる。

[0036] リン酸基を有するポリマー(A2-3)としては、リン酸基を有する不飽和モノマー(aX-3)を用いてラジカル重合により得られるポリマー(A2-3-1)、ポリマー反応によりリン酸基を導入して得られるポリマー(A2-3-2)などが挙げられる。

- [0037] ホスホン酸基を有するポリマー(A2-4)としては、ホスホン酸基を有する不飽和モノマー(aX-4)を用いてラジカル重合により得られるポリマー(A2-4-1)、ポリマー反応によりホスホン酸基を導入して得られるポリマー(A2-4-2)、分子内にホスホン酸基を有する芳香族化合物(aY-4)を用いてホルムアルデヒドとの重縮合反応によって得られるポリマー(A2-4-3)などが挙げられる。
- [0038] カルボキシル基を有するポリマー(A2-5)としては、カルボキシル基を有する不飽和モノマー(aX-5)を用いてラジカル重合により得られるポリマー(A2-5-1)、ポリマー反応によりカルボキシル基を導入して得られるポリマー(A2-5-2)、分子内にカルボキシル基を有する芳香族化合物(aY-5)とホルムアルデヒドとの重縮合反応によって得られるポリマー(A2-5-3)などが挙げられる。
- [0039] ポリマー(A2)の中で、パーティクル再付着防止性の観点等から、スルホン酸基を有するポリマー(A2-1)が好ましく、さらに好ましくは(A2-1-1)、(A2-1-2)及び、(A2-1-3)、特に好ましくは(A2-1-2)及び、(A2-1-3)である。
本発明に用いるポリマー(A2)は、単独で用いても良いが、2種以上の混合物として用いることもできる。
- [0040] スルホン酸基を有する不飽和モノマー(aX-1)としては、炭素数2~20の脂肪族不飽和スルホン酸(ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸など)、炭素数6~24の芳香族不飽和スルホン酸(スチレンスルホン酸、p-ノニルスチレンスルホン酸など)、スルホン酸基含有(メタ)アクリレート{2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、3-(メタ)アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシブタンスルホン酸、4-(メタ)アクリロイルオキシブタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2-ジメチルエタンスルホン酸、p-(メタ)アクリロイルオキシメチルベンゼンスルホン酸など}、スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド{2-(メタ)アクリロイルアミノエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルアミノプロパンスルホン酸、3-(メタ)アクリロイルアミノプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルアミノブタンスルホン酸、4-(メタ)アクリロイルアミノブタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2-ジメチルエタンスルホン酸、p-(メタ)アクリロイルアミノメチルベンゼンスルホン酸など}、アルキル(炭素数1~20)(メタ)アリル

スルホコハク酸エステル{メチル(メタ)アリルスルホコハク酸エステル、ラウリル(メタ)アリルスルホコハク酸エステル、エイコシル(メタ)アリルスルホコハク酸エステルなど}などが挙げられる。

これらの内、重合性および水中における耐加水分解性の観点等から、炭素数2~20の脂肪族不飽和スルホン酸及びスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドが好ましく、さらに好ましくはビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸及び2-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2-ジメチルエタンスルホン酸である。

- [0041] 硫酸基を有する不飽和モノマー(aX-2)としては、後述の水酸基含有モノマー(aZ2)の硫酸エステルなどが挙げられる。

これらの内、重合性の観点等から、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル(aZ2-1)の硫酸エステルが好ましく、さらに好ましくは2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートまたは2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートの硫酸エステルである。

- [0042] リン酸基を有する不飽和モノマー(aX-3)としては、後述の水酸基含有モノマー(aZ2)のリン酸エステルなどが挙げられる。

これらの内、重合性の観点等から、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル(aZ2-1)のリン酸エステルが好ましく、さらに好ましくは2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートまたは2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートのリン酸エステルである。

- [0043] ホスホン酸基を有する不飽和モノマー(aX-4)としては、(メタ)アクリロイルオキシアルキル(炭素数1~20)ホスフェート{(メタ)アクリロイルオキシメチルホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシラウリルホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシエイコシルホスフェートなど}などが挙げられる。

これらの内、重合性の観点等から、(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェートが好ましい。

- [0044] カルボキシル基を有する不飽和モノマー(aX-5)としては、不飽和モノカルボン酸{(メタ)アクリル酸、ビニル安息香酸、アリル酢酸、(イソ)クロトン酸、シンナミック酸およびアクリル酸2-カルボキシエチルなど}、不飽和ジカルボン酸およびそれらの無水物{(無水)マレイン酸、フマル酸、(無水)イタコン酸、(無水)シトラコン酸、メサコン酸など}、不飽和ジカルボン酸のモノアルキル(アルキルの炭素数1~20)エステル{モ

ノメチルマレート、モノエチルマレート、モノラウリルマレート、モノエイコシルマレート、モノメチルフマレート、モノエチルフマレート、モノラウリルフマレート、モノエイコシルフマレート、モノメチルイタコネート、モノエチルイタコネート、モノラウリルイタコネートおよびモノエイコシルイタコネートなど}などが挙げられる。

これらの内、重合性および水中における耐加水分解性の観点等から、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸およびそれらの無水物が好ましく、さらに好ましくは(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸及び(無水)イタコン酸である。

[0045] 不飽和モノマーを用いてラジカル重合により得られるポリマー(A2-1-1)～(A2-5-1)には、スルホン酸基を有する不飽和モノマー(aX-1)、硫酸基を有する不飽和モノマー(aX-2)、リン酸基を有する不飽和モノマー(aX-3)、ホスホン酸基を有する不飽和モノマー(aX-4)、カルボキシル基を有する不飽和モノマー(aX-5)以外に、その他のラジカル重合性不飽和モノマー(aZ)を共重合させることができる。

[0046] その他のラジカル重合性不飽和モノマー(aZ)としては、以下のもの等が挙げられる。

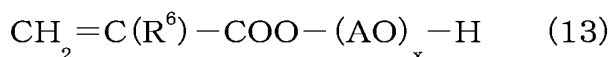
(aZ1); 炭素数1～36の直鎖または分岐アルキル(メタ)アクリレート

[メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、2-メチルウンデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、n-エイコシルメタクリレート、テトラコシル(メタ)アクリレート、2-メチルノナデシルメタクリレート、2-ノニル-テトラコシルメタクリレートなど]。

[0047] (aZ2); 水酸基含有モノマー

(aZ2-1); 水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル

(aZ2-1-1); 一般式(13)で示される(メタ)アクリレート;



[0048] 式中、R⁶は水素原子またはメチル基、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基であり、xは1～20(好ましくは1)の整数である。

(aZ2-1-1)としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-

ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエトキシエチル(メタ)アクリレートなどのヒドロシアルキル(炭素数2~4)(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

(aZ2-1-2) 3~8個の水酸基を含有する多価アルコールの(メタ)アクリレート;後述の多価アルコール(E)の(メタ)アクリレート[例えば、グリセリンモノー又はジ- (メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノー又はジ- (メタ)アクリレート、蔗糖(メタ)アクリレートなど]、

[0049] (aZ2-2) 炭素数2~12のアルケノール[ビニルアルコール(酢酸ビニル単位の加水分解により形成される)、炭素数3~12のアルケノール{(メタ)アリルアルコール、(イソ)プロペニルアルコール、クロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、1-ブテン-4-オール、1-オクテノール、1-ウンデセノールおよび1-ドデセノールなど}など]、

[0050] (aZ2-3) 炭素数4~12のアルケンジオール[2-ブテン-1, 4-ジオールなど]、

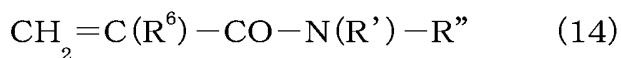
[0051] (aZ2-4) 炭素数3~12のアルケニル基を有する水酸基含有アルケニルエーテル[ヒドロシアルキル(炭素数1~6)アルケニル(炭素数3~12)エーテル{例えば2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテルなど}、多価アルコール(E)のアルケニル(炭素数3~12)エーテル{例えば、トリメチロールプロパンモノーおよびジ- (メタ)アリルエーテル、蔗糖(メタ)アリルエーテルなど}など]、

[0052] (aZ2-5) 水酸基含有芳香族モノマー[o-, m-またはp-ヒドロキシスチレンなど]、

[0053] (aZ2-6) モノマー(aZ2-1)~(aZ2-5)の(ポリ)オキシアルキレンエーテル[例えば、(aZ2-1)~(aZ2-5)の水酸基のうちの少なくとも1個が-O-(AO)_y-AO-Hで置換されたモノマー{但し、AOは一般式(13)と同じ。yは0または1~20の整数。}など]。

[0054] (aZ3); アミド基含有モノマー

(aZ3-1); 下記一般式(14)で示される(メタ)アクリルアミド



[0055] 式中、R⁶は一般式(13)と同じ、R'およびR''はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~4のアルキル基および炭素数1~4のヒドロシアルキル基から選ばれる基である。

(aZ3-1)としては、非置換又はアルキル置換のアクリルアミド[アクリルアミド、メタクリルアミド、N-モノ-アルキル(炭素数1~4)およびN, N-ジ-アルキル(炭素数1~4)-(メタ)アクリルアミド{(ジ)メチル、(ジ)エチル、(ジ)i-プロピル、(ジ)n-ブチル又は(ジ)i-ブチルでアミノ基の水素原子が置換された(メタ)アクリルアミドなど}など]、ヒドロキシアルキル置換アクリルアミド[N-モノ-ヒドロキシアルキル(炭素数1~4)又はN, N-ジ-ヒドロキシアルキル(炭素数1~4)でアミノ基の水素原子が置換された(メタ)アクリルアミド{N-ヒドロキシメチル、N, N-ジヒドロキシメチル、N, N-ジ-2-ヒドロキシエチル、N, N-ジ-4-ヒドロキシブチルでアミノ基の水素原子が置換された(メタ)アクリルアミドなど}など]などが挙げられる。

[0056] (aZ3-2); N-ビニルカルボン酸アミド[N-ビニルカルボン酸アミド{N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルn-又はi-プロピオンアミド並びにN-ビニルヒドロシアセトアミドなど}、N-ビニルラクタム{N-ビニルピロリドンなど}など]。

[0057] (aZ4); (aZ3)以外の窒素原子含有不飽和モノマー

(aZ4-1); 少なくとも1個の1級、2級又は3級のアミノ基を含むアミノ基含有モノマー、

(aZ4-1-1)アミノ基含有脂肪族モノマー、

(aZ4-1-1-1)一般式D-NHD¹で示されるモノ-およびジ-アルケニルアミン(但し、式中D¹は水素原子またはDを表し、Dは炭素数2~10、好ましくは炭素数3~6のアルケニル基を表す)[例えば(ジ)(メタ)アリルアミン、(イソ)クロチルアミンなど]

、

(aZ4-1-1-2)アミノ基含有アクリルモノマー[アミノ基含有(メタ)アクリレート[{モノ-アルキル(炭素数1~4)}アミノアルキル(炭素数2~6)(メタ)アクリレート{アミノエチル、アミノプロピル、メチルアミノエチル、エチルアミノエチル、ブチルアミノエチル又はメチルアミノプロピルの(メタ)アクリレートなど}、ジ-アルキル(炭素数1~4)アミノアルキル(炭素数2~6)(メタ)アクリレート{ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど}など]、およびこれらの(メタ)アクリレートに対応するアミノ基含有(メタ)アクリルアミド

など]、

(aZ4-1-2) アミノ基含有複素環式モノマー[アミノ基含有複素環式アクリルモノマー[モルホリノーアルキル(炭素数2~4)(メタ)アクリレート{モルホリノエチル(メタ)アクリレートなど}など]、ビニル置換複素環式アミン[ビニルピリジン{4-又は2-ビニルピリジンなど}など]、N-ビニルピロール、N-ビニルピロリジンなど]、

(aZ4-1-3) アミノ基含有芳香族モノマー[アミノスチレン{アミノスチレン、(ジ)メチルアミノスチレンなど}など]、

(aZ4-1-4) (aZ4-1-1)~(aZ4-1-3)の塩[塩酸塩、硫酸塩、リン酸塩、硝酸塩又は炭素数1~8のカルボン酸塩]、

[0058] (aZ4-2) 第4級アンモニウム塩基含有モノマー[(aZ4-1-1)~(aZ4-1-3)の4級化によって得られる第4級アンモニウム塩など]

4級化剤としては、アルキル(炭素数1~8)ハロゲン化物(メチルクロライドなど)、ベンジルハライド(塩化ベンジルなど)、ジアルキル(炭素数1~2)サルフェート(ジメチルサルフェート、ジエチルサルフェートなど)、ジアルキル(炭素数1~2)カーボネート(ジメチルカーボネートなど)などが使用できる。

また、(aZ4-2)には、1種または2種以上のアルキレン(炭素数2~4)オキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等)で(aZ4-1-4)を4級化することにより得られる第4級アンモニウム塩も含まれる。

[0059] (aZ4-3) ニトリル(シアノ基)またはニトロ基を含有するモノマー[(メタ)アクリロニトリル、ニトロスチレンなど]。

[0060] (aZ5); 炭素数2~36の不飽和炭化水素、

(aZ5-1); 炭素数2~36の不飽和脂肪族炭化水素[炭素数2~36のアルケン{エチレン、プロピレン、イソブテン、ブテン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセンなど}、炭素数4~12のアルカジエン{ブタジエン、イソプレン、1, 4-ペンタジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエンなど}など]、

[0061] (aZ5-2); 炭素数5~24の不飽和脂環式炭化水素[シクロアルケン(シクロヘキセンなど)、ジシクロアルカジエン(シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンなど)、環式テルペン(ピネン、リモネンなど)、ビニル(ジ)シクロアルケン(ビニルシクロヘキセンな

ど)、エチリデン(ジ)シクロアルケン(エチリデンビスシクロヘプテン、エチリデンノルボルネンなど)、芳香環含有シクロアルケン(インデンなど)など]、

[0062] (aZ5-3); 不飽和芳香族炭化水素[スチレンおよびその誘導体{炭素数1~20の炭化水素(アルキル、アリル等)で置換されたスチレン(α -メチルスチレン、ビニルトルエン、2, 4-ジメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-イソプロピルスチレン、4-ブチルスチレン、4-フェニルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ベンジルスチレン、4-クロチルベンゼンなど)など}、多環芳香族モノビニルモノマー(4-ビニルビフェニル、3-ビニルビフェニル、2-ビニルビフェニル、1-または2-ビニルナフタレン、1-または2-ビニルアントラセンなど)など]。

[0063] (aZ6); エポキシ基含有不飽和モノマー[エポキシ基含有アクリルモノマー{グリシジル(メタ)アクリレートなど}およびエポキシ基含有アルケニル(炭素数2~10、好ましくは炭素数3~6)エーテル{グリシジル(メタ)アリルエーテルなど}など]。

