

明 細 書

発明の名称：新規共重合体

技術分野

[0001] 本発明は、分散剤として有用な新規な共重合体に関する。本願は、2010年4月14日に出願された日本国特許出願第2010-092984号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 様々な分野において、共重合体タイプの顔料分散剤が開発されている。

自動車塗装用上塗塗料分野においては、例えば、高顔料濃度においても、低粘度で、発色性に優れ、しかも塗膜の仕上り外観、塗膜性能にも優れた水性顔料分散体を提供できる顔料分散樹脂の開発が行われている。特許文献1では、触媒的連鎖移動剤である金属錯体又は付加開裂型連鎖移動剤、及び必要に応じてラジカル重合開始剤の存在下に、メタクリル酸エステル及びスチレンから選ばれる少なくとも1種の重合性モノマーならびに必要に応じてメタクリル酸からなるモノマー成分を重合してなるマクロモノマー（A）、アミノ基、4級アンモニウム塩基及びスルホン酸基から選ばれる少なくとも1種のイオン性官能基を含有する重合性不飽和モノマー（B）、ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性重合性不飽和モノマー（C）及びその他のエチレン性不飽和モノマー（D）からなるモノマー混合物をラジカル重合開始剤の存在下に共重合することにより得られる重量平均分子量が3,000～100,000の範囲内にある樹脂が記載されている。具体的には、メチルメタクリレートとメタクリル酸から調製されたマクロモノマーと、スチレン、メチルメタクリレート、n-ブ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、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレートを重合した共重合体等が記載されている。

[0003] また、塗料、インク、建材などの各分野では、揮発性有機化合物を殆ど含まない顔料分散剤の開発が行われている。特許文献2では、揮発性有機化合

物を殆ど含まない顔料分散剤として、芳香族及び／又は複素環ビニルモノマーユニット（a）と、酸基を有するモノマーユニット（b）と、（メタ）アクリル酸エステルモノマーユニット（c）と、数平均分子量が150～1500のポリアルキレン（アルキレンの炭素数2～6）グリコール鎖又は該グリコールのモノアルキル（アルキルの炭素数1～22）エーテル鎖を有するモノマーユニット（d）とから構成される共重合体が記載されている。具体的には、スチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸、メタクリル酸PEGモノメチルエーテルのランダム共重合体等が記載されている。

- [0004] また、カラー液晶ディスプレイの分野では、光学的カラーフィルターの製造に使用されるカラーフィルター用顔料分散物の開発が行われている。特許文献3では、カラーフィルター用顔料分散剤として、顔料吸着基として塩基性基を含む顔料吸着ブロックと顔料吸着基を含まないブロックとからなるブロック共重合体を用いている。具体的には、アミン価26、酸価18の顔料吸着を含む顔料吸着ブロックと顔料吸着基を含まないブロックからなるブロック共重合体（Disperbyk-2001 ビックケミー・ジャパン社製）を使用している。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2002-194037
特許文献2：特開2009-24165
特許文献3：特開2004-54213

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 近年、分散剤の用途の多様化に伴い、分散剤として使用する共重合体には、様々な特性が求められている。

例えば、カラー液晶表示装置分野では、可視光の高透過率化と高コントラ

スト化の要望の強まりから、顔料粒子は少なくとも可視光の波長以下まで微粒子化されている。そのような微粒子では、顔料粒子の比表面積が通常よりも大きくなるため、従来使用されてきた顔料分散剤用の共重合体では、初期の顔料分散性及び経時の分散安定性が不十分であるという問題があった。また、最近では、分散性能以外でもより高い性能が要求されているが、従来の共重合体では、十分な性能が得られないという問題があった。

課題を解決するための手段

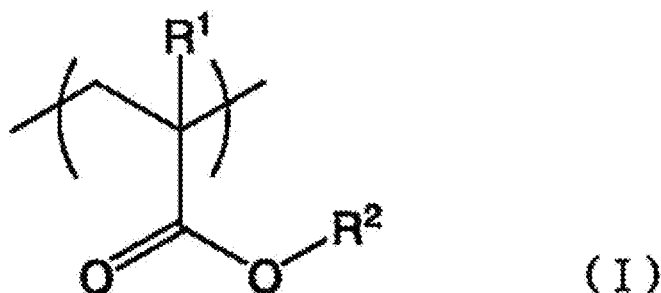
[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、3級アミノ基を有する繰返し単位及び4級アンモニウム塩基を有する繰返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰返し単位を含む重合体からなるブロック鎖と、ポリオキシアルキレン鎖を有する繰返し単位及び酸性基を有する繰返し単位を含む共重合体からなるブロック鎖とを含有することを特徴とする新規の共重合体を使用することにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち本発明は、

(1) 3級アミノ基を有する繰返し単位及び4級アンモニウム塩基を有する繰返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰返し単位を含む重合体からなるブロック鎖(A)と、ポリオキシアルキレン鎖を有する繰返し単位及び酸性基を有する繰返し単位を含む共重合体からなるブロック鎖(B)とを含有することを特徴とする共重合体、

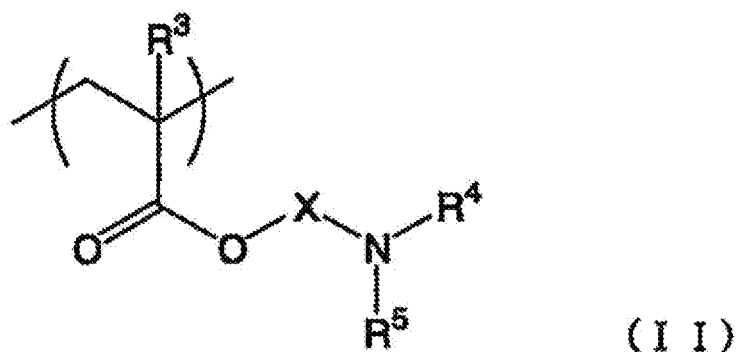
(2) ブロック鎖(B)が、さらに、式(I)

[0009] [化1]



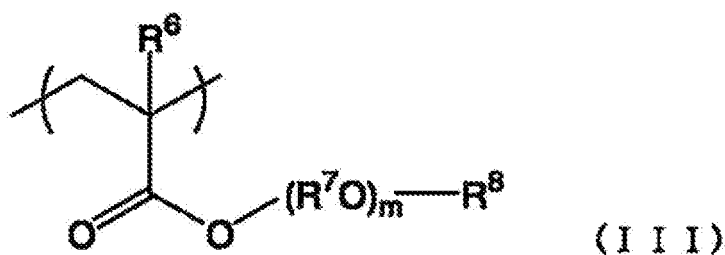
[0010] (式中、 R^1 は、水素原子又はC 1～C 3アルキル基を表し、 R^2 は、C 1～C 6アルキル基又はC 6～C 10アリールC 1～C 6アルキル基を表す。)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする(1)に記載の共重合体、(3) 3級アミノ基を有する繰り返し単位及び4級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位が、式(I I)