[0064] (aZ7); ハロゲン原子含有不飽和モノマー[ビニルまたはビニリデンハロゲン化物(塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデンなど)、アルケニル(炭素数3~6)ハロゲン化物{塩化(メタ)アリルなど}、ハロゲン置換スチレン{(ジ)クロロスチレンなど}など]。

[0065] (aZ8); アルキルアルケニルエーテル[アルキル(炭素数1~10)アルケニル(炭素数2~10)エーテル{アルキルビニルエーテル(メチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなど)並びにアルキル(メタ)アリルエーテル(メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテルなど)、アルキル(イソ)プロペニルエーテルなど(メチルプロペニルエーテル、エチルイソプロペニルエーテルなど)}など]。

[0066] (aZ9); アルケニルカルボキシレート[酸酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、ヘプタン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、*n*-オクタン酸ビニルなど]。

[0067] (aZ10); 不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステル[不飽和ジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびシトラコン酸など)のジアルキルエステル、ジシクロアルキルエステル又はジアラルキルエステル{アルキル基の炭素数1~40、好ましくは1~20; ジメチル、ジエチル又はジオクチルのマレート、フマレート又はイタコネートなど}など]。

- [0068] モノマー(aX-1)～(aX-5)、または必要により用いるモノマー(aZ)は、それぞれ、単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いてもよい。共重合体の場合は、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれの構造であってもよい。
- モノマー(aZ)を用いる場合、(aX-1)、(aX-2)、(aX-3)、(aX-4)又は(aX-5)と(aZ)とのモル比{(aX-1)、(aX-2)、(aX-3)、(aX-4)又は(aX-5)/(aZ)}は、1～99/99～1が好ましく、さらに好ましくは10～90/90～10、特に好ましくは20～85/80～15、最も好ましくは30～80/70～20である。
- [0069] ポリマー(A2-1-1)の具体例としては、ポリスチレンスルホン酸、スチレン/スチレンスルホン酸共重合体、ポリ{2-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2-ジメチルエタンスルホン酸}、2-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2-ジメチルエタンスルホン酸/スチレン共重合体、2-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2-ジメチルエタンスルホン酸/アクリルアミド共重合体、2-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2-ジメチルエタンスルホン酸/スチレン/アクリルアミド共重合体などが挙げられる。
- [0070] ポリマー(A2-2-1)の具体例としては、ポリ{2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート硫酸エステル}、2-ヒドロキシエチルアクリレート/2-ヒドロキシエチルアクリレート硫酸エステル共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート硫酸エステル共重合体などが挙げられる。
- [0071] ポリマー(A2-3-1)の具体例としては、ポリ{2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートリン酸エステル}、2-ヒドロキシエチルアクリレート/2-ヒドロキシエチルアクリレートリン酸エステル共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレートリン酸エステル共重合体などが挙げられる。
- [0072] ポリマー(A2-4-1)の具体例としては、ポリ{(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート}、2-ヒドロキシエチルアクリレート/アクリロイルオキシエチルホスフェート共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート/メタクリロイルオキシエチルホスフェート共重合体などが挙げられる。
- [0073] ポリマー(A2-5-1)の具体例としては、ポリ(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸/酢酸ビニル共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体などが挙げられる。

[0074] 不飽和モノマーを用いてラジカル重合により得られるポリマー(A2-1-1)～(A2-5-1)の合成方法としては、公知のラジカル重合法が利用できる。例えば、モノマー(aX-1)～(aX-5)と必要によりその他のラジカル重合性不飽和モノマー(aZ)からなるモノマーと、ラジカル開始剤(過硫酸塩、アゾビスアミジノプロパン塩、アゾビスイソブチルニトリルなど)を、モノマーに対して0.1～30重量%用い、水またはアルコール系溶剤などの溶媒中で30～150℃の温度にて重合する。必要であれば、メルカプタンなどの連鎖移動剤を用いてもよい。

[0075] ポリマー反応によりスルホン酸基を導入して得られるポリマー(A2-1-2)としては、不飽和結合を有するポリマー(A2-1-2-1)のスルホン化物等が含まれる。不飽和結合を有するポリマー(A2-1-2-1)としては、ブタジエン、イソプレン、水酸基含有芳香族モノマー(aZ2-5)、アミノ基含有芳香族モノマー(aZ4-1-3)または不飽和芳香族炭化水素(aZ5-3)を用いて、ラジカル重合法により得られるポリマー等が含まれる。この時、これらのブタジエン、イソプレン、モノマー(aZ2-5)、(aZ4-1-3)及び(aZ5-3)は単独で用いても、2種以上の混合物として用いてもよい。また、これらのモノマーに加えて、その他のラジカル重合性不飽和モノマー(aZ)のうち、ブタジエン、イソプレン、(aZ2-5)、(aZ4-1-3)及び(aZ5-3)以外のモノマーを共重合させてもよい。共重合体の場合、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。

ポリマー(A2-1-2)の具体例としては、ポリスチレンのスルホン化物、イソプレン/スチレン共重合体のスルホン化物などが挙げられる。

[0076] ポリマー(A2-1-2)の構成モノマー単位当たりのスルホン化率(モル%)は、水への溶解性の観点等から、50～100が好ましく、さらに好ましくは80～99である。なお、スルホン化率は、ポリマー(A2-1-2)中の構成モノマー単位当たり、いくつのスルホン酸基が導入されたかを表す指標であり、例えば、ポリスチレンのスルホン化物の場合、スルホン化率が100%とは、ポリスチレン中の全ての芳香族環に対して1つのスルホン酸基が導入されたことを意味する。スルホン化率は、公知の方法によって求めることができ、例えば元素分析により炭素原子と硫黄原子との比率を測定する方法や、結合硫酸量(JIS K3362:1998のアニオン界面活性剤の定量:対応ISO 2

271)を測定する方法により求められる。

[0077] ポリマー反応により硫酸基を導入して得られるポリマー(A2-2-2)としては、水酸基を有するポリマー(A2-2-2-1)の硫酸エステル化物等が含まれる。

水酸基を有するポリマー(A2-2-2-1)としては、水酸基含有モノマー(aZ2)を用いてラジカル重合法により得られるポリマー、後述する(E2)脂肪族多価アルコールの脱水縮合物、(E4)多糖類およびその誘導体、(E7)ノボラック樹脂及び(E8)ポリフェノールから選ばれる高分子多価アルコール等が含まれる。

[0078] 水酸基含有モノマー(aZ2)は単独で用いても、2種以上の混合物として用いてもよい。また、(aZ2)に加えて、その他のラジカル重合性不飽和モノマー(aZ)のうち、(aZ2)以外のモノマーを共重合させてもよい。共重合体の場合、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれの構造であってもよい。

[0079] ポリマー(A2-2-2)の具体例としては、ポリ{2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート}の硫酸エステル化物、セルロース、メチルセルロースまたはエチルセルロースの硫酸エステル化物などが挙げられる。

[0080] 硫酸エステル化率(モル%)は、水への溶解性の観点等から、50~100が好ましく、さらに好ましくは80~99である。

なお、硫酸エステル化率(モル%)は、水酸基を有するポリマー(A2-2-2-1)の水酸基の量(モル数)と、得られるポリマー(A2-2-2)の硫酸基の量(モル数)との比で表すことができる。

水酸基を有するポリマー(A2-2-2-1)の水酸基の量は、JIS K0070-1992の水酸基価測定法記載の方法により求めることができ、また、硫酸基の量は、スルホン化率の場合と同様に求められる。

[0081] ポリマー反応によりリン酸基を導入して得られるポリマー(A2-3-2)としては、水酸基を有するポリマー(A2-2-2-1)のリン酸エステル化物等が含まれる。

ポリマー(A2-3-2)の具体例としては、ポリ{2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート}のリン酸エステル化物、セルロース、メチルセルロースまたはエチルセルロースのリン酸エステル化物などが挙げられる。

[0082] ポリマー(A2-3-2)中のリン酸エステル化率(モル%)は、水への溶解性の観点等

から、30～100が好ましく、さらに好ましくは50～90である。

なお、リンエステル化率(モル%)は、水酸基を有するポリマー(A2-2-2-1)の水酸基の量(モル数)と、得られるポリマー(A2-3-2)のリン酸基の量(モル数)との比で表すことができる。

得られるポリマー(A2-3-2)のリン酸基の量は、元素分析による炭素原子とリン原子との比率により算出できる。なお、得られるリン酸エステルは、モノエステルまたはジエステルのいずれでもよい。モノエステル及びジエステルが含まれる場合、モノエステル(m)とジエステル(d)とのモル比(d/m)は、5～50/50～95が好ましく、さらに好ましくは10～30/70～90である。このモル比は、³¹P-NMRの積分比を用いて決定できる。

- [0083] ポリマー反応によりホスホン酸基を導入して得られるポリマー(A2-4-2)としては、不飽和結合を有するポリマー(A2-1-2-1)のホスホン化物等が含まれる。

ポリマー(A2-4-2)具体例としては、ポリスチレンのホスホン化物などが挙げられる。

- [0084] ポリマー(A2-4-2)中のホスホン化率(モル%)は、水への溶解性の観点等から、50～100が好ましく、さらに好ましくは80～99である。

なお、ホスホン化率は、ポリマー(A2-4-2)中の構成モノマー単位当たり、いくつのホスホン酸基が導入されたかを表す指標であり、例えば、ポリスチレンのホスホン化物の場合、ホスホン化率が100%とは、ポリスチレン中の全ての芳香族環に対して1つのホスホン酸基が導入されたことを意味する。ホスホン化率は、公知の方法によって求めることができ、元素分析により炭素原子とリン原子との比率を測定する方法等が適用できる。

- [0085] ポリマー反応によりカルボキシシル基を導入して得られるポリマー(A2-5-2)としては、水酸基を有するポリマー(A2-2-2-1)のカルボキシメチル化物等が含まれる。

- [0086] ポリマー(A2-5-2)の具体例としては、ポリ{2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート}のカルボキシメチル化物、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルメチルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロースなどが挙げられる。

- [0087] ポリマー(A2-5-2)中の全水酸基含量に対するカルボキシメチル化率(モル%)は

、水への溶解性の観点等から、10～100が好ましく、さらに好ましくは20～70である。

なお、カルボキシメチル化率(モル%)は、水酸基を有するポリマー(A2-2-2-1)の水酸基の量(モル数)と、得られるポリマー(A2-5-2)のカルボキシル基の量(モル数)との比で表すことができる。

カルボキシル基の量は、JIS K0070-1992酸価の測定法に準拠して求められる。

[0088] ポリマー(A2-1-2)の合成方法としては、水酸基含有芳香族モノマー(aZ2-5)、アミノ基含有芳香族モノマー(aZ4-1-3)または不飽和芳香族炭化水素(aZ5-3)、及び必要によりその他のラジカル重合性不飽和モノマー(aZ)を用いて、ポリマー(A2-1-1)～(A2-5-1)と同様なラジカル重合法により不飽和結合を有するポリマー(A2-1-2-1)を得た後、公知のスルホン化反応により得る方法等が適用できる。

スルホン化反応法としては、例えば、反応溶剤(例えば、1, 2-ジクロロエタン、メチレンジクロリド、塩化エチル、四塩化炭素、1, 1-ジクロロエタン、1, 1, 2, 3-テトラクロロエタン、クロロホルム、エチレンジブロミドなどのスルホン化に不活性な溶剤)、スルホン化剤(例えば、無水硫酸、クロルスルホン酸など)を仕込んだ後、0～50℃で反応させ、必要により溶剤をろ過、留去させることによりスルホン化物を得ることができる。この時のスルホン化剤の使用量(モル比)は、水酸基含有芳香族モノマー(aZ2-5)、アミノ基含有芳香族モノマー(aZ4-1-3)及び不飽和芳香族炭化水素(aZ5-3)のモル数に基づいて、0.5～3が好ましく、さらに好ましくは1～2.5である。溶剤の使用量(重量%)は、該ポリマーの分子量にもよるが、原料ポリマーに対して通常1～30、好ましくは、2～20である。

反応後のポリマー溶液に、窒素含有塩基性化合物(B)または(B)の水溶液若しくは後述の水溶性溶剤(D)溶液を加え、中和した後に、必要により水又は溶剤(D)を濾過、留去などによって分離して中和塩(AB2)を得ることにより、直接本発明の界面活性剤を得てもよい(以下、ポリマー(A2-2-2)、ポリマー(A2-3-2)、ポリマー(A2-4-2)、ポリマー(A2-5-2)を用いる場合も同様である)。

[0089] ポリマー(A2-2-2)の合成方法としては、水酸基を有するポリマー(A2-2-2-

1)を公知の硫酸エステル化反応により硫酸エステル化させる方法等が適用できる。硫酸エステル化反応としては、例えば、反応溶剤(例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、トルエン等の芳香族炭化水素、前記スルホン化反応で例示した反応溶剤等)及び硫酸エステル化剤(V1)～(V4)を用いた公知の方法が利用できる。例えば(V1)クロロスルホン酸を用いる方法、(V2)サルファンを用いる方法、(V3)スルファミン酸を用いる方法、(V4)硫酸を用いる方法等が挙げられる。なお、(V2)のサルファンについては、通常、乾燥窒素等で1～30容量%程度に希釈して用いる。反応温度は、(V1)、(V2)の場合、通常0～70℃、好ましくは10～50℃である。(V3)、(V4)の場合、通常50～150℃、好ましくは60～130℃である。これらの硫酸エステル化剤の使用量(モル比)は、水酸基を有するポリマー(A2-2-2-1)中の水酸基のモル数に基づいて、1～3が好ましく、さらに好ましくは1.5～2.5である。

[0090] ポリマー(A2-3-2)の合成方法としては、ポリマー(A2-2-2)と同様に、水酸基を有するポリマー(A2-2-2-1)を公知のリン酸エステル化反応によりリン酸エステル化させる方法等が適用できる。

リン酸エステル化反応としては、リン酸エステル化剤(オキシハロゲン化リン、五酸化二リンなど)を用いた公知の方法が利用できる。このリン酸エステル化反応は、窒素雰囲気下、無溶媒でも行えるが、アセトニトリル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、四塩化炭素、クロロホルムなどの溶媒を用いてもよい。反応温度は、用いるリン酸エステル化剤によって異なるが、通常-30～150℃であり、好ましくは20～50℃である。リン酸エステル化剤の使用量(モル比)は、ポリマー(A2-2-1)中の水酸基のモル数に基づいて、リン酸モノエステルを主成分として得る場合、0.8～1.5が好ましく、さらに好ましくは0.95～1.1であり、リン酸ジエステルを主成分として得る場合、1.7～2.5が好ましく、さらに好ましくは1.8～2.2である。