[0011] [化2]



[0012] (式中、 R^3 は、水素原子又はC 1～C 3アルキル基を表し、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、C 1～C 6アルキル基又はC 6～C 10アリールC 1～C 6アルキル基を表し、Xは、C 1～C 10アルキレン基又はC 1～C 10アルキレンーOーC 1～C 10アルキレン基を表す。)で表される繰り返し単位であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の共重合体、(4) ポリオキシアルキレン鎖を有する繰り返し単位が、式(I I I)

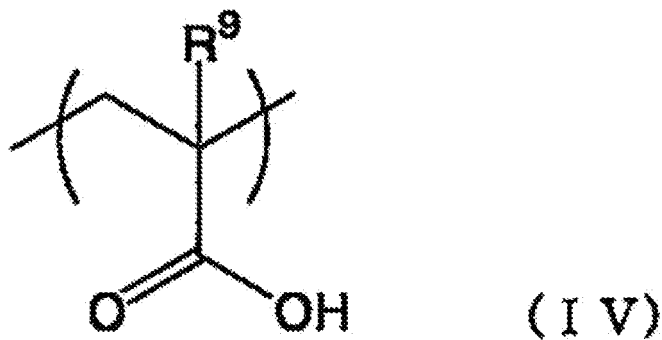
[0013] [化3]



[0014] (式中、 R^6 は、水素原子又はC 1～C 3アルキル基を表し、 R^7 は、炭素数

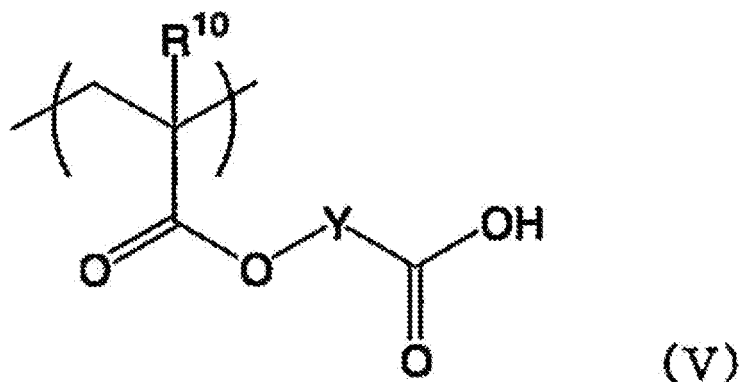
2～4のアルキレン基を表し、 R^8 は、水素原子又はC 1～C 6アルキル基を表し、 m は、2～150のいずれかの整数を表し、 R^7 O同士は同一でも相異なってもよい。) で表される繰り返し単位であることを特徴とする (1)～(3)のいずれかに記載の共重合体、及び、
(5) 酸性基を有する繰り返し単位が、式 (I V)

[0015] [化4]



[0016] (式中、 R^9 は、水素原子又はC 1～C 3アルキル基を表す。) で表される繰り返し単位、又は式 (V)

[0017] [化5]



[0018] (式中、 R^{10} は、水素原子又はC 1～C 3アルキル基を表し、 Y は、C 1～C 10アルキレン基又はC 1～C 10アルキレン-O-C 1～C 10アルキレン基を表す。) で表される繰り返し単位であることを特徴とする (1)～(4)のいずれかに記載の共重合体に関する。

発明を実施するための形態

[0019] (1) 共重合体

本発明の共重合体は、以下のブロック鎖 (A) 及びブロック鎖 (B) を、それぞれ少なくとも 1 個含有する。

ブロック鎖 (A) : 3 級アミノ基を有する繰り返し単位及び 4 級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の繰り返し単位を含む重合体

ブロック鎖 (B) : ポリオキシアルキレン鎖を有する繰り返し単位及び酸性基を有する繰り返し単位を含む共重合体

また、本発明の共重合体は、上記ブロック鎖 (A) 及びブロック鎖 (B) 以外に他のブロック鎖を含有していてもよい。

[0020] 1) ブロック鎖 (A)

ブロック鎖 (A) において、3 級アミノ基を有する繰り返し単位及び 4 級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位とは、繰り返し単位の側鎖に上記カチオン性官能基を有しているものであれば、特に制限されない。

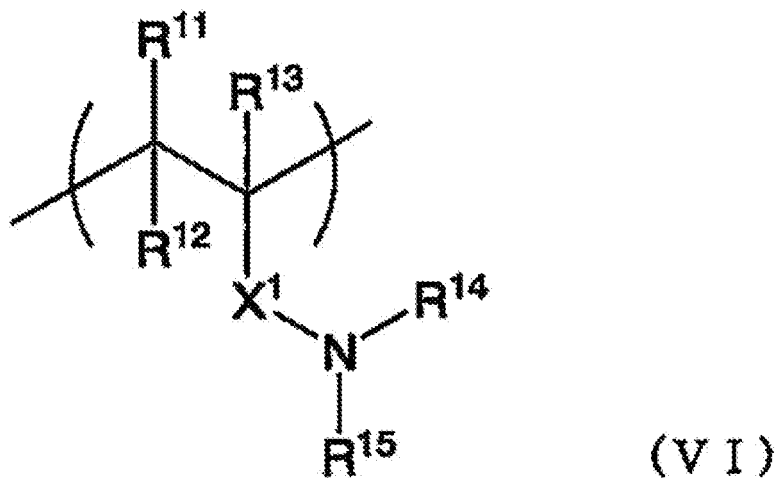
具体的には、ブロック鎖 (A) の重合体は、3 級アミノ基を有する繰り返し単位、又は 4 級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位の 1 種のみからなる単独重合体、3 級アミノ基を有する繰り返し単位又は 4 級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位の 2 種以上からなる共重合体、3 級アミノ基を有する繰り返し単位の少なくとも 1 種及び 4 級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位の少なくとも 1 種からなる共重合体、及びこれらと他の共重合しうるモノマー由来の繰り返し単位との共重合体を包含する。共重合体は、ランダム、交互、ブロックなどの共重合体を包含する。

[0021] (3 級アミノ基を有する繰り返し単位)

上記 3 級アミノ基を有する繰り返し単位としては、3 級アミノ基を有する限り特に制限はないが、例えば、下記一般式 (V I) で表される繰り返し単位が例示される。

[0022]