[0091] ポリマー(A2-4-2)の合成方法としては、ポリマー(A2-1-2)と同様に、不飽和結合を有するポリマー(A2-1-2-1)を公知のホスホン化反応によりホスホン化する方法等が適用できる。

ホスホン化反応法としては、公知の方法が利用できる。例えば、(P1)無水塩化アルミニウム存在下、クロロメチルエーテル等と反応させ、芳香環にハロメチル基を導入後、これに三塩化リンと無水塩化アルミニウムを加え、更に加水分解反応によりホスホン酸基を導入する方法、(P2)三塩化リンと無水塩化アルミニウムを加えて反応させ、芳香環にホスフィン酸基を導入後、硝酸によりホスフィン酸基を酸化してホスホン酸基とする方法が挙げられる。反応温度は、通常10℃～150℃であり、好ましくは40～100℃である。ホスホン化剤の使用量(モル比)は、水酸基含有芳香族モノマー(aZ2-5)、アミノ基含有芳香族モノマー(aZ4-1-2)及び不飽和芳香族炭化水素(aZ5-3)のモル数に基づいて、0.5～3が好ましく、さらに好ましくは1～2.5である。

- [0092] ポリマー(A2-5-2)の合成方法としては、ポリマー(A2-2-2)と同様に、水酸基を有するポリマー(A2-2-2-1)を公知のカルボキシメチル化反応によりカルボキシメチル化する方法等が適用できる。

カルボキシメチル化反応法としては、例えば、窒素雰囲気下でモノクロル酢酸ナトリウム等のモノハロゲン化低級カルボン酸塩と苛性アルカリ(水酸化カリウムなど)および必要により溶媒(トルエンなど)の存在下、脱塩反応する方法等が挙げられる。反応温度は通常30～100℃、好ましくは40～70℃である。

- [0093] ポリマー(A2-1-3)を合成する際に用いるスルホン酸基を有する芳香族化合物(aY-1)としては、アリールスルホン酸(ベンゼンスルホン酸など)、アルキル(炭素数1～24)アリールスルホン酸(トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、モノブチルビフェニルスルホン酸など)、多環芳香族スルホン酸(ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸、ヒドロキシナフタレンスルホン酸、ヒドロキシアントラセンスルホン酸など)、アルキル(炭素数1～24)置換多環芳香族スルホン酸{アルキル(炭素数1～24)ナフタレンスルホン酸(メチルナフタレンスルホン酸、ジメチルナフタレンスルホン酸、イソプロピルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、オクチルナフタレンスルホン酸、ラウリルナフタレンスルホン酸、エイコシルナフタレンスルホン酸など)、メチルアントラセンスルホン酸、ラウリルアントラセンスルホン酸、エイコシルアントラセンスルホン酸など}、フェノールスルホン酸(フェノールスルホン酸、モノブチルフェニルフェノールモノスルホン酸、ジブチルフェニルフェノールジスルホン酸など

)、アルキル(炭素数1~24)フェノールスルホン酸(クレゾールスルホン酸、ノニルフェノールスルホン酸、エイコシルフェノールスルホン酸など)、芳香族アミノスルホン酸(アニリンスルホン酸など)、リグニンスルホン酸(リグニンスルホン酸塩、変性リグニンスルホン酸)、トリアジン環を有するスルホン酸基含有化合物(メラミンスルホン酸など)などが挙げられる。

これらの内で再付着防止性の観点等から、アルキル(炭素数1~24)アリールスルホン酸、多環芳香族スルホン酸、アルキル(炭素数1~24)置換多環芳香族スルホン酸が好ましく、さらに好ましくはドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ジメチルナフタレンスルホン酸である。

- [0094] ポリマー(A2-4-3)を合成する際に用いるホスホン酸基を有する芳香族化合物(a Y-4)としては、アリールホスホン酸(ベンゼンホスホン酸など)、アルキル(炭素数1~24)アリールホスホン酸(トルエンホスホン酸、ドデシルベンゼンホスホン酸、モノブチルビフェニルホスホン酸など)、多環芳香族ホスホン酸(ナフタレンホスホン酸、アントラセンホスホン酸、ヒドロキシナフタレンホスホン酸、ヒドロキシアントラセンホスホン酸など)、アルキル(炭素数1~24)置換多環芳香族ホスホン酸{アルキル(炭素数1~24)ナフタレンホスホン酸(メチルナフタレンホスホン酸、ジメチルナフタレンホスホン酸、イソプロピルナフタレンホスホン酸、ブチルナフタレンホスホン酸、ラウリルナフタレンホスホン酸、エイコシルナフタレンホスホン酸など)、メチルアントラセンホスホン酸、ラウリルアントラセンホスホン酸、エイコシルアントラセンホスホン酸など}、フェノールホスホン酸(フェノールホスホン酸、モノブチルフェニルフェノールモノホスホン酸、ジブチルフェニルフェノールジホスホン酸など)、アルキル(炭素数1~24)フェノールホスホン酸(クレゾールホスホン酸、ノニルフェノールホスホン酸、エイコシルフェノールホスホン酸など)、芳香族アミノホスホン酸(アニリンホスホン酸など)などが挙げられる。
- これらの内で再付着防止性の観点等から、アルキル(炭素数1~24)アリールホスホン酸、多環芳香族ホスホン酸、アルキル(炭素数1~24)置換多環芳香族ホスホン酸が好ましく、さらに好ましくはドデシルベンゼンホスホン酸、ナフタレンホスホン酸、ジメチルナフタレンホスホン酸である。

- [0095] ポリマー(A2-5-3)を合成する際に用いるカルボキシル基を有する芳香族化合物

(aY-5)としては、アリールカルボン酸(安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、イソフタル酸など)、多環芳香族カルボン酸(ナフタリンカルボン酸、ナフタリンジカルボン酸、4,5-フェナントレンジカルボン酸、アントラセンカルボン酸、オキシナフトエ酸など)などが挙げられる。

これらの内で重縮合性の観点から、安息香酸及びヒドロキシ安息香酸が好ましい。

[0096] ポリマー(A2-1-3)、(A2-4-3)、(A2-5-3)には、スルホン酸基を有する芳香族化合物(aY-1)、ホスホン酸基を有する芳香族化合物(aY-4)、カルボキシ基を有する芳香族化合物(aY-5)以外に、必要によりその他の芳香族化合物(aO)や尿素等を構成成分とすることができる。

その他の芳香族化合物(aO)としては、ベンゼン、アルキルベンゼン(アルキル基の炭素数1~20)、ナフタレン、アルキルナフタレン(アルキル基の炭素数1~20)、フェノール、クレゾール、ヒドロキシナフタレン、アニリンなどが挙げられる。

[0097] ポリマー(A2-1-3)の具体例としては、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、メチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、ジメチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、オクチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、ナフタレンスルホン酸-メチルナフタレン-ホルムアルデヒド縮合物、ナフタレンスルホン酸-オクチルナフタレン-ホルムアルデヒド縮合物、ヒドロキシナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、ヒドロキシナフタレンスルホン酸-クレゾールスルホン酸-ホルムアルデヒド縮合物、アントラセンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、アニリンスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物などが挙げられる。

[0098] ポリマー(A2-4-3)の具体例としては、ナフタレンホスホン酸ホルムアルデヒド縮合物、メチルナフタレンホスホン酸ホルムアルデヒド縮合物、ジメチルナフタレンホスホン酸ホルムアルデヒド縮合物、アントラセンホスホン酸ホルムアルデヒド縮合物、アニリンホスホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物などが挙げられる。

[0099] ポリマー(A2-5-3)の具体例としては、安息香酸ホルムアルデヒド縮合物、安息香酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物などが挙げられる。

[0100] ポリマー(A2-1-3)、(A2-4-3)及び(A2-5-3)の合成方法としては、公知

の方法が利用できる。例えば、上記スルホン酸基を有する芳香族化合物(aY-1)、ホスホン酸基を有する芳香族化合物(aY-4)またはカルボキシル基を有する芳香族化合物(aY-5)と、必要によりその他の化合物(aO)や尿素、触媒として用いる酸(硫酸など)またはアルカリ(水酸化ナトリウムなど)を反応容器に仕込み、70~90℃の攪拌下で所定量のホルマリン水溶液(例えば37重量%水溶液)を1~4時間かけて滴下し、滴下後、還流下で3~30時間攪拌して冷却する方法が挙げられる。

また化合物(aY-1)、(aY-4)または(aY-5)は、予め一部または全部のスルホン酸基、ホスホン酸基またはカルボキシル基を窒素含有塩基性化合物(B)で中和したものをを用いて、ポリマー(A2-1-3)、(A2-4-3)又は(A2-5-3)を合成すると同時に直接中和塩(AB2)を得てもよい。

その他の化合物(aO)を用いる場合、(aY-1)、(aY-4)又は(aY-5)と(aO)とのモル比{(aY-1)、(aY-4)又は(aY-5)/(aO)}は、1~99/99~1が好ましく、さらに好ましくは10~90/90~10、特に好ましくは30~85/70~15、最も好ましくは50~80/50~20である。

[0101] 尿素を用いる場合、(aY-1)、(aY-4)又は(aY-5)と尿素とのモル比{(aY-1)、(aY-4)又は(aY-5)/尿素}は、1~99/99~1が好ましく、さらに好ましくは10~90/90~10、特に好ましくは30~85/70~15、最も好ましくは50~80/50~20である。

[0102] また、(aY-1)、(aY-4)、(aY-5)または(aO)は2種以上の混合物として用いてもよい。

ポリマー(A2)のpKaは、8.0以下が好ましく、ゼータ電位を下げるという観点等から、さらに好ましくは7.0以下、特に好ましくは5.5以下、最も好ましくは3.0以下である。pKaは、前記の方法により求めることができる。

[0103] ポリマー(A2)の重量平均分子量(以下、Mwと略記。)は、再付着防止性および低泡性の観点等から、300~800,000が好ましく、さらに好ましくは600~400,000、特に好ましくは1,000~80,000、最も好ましくは2,000~40,000である。
上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略記。)によって、ポリエチレンオキシドを標準物質として40℃で測定される値である。たと

えば、装置本体：東ソー(株)製HLC-8120、カラム：東ソー(株)製TSKgel G5000 PWXL、G3000 PW XL、検出器：装置本体内部蔵の示差屈折計検出器、溶離液：0.2M無水硫酸ナトリウム、10%アセトニトリル緩衝液、溶離液流量：0.8ml/分、カラム温度：40℃、試料：1.0重量%の溶離液溶液、注入量：100 μ l、標準物質：東ソー(株)製TSK SE-30、SE-15、SE-8、SE-5。

- [0104] 次に、中和塩(AB1)及び(AB2)の窒素含有塩基性化合物(B)について説明する。本発明では、窒素含有塩基性化合物(B)として、プロトン付加反応における生成熱変化(Q2)が10～152kcal/molであるものを用いる。

本発明において、プロトン付加反応における生成熱変化(Q2)とは、下記式(5)に示す窒素含有塩基性化合物(B)のプロトン付加反応におけるBの生成熱とH⁺Bの生成熱との差を意味する。



- [0105] すなわち、Q2は下記式(7)で表される。

$$Q2 = \Delta H_f^{\circ}{}_{H+B} - \Delta H_f^{\circ}{}_B \quad (7)$$

[式中、 $\Delta H_f^{\circ}{}_{H+B}$ 、 $\Delta H_f^{\circ}{}_B$ は、それぞれ順に、H⁺B、Bについての真空中における生成熱を表す。]

- [0106] 生成熱(ΔH_f°)の値は、上述したように、半経験的分子軌道法(MOPAC PM3法)を用いて計算することができる。

なお、H⁺Bの生成熱を計算する際のH⁺を付加させる位置は、化合物(B)に含まれる窒素原子上である。また窒素原子が複数個存在する場合、各窒素原子ごとに生成熱を計算し、Bの生成熱とH⁺Bの生成熱の差が最小になる時の値を生成熱変化(Q2)とする。

- [0107] 化合物(B)のプロトン付加反応における生成熱変化(Q2) (kcal/mol、25℃)は、10～152であり、ゼータ電位を下げるという観点等から、好ましくは30～148、より好ましくは40～145、更に好ましくは50～143、特に好ましくは90～140、最も好ましくは100～138ある。

- [0108] 窒素含有塩基性化合物(B)は、上記のプロトン付加反応における生成熱変化(Q2)が10～152kcal/molの範囲にあれば制限なく、例えば、分子内に少なくとも1つの

グアニジン骨格を有する化合物(B-1)、分子内に少なくとも1つのアミジン骨格を有する化合物(B-2)、分子内に少なくとも1つのN=P-N骨格を有する化合物(B-3)、プロトンスポンジ誘導体(B-4)などが含まれる。

- [0109] 化合物(B)の分子体積(nm^3)は、0.025~0.7が好ましく、ゼータ電位を下げるという観点等から、さらに好ましくは0.050~0.5、特に好ましくは0.12~0.36である。

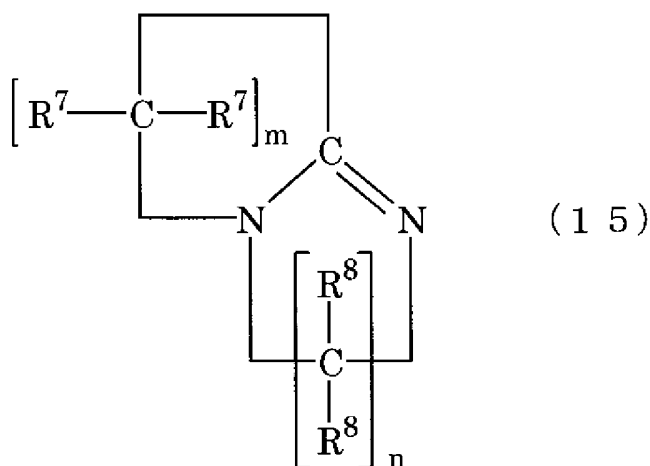
ここで分子体積とは、分子の等電子密度面でできる空間の体積を指し、分子力場法であるMM2(Allinger, N. L., J. Am. Chem. Soc., 99, 8127(1977))及び半経験的分子軌道法であるPM3(Stewart, J. J. P., J. Am. Chem. Soc., 10, 221(1989))を用いて計算した最適化構造から得ることができる。たとえば、前記の富士通株式会社製「CAGe Worksystem6.01」を用いて、同様に構造最適化した後、「Project Leader」上で半経験的分子軌道法である「PM3 geometry」により、計算することができる。なお、計算の結果、分子体積の値が複数個得られた場合については、最大値を用いる。

- [0110] 化合物(B-1)の具体例としては、グアニジン{グアニジン($Q_2=147\text{kcal/mol}$ 、分子体積= 0.062nm^3)、メチルグアニジン($Q_2=144\text{kcal/mol}$ 、分子体積= 0.084nm^3)、テトラメチルグアニジン($Q_2=145\text{kcal/mol}$ 、分子体積= 0.147nm^3)、エチルグアニジン($Q_2=142\text{kcal/mol}$ 、分子体積= 0.104nm^3)、フェニルグアニジン($Q_2=141\text{kcal/mol}$ 、分子体積= 0.139nm^3)など}、単環式グアニジン[2-アミノイミダゾール{2-アミノ-1H-イミダゾール($Q_2=146\text{kcal/mol}$ 、分子体積= 0.080nm^3)、2-ジメチルアミノ-1H-イミダゾール($Q_2=138\text{kcal/mol}$ 、分子体積= 0.113nm^3)、2-アミノ-4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール($Q_2=147\text{kcal/mol}$ 、分子体積= 0.113nm^3)、2-ジメチルアミノ-4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール($Q_2=143\text{kcal/mol}$ 、分子体積= 0.133nm^3)など}、2-アミノテトラヒドロピリミジン{2-アミノ-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン($Q_2=145\text{kcal/mol}$ 、分子体積= 0.113nm^3)、2-ジメチルアミノ-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン($Q_2=140\text{kcal/mol}$ 、分子体積= 0.152nm^3)など}、2-アミノジヒドロピリミジン{2-アミノ-1,6(4)-ジヒドロピリミジン($Q_2=147\text{kcal/mol}$ 、分子体積

=0.113nm³）、2-ジメチルアミノ-1,6(4)-ジヒドロピリミジン(Q2=143kcal/mol、分子体積=0.142nm³)など}、多環式グアニジン{1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド[1,2-a]ピリミジン(以下TBDと略記)(Q2=147kcal/mol、分子体積=0.159nm³)や1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-1-メチル-2H-ピリミド[1,2-a]ピリミジン(以下MTBDと略記)(Q2=139kcal/mol、分子体積=0.180nm³)など}などが挙げられる。

- [0111] 化合物(B-2)の具体例としては、イミダゾール{1H-イミダゾール(Q2=147kcal/mol、分子体積=0.067nm³)、2-メチル-1H-イミダゾール(Q2=144kcal/mol、分子体積=0.113nm³)、2-エチル-1H-イミダゾール(Q2=143kcal/mol、分子体積=0.113nm³)、4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール(Q2=147kcal/mol、分子体積=0.113nm³)、2-メチル-4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール(Q2=147kcal/mol、分子体積=0.113nm³)、2-エチル-4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール(Q2=145kcal/mol、分子体積=0.119nm³)など}、テトラヒドロピリミジン{1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン(Q2=151kcal/mol、分子体積=0.113nm³)、2-メチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン(Q2=148kcal/mol、分子体積=0.119nm³)など}、ジヒドロピリミジン{1,6(4)-ジヒドロピリミジン(Q2=147kcal/mol、分子体積=0.088nm³)、2-メチル-1,6(4)-ジヒドロピリミジン(Q2=143kcal/mol、分子体積=0.113nm³)など}、下記一般式(15)で表される2環式アミジンなどが挙げられる。

- [0112] [化1]

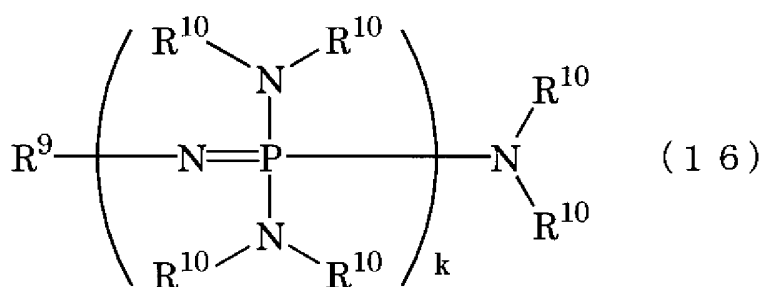


- [0113] {式中、 R^7 及び R^8 は、互いに独立して水素原子、炭素数1～24のアルキル基、炭素数2～24のアルケニル基、炭素数2～30のアルキニル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基を表し、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基及びアリールアルキル基中の水素原子の一部又は全部が水酸基、アミノ基、(ジ)アルキル(炭素数1～24)アミノ基、(ジ)ヒドロキシアルキル(炭素数2～4)アミノ基、メルカプト基またはハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)によってさらに置換されていてもよい。また2つの R^7 及び2つの R^8 は、同一であってもよいし異なってもよく、互いに結合(炭素-炭素結合、エーテル結合等)して炭素数4～12の環を形成してもよい。mおよびnは互いに独立して1～12の整数を表す。}
- [0114] 炭素数1～24のアルキル基又は炭素数2～24のアルケニル基としては、疎水基(Y)で例示したアルキル基又はアルケニル基の内、炭素数1～24のものが挙げられる。炭素数2～30のアルキニル基としては、直鎖状及び分岐状のいずれでもよく、エチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、1-又は2-ドデシニル、1-又は2-トリデシニル、1-又は2-テトラデシニル、1-又は2-ヘキサデシニル、1-又は2-ステアリニル、1-又は2-ノナデシニル、1-又は2-エイコシニル、1-又は2-テトラコシニルが挙げられる。
- [0115] 炭素数6～30のアリール基としては、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル及びメチルナフチルなどが挙げられる。炭素数7～30のアリールアルキル基としては、ベンジル、2-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、6-フェニルヘキシル、7-フェニルヘプチル、8-フェニルオクチル、10-フェニルデシル、12-フェニルドデシル、ナフチルメチル、ナフチルエチルなどが挙げられる。
- [0116] 2つの R^7 又は2つの R^8 が互いに結合して炭素数4～12の環を形成する場合、2つの R^7 又は2つの R^8 は、2価の有機基(炭素数4～12のアルキレン基等)を形成する。炭素数4～12のアルキレン基としては、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、デシレン、ドデシレンなどが挙げられ、これらのアルキレン基はエーテル結合等で結合されていてもよい。

[0117] 一般式(15)で表される化合物の具体例としては、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7(以下DBUと略記。なお、DBUはサンアプロ社の登録商標である。)($Q_2=137\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.185\text{nm}^3$)、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5(以下DBNと略記)($Q_2=141\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.146\text{nm}^3$)、1, 8-ジアザビシクロ[5. 3. 0]デセン-7($Q_2=142\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.166\text{nm}^3$)、1, 4-ジアザビシクロ[3. 3. 0]オクテン-4($Q_2=146\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.126\text{nm}^3$)、1, 5-ジアザビシクロ[4. 4. 0]デセン-5($Q_2=143\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.166\text{nm}^3$)、6-ジメチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7($Q_2=133\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.238\text{nm}^3$)、6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7($Q_2=137\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.355\text{nm}^3$)、6-(2-ヒドロキシエチル)-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン($Q_2=139\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.229\text{nm}^3$)、6-(2-ヒドロキシプロピル)-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン($Q_2=138\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.250\text{nm}^3$)、7-(2-ヒドロキシエチル)-1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン($Q_2=142\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.192\text{nm}^3$)、7-(2-ヒドロキシプロピル)-1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン($Q_2=142\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.211\text{nm}^3$)、6-ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン($Q_2=137\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.287\text{nm}^3$)などが挙げられる。

[0118] 化合物(B-3)としては、下記一般式(16)で表されるホスファゼン化合物等が挙げられる。

[0119] [化2]



- [0120] [式中 R^9 、 R^{10} は、互いに独立して、水素原子、炭素数1～24のアルキル基、炭素数2～24のアルケニル基、炭素数6～24のアリール基および炭素数7～24のアリールアルキル基を表す。また、 R^9 、 R^{10} 中の水素原子は水酸基、アミノ基、メルカプト基またはハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)によってさらに置換されていてもよい。また、複数の R^{10} は同一であつてもよいし異なつていてもよく、隣接する R^{10} は互いに結合(炭素－炭素結合、エーテル結合等)して炭素数4～12の環を形成してもよい。 k は1～4の整数を表す。]
- [0121] 一般式(16)中の炭素数1～24のアルキル基、炭素数2～24のアルケニル基、炭素数6～24のアリール基および炭素数7～24のアリールアルキル基としては、前記の R^7 、 R^8 と同様のものが挙げられる。
- 隣接する R^{10} が環を形成する場合、2つの R^{10} は前記の R^7 、 R^8 と同様に2価の有機基を形成する。
- [0122] 一般式(16)で示される化合物の具体例としては、 $H[N=P(dma)_2]N(CH_3)_2$ ($Q2=122\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.217\text{nm}^3$)、 $Me[N=P(dma)_2]N(CH_3)_2$ ($Q2=128\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.237\text{nm}^3$)、 $Et[N=P(dma)_2]N(CH_3)_2$ ($Q2=125\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.260\text{nm}^3$)、 $t-Bu[N=P(dma)_2]N(CH_3)_2$ ($Q2=107\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.298\text{nm}^3$)、 $Ph[N=P(dma)_2]N(CH_3)_2$ ($Q2=129\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.294\text{nm}^3$)、 $CH_3CH=CH[N=P(dma)_2]N(CH_3)_2$ ($Q2=123\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.270\text{nm}^3$)、 $4-Me-C_6H_4[N=P(dma)_2]N(CH_3)_2$ ($Q2=126\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.311\text{nm}^3$)、 $H[N=P(pyrr)_2](pyrr)$ ($Q2=121\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.293\text{nm}^3$)、 $Me[N=P(pyrr)_2](pyrr)$ ($Q2=125\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.314\text{nm}^3$)、 $Et[N=P(pyrr)_2](pyrr)$ ($Q2=123\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.339\text{nm}^3$)、 $t-Bu[N=P(pyrr)_2](pyrr)$ ($Q2=122\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.373\text{nm}^3$)、 $Ph[N=P(pyrr)_2](pyrr)$ ($Q2=123\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.370\text{nm}^3$)、 $4-Me-C_6H_4[N=P(pyrr)_2](pyrr)$ ($Q2=122\text{kcal/mol}$ 、分子体積 $=0.390\text{nm}^3$)などが挙げられる。なお、Meはメチル、Etはエチル、Phはフェニル、 $t-Bu$ は t -ブチル、(dma)はジメチルアミノ、(pyrr)は1-ピロリジニルを表す。

[0123] プロトンスポンジ誘導体(B-4)としては、1, 8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタレン(Q2=138kcal/mol、分子体積=0.249nm³)、1-ジメチルアミノ-8-メチルアミノ-キノリジン(Q2=126kcal/mol、分子体積=0.221nm³)、1-ジメチルアミノ-7-メチル-8-メチルアミノ-キノリジン(Q2=132kcal/mol、分子体積=0.240nm³)、1-ジメチルアミノ-7-メチル-8-メチルアミノ-イソキノリン(Q2=128kcal/mol、分子体積=0.242nm³)、7-メチル-1, 8-メチルアミノ-2, 7-ナフチリジン(Q2=118kcal/mol、分子体積=0.211nm³)、2, 7-ジメチル-1, 8-メチルアミノ-2, 7-ナフチリジン(Q2=120kcal/mol、分子体積=0.230nm³)などが挙げられる。

[0124] 化合物(B)としては、ゼータ電位の観点等から、(B-1)の内、グアニジン、メチルグアニジン、エチルグアニジン、TBD、MTBD、(B-2)の内、DBU、DBN、(B-3)の内、H[N=P(dma)₂]₂N(CH₃)₂、Me[N=P(dma)₂]₂N(CH₃)₂、Et[N=P(dma)₂]₂N(CH₃)₂、t-Bu[N=P(dma)₂]₂N(CH₃)₂、Et[N=P(dma)₂]₂N(CH₃)₂、Ph[N=P(dma)₂]₂N(CH₃)₂、H[N=P(pyrr)₂]₂(pyrr)、Me[N=P(pyrr)₂]₂(pyrr)、(B-4)の内、1, 8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタレン、1-ジメチルアミノ-8-メチルアミノ-キノリジン、1-ジメチルアミノ-7-メチル-8-メチルアミノ-イソキノリン、7-メチル-1, 8-メチルアミノ-2, 7-ナフチリジンが好ましく、さらに好ましくはグアニジン、メチルグアニジン、エチルグアニジン、TBD、MTBD、DBUならびにDBN、特に好ましくはTBD、MTBD、DBUならびにDBNである。

化合物(B)は、単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。

[0125] また化合物(B)のpKaは、11~40が好ましく、ゼータ電位を下げるという観点等から、さらに好ましくは11.5~30、特に好ましくは12~25である。

なお、化合物(B)のpKaは、公知の方法{例えば、Can. J. Chem. 65, 626(1987)}等により得られる。

[0126] 本発明において、酸性化合物(A1)と化合物(B)との中和塩(AB1)、ポリマー(A2)と化合物(B)との中和塩(AB2)は、酸基(X1)又は(X2)の一部若しくは全部が(B)で中和されていればよい。

[0127] 中和塩(AB1)の具体例としては、以下の化合物等が含まれる。

アルキルベンゼンスルホン酸塩(トルエンスルホン酸グアニジン塩、トルエンスルホン酸DBU塩、トルエンスルホン酸DBN塩、キシレンスルホン酸グアニジン塩、キシレンスルホン酸DBU塩、キシレンスルホン酸DBN塩、ドデシルベンゼンスルホン酸グアニジン塩、ドデシルベンゼンスルホン酸DBU塩、ドデシルベンゼンスルホン酸DBN塩、ドデシルベンゼンスルホン酸 $\text{Et}[\text{N}=\text{P}(\text{dma})_2]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 塩など)、ナフタレンスルホン酸塩(ナフタレンスルホン酸グアニジン塩、ナフタレンスルホン酸DBU塩、ナフタレンスルホン酸DBN塩など)、

アルキルナフタレンスルホン酸塩(メチルナフタレンスルホン酸グアニジン塩、メチルナフタレンスルホン酸DBU塩、メチルナフタレンスルホン酸DBN塩、ドデシルナフタレンスルホン酸グアニジン塩、ドデシルナフタレンスルホン酸DBU塩、ドデシルナフタレンスルホン酸DBN塩など)、

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸塩(ポリオキシエチレンラウリルエーテルスルホン酸グアニジン塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテルスルホン酸DBU塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテルスルホン酸DBN塩など)、

ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテルスルホン酸塩(ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルスルホン酸グアニジン塩、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルスルホン酸DBU塩、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルスルホン酸DBN塩など)、

スルホコハク酸塩((ジ)2-エチルヘキシルスルホコハク酸グアニジン塩、(ジ)2-エチルヘキシルスルホコハク酸DBU塩、(ジ)2-エチルヘキシルスルホコハク酸DBN塩など)、

アルキロイルアミノエチルスルホン酸(ラウロイル-N-メチルアミノエチルスルホン酸グアニジン塩、ラウロイル-N-メチルアミノエチルスルホン酸DBU塩、ラウロイル-N-メチルアミノエチルスルホン酸DBN塩など)など。