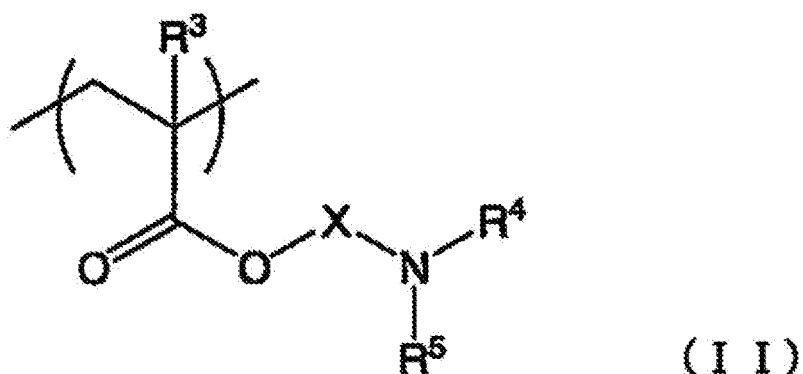
[化6]



[0023] 式(VI)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C3アルキル基を表す。 X^1 は、C1～C10アルキレン基、 $-\text{COOR}^{16}-$ 、 $-\text{CONHR}^{16}-$ 、 $-\text{OCOR}^{16}-$ 及び $-\text{R}^{17}-\text{OCOR}^{16}-$ からなる群より選ばれる基を表す(ここで R^{16} 、 R^{17} は、それぞれ独立して、C1～C10アルキレン基又はC1～C10アルキレン-O-C1～C10アルキレン基を表す)。 R^{14} 、 R^{15} は、それぞれ独立して、C1～C6アルキル基又はC6～C10アリールC1～C6アルキル基を表す。

[0024] このうち、好ましくは、次式(II)で表される繰り返し単位である。

[0025] [化7]



[0026] 式(II)中、 R^3 は、水素原子又はC1～C3アルキル基を表し、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、C1～C6アルキル基又はC6～C10アリール

C 1 ~ C 6 アルキル基を表し、X は、C 1 ~ C 10 アルキレン基又は C 1 ~ C 10 アルキレンーOーC 1 ~ C 10 アルキレン基を表す。)

[0027] ここで、C 1 ~ C 3 アルキル基及び C 1 ~ C 6 アルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、s-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル等が例示される。

C 1 ~ C 10 アルキレン基としては、メチレン鎖、エチレン鎖、プロピレン鎖、メチルエチレン鎖、ブチレン鎖、1, 2-ジメチルエチレン鎖、ペンチレン鎖、1-メチルブチレン鎖、2-メチルブチレン鎖、ヘキシレン鎖等が例示される。

C 6 ~ C 10 アリール C 1 ~ C 6 アルキル基としては、ベンジル、フェネチル、3-フェニル-n-プロピル、1-フェニル-n-ヘキシル、ナフタレン-1-イルメチル、ナフタレン-2-イルエチル、1-ナフタレン-2-イル-n-プロピル、インデン-1-イルメチル等が例示される。

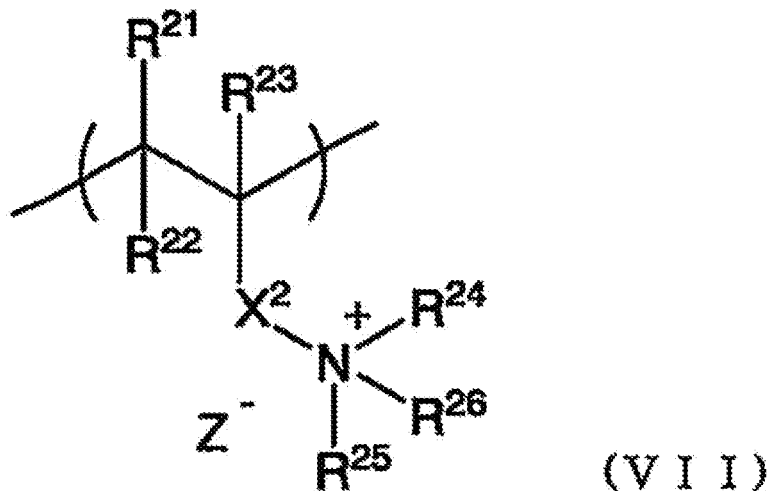
[0028] 式 (V I) 又は式 (I I) で表される繰り返し単位の原料となるモノマーとしては、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノブチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノブチル (メタ) アクリレート等が例示される。

[0029] (4 級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位)

上記 4 級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位としては、4 級アンモニウム塩基を有する限り、特に制限はないが、例えば、下記一般式 (V I I) で表される繰り返し単位が例示される。

[0030]

[化8]



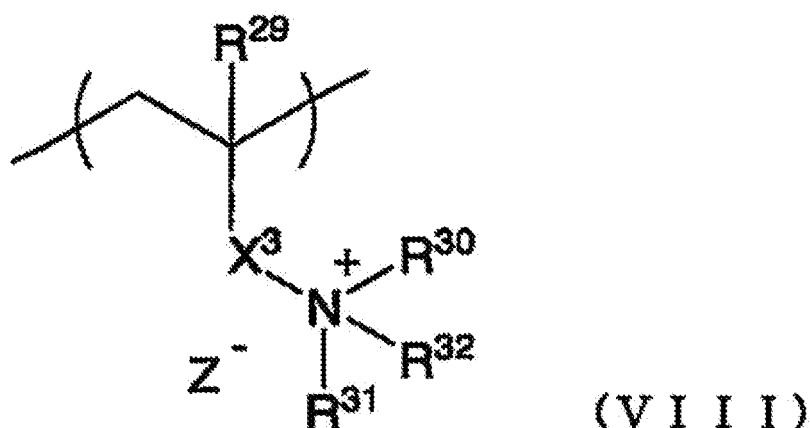
[0031] 式(VII)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C3アルキル基を表す。 X^2 は、C1～C10アルキレン基、 $-\text{COOR}^{27}$ 、 $-\text{CONHR}^{27}$ 、 $-\text{OCOR}^{27}$ 及び $-\text{R}^{28}-\text{OCOR}^{27}$ からなる群より選ばれる基を表す(ここで R^{27} 、 R^{28} は、それぞれ独立して、C1～C10アルキレン基又はC1～C10アルキレン-O-C1～C10アルキレン基を表す)。 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} は、それぞれ独立して、C1～C6のアルキル基又はC6～C10アリールC1～C6アルキル基を表す。 Z^- はハロゲン化物イオン、ハロゲン化アルキルイオン、アルキルカルボキシレートイオン、ニトロキシドイオン、アルキルスルフェートイオン、スルホネートイオン、ホスフェートイオンまたはアルキルフォスフェートイオン等の対イオンを表す。

[0032] ここで、C1～C3アルキル基、C1～C6のアルキル基、C1～C10アルキレン基、及び、C6～C10アリールC1～C6アルキル基は、上記3級アミノ基を有する繰り返し単位の式(VI)におけるものと同様のものを例示できる。

[0033] このうち、好ましくは、式(VIII)で表される繰り返し単位である。

[0034]

[179]