中和塩(AB2)の具体例としては、以下の化合物等が含まれる。

ポリスチレンスルホン酸塩(ポリスチレンスルホン酸グアニジン塩、ポリスチレンスルホン酸DBU塩、ポリスチレンスルホン酸DBN塩など)、

ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物の塩(ナフタレンスルホン酸ホルムアル

デヒド縮合物グアニジン塩、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物DBU塩、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物DBN塩、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物TBD塩、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物MTBD塩など)、

アルキルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物の塩(メチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物グアニジン塩、メチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物DBU塩、メチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物DBN塩、メチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物TBD塩、メチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物MTBD塩、オクチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物グアニジン塩、オクチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物DBU塩、オクチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物DBN塩、オクチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物TBD塩、オクチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物MTBD塩など)、

ナフタレンスルホン酸-アルキルナフタレン-ホルムアルデヒド縮合物の塩(ナフタレンスルホン酸-オクチルナフタレン-ホルムアルデヒド縮合物グアニジン塩、ナフタレンスルホン酸-オクチルナフタレン-ホルムアルデヒド縮合物DBU塩、ナフタレンスルホン酸-オクチルナフタレン-ホルムアルデヒド縮合物DBN塩、ナフタレンスルホン酸-オクチルナフタレン-ホルムアルデヒド縮合物TBD塩、ナフタレンスルホン酸-オクチルナフタレン-ホルムアルデヒド縮合物MTBD塩など)、

ヒドロキシナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物の塩(ヒドロキシナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物グアニジン塩、ヒドロキシナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物DBU塩、ヒドロキシナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物DBN塩、ヒドロキシナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物TBD塩、ヒドロキシナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物MTBD塩など)、

ヒドロキシナフタレンスルホン酸-クレゾールスルホン酸-ホルムアルデヒド縮合物の塩(ヒドロキシナフタレンスルホン酸-クレゾールスルホン酸-ホルムアルデヒド縮合物グアニジン塩、ヒドロキシナフタレンスルホン酸-クレゾールスルホン酸-ホルムアルデヒド縮合物DBU塩、ヒドロキシナフタレンスルホン酸-クレゾールスルホン酸-

ホルムアルデヒド縮合物DBN塩、ヒドロキシナフタレンスルホン酸－クレゾールスルホン酸－ホルムアルデヒド縮合物TBD塩、ヒドロキシナフタレンスルホン酸－クレゾールスルホン酸－ホルムアルデヒド縮合物MTBD塩など)、

メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物の塩(メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物グアニジン塩、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物DBU塩、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物DBN塩、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物TBD塩、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物MTBD塩など)など。

(AB1)、(AB2)は、単独または2種以上の混合物であってもよい。

- [0128] 中和塩(AB1)は、ゼータ電位を低下させる観点等から、(Q1)と(Q2)との比 $\{Q2/(Q1 \times n)\}$ が式(9)を満たすことが好ましく、さらに好ましくは式(10)、特に好ましくは式(11)、最も好ましくは式(12)を満たすことが好ましい。

$$0.01 \leq \{Q2/(Q1 \times n)\} \leq 3.0 \quad (9)$$

$$0.1 \leq \{Q2/(Q1 \times n)\} \leq 2.5 \quad (10)$$

$$0.2 \leq \{Q2/(Q1 \times n)\} \leq 2.3 \quad (11)$$

$$0.5 \leq \{Q2/(Q1 \times n)\} \leq 2.2 \quad (12)$$

- [0129] 中和塩(AB2)の重量平均分子量(Mw)は、再付着防止性および低泡性の観点等から、1,000～1,000,000が好ましく、さらに好ましくは2,000～500,000、特に好ましくは5,000～100,000、最も好ましくは5,000～20,000である。なお、中和塩(AB2)のMwは、ポリマー(A2)と同様にGPCにより得られる値である。

- [0130] 本発明の界面活性剤は、中和塩(AB1)及び(AB2)の少なくとも1つ含有すればよいが、泡立ちの観点等から、中和塩(AB2)を含むものが好ましい。

- [0131] 中和塩(AB1)または(AB2)は、酸性化合物(A1)又はポリマー(A2)と窒素含有塩基性化合物(B)との中和反応により得ることができる。例えば、温調、攪拌が可能な反応容器に(A1)及び／又は(A2)の水溶液を仕込み、攪拌しながら室温(約25℃)で(B)(必要により水溶液)を投入して均一混合するか、または予め水を仕込んだ反応容器に、攪拌しながら(A1)及び／又は(A2)並びに(B)を同時または別々に投入して均一混合することにより得ることができる。中和反応時の濃度は、目的により適宜選択することができる。

- [0132] 本発明の界面活性剤は、酸基(X1)及び(X2)の解離度が大きいいため、パーティクルおよび基板のゼータ電位を効果的に下げることができ、従来の洗浄剤で達成不可能であったパーティクルの再付着を防止することができる。
- [0133] また本発明の界面活性剤を用いて洗浄する際、除去対象物であるパーティクル表面のゼータ電位は、洗浄時の条件(温度、pHなど)によっても異なるため適宜調整する必要があるが、パーティクルの再付着防止の観点から、 -80mV 以下であることが好ましく、さらに好ましくは -90mV 以下、特に好ましくは -100mV 以下、最も好ましくは -105mV 以下である。この範囲であると、パーティクルの再付着がさらに起こりにくくなり、さらに十分な性能が得られる。
- [0134] 本発明の界面活性剤の製品形状は、粉末状、液状(溶液状、エマルジョン状、懸濁液状)など公知の任意の形状で利用できる。これらの形状の内、使用時のハンドリングの観点から液状が好ましく、さらに好ましくは溶液状である。
- これら溶液にするための溶剤については、水溶性有機溶剤(D)および／または水が利用できる。
- [0135] 上記水溶性有機溶剤(D)とは、 20°C における水に対する溶解度($\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$)が3以上、好ましくは10以上の有機溶剤である。例えば、スルホキシド{ジメチルスルホキシド、スルホラン、ブチルスルホン、3-メチルスルホラン、2, 4-ジメチルスルホランなど};スルホン{ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホンなど};アミド{N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルプロピオンアミドなど};ラクタム{N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドンなど};ラクトン{ β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトンなど};アルコール{メタノール、エタノール、イソプロパノールなど};グリコールおよびグリコールエーテル{エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレ

ングリコールモノメチルエーテル、1, 3-ブチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテルなど};オキサゾリジノン(N-メチル-2-オキサゾリジノン、3, 5-ジメチル-2-オキサゾリジノンなど);ニトリル(アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、アクリロニトリル、メタクリルニトリル、ベンゾニトリルなど);カーボネート(エチレンカーボネート、プロピオンカーボネートなど);ケトン(アセトン、ジエチルケトン、アセトフェノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジアセトンアルコールなど);環状エーテル(テトラヒドロフラン、テトラヒドロピランなど)などが挙げられる。また(D)は単独で使用しても、2種以上併用して使用してもよい。

[0136] 水としては、水道水、工業用水、地下水、蒸留水、イオン交換水及び超純水などが挙げられる。これらのうち、イオン交換水、超純水が好ましい。

[0137] これら水溶性有機溶剤(D)を使用する場合、(D)の配合量(重量%)は、本発明の界面活性剤の重量に基づいて、10~90が好ましく、さらに好ましくは20~70、特に好ましくは30~50である。また水を使用する場合、水の配合量(重量%)は、本発明の界面活性剤の重量に基づいて、10~90が好ましく、さらに好ましくは30~80、特に好ましくは40~70である。

溶液状で使用する場合、本発明の界面活性剤中における塩(AB1)及び(AB2)の濃度は、10~50重量%程度が好ましい。

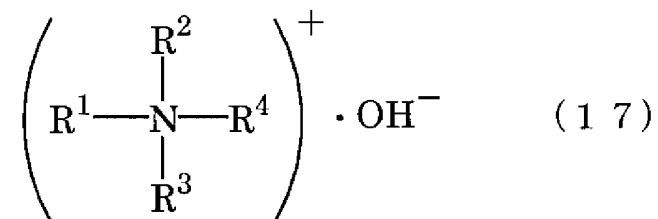
[0138] 本発明の界面活性剤は、再付着防止機能以外にも界面活性機能(表面張力低下能、乳化力、低泡性、可溶化力、分散力、洗浄力など)を発揮することができる。例えば、湿潤剤、浸透剤、起泡剤、消泡剤、乳化剤、分散剤、可溶化剤、洗浄剤、平滑剤、帯電防止剤、潤滑剤、防錆剤、均染剤、染料固着剤、疎水化剤、殺菌剤、凝集剤などの用途に適しており、特に洗浄剤として好適である。

[0139] 本発明の洗浄剤は、パーティクルまたは油汚れに対する洗浄性の観点等から、本発明の界面活性剤に加えて、アルカリ成分(C)を含むことが好ましい。

アルカリ成分(C)としては、(C1)一般式(17)で表される有機アルカリ、(C2)金属水酸化物、(C3)炭酸塩、(C4)リン酸塩、(C5)ケイ酸塩、(C6)アンモニア、(C7)アル

カノールアミンおよび(C1)～(C7)の混合物が含まれる。

[0140] [化3]



[0141] [式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ炭素数1～24の炭化水素基または $-(R^5)_p-O-H$ で表される基であり、 R^5 は炭素数2～4のアルキレン基、 p は1～6の整数を表す。]

炭素数1～24の炭化水素基としては、炭素数1～24のアルキル基、炭素数2～24のアルケニル基、炭素数6～24のアリール基および炭素数7～24のアリールアルキル基が挙げられ、上記式(15)で例示したものと同様である。

炭素数2～4のアルキレン基としては、エチレン、プロピレン及びブチレンなどが含まれる。これらの中で洗浄性の観点から、エチレン及びプロピレンが好ましい。 p は1～3が好ましい。

[0142] 一般式(17)で示される有機アルカリ(C1)の具体例としては、以下の(1)～(5)のカチオンとハイドロキサイドアニオンとからなる塩等が例示できる。

(1)テトラアルキルアンモニウムカチオン(アルキルの炭素数1～6)

テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ(n —または i —)プロピルアンモニウム、テトラ(n —、 i —または t —)ブチルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、トリメチルエチルアンモニウムおよびテトラエチルアンモニウムなど

[0143] (2)炭素数1～6のアルキル基3個と炭素数7～24の炭化水素基1個とからなるアンモニウムカチオン

トリメチルヘプチルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルステアシルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリエチルヘキシルアンモニウム、トリエチルオクチルアン

モニウム、トリエチルステアリルアンモニウム、トリエチルベンジルアンモニウム、トリブチルヘプチルアンモニウム、トリブチルオクチルアンモニウムおよびトリヘキシルステアリルアンモニウムなど

- [0144] (3)炭素数1～6のアルキル基2個と炭素数7～24の炭化水素基2個とからなるアンモニウムカチオン

ジメチルジオクチルアンモニウム、ジエチルジオクチルアンモニウムおよびジメチルジベンジルアンモニウムなど

- [0145] (4)炭素数1～6のアルキル基1個と炭素数7～24の炭化水素基3個とからなるアンモニウムカチオン

メチルトリオクチルアンモニウム、エチルトリオクチルアンモニウムおよびメチルオクチルジベンジルアンモニウムなど

- [0146] (5)オキシアルキレン基を有するアンモニウムカチオン

(i)オキシアルキレン基を1個有するカチオン[ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム、ヒドロキシエチルトリエチルアンモニウム、ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム、ヒドロキシプロピルトリエチルアンモニウム、ヒドロキシエチルジメチルエチルアンモニウムおよびヒドロキシエチルジメチルオクチルアンモニウムなど];

(ii)オキシアルキレン基を2個有するカチオン[ジヒドロキシエチルジメチルアンモニウム、ジヒドロキシエチルジエチルアンモニウム、ジヒドロキシプロピルジメチルアンモニウム、ジヒドロキシプロピルジエチルアンモニウム、ジヒドロキシエチルメチルエチルアンモニウム、ジヒドロキシエチルメチルオクチルアンモニウムおよびビス(2-ヒドロキシエトキシエチル)オクチルアンモニウムなど];

(iii)オキシアルキレン基を3個有するカチオン[トリヒドロキシエチルメチルアンモニウム、トリヒドロキシエチルエチルアンモニウム、トリヒドロキシエチルブチルアンモニウム、トリヒドロキシプロピルメチルアンモニウム、トリヒドロキシプロピルエチルアンモニウムおよびトリヒドロキシエチルオクチルアンモニウムなど]。

- [0147] 金属水酸化物(C2)としては、アルカリ金属水酸化物(水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)、アルカリ土類金属水酸化物(水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウムなど)などが挙げられる。

- [0148] 炭酸塩(C3)としては、アルカリ金属塩(炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなど)、アルカリ土類金属塩(炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウムなど)などが挙げられる。
- [0149] リン酸塩(C4)としては、アルカリ金属塩(ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、トリポリリン酸カリウムなど)、アルカリ土類金属塩(ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸バリウム、トリポリリン酸カルシウム、トリポリリン酸マグネシウム、トリポリリン酸バリウムなど)などが挙げられる。
- [0150] ケイ酸塩(C5)としては、アルカリ金属塩(ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムなど)、アルカリ土類金属塩(ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸バリウムなど)などが挙げられる。
- [0151] アルカノールアミン(C7)としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、エチレンジアミンのEO付加物(付加モル数1~7)などが挙げられる。
- [0152] アルカリ成分(C)のうち、洗浄性の観点から、一般式(17)で示される有機アルカリ(C1)および金属酸化物(C2)が好ましく、洗浄後にアルカリ金属又はアルカリ土類金属が残存する恐れがないことから、さらに好ましくは(C1)、洗浄性とリンス性の観点等から、好ましくは(1)テトラアルキルアンモニウムカチオン、(2)炭素数1~6のアルキル基3個と炭素数7~24の炭化水素基1個とからなるアンモニウムカチオン、(3)炭素数1~6のアルキル基2個と炭素数7~24の炭化水素基2個とからなるアンモニウムカチオン及び(4)炭素数1~6のアルキル基1個と炭素数7~24の炭化水素基3個とからなるアンモニウムカチオン、より好ましくは(1)および(2)、特に好ましくは(1)、最も好ましいのはテトラメチルアンモニウムカチオン又はテトラエチルアンモニウムカチオンのハイドロオキシドアニオン塩およびこれらの併用である。
- [0153] アルカリ成分(C)を使用する場合、洗浄性の観点等から、(C)の含有量(重量%)は、本発明の洗浄剤の重量に基づいて、0.1~10が好ましく、さらに好ましくは0.3~8、特に好ましくは0.5~5である。
- また本発明の洗浄剤の製品形状は、本発明の界面活性剤の製品形状と同様に、任意の形状が適用できる。これらの形状の内、使用時のハンドリングの観点等から液状

が好ましく、特に好ましくは溶液状である。

また、溶液状にする場合、本発明の洗浄剤は必要により上述の水溶性有機溶剤(D)および／または水を含むもよい。

- [0154] 水溶性有機溶剤(D)の中で、洗浄性の観点等から、グリコールおよびグリコールエーテルが好ましく、さらに好ましくはエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール及びプロピレングリコールである。

これら水溶性有機溶剤(D)を使用する場合、(D)の配合量(重量%)は、本発明の洗浄剤の重量に基づいて、10～90が好ましく、さらに好ましくは30～80、特に好ましくは40～70である。

- [0155] 水を使用する場合、水の配合量は、本発明の洗浄剤の重量に基づいて、10～90が好ましく、さらに好ましくは20～85、特に好ましくは30～80である。

なお、本発明の洗浄剤に水が含まれる場合、中和塩(AB1)又は(AB2)の大部分が水中で酸性化合物(A1)と化合物(B)、又はポリマー(A2)と化合物(B)とに解離し、イオンとして存在する。

- [0156] 洗浄剤中における塩(AB1)及び／又は(AB2)の濃度は、その目的に応じて適宜調製できるが、0.01～20重量%程度が好ましい。

- [0157] 水溶性有機溶剤(D)および水を使用する場合、洗浄剤中に含まれる(D)と水の重量比{(D)/水}は、パーティクルや油汚れに対する洗浄性の観点等から、20/80～90/10が好ましく、さらに好ましくは30/70～80/20、特に好ましくは40/60～70/30である。

- [0158] さらに本発明の洗浄剤には、特に金属(アルミ配線など)が施された電子部品を洗浄する際に金属腐食を防止する観点等から、3～2,000価の多価アルコール(E)を添加してもよい。

多価アルコール(E)としては、(E1)脂肪族多価アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなど)、(E2)(E1)の脱水縮合物(ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ペンタグリセリンなど)；(E3)糖[(E3-1)単糖{ペントース(アラビノース、キシロース、リボース、キシロース、リブロースなど)、ヘキソース(グルコース、マンノース、ガラクトース、フルクトース、ソルボース、

タガトースなど)、ヘプトース(セドヘプツロースなど)など}、(E3-2)二糖類{トレハロース、サッカロース、マルトース、セロビオース、ゲンチオビオース、ラクトースなど}、(E3-3)三糖類(ラフィノース、マルトリオースなど)など]; (E4) 上記単糖類からなる多糖類およびその誘導体{例えば、セルロース化合物(メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびそれらのケン化物など)、ゼラチン、デンプン、デキストリン、キチン、キトサンなど}; (E5) 糖アルコール(アラビトール、アドニトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール、ズルシトールなど); (E6) トリスフェノール(トリスフェノールPAなど); (E7) ノボラック樹脂(Mw:1,000~100,000)(フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど); (E8) ポリフェノール; (E9) その他の水酸基を有するポリマー(Mw:1,000~1,000,000)[ポリビニルアルコール、アクリルポリオール{ポリヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと他のビニルモノマーの共重合体など}など]、並びにこれらのアルキレンオキシド(炭素数2~4)付加物(付加モル数1~7モル)などが挙げられる。また多価アルコール(E)は単独で使用しても、2種以上併用して使用してもよい。

[0159] これらの多価アルコール(E)の内、金属腐食を防止する効果の高い点から、(E1)、(E2)、(E3)及び(E5)が好ましく、さらに好ましくはグリセリン、サッカロース及びソルビトールである。

[0160] 多価アルコール(E)を使用する場合、(E)の配合量(重量%)は、本発明の洗浄剤の重量に基づいて、1~20が好ましく、さらに好ましくは2~10、特に好ましくは3~7である。

[0161] また多価アルコール(E)は、アルカリ成分(C)および水を含有した本発明の洗浄剤に添加した場合に、特に優れた金属腐食防止効果を発揮することができる。この場合、(C)と水の合計重量に対する(C)の配合量(重量%)は、洗浄性の観点等から、0.1~50が好ましく、さらに好ましくは0.5~40、特に好ましくは1~35である。また、(C)と(E)の合計重量に対する(E)の配合量(重量%)は、金属腐食を防止する観点等から、10~90が好ましく、さらに好ましくは20~80、特に好ましくは30~75である。

[0162] 本発明の洗浄剤には、本発明の界面活性剤を少なくとも1種を含み、本発明の効果に影響を及ぼさない範囲で公知の分散剤、及び／又は本発明の界面活性剤以外の界面活性剤を併用してもよい。

[0163] 公知の分散剤の具体例としては、上記例示したポリマー(A2)のアンモニウム塩、アルキルアミン塩(ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなど)およびアルカノールアミン塩(トリエタノールアミン塩など);多糖類(ヒドロキシエチルセルロース、カチオン化セルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、グァーガム、カチオン化グァーガム、キサンタンガム、アルギン酸塩、カチオン化デンプンなど)、ポバール、縮合リン酸(メタリン酸、ピロリン酸など)やリン酸エステル{フィチン酸、ジ(ポリオキシエチレン)アルキルエーテルリン酸、トリ(ポリオキシエチレン)アルキルエーテルリン酸など}及びこれらの混合物などが挙げられる。

これらの分散剤を使用する場合、これらの分散剤の配合量(重量%)は、本発明の洗浄剤の重量に基づいて、0.0001~10が好ましい。

[0164] 本発明の界面活性剤以外の界面活性剤としては、ノニオン性、アニオン性、カチオン性、両性及びこれらの混合物のいずれを用いてもよいが、好ましくはノニオン性、アニオン性界面活性剤である。

ノニオン性界面活性剤としてはアルキルエーテル型、アルキルアリルエーテル型、アルキルチオエーテル型などのエーテル型;アルキルエステル型、ソルビタンアルキルエステル型などのエステル型;ポリオキシアルキレンアルキルアミンなどのアミンとの縮合型;ポリオキシアルキレンアルキルアミドなどのアミドとの縮合型;ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンをランダムまたはブロック縮合させたプルロニックまたはテトロニック型;ポリエチレンイミン系などの界面活性剤が挙げられる。

アニオン界面活性剤としては、スルホン酸系界面活性剤、硫酸エステル系界面活性剤、リン酸エステル系界面活性剤、脂肪酸系界面活性剤、ポリカルボン酸型の界面活性剤などが挙げられる。

カチオン界面活性剤としてはアミン系界面活性剤、4級アンモニウム塩型の界面活性剤が挙げられる。

両性界面活性剤としては、アミノ酸型;ベタイン型などの界面活性剤が挙げられる。

これら界面活性剤を使用する場合、これらの界面活性剤の配合量(重量%)は、本発明の洗浄剤の重量に基づいて、0.0001～10が好ましい。

[0165] 本発明における洗浄剤には、本発明の効果を妨げない範囲でその他の添加剤(酸化防止剤、キレート剤、防錆剤、pH調整剤、緩衝剤、消泡剤、還元剤など)の1種以上を配合してもよい。

[0166] 酸化防止剤の具体例としては、フェノール系酸化防止剤{2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メキシフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノールなど};アミン系酸化防止剤{モノオクチルジフェニルアミン、モノニルジフェニルアミンなどのモノアルキルジフェニルアミン;4, 4'-ジブチルジフェニルアミン、4, 4'-ジペンチルジフェニルアミンなどのジアルキルジフェニルアミン;テトラブチルジフェニルアミン、テトラヘキシルジフェニルアミンなどのポリアルキルジフェニルアミン; α -ナフチルアミン、フェニル- α -ナフチルアミンなどのナフチルアミンなど};硫黄系化合物{フェノチアジン、ペンタエリスリトール-テトラキス-(3-ラウリルチオプロピオネート)、ビス(3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィドなど};リン系酸化防止剤{ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、ジフェニルジイソオクチルホスファイト、トリフェニルホスファイトなど};などが挙げられる。

これらは1種または2種以上を組み合わせ使用してもよい。これら酸化防止剤を使用する場合、これらの配合量(重量%)は、本発明の洗浄剤の重量に基づいて、0.001～10が好ましい。

[0167] キレート剤の具体例としては、アミノポリカルボン酸塩{エチレンジアミンテトラ酢酸塩(EDTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸塩(HEDTA)、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン四酢酸塩(DHEDDA)、ニトリロ酸酢酸塩(NTA)、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸塩(HIDA)、 β -アラニンジ酢酸塩、アスパラギン酸ジ酢酸塩、メチルグリシンジ酢酸塩、イミノジコハク酸塩、セリンジ酢酸塩、ヒドロキシイミノジコハク酸塩、ジヒドロキシエチルグリシン塩、アスパラギン酸塩、グルタミン酸塩など};ヒドロキシカルボン酸塩(ヒドロキシ酢酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩、グルコン酸塩など);シクロカルボン酸塩(ピロメリット酸塩、ベンゾポリカルボン酸塩、シクロペンタンテトラカル

ボン酸塩など);エーテルカルボン酸塩(カルボキシメチルタルトロナート、カルボキシメチルオキシサクシネート、オキシジサクシネート、酒石酸モノサクシネート、酒石酸ジサクシネートなど);その他カルボン酸塩(マレイン酸誘導体、シュウ酸塩など);有機カルボン酸(塩)ポリマー{アクリル酸重合体および共重合体(アクリル酸-アリルアルコール共重合体、アクリル酸-マレイン酸共重合体、ヒドロキシアクリル酸重合体、多糖類(前述)-アクリル酸共重合体など);多価カルボン酸重合体および共重合体(マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、テトラメチレン-1,2-ジカルボン酸、コハク酸、アスパラギン酸、グルタミン酸などのモノマーの重合体および共重合体)、グリオキシル酸重合体、多糖類(デンプン、セルロース、アミロース、ペクチン、カルボキシメチルセルロースなど);ホスホン酸塩{メチルジホスホン酸塩、アミノトリスメチレンホスホン酸塩、エチリデンジホスホン酸塩、エチルアミノビスメチレンホスホン酸塩、エチレンジアミノビスメチレンホスホン酸塩など};などが挙げられる。

なお、これらの塩としては、アルカリ金属(リチウム、ナトリウム、カリウムなど)塩、アンモニウム塩、アルカノールアミン(モノエタノールアミン、トリエタノールアミンなど)塩などが挙げられる。

これらは1種または2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらキレート剤を使用する場合、これらの配合量(重量%)は、本発明の洗浄剤の重量に基づいて0.0001~10が好ましい。

- [0168] 防錆剤の具体例としては、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、炭素数2~10の炭化水素基を有するベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、炭素数2~20炭化水素基を有するイミダゾール、炭素数2~20炭化水素基を有するチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾールなどの含窒素有機防錆剤;ドデセニルコハク酸ハーフエステル、オクタデセニルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸アミドなどのアルキルまたはアルケニルコハク酸;ソルビタンモノオレエート、グリセリンモノオレエート、ペンタエリスリトールモノオレエートなどの多価アルコール部分エステル等を挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これら防錆剤を使用する場合、これらの配合量(重量%)は、本発明の洗浄剤の重量に基づいて0.01~10が好ましい。

- [0169] pH調整剤の具体例としては、塩酸、硫酸、硝酸などの鉱酸ならびにモノエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、アンモニアなどの水溶性アミンが挙げられ、金属イオンなどの不純物を実質的に含まないものが好ましい。これらの1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- これらpH調整剤を使用する場合、これらの配合量(重量%)は、本発明の洗浄剤の重量に基づいて、0.001～10が好ましい。
- [0170] 緩衝剤の具体例としては、緩衝作用を有する有機酸または無機酸および／またはそれらの塩を用いることができる。有機酸としては、酢酸、ギ酸、グルコン酸、グリコール酸、酒石酸、フマル酸、レブリン酸、吉草酸、マレイン酸、マンデル酸などを挙げることができ、無機酸としては、例えばリン酸、ホウ酸などを挙げることができる。また、これらの酸の塩としては、アンモニウム塩やトリエタノールアミン塩などのアルカノールアミン塩などが挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- これら緩衝剤を使用する場合、これらの配合量(重量%)は、本発明の洗浄剤の重量に基づいて0.1～10が好ましい。
- [0171] 消泡剤の具体例としては、シリコーン消泡剤{ジメチルシリコーン、フルオロシリコーン、ポリエーテルシリコーンなどを構成成分とする消泡剤など}などが挙げられる。
- これら消泡剤を使用する場合、これらの配合量(重量%)は、本発明の洗浄剤の重量に基づいて0.0001～1が好ましい。
- [0172] 還元剤としては、亜硫酸塩(例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウムなど)、チオ硫酸塩(例えば、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなど)、アルデヒド(例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなど)、リン系還元剤(例えば、トリス-2-カルボキシエチルホスフィンなど)、その他の有機系還元剤(例えば、ギ酸、シュウ酸、コハク酸、乳酸、リンゴ酸、酪酸、ピルビン酸、クエン酸、1,4-ナフトキノ-2-スルホン酸、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸など)およびそれらの誘導体などがあげられる。
- これらは1種または2種以上を組み合わせ使用してもよい。これら還元剤を使用する場合、これらの配合量(重量%)は、本発明の洗浄剤の重量に基づいて0.1～10が好ましい。

- [0173] 本発明の洗浄剤の表面張力(25℃) (dyn/cm)は、10～65が好ましく、さらに好ましくは12～50、特に好ましくは15～40である。

表面張力は、JIS K3362:1998の輪環法:対応ISO 304に従って測定できる。

- [0174] 本発明の洗浄剤中のアルカリ金属(リチウム、ナトリウム、カリウム)またはアルカリ土類金属(マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム)の合計含有量(重量%)は、洗浄剤の重量に基づいて、0.0000001～0.1が好ましく、さらに好ましくは0.000001～0.01、特に好ましくは0.00001～0.001である。本発明の洗浄剤としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属を全く含まないものが最も好ましいが、製造しやすいという点等から、上記の範囲が好ましい。

アルカリ金属およびアルカリ土類金属の測定方法としては、公知の方法、例えば原子吸光法、ICP法、ICP質量分析法が利用できるが、分析精度の観点から、好ましくはICP質量分析法である。

- [0175] また、本発明の洗浄剤の用途は特に限定はないが、特に各種の電子材料・電子部品などの洗浄、例えば半導体素子、シリコンウェハ、カラーフィルター、電子デバイス用基板(液晶パネル、プラズマ、有機ELなどのフラットパネルディスプレイ、光・磁気ディスク、CCD)、光学レンズ、プリント配線基板、光通信用ケーブル、LEDなどの電子材料・電子部品を製造する工程中、洗浄工程において洗浄剤として特に好適に使用することができる。なかでも、液晶パネル用基板または半導体素子の製造に使用することが好ましい。