[0035] 式(VIII)中、R²⁹は、水素原子又はC1～C3アルキル基を表す。

X³は、C1～C10アルキレン基又はC1～C10アルキレンーOーC1～C10アルキレン基を表す。R³⁰、R³¹、R³²は、それぞれ独立して、C1～C6のアルキル基又はC6～C10アリールC1～C6アルキル基である。(Z⁻は対イオンを表す。)

[0036] ここで、C 1～C 3アルキル基、C 1～C 6のアルキル基、C 1～C 10アルキレン基、及び、C 6～C 10アリールC 1～C 6アルキル基は、上記3級アミノ基を有する繰り返し単位の式（V I）におけるものと同様のものを例示できる。

[0037] 式 (V I I) 又は式 (V I I I) で表される繰り返し単位の原料となるモノマーとしては、(メタ)アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムフロリド、(メタ)アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、(メタ)アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムブロミド、(メタ)アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムヨージド、(メタ)アクリロイロキシプロピルトリメチルアンモニウムフロリド、(メタ)アクリロイロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、(メタ)アクリロイロキシプロピルトリメチルアンモニウムブロミド、(メタ)アクリロイロキシプロピルトリメチルアンモニウムヨージド、(メタ)アクリロイロキシブチルトリメチルアンモニウムフロリド、(メタ)アクリロイロキシブチル

トリメチルアンモニウムクロリド、(メタ)アクリロイロキシブチルトリメチルアンモニウムブロミド、(メタ)アクリロイロキシブチルトリメチルアンモニウムヨード等が例示される。

[0038] (他の含有しうる繰返し単位)

ブロック鎖(A)中の他の含有しうる繰返し単位としては、(メタ)アクリル酸系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、共役ジエン系モノマー等由来の繰返し単位が例示される。

[0039] 上記繰返し単位の原料となる(メタ)アクリル酸系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、共役ジエン系モノマーとしては以下のものが例示される。

(メタ)アクリル酸系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸s-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸1-エチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリル酸エステル化合物；2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(エチレングリコールの単位数は2~100)(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等を例示することができ、これらは1種単独で、あるいは2種以上混合して、用いることができる。

[0040] 芳香族ビニル系モノマーとしては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-t-ブトキシスチレン、m-t-ブトキシスチレン、p-(1-エトキシエトキシ)スチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルアニリン、ビニル安息香酸、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルキノリン、4-ビニルキノリン、2-ビニルチオ

フェン、4-ビニルチオフェン等のヘテロアリール化合物等を挙げることができる。これらは1種単独で、あるいは2種以上混合して、用いることができる。

[0041] 共役ジエン系モノマーとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2-エチルー1, 3-ブタジエン、2-*t*-ブチルー1, 3-ブタジエン、2-フェニルー1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチルー1, 3-ペンタジエン、3-メチルー1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、2-メチルー1, 3-オクタジエン、4, 5-ジエチルー1, 3-オクタジエン、3-ブチルー1, 3-オクタジエン、1, 3-シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3-シクロオクタジエン、1, 3-トリシクロデカジエン、ミルセン、クロロプレン等を挙げることができる。これらは1種単独で、あるいは2種以上混合して、用いることができる。

[0042] 2) ブロック鎖 (B)

ブロック鎖 (B) は、ポリオキシアルキレン鎖を有する繰返し単位の少なくとも1種と酸性基を有する繰返し単位の少なくとも1種を含有する共重合体である。

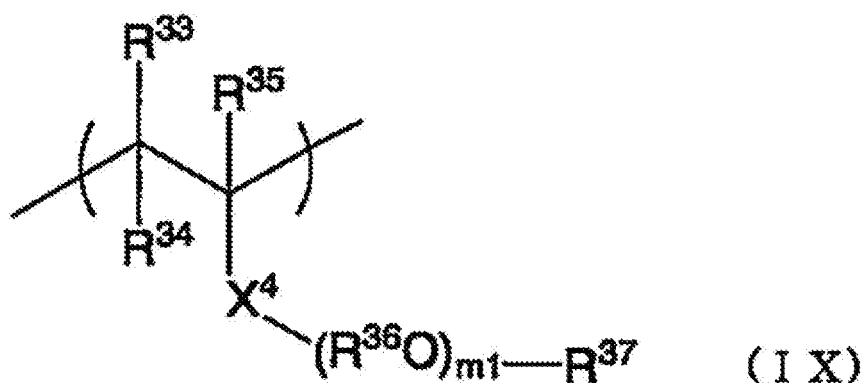
共重合体は、ランダム、交互、ブロックなどの共重合体を包含する。

[0043] (ポリオキシアルキレン鎖を有する繰返し単位)

ブロック鎖 (B) におけるポリオキシアルキレン鎖を有する繰返し単位としては、ポリオキシアルキレン鎖を有する限り、特に制限はないが、例えば、式 (IX) で表される繰返し単位が例示される。

[0044]

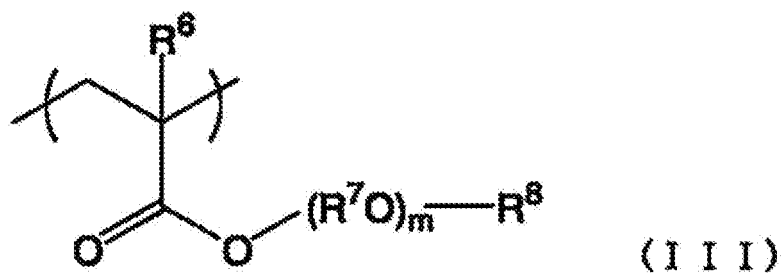
[化10]



[0045] 式 (IX) 中、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C3アルキル基を表す。 X^4 は、 ---COO--- 、 ---CONH--- 、 ---OCO--- 及び $\text{---R}^{38}\text{---OCO---}$ からなる群より選ばれる基を表す（ここで R^{38} は、C1～C10アルキレン基又はC1～C10アルキレン ---O--- C1～C10アルキレン基を表す）。 R^{36} は、C2～C4アルキレン基を表す。 R^{37} は、水素原子又はC1～C6アルキル基を表し、 $m1$ は、2～150のいずれかの整数を表し、 R^{36}O 同士は、同一でも相異なってもよい。

[0046] このうち、好ましくは、式 (III) で表される繰り返し単位である。

[0047] [化11]



[0048] 式 (III) 中、 R^6 は、水素原子又はC1～C3アルキル基を表し、 R^7 は、炭素数2～4のアルキレン基を表し、 R^8 は、水素原子又はC1～C6アルキル基を表し、 m は、2～150のいずれかの整数を表し、 R^7O 同士は、

同一でも相異なっているもよい。

ここで、C 1～C 3アルキル基及びC 1～C 6アルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、s-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル等が例示される。