また、本発明の洗浄剤の洗浄対象物(汚れ)は、油分、指紋、樹脂、有機パーティクルなどの有機物、無機パーティクル(ガラス粉、砥粒、セラミック粉、金属粉など)などの無機物が挙げられる。

- [0176] 本発明の洗浄剤を用いた電子材料・電子部品の洗浄方法としては、超音波洗浄、シャワー洗浄、スプレー洗浄、ブラシ洗浄、浸漬洗浄、浸漬揺動洗浄、枚葉式洗浄およびこれらの組み合わせによる洗浄方法が適用できる。特に、超音波洗浄法と組み合わせることによって、さらに洗浄効果を発揮することができる。

- [0177] 本発明の洗浄剤は、必要によりさらに水で希釈して使用してもよい。その際に使用する水としては、上記例示した水と同様のものが利用できるが、好ましくはイオン交換水

、超純水である。

特に本発明の洗浄剤を電子材料・電子部品などの洗浄工程に使用する場合、本発明の界面活性剤の濃度が1～500ppmになるようにイオン交換水または超純水で希釈して使用することが好ましい。

なお、本発明の洗浄剤を水で希釈して使用する場合、中和塩(AB1)又は(AB2)の大部分が水中でそれぞれ酸性化合物(A1)と化合物(B)、又はポリマー(A2)と化合物(B)とに解離し、イオンとして存在する。

- [0178] 本発明の洗浄剤を原液または水で希釈して使用する際のpHは、酸性化合物(A1)及び／又はポリマー(A2)を化合物(B)で中和する際の中和率や、使用する添加剤の種類や量によっても異なるが、1～12が好ましく、さらに好ましくは2～11、特に好ましくは4～8である。本発明の界面活性剤は、中性領域でも優れたゼータ電位低下能を有するため、特に電子部品など金属腐食が懸念され中性下で洗浄する用途においても、特に優れた効果を発揮することができる。

発明の効果

- [0179] 本発明の界面活性剤は、パーティクル表面のゼータ電位を効果的に下げることができるため、従来の課題であった洗浄工程時におけるパーティクル粒子の基板への再付着を効果的に防ぐことができる。また、実質的にアルカリ金属を含まないため、洗浄後に基板表面にアルカリ金属が残存することが無く、デバイスの信頼性や歩留まりを向上することができるという効果を有する。

発明を実施するための最良の形態

- [0180] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。特に限定がない限り以下において%は重量%、部は重量部を示す。なお、生成熱変化(Q1)および(Q2)は、富士通株式会社製CACHeworksystem6.01を用いて計算した。すなわち、分子力場法である「MM2 geometry」で構造最適化した後、半経験的分子軌道法であるPM3 geometryにより、 $\Delta H_{f, H+B}^{\circ}$ 、 $\Delta H_{f, B}^{\circ}$ 、 $\Delta H_{f, HX}^{\circ}$ 、 $\Delta H_{f, X-}^{\circ}$ を計算し、上述した計算式に従って(Q1)および(Q2)を求めた。

- [0181] [実施例1～2]

垂直に立てた直径3cm、長さ50cmのクロマトグラフ管に、陽イオン交換樹脂「アンバ

ーライトIR-120B」(オルガノ株式会社製)を充填したカラムに、25℃で、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩「デモールNL」(花王株式会社製)を固形分含量が10%となるように調整した水溶液150部をカラムの上から少量ずつゆっくり添加した。イオン交換樹脂を通過させた流出液を、再度カラムの上から通した。この操作を、ICP(島津製作所株式会社製ICPS-8000)を用いた流出液のナトリウム含量が1ppm未満になるまで、繰り返し行い、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の9%水溶液100部を得た。

次に温調可能で攪拌装置付属の反応容器に、得られたナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の9%水溶液100部を仕込み、25℃に温調、攪拌しながらDBU(サンアプロ株式会社製;同社の登録商標)6.2部をゆっくり加え、そのまま10分間攪拌してナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物DBU塩(S1)の14%水溶液からなる本発明の界面活性剤106部を得た(25℃におけるpH=6.5)。なお、(S1)の重量平均分子量は、5000であった。

[0182] [実施例3]

実施例1と同様にしてナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の9%水溶液を得て、温調可能で攪拌装置付属の反応容器に、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の9%水溶液100部を仕込んだ後、炭酸グアニジン(和光純薬株式会社製)3.7部を加え50℃で10分間過熱攪拌してナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物グアニジン塩(S2)の11%水溶液からなる本発明の界面活性剤103部を得た(25℃におけるpH=6.4)。なお、(S2)の重量平均分子量は、5000であった。

[0183] [実施例4]

ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩の代わりにポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩「ポリティーPS-1900」(ライオン株式会社製)を用い、実施例1と同様にしてポリスチレンスルホン酸の9%水溶液100部を得た。温調可能で攪拌装置付属の反応容器に、ポリスチレンスルホン酸の9%水溶液100部を仕込んだ後、DBU 7.4部を加え10分間25℃で攪拌してポリスチレンスルホン酸DBU塩(S3)の15%水溶液からなる本発明の界面活性剤107部を得た(25℃におけるpH=6.5)。なお、(S3)の重量平均分子量は、14000であった。

[0184] [実施例5]

攪拌付き反応容器にナフタレンスルホン酸21部、超純水を10部仕込み、37%ホルムアルデヒド8部を80℃で3時間かけて滴下した。滴下終了後、105℃に昇温して25時間反応した後、室温(約25℃)まで冷却して水浴中、25℃に調整しながらDBUを徐々に加え、pH6.5に調製した(DBU約15部使用)。超純水を加えて固形分を40%に調整し、塩(S4)の水溶液からなる本発明の界面活性剤100部を得た。なお、(S4)の重量平均分子量は、5,000であった。

[0185] [実施例6]

温調、還流が可能な攪拌付き反応容器に1,2-ジクロロエタン100部を仕込み、攪拌下、窒素置換した後に90℃まで昇温し、エチレンジクロライドを還流させた。スチレン120部と予め2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.7部をエチレンジクロライド20部に溶かした開始剤溶液を、それぞれ別々に6時間かけて反応容器内に滴下し、滴下終了後さらに1時間重合を行った。重合後、窒素シール下で20℃に冷却した後、温度を20℃にコントロールしながら無水硫酸105部を10時間かけて滴下し、滴下終了後さらに3時間スルホン化反応させた。スルホン化後、超純水を500部を加え、攪拌下、水浴中で20℃に調整しながらDBU167部を徐々に加えた。濾過後、エバポレーターを用いて40℃、1.33kPaで溶剤を完全に留去し、さらに超純水を加えて固形分を40%に調整することで塩(S5)の水溶液からなる本発明の界面活性剤900部を得た。なお、(S5)の重量平均分子量40,000、スルホン化率97%、本界面活性剤のpHは6.5であった。

[0186] [実施例7]

DBUの代わりに、DBN(サンアプロ株式会社製)を用いる以外は、実施例5と同様にして、固形分を40%に調整した塩(S6)の水溶液からなる本発明の界面活性剤100部を得た。なお、(S6)の重量平均分子量は、5000であった。

[0187] [実施例8]

DBUの代わりに、TBD(Aldrich社製)を用いる以外は、実施例5と同様にして、固形分を40%に調整した塩(S7)の水溶液からなる本発明の界面活性剤100部を得た。なお、(S7)の重量平均分子量は、5000であった。

[0188] [実施例9]

DBUの代わりに、MTBD (Aldrich社製)を用いる以外は、実施例5と同様にして、固形分を40%に調整した塩(S8)の水溶液からなる本発明の界面活性剤100部を得た。なお、(S8)の重量平均分子量は、5000であった。

[0189] [実施例10]

DBUの代わりに、DBNを用いる以外は、実施例6と同様にして、固形分を40%に調整した塩(S9)の水溶液からなる本発明の界面活性剤100部を得た。なお、(S9)の重量平均分子量は、40000であった。

[0190] [実施例11]

DBUの代わりに、炭酸グアニジンを用いる以外は、実施例6と同様にして、固形分を40%に調整した塩(S10)の水溶液からなる本発明の界面活性剤100部を得た。なお、(S10)の重量平均分子量は、40000であった。

[0191] [実施例12～13]

温調可能で攪拌装置付属の反応容器に、ドデシルベンゼンスルホン酸(東京化成株式会社製、HLB:7.4)の10%水溶液100部を仕込み、25℃に温調、攪拌しながらDBU4.7部をゆっくり加え、そのまま10分間攪拌してドデシルベンゼンスルホン酸DBU塩(S11)の14%水溶液からなる本発明の界面活性剤105部を得た(25℃におけるpH=6.5)。

[0192] [実施例14]

攪拌装置付属の反応容器に、ドデシルベンゼンスルホン酸の1.6%水溶液100部を仕込み、50℃に5分間加熱攪拌しながら溶解させた。次に炭酸グアニジン0.44部を50℃で加熱攪拌しながら少量ずつゆっくり添加した。二酸化炭素の発生が無くなるまで約15分加熱攪拌を続け、ドデシルベンゼンスルホン酸グアニジン塩(S12)の1.9%水溶液からなる本発明の界面活性剤100部を得た(25℃におけるpH=6.5)。

[0193] [実施例15]

DBUのかわりに $\text{Et}[\text{N}=\text{P}(\text{dma})_2]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (Fluka社製)の10%水溶液112部を用いる以外は実施例12と同様にしてドデシルベンゼンスルホン酸ホスファゼン塩(S

13)の10%水溶液からなる本発明の界面活性剤212部を得た(25℃におけるpH=6.8)。

[0194] [比較例1～2]

実施例1と同様にしてナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の9%水溶液を得て、温調可能で攪拌装置付属の反応容器に、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の9%水溶液100部を仕込んだ後、アンモニア水(10%) (和光純薬株式会社製)6.9部を加え50℃で10分間過熱攪拌してナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物アンモニウム塩(T1)の9%水溶液からなる比較用の界面活性剤102部を得た(25℃におけるpH=5.2)。

[0195] [比較例3]

実施例4と同様にしてポリスチレンスルホン酸の9%水溶液100部を得た後、温調可能で攪拌装置付属の反応容器に、ポリスチレンスルホン酸の9%水溶液100部を仕込み、アンモニア水(10%) (和光純薬株式会社製)8.2部を加え10分間25℃で攪拌してポリスチレンスルホン酸アンモニウム塩(T2)の9%水溶液からなる比較用の界面活性剤108部を得た(25℃におけるpH=4.1)。

[0196] [比較例4]

ドデシルベンゼンスルホン酸の10%水溶液100部の代わりにオレイン酸(東京化成株式会社製)の8.7%水溶液100部を用いる以外は実施例12と同様にして、オレイン酸DBU塩(T3)の13%水溶液からなる比較用の界面活性剤105部を得た(25℃におけるpH=10.4)。

[0197] [比較例5]

ドデシルベンゼンスルホン酸の10%水溶液100部の代わりにミリスチン酸(東京化成株式会社製)の7.0%水溶液100部を用いる以外は実施例12と同様にして、ミリスチン酸DBU塩(T4)の11%水溶液からなる比較用の界面活性剤105部を得た(25℃におけるpH=10.2)。

[0198] [比較例6]

ドデシルベンゼンスルホン酸の10%水溶液100部の代わりにミリスチン酸の7.0%水溶液100部を用い、DBU4.7部の代わりにDBN3.8を用いる以外は実施例12と

同様にして、ミリスチン酸DBN塩(T5)の10%水溶液からなる比較用の界面活性剤104部を得た(25℃におけるpH=10.0)。

[0199] [比較例7]

DBU4.7部の代わりに10%アンモニア水5.2部を用いる以外は実施例12と同様に、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム(T6)の10%水溶液からなる比較用の界面活性剤105部を得た(25℃におけるpH=4.2)。

[0200] 実施例で得た界面活性剤及び比較例で得た界面活性剤を用いて、それぞれに含まれる塩(S1)～(S13)及び(T1)～(T6)の濃度を表1に示した濃度になるように超純水(オルガノ株式会社製「PURIC-MX2」で得られる比抵抗値が18MΩ以上の水)で希釈して、本発明の洗浄液を調製し、以下の評価をし、表1に示した。また、超純水のみについても同様の試験を行った(比較例8)。

[0201] <ゼータ電位>

電気泳動光散乱光度計(大塚電子株式会社製、ELS-800)によりパーティクルのゼータ電位の測定を行った。電気泳動法で表面電荷をもつパーティクルが移動する速度を測定し、移動速度からsmoluchowskiの方法によってゼータ電位を算出した。

超純水が999mL入った1リットル容のポリエチレン製容器に体積平均粒径2.0μmのポリスチレンラテックス(Duke Scientific Corporation社製、Catalog No. 4202、0.5重量%、CV 1.1%)を1mL添加・攪拌し、ポリスチレンラテックスを1,000倍に希釈した分散液を得た。100mLのビーカー中で、このポリスチレンラテックスの希釈分散液40mLと表1に示した洗浄剤10mLとを均一混合して、混合液(50mL)を得た。

また、洗浄剤を超純水に変更した以外、上記と同様にして混合液(50mL)を得た(比較例8)。

これらの混合液を用いて25℃におけるゼータ電位を計測した。

[0202] <微粒子付着数>

4インチシリコンウェハを0.5%HF水溶液1リットルが入った1リットル容のビーカーに25℃、10分間浸漬して自然酸化膜を除去し、超純水1リットルが入った1リットルのビ

ーカーに25℃、1分間浸漬しリンスした。

次に1リットルのビーカー中で前記のポリスチレンラテックス1mLに表1に示した洗浄剤999mLを配合して混合液(1,000mL)を得た。

また、洗浄剤を超純水に変更した以外、上記と同様にして混合液(1,000mL)を得た(比較例8)。

これらの混合液に、上記洗浄したシリコンウェハを25℃で10分間浸漬した。その後、超純水1リットルが入った1リットルのビーカーに1分間浸漬、取り出し、自然乾燥した後、レーザー表面検査装置(トプコン株式会社製、WM-2500)を使ってシリコンウェハ表面に付着したパーティクル数を測定した。

[0203] <泡立ち>

表1に示す洗浄剤を、25℃でRoss&Miles法(日本工業規格JIS K3362:1998、8.5 気泡力と泡の安定度;対応ISO 696)により起泡直後、および5分後の泡の高さ(mm)を測定した。

また洗浄剤を超純水に変更した以外、上記と同様にして測定した(比較例8)。

[0204] <表面張力>

表1に示す洗浄剤を、25℃で輪環法(日本工業規格JIS K3362:1998、8.4.2 輪環法;対応ISO 304)により表面張力(dyn/cm)を測定した。

また洗浄剤を超純水に変更した以外、上記と同様にして測定した(比較例8)。

[0205] [表1]