C 2～C 4アルキレン基及びC 1～C 10アルキレン基としては、メチレン鎖、エチレン鎖、プロピレン鎖、メチルエチレン鎖、ブチレン鎖、1, 2-ジメチルエチレン鎖、ペンチレン鎖、1-メチルブチレン鎖、2-メチルブチレン鎖又はヘキシレン鎖等が例示される。

上記式 (I X) 及び (I I I) において、m 1 および m は、好ましくは 2～10 である。

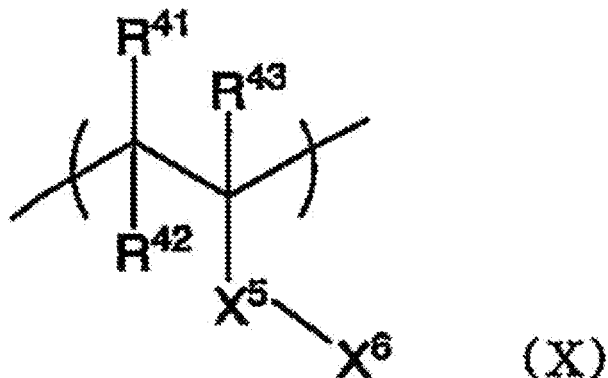
式 (I I I) で表される繰り返し単位の原料となるモノマーとしては、ポリエチレングリコール (2～150 : 式 (I I I) 中の m の値を示す。以下同じ) (メタ) アクリレート、ポリ (エチレングリコール (1～75) ・プロピレングリコール (1～75)) (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (2～150) (メタ) アクリレート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0049] (酸性基を有する繰り返し単位)

ブロック鎖 (B) における酸性基を有する繰り返し単位としては、-OH、-COOH、-SO₃H、-SO₂NH₂、-C(CF₃)₂-OH等の酸性基を有する限り、特に制限はないが、たとえば、式 (X) で表される繰り返し単位が例示される。

[0050]

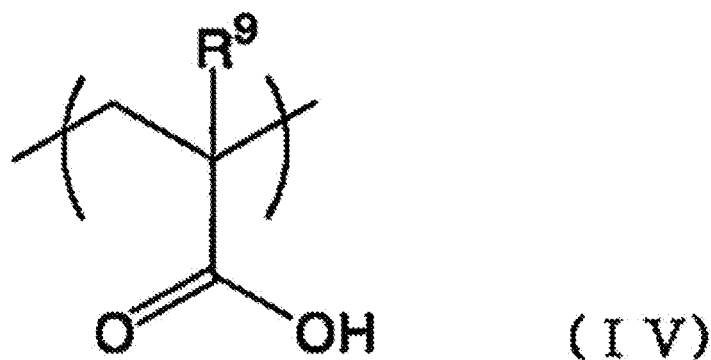
[化12]



[0051] 式 (X) 中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 3アルキル基を表す。 X^5 は、単結合又はC 1～C 10アルキレン基、 $-\text{COOR}^{44}-$ 、 $-\text{CONHR}^{44}-$ 、 $-\text{OCOR}^{44}-$ 及び $-\text{R}^{45}-\text{OCOR}^{44}-$ からなる群より選ばれる基を表す（ここで R^{44} 、 R^{45} は、それぞれ独立して、C 1～C 10アルキレン基又はC 1～C 10アルキレン-O-C 1～C 10アルキレン基を表す。 X^6 は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 等の酸性基を表す。

[0052] このうち、好ましくは、式 (I V) 又は式 (V) で表される繰り返し単位である。

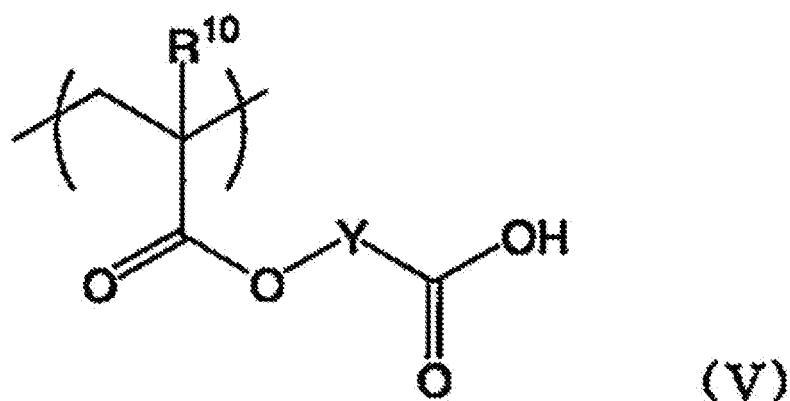
[0053] [化13]



[0054] (式中、 R^9 は、水素原子又はC 1～C 3アルキル基を表す。)

[0055]

[化14]



[0056] (式中、 R^{10} は、水素原子又はC 1～C 3アルキル基を表し、Yは、C 1～C 10アルキレン基又はC 1～C 10アルキレンーOーC 1～C 10アルキレン基を表す。)

[0057] 式(X)、式(IV)又は式(V)で表される繰り返し単位の原料となるモノマーとしては、以下の物が例示される。

カルボキシ基を有するモノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸カルボキシメチルエステル、アクリル酸2-カルボキシエチルエステル等を挙げることができる。

酸性基としてヒドロキシ基を有するモノマーの例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、エチレングリコールアクリレート、エチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、プロピレングリコールアクリレート、プロピレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、ビニルアルコール等を挙げることができる。

[0058] また、酸性基としてスルホン酸基を有するモノマーの例としては、2-ア

クロイロキシエチルアルホソ酸、２－メタクロキシエチルアルホソ酸、
 ２－アクロキシエチルアルホソ酸ナトリウム、２－アクロキシエチルアルホソ酸アモ
 ニウム、２－アクロキシエチルアルホソ酸イミダゾリウム、２－アク
 リロキシエチルアルホソ酸ピリジニウム、２－メタクロキシエチルアル
 ホソ酸ナトリウム、２－メタクロキシエチルアルホソ酸リチウム、２－
 メタクロキシエチルアルホソ酸アモニウム、２－メタクロキシエチル
 アルホソ酸イミダゾリウム、２－メタクロキシエチルアルホソ酸ピリジニ
 ウム、スチレンアルホソ酸、スチレンアルホソ酸ナトリウム、スチレンアル
 ホソ酸リチウム、スチレンアルホソ酸アモニウム、スチレンアルホソ酸イ
 ミダゾリウム、スチレンアルホソ酸ピリジニウム等を挙げることができる。

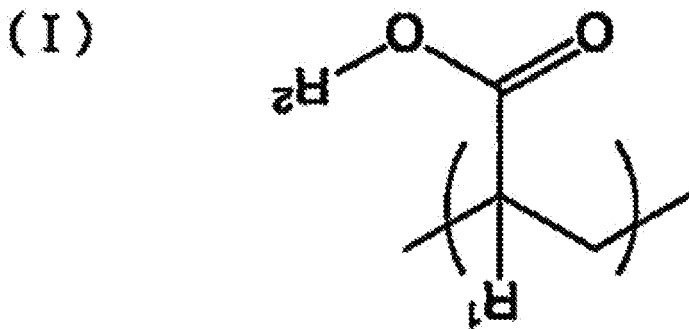
[0059]

(他の含有しうる繰り返し単位)

ブロック鎖 (B) 中の他の含有しうる繰り返し単位としては、(メタ) ア
 クリル酸系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、共役ジエン系モノマー等由
 来の繰り返し単位が例示される。

これらのうち、好ましくは、次式 (1) で表される繰り返し単位である。

[0060] [化15]



[0061] 式 (1) 中、R¹は、水素原子又はC₁～C₃アルキル基を表し、R²は、
 C₁～C₆アルキル基又はC₆～C₁₀アリールC₁～6アルキル基を表す

。ここで、C₁～C₃アルキル基、C₁～C₆アルキル基及びC₆～C₁₀

アリールC 1～6アルキル基としては、上記3級アミノ基を有する繰り返し単位の式(VI)におけるものと同様のものを例示できる。

ここで、C 1～C 3アルキル基及びC 1～C 6アルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、s-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル等が例示される。

C 6～C 10アリールC 1～C 6アルキル基としては、ベンジル、フェネチル、3-フェニル-n-プロピル、1-フェニル-n-ヘキシル、ナフタレン-1-イルメチル、ナフタレン-2-イルエチル、1-ナフタレン-2-イル-n-プロピル、インデン-1-イルメチル等が例示される。

[0062] 上記繰り返し単位の原料となる(メタ)アクリル酸系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、共役ジエン系モノマーとしては以下のものが例示される。

(メタ)アクリル酸系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸s-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸1-エチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリル酸エステル化合物；2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(エチレングリコールの単位数は2～100)(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等を例示することができ、これらは1種単独で、あるいは2種以上混合して、用いることができる。

[0063] 芳香族ビニル系モノマーとしては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-t-ブトキシスチレン、m-t-ブトキシスチレン、p-(1-エトキシエトキシ)スチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルアニリン、ビニル安息香

酸、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルキノリン、4-ビニルキノリン、2-ビニルチオフェン、4-ビニルチオフェン等のヘテロアリール化合物等を挙げることができる。これらは1種単独で、あるいは2種以上混合して、用いることができる。

[0064] 共役ジエン系モノマーとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2-エチルー1, 3-ブタジエン、2-*t*-ブチルー1, 3-ブタジエン、2-フェニルー1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチルー1, 3-ペンタジエン、3-メチルー1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、2-メチルー1, 3-オクタジエン、4, 5-ジエチルー1, 3-オクタジエン、3-ブチルー1, 3-オクタジエン、1, 3-シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3-シクロオクタジエン、1, 3-トリシクロデカジエン、ミルセン、クロロプレン等を挙げることができる。これらは1種単独で、あるいは2種以上混合して、用いることができる。

[0065] (共重合体中のブロック鎖(A)、ブロック鎖(B)以外の含有しうるブロック鎖)

本発明の共重合体は、ブロック鎖(A)及び(B)以外に、他の重合体からなるブロック鎖を有していてもよい。

そのような重合体としては、(メタ)アクリル酸系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、共役ジエン系モノマー等由来の繰り返し単位を含有する、単独重合体、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体等が例示される。

(メタ)アクリル酸系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、共役ジエン系モノマー等については、上記と同様のものが例示される。

[0066] (共重合体中のブロック鎖(A)とブロック鎖(B)の比及び分子量等の物性)

本発明の共重合体中のブロック鎖(A)とブロック鎖(B)の比は、特に

制限はないが、重量%比で、10～40対90～60、好ましくは、15～35対85～65である。また、共重合体中の酸性基を有する繰り返し単位の含有割合は、0.5～20重量%、好ましくは、1～15質量%である。

また、GPCを用いて測定した、重量平均分子量は、2,000～50,000が好ましく、2,000～20,000がより好ましい。分散剤としては特に、4,000～30,000が好ましく、4,000～15,000がより好ましい。GPCを用いて測定した、重量平均分子量と数平均分子量との比は、1.0～2.0であり、分散剤としては特に、1.0～1.5が好ましい。

[0067] (2) 共重合体の製造法

本発明のブロック共重合体の製造方法は、特に制限されず、公知の方法により製造することができるが、たとえば、モノマーをリビング重合で重合させ、ブロック共重合体とすることができる。リビング重合としてはリビングラジカル重合、リビングアニオン重合が挙げられるが、このうちリビングアニオン重合がさらに好ましい。

ブロック共重合体とするには、ブロック鎖(A)又は(B)のモノマーを重合した後、連続的に別のブロックのモノマーを重合させてブロック共重合体化してもよいし、ブロック鎖(A)とブロック鎖(B)の各モノマーを別々に反応させてブロックを作製した後、各ブロックを結合してもよい。リビングアニオン重合は、厳密に組成や分子量をコントロールすることができる点から好ましい。

[0068] リビングアニオン重合でブロック共重合体を製造する場合には、例えば、添加剤および重合開始剤を付加した溶媒に、所望のモノマーを滴下して重合することができる。この際、所望の配列のブロックポリマーとするためには、各ブロックのモノマーを、所望の配列になるよう順次滴下して、反応させる。

あるブロックのモノマーを重合し、次のブロックのモノマーを重合するには、先のブロックの重合反応の終了後、次のブロックのモノマーの滴下を開

始する。重合反応の進行は、モノマーの残量をガスクロマトグラフィーや液体クロマトグラフィーで検出することによって確認できる。また、先のブロックのモノマー滴下終了後、モノマーや溶媒の種類により異なるが、1分から1時間攪拌後、次のブロックのモノマーの滴下を開始することもできる。

各ブロックに複数種類のモノマーが含まれる場合には、それらを別々に滴下してもよいし、同時に滴下することもできる。

[0069] リビングアニオン重合で共重合体を製造する場合は、酸性基を有するモノマーの活性水素を保護しておくことが好ましい。保護基で保護した酸性基を有するモノマーを重合させた後、保護基を脱保護することにより、酸性基を有する繰り返し単位に導くことができる。

ここで保護基とは、当技術分野において、酸性基の保護基として使用されることが周知である基であれば特に限定されない。

例えば、カルボキシル基の保護基として、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、ベンジル基、メトキシメチル基、エトキシエチル基等を挙げることができる。

水酸基の保護基としては、メトキシメチル基、2-メトキシエトキシメチル基、ビス(2-クロロエトキシ)メチル基、テトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリフェニルメチル基、トリメチルシリル基、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基、*t*-ブチル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、2-メチルー2-*t*-ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