	実 施 例															比 較 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	1	2	3	4	5	6	7	8
塩	S1		S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13		T1	T2	T3	T4	T5	T6		
	32		32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32		32	32	21	21	21	32		
Q1 (kcal/mol)																							
Q2 (kcal/mol)	137		147	137	137	137	141	147	139	141	147	137	147	109		156	156	137	137	141	156		
塩の濃度(ppm)	50	200	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	200	50	50	50	200	50	50	50	50		
ゼータ電位 (mV)	-85	-105	-90	-80	-90	-95	-95	-95	-100	-100	-90	-95	-100	-95	-105	-48	-55	-39	-40	-43	-50	39	
微粒子付着数 (個/枚)	47	25	41	53	38	32	35	29	26	29	45	40	31	45	21	228	190	292	380	352	271	>10000	
泡の高さ(mm) 直後	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	150	240	80	120	2	2	2	180	140	160	310	
5分後	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	95	130	50	75	1	1	1	100	75	90	200	
表面張力 (dyne/cm)	65	60	62	65	65	64	62	65	65	62	61	45	35	42	40	65	60	68	38	42	40	72	

[0206] [実施例16～20]、[比較例9～14]

表2に記載の各成分(記載の配合量:重量%)を、1Lのビーカー中で室温(約20℃)で均一攪拌・混合して実施例16～20および比較例9～14の洗浄剤を作製した。

表2中の略号は下記の通りである。

C:テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド

D-1:ジエチレングリコールモノメチルエーテル

D-2:プロピレングリコール

E-1:グリセリン

E-2:ソルビトール

[0207] 実施例16～20および比較例9～14で得られた洗浄剤の10倍量の超純水で予め希釈してゼータ電位、微粒子付着数、泡立ちを評価した。また、表面張力については、希釈前の洗浄剤を用いて評価を行った。評価結果を表2に示す。

なお、洗浄後の基板表面の油污れの除去性を示す水の接触角を次の方法で測定した。

[0208] <接触角測定>

洗浄剤100mlをガラス製ビーカー(200ml)にとり、これを50℃の恒温槽に10分間漬けて温調した後、この洗浄剤中に洗浄前の液晶パネル用無アルカリガラス基板(コーニング社製「Corning1737」、大きさ3cm×3cm、厚さ0.7mm)を基板全面を完全に浸かるまで浸漬し、10分間静置した。10分後、ガラス基板を取り出し、軽く振って表面に付着した洗浄液を液切りした後、超純水500ml(1,000mlビーカー)中で、室温(約20℃)下で10秒間振り洗いを行ってリンスした。リンス後、取り出した基板を窒素ブローにより基板表面に付着した水分を除去し乾燥した(室温、約30秒間)。乾燥した基板を全自動接触角計(協和界面科学(株)社製、PD-W)を用いて、1秒後の水に対する接触角を測定した。

また、洗浄剤を超純水に変更した以外、上記と同様にして測定した(比較例8)。

なお、洗浄前のガラス基板表面の接触角は、75°であった。

[0209] [表2]

		実 施 例					比 較 例						
		16	17	18	19	20	8	9	10	11	12	13	14
塩	種類	S1	S3	S1	S3	S11	—	T1	T2	T4	T6	—	—
	配合量	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—
アルカリ成分	(C)	1	5	5	5	5	—	1	5	5	5	5	5
水溶性	(D-1)	—	20	—	15	10	—	—	20	15	10	—	20
有機溶剤	(D-2)	—	—	30	15	20	—	—	—	15	20	—	—
多価アルコール	(E-1)	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(E-2)	—	—	—	2	2	—	—	—	—	—	—	—
超純水		98.8	74.8	59.8	62.8	62.8	100	98.8	74.8	64.8	64.8	95	75
ゼータ電位 (mV)		-110	-95	-90	-90	-115	39	-70	-70	-62	-58	-65	-60
微粒子付着数 (個/枚)		18	12	14	10	12	>10000	168	139	182	175	5800	7200
泡の高さ (mm)													
直後		1	5	7	5	50	1	1	5	45	60	1	5
5分後		0	0	0	0	35	0	0	0	30	50	0	0
表面張力 (dyne/cm)		60	35	52	40	29	72	62	45	32	30	65	47
洗浄後の接触角 (°)		25	15	20	15	15	73	60	35	35	40	65	45

[0210] 表1および表2の結果から、本発明の界面活性剤を用いた洗浄剤はパーティクルのゼータ電位を効果的に低下させることができ、その結果、ウェハ当たりの付着粒子数を減少させることができた。このことから、洗浄時におけるシリコンウェハへのパーティクルの再付着防止に効果があることがわかった。また表1中の実施例1～11の結果から、特に中和塩(AB2)からなる本発明の界面活性剤は低泡性に非常に優れ、洗浄時に問題となる起泡によるトラブルがないといった効果も奏することがわかった。さらに表2の結果から、本発明の洗浄剤は、短時間でガラス基板表面の水の接触角が下がったことから、基板表面についた油性の汚れを速やかに除去する効果があることがわかった。

産業上の利用可能性

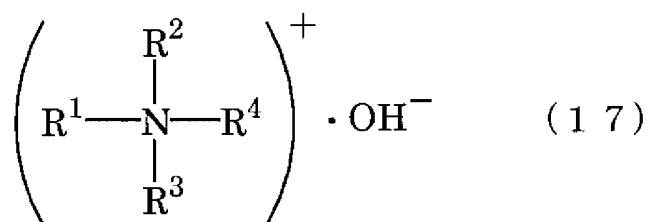
[0211] 本発明の洗浄剤は、被洗浄物から剥がれた汚れの再付着防止効果に優れているため、半導体素子、シリコンウェハ、カラーフィルター、電子デバイス用基板(液晶パネル、プラズマ、有機ELなどのフラットパネルディスプレイ、光・磁気ディスク、CCD)、光学レンズ、プリント配線基板、光通信用ケーブル、LEDなどの電子部品を製造する工程の洗浄剤として有効に使用することができる。

請求の範囲

- [1] 中和塩(AB1)及び／又は中和塩(AB2)からなることを特徴とする界面活性剤。
- 中和塩(AB1):酸解離反応における生成熱変化(Q1)が3～200kcal/molである酸の酸基(X1)と炭素数が1～36の疎水基(Y)とをそれぞれ少なくとも1つ有する酸性化合物(A1)と、プロトン付加反応における生成熱変化(Q2)が10～152kcal/molである窒素含有塩基性化合物(B)との中和塩であって、(X1)がスルホン酸基、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基、カルボキシメチルオキシ基、カルボキシエチルオキシ基、(ジ)カルボキシメチルアミノ基、(ジ)カルボキシエチルアミノ基、式(1)で表される基及び式(2)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも1種である中和塩
- $$\text{—C(H)}_a\text{(W)}_b\text{—COOH} \quad (1)$$
- $$\text{—Ar(W)}_c\text{—COOH} \quad (2)$$
- Wはニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、ホルミル基、アセチル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アンモニオ基又はハロゲン原子、Arは炭素数5～14のアリール基、aは0又は1、bは1又は2、cは1～8の整数を表し、アルキルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基におけるアルキルの炭素数は1～3である。
- 中和塩(AB2):分子内に少なくとも1つの酸基(X2)を有するポリマー(A2)と、プロトン付加反応における生成熱変化(Q2)が10～152kcal/molである窒素含有塩基性化合物(B)との中和塩
- [2] 中和塩(AB1)が式(9)を満たしてなる請求項1に記載の界面活性剤。
- $$0.01 \leq \{Q2 / (Q1 \times n)\} \leq 3.0 \quad (9)$$
- {nは(B)の窒素原子の個数}
- [3] 酸基(X2)の酸解離反応における生成熱変化(Q1)が3～200kcal/molである請求項1または2記載の界面活性剤。
- [4] 中和塩(AB2)の重量平均分子量が1,000～1,000,000であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の界面活性剤。
- [5] 酸性化合物(A1)のHLB値が5～30である請求項1～4のいずれか1項記載の界面活性剤。

- [6] 化合物(B)が、分子内に少なくとも1つのグアニジン骨格を有する化合物(B-1)、分子内に少なくとも1つのアミジン骨格を有する化合物(B-2)、および分子内に少なくとも1つのN=P-N骨格有する化合物(B-3)からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1～5のいずれか1項記載の界面活性剤。
- [7] 化合物(B)が、プロトンスポンジ誘導体(B-4)である請求項1～5のいずれか1項記載の界面活性剤。
- [8] 化合物(B-1)がグアニジン、1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド[1, 2-a]ピリミジン及び1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1-メチル-2H-ピリミド[1, 2-a]ピリミジンからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項6記載の界面活性剤。
- [9] 化合物(B-2)が1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7および/または1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5である請求項6記載の界面活性剤。
- [10] 化合物(B-3)がホスファゼン化合物である請求項6記載の界面活性剤。
- [11] 化合物(B)の分子体積(nm³)が0. 025～0. 7である請求項1～10のいずれか1項記載の界面活性剤。
- [12] 酸基(X2)が、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基、およびカルボキシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1～11のいずれか1項記載の界面活性剤。
- [13] 請求項1～12のいずれか1項記載の界面活性剤を含む洗浄剤。
- [14] さらに、アルカリ成分(C)を含んでなる請求項13に記載の洗浄剤。
- [15] アルカリ成分(C)が一般式(17)で示される有機アルカリ(C1)である請求項14記載の洗浄剤。

[化1]



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ炭素数1～24の炭化水素基または $-(R^5)_p-O-$ で表される基であり、 R^5 は炭素数2～4のアルキレン基、 p は1～6の整数を表す。]

- [16] さらに、水溶性有機溶剤(D)および水からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有してなる請求項13～15のいずれか1項記載の洗浄剤。
- [17] さらに、3～2,000価の多価アルコール(E)を含有してなる請求項13～16のいずれか1項記載の洗浄剤。
- [18] 電子材料・電子部品の製造工程中、洗浄工程における洗浄剤として使用される請求項13～17のいずれか1項記載の洗浄剤。
- [19] 請求項13～18のいずれか1項記載の洗浄剤を用いて、超音波洗浄、シャワー洗浄、スプレー洗浄、ブラシ洗浄、浸漬洗浄、浸漬揺動洗浄および枚葉式洗浄からなる群より選ばれる少なくとも1種によって洗浄する工程を含む電子材料・電子部品の製造方法。
- [20] 電子材料・電子部品が液晶パネル用基板または半導体素子である請求項19記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D1/02 (2006.01), **C23G1/02** (2006.01), **H01L21/304** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11D1/02 (2006.01), **C23G1/02** (2006.01), **H01L21/304** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-799 A (Kabushiki Kaisha Asahi Kagaku Kenkyusho),	1-2, 5-6, 9,
Y	07 January, 1991 (07.01.91),	11-16, 18-20
A	Claims 1 to 2; page 2, lower right column, lines 17 to 18; page 3, upper left column, line 6 to upper right column, line 4; examples (Family: none)	14-20
		3-4, 7, 10
X	JP 6-330090 A (Lion Corp.),	1-2, 5-6, 8,
Y	29 November, 1994 (29.11.94),	11-13, 16-17
	Claims 1 to 2; examples 2 to 7 (Family: none)	14-15, 18-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 December, 2005 (21.12.05)Date of mailing of the international search report
10 January, 2005 (10.01.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015748

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 57-133199 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 17 August, 1982 (17.08.82), Claims; page 3, lower left column, lines 5 to 15; page 4, upper left column, lines 3 to 15; examples (Family: none)	1-2, 5-6, 9, 11-13, 16 14-15, 17-20
X Y	JP 9-40998 A (Nihon Surfactant Kogyo Kabushiki Kaisha), 10 February, 1997 (10.02.97), Claims 1 to 4; Par. No. [0035]; column 7, lines 29 to 30 (Family: none)	1-2, 5-6, 8, 11-13 14-20
X	JP 60-41977 A (Miyata Kogyo Kabushiki Kaisha), 05 March, 1985 (05.03.85), Examples 4 to 6 (Family: none)	1-2, 5-6, 8, 11-12
X	JP 57-66904 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 23 April, 1982 (23.04.82), Claim 2; example 3 (Family: none)	1-2, 5-6, 9, 11-12
X	JP 57-192490 A (Be Enu Tsue Nitorohemi Gezerushafuto Mito Beshurenkuteru Hafutsungu), 26 November, 1982 (26.11.82), Claims 1 to 11; page 2, lower right column, line 13 & US 4452692 A & DE 3118456 A1 & AU 8314582 A	1-2, 5-6, 8, 11-12
P, X	JP 2005-223030 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 18 August, 2005 (18.08.05), Claims 1, 4; Par. No. [0011]; examples (Family: none)	1-2, 5-6, 9, 11-13, 16, 18-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C11D1/02** (2006.01), **C23G1/02** (2006.01), **H01L21/304** (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C11D1/02** (2006.01), **C23G1/02** (2006.01), **H01L21/304** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 3-799 A (株式会社アサヒ化学研究所) 1991.01.07, 請求項 1-2, 第2頁右下欄第17-18行目, 第3頁左上欄第6行目-右上 欄第4行目, 実施例 (ファミリーなし)	1-2, 5-6, 9, 11 -16, 18-20 14-20 3-4, 7, 10
X Y	JP 6-330090 A (ライオン株式会社) 1994.11.29, 請求項 1-2, 実施例 2-7 (ファミリーなし)	1-2, 5-6, 8, 11 -13, 16-17 14-15, 18-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.12.2005

国際調査報告の発送日

10.01.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 英一

4 V

2935

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 57-133199 A (三井東圧化学株式会社) 1982. 08. 17, 特許請求の範囲, 第 3 頁左下欄第 5-15 行目, 第 4 頁左上欄第 3-15 行 目, 実施例 (ファミリーなし)	1-2, 5-6, 9, 11 -13, 16 14-15, 17-20
X Y	JP 9-40998 A (日本サーファクタント工業株式会社) 1997. 02. 10, 請求項 1-4, 【0035】, 第 7 欄第 29-30 行目 (ファミリーなし)	1-2, 5-6, 8, 11 -13 14-20
X	JP 60-41977 A (宮田工業株式会社) 1985. 03. 05, 実施例 4-6 (ファミリーなし)	1-2, 5-6, 8, 11 -12
X	JP 57-66904 A (松下電工株式会社) 1982. 04. 23, 請求項 2, 実施例 3 (ファミリーなし)	1-2, 5-6, 9, 11 -12
X	JP 57-192490 A (ベー・エヌ・ツエー・ニトロヘミー・ゲゼルシヤフ ト・ミト・ベシユレンクテル・ハフツング) 1982. 11. 26, 請求項 1-11, 第 2 頁右下欄第 13 行目 &US 4452692 A & DE 3118456 A1 & AU 8314582 A	1-2, 5-6, 8, 11 -12
P, X	JP 2005-223030 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2005. 08. 18, 請求項 1, 4, 【0011】, 実施例 (ファミリーなし)	1-2, 5-6, 9, 11 -13, 16, 18-20