[0070] リビングアニオン重合で4級アンモニウム塩基を有するモノマーを重合するのは一般的に困難である。したがって、リビングアニオン重合で4級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位を含む重合体を製造する場合は、3級アミノ基を有する繰り返し単位の原料となるモノマーを重合した後に、該3級アミノ基を公知の方法で、4級化することができる。4級化剤としては、塩

化ベンジル、臭化ベンジル、ヨウ化ベンジル等や、塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキルや、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸ジ-*n*-プロピル等の硫酸アルキル等の一般的なアルキル化剤を挙げることができる。

[0071] リビングラジカル重合で製造する場合には、リビングアニオン重合と同様に反応を行うこともできるし、あるブロックのモノマーを重合後、次のモノマーを重合する前に、一旦重合体を精製して、先の反応のモノマーの残を除去した後に、次のモノマーを重合することもできる。各ブロックのモノマー同士が互いに混入しないことが好ましい場合には、重合体の精製を行うことが好ましい。

モノマーの重合に使用するアニオン重合開始剤としては、求核剤であって、アニオン重合性モノマーの重合を開始させる働きを有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、アルカリ金属、有機アルカリ金属化合物等を使用することができる。

[0072] アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等が挙げられる。有機アルカリ金属化合物としては、上記アルカリ金属のアルキル化物、アリル化物、アリール化物等が挙げられ、特にアルキルリチウムが好ましい。具体的には、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、エチルナトリウム、リチウムビフェニル、リチウムナフタレン、リチウムトリフェニル、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、 α -メチルスチレンナトリウムジアニオン、1, 1-ジフェニルヘキシルリチウム、1, 1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム、1, 4-ジリチオ-2-ブテン、1, 6-ジリチオヘキサン、ポリスチリルリチウム、クミルカリウム、クミルセシウム等を使用できる。これらのアニオン重合開始剤は1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0073] アニオン重合開始剤の使用量は、用いるアニオン重合性モノマー全体に対して、通常0.0001~0.2当量、好ましくは0.0005~0.1当

量である。この範囲のアニオン重合開始剤を用いることによって、目的とする重合体を収率よく製造することができる。

本発明における重合温度は、移動反応や停止反応などの副反応が起こらず、モノマーが消費され重合が完結する温度範囲であれば特に制限されないが、 -100°C 以上溶媒沸点以下の温度範囲で行なわれることが好ましい。また、モノマーの重合溶媒に対する濃度は、特に制限されないが、通常、1～40重量%であり、2～15重量%であることが好ましい。

[0074] 本発明の製造方法に用いられる重合溶媒は、重合反応に関与せず、かつ重合体と相溶性のある溶媒であれば特に制限されず、具体的には、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、トリオキサンなどのエーテル系化合物、テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチルホスホリックトリアミドなどの第3級アミンなどの極性溶媒や、ヘキサンやトルエンなどの脂肪族、芳香族又は脂環式炭化水素化合物などの非極性溶媒又は低極性溶媒を例示することができる。これらの溶媒は、1種単独で、又は2種以上の混合溶媒として用いることができる。本発明の製造方法においては、非極性溶媒又は低極性溶媒を極性溶媒と併用した場合でも、精度よく重合をコントロールすることができ、例えば、非極性溶媒又は低極性溶媒は、溶媒全体に対して、5vol%以上用いることができ、20vol%以上用いてもよく、50vol%以上用いてもよい。

本発明においては、必要に応じて、ジエチル亜鉛等のジアルキル亜鉛、ジブチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム、トリエチルアルミニウム等の有機金属を、重合安定化剤、モノマーや溶媒の精製剤として使用することもできる。

[0075] 本発明においては、必要に応じてアルカリ金属塩、またはアルカリ土類金属塩などの添加剤を、重合開始時又は重合中に添加することができる。このような添加剤として、具体的には、ナトリウム、カリウム、バリウム、マグネシウムの硫酸塩、硝酸塩、ホウ酸塩などの鉱酸塩やハロゲン化物を例示することができ、より具体的には、リチウムやバリウムの塩化物、臭化物、ヨ

化物や、ホウ酸リチウム、硝酸マグネシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどを挙げることができる。これらの中でも、リチウムのハロゲン化物、例えば塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、フッ化リチウムが好ましく、塩化リチウムが特に好ましい。

[0076] (3) 本発明の共重合体の用途

本発明の共重合体は、塗料、印刷インク、インクジェットインク、カラーフィルタ用顔料分散物等における顔料分散にきわめて有用である。

[0077] [実施例]

以下実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの例示に限定されるものではない。

実施例 1

[0078] (重合工程)

1000 mL フラスコにテトラヒドロフラン（以下、THFと略すことがある）594.35 g、塩化リチウム（3.63 重量%濃度THF溶液）10.98 gを加え、-60℃まで冷却した。その後、n-ブチルリチウム7.89 g（15.36 重量%濃度ヘキサン溶液）を加え、10分間熟成した。

次に、メタクリル酸1-エトキシエチル（以下、EEMAと略すことがある）4.04 g、メタクリル酸n-ブチル（以下、nBMAと略すことがある）61.33 g、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（PME-200 日油株式会社製）（以下、PEGMAと略すことがある）26.19 gの混合液を30分かけて滴下し、滴下後30分反応を継続した。そしてガスクロマトグラフィー（以下、GCと略す）・ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略す）（移動相THF、DMF）を測定し、モノマーの消失を確認した。

次にメタクリル酸2-（ジメチルアミノ）エチル（以下、DMMAと略すことがある）39.71 gを滴下し、滴下後30分反応継続した。そして、GC・GPC（移動相DMF）を測定し、モノマーの消失を確認した後、メ

タノール 3.21 g を加えて反応を停止した。

得られた共重合体を GPC（移動相 DMF）により分析し、分子量（ M_w ）が 5260、分子量分布が 1.09、組成比が $\text{DMMA} - [\text{nBMA} / \text{PEGMA} / \text{EEMA}] = 30 - [47 / 20 / 3]$ 重量%の共重合体であることを確認した。

[0079]（脱保護工程）

得られた前駆体ポリマーの 50 重量%濃度のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、PGMEA と略することがある）溶液 200 g を、160°C に加温し 3 時間反応させた。

得られた共重合体を GPC（移動相 DMF）により分析し、分子量（ M_w ）が 5140、分子量分布が 1.08、組成比が $\text{DMMA} - [\text{nBMA} / \text{PEGMA} / \text{MA}] = 31 - [47 / 20 / 2]$ 重量%の共重合体であることを確認した（MA は、メタクリル酸を表す）。

実施例 2

[0080]（重合工程）

1000 mL フラスコに THF 695.92 g、塩化リチウム（3.63 重量%濃度 THF 溶液）13.83 g を加え、−60°C まで冷却した。その後、*n*-ブチルリチウム（15.36 重量%濃度ヘキサン溶液）9.29 g を加え、10 分間熟成した。

次に、EEMA 8.47 g、nBMA 71.15 g、PEGMA 31.16 g の混合液を 30 分かけて滴下し、滴下後 30 分間反応を継続した。そして GC・GPC（移動相 THF、DMF）を測定し、モノマーの消失を確認した。

次に DMMA 45.39 g を滴下し、滴下後 30 分反応継続した。そして GC・GPC（移動相 DMF）を測定しモノマーの消失を確認した後、メタノール 3.21 g を加えて反応を停止した。

得られた共重合体を GPC（移動相 DMF）により分析し、分子量（ M_w ）が 5610、分子量分布が 1.10、組成比が $\text{DMMA} - [\text{nBMA} / \text{P}$

EGMA/EMA] = 29 - [46/20/5] 重量%の共重合体であることを確認した。

[0081] (脱保護工程)

得られた共重合体の50重量%濃度のPGMEA溶液213 gを、160℃に加温し3.5時間熟成させた。

得られた共重合体をGPC(移動相DMF)により分析し、分子量(M_w)が4800、分子量分布が1.12、組成比がDMMA-[nBMA/PEGMA/MA] = 30 - [47/20/3] 重量%の共重合体であることを確認した。

実施例 3

[0082] (重合工程)

1000 mLフラスコにTHF 578.66 g、塩化リチウム(3.63重量%濃度THF溶液) 11.20 gを加え、-60℃まで冷却した。その後、n-ブチルリチウム(15.36重量%濃度ヘキサン溶液) 7.34 gを加え、10分間熟成した。

続いて、メタクリル酸メチル(以下、MMAと略すことがある) 4.30 gを添加し、5分間反応を継続した。そして、GC測定でモノマーの消失を確認後、一部をサンプリングしてGPC測定(移動相DMF)を行ったところ、分子量293(2.92量体)の重合体が生成していた。

次に、EMA 4.52 g、メタクリル酸2-エチルヘキシル(以下、EHMAと略すことがある) 19.80 g、nBMA 19.50 g、MMA 36.48 g、メタクリル酸ベンジル(以下、BzMAと略すことがある) 15.03 g、PEGMA 11.99 gの混合液を30分かけて滴下し、滴下後30分間反応を継続した。そしてGC・GPC(移動相THF、DMF)を測定しモノマーの消失を確認した。

次にDMMA 36.98 gを滴下し、滴下後30分間、反応を継続した。そしてGC・GPC(移動相DMF)を測定しモノマーの消失を確認した後、メタノール3.21 gを加えて反応を停止した。

得られた共重合体をGPC（移動相DMF）により分析し、分子量（ M_w ）が6780、分子量分布が1.08、組成比がDMMA-[MMA/nBMA/EHMA/PEGMA/BzMA/EEMA]=25-[28/13/13/8/10/3]重量%の共重合体であることを確認した。

[0083]（脱保護工程）

得られた共重合体の50重量%濃度のPGMEA溶液200gを、160℃に加温し3時間反応させた。

得られた共重合体をGPC（移動相DMF）により分析し、分子量（ M_w ）が6120、分子量分布が1.10、組成比がDMMA-[MMA/nBMA/EHMA/PEGMA/BzMA/MA]=25-[28/13/14/8/10/2]重量%の共重合体であることを確認した。

実施例 4

[0084]（重合工程）

1000mLフラスコにTHF683.03g、塩化リチウム（3.63重量%濃度THF溶液）11.92gを加え、-60℃まで冷却した。その後、n-ブチルリチウム（15.36重量%濃度ヘキサン溶液）8.32gを加え、10分間熟成した。

続いてMMA5.06gを添加し、5分間反応を継続した。そしてGC測定でモノマーの消失を確認後、一部をサンプリングしてGPC測定（移動相DMF）を行ったところ、分子量311（3.10量体）の重合体が生成していた。

次に、EEMA9.68g、EHMA22.0g、nBMA22.09g、MMA41.60g、BzMA16.83g、PEGMA13.75gの混合液を30分かけて滴下し、滴下後30分間、反応を継続した。そしてGC・GPC（移動相THF、DMF）を測定し、モノマーの消失を確認した。

次にDMMA42.06gを滴下し、滴下後30分間、反応を継続した。そしてGC・GPC（移動相DMF）を測定し、モノマーの消失を確認した。

後、メタノール 4. 48 g を加えて反応を停止した。

得られた共重合体を GPC（移動相 DMF）により分析し、分子量（ M_w ）が 6980、分子量分布が 1. 10、組成比が DMMA—[MMA/nBMA/EHMA/PEGMA/BzMA/EEMA] = 24—[27/13/13/8/10/5] 重量%の共重合体であることを確認した。

[0085]（脱保護工程）

得られた前駆体ポリマーの 50 重量%濃度の PGMEA 溶液 212. 32 g を、160℃に加熱し 4 時間反応させた。

得られた共重合体を GPC（移動相 DMF）により分析し、分子量（ M_w ）が 5300、分子量分布が 1. 13、組成比が DMMA—[MMA/nBMA/EHMA/PEGMA/BzMA/MA] = 25—[28/13/13/8/10/3] 重量%の共重合体であることを確認した。

[0086] [比較例 1]

1000 mL フラスコに THF 558. 67 g、塩化リチウム（3. 63 重量%濃度 THF 溶液）10. 28 g を加え、−60℃まで冷却した。その後、*n*-ブチルリチウム（15. 36 重量%濃度ヘキサン溶液）7. 60 g を加え、10 分間熟成した。

続いて MMA 4. 38 g を添加し、5 分間反応を継続した。そして GC 測定でモノマーの消失を確認後、一部をサンプリングして GPC 測定（移動相 DMF）を行ったところ、分子量 346（3. 46 量体）の重合体が生成していた。

次に、EHMA 17. 08 g、nBMA 16. 95 g、MMA 31. 66 g、BzMA 8. 01 g、PEGMA 9. 48 g の混合液を 30 分かけて滴下し、滴下後 30 分反応を継続した。そして GC・GPC（移動相 THF、DMF）を測定しモノマーの消失を確認した。

次に、DMMA 42. 98 g を滴下し、滴下後 30 分反応継続した。そして、GC・GPC（移動相 DMF）を測定しモノマーの消失を確認した後、メタノール 2. 40 g を加えて反応を停止した。

得られた共重合体をGPC（移動相DMF）により分析し、分子量（ M_w ）が7100、分子量分布が1.10、組成比がDMMA-[MMA/nBMA/EHMA/PEGMA/BzMA]=33-[28/13/13/7/6]重量%の共重合体であることを確認した。

[0087] 上記実施例1～4及び比較例1で得られた共重合体溶液を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの40重量%溶液とした後、これらを顔料分散剤として用いて、以下の顔料分散液を調製した。

顔料としてC.I.ピグメントグリーン36とC.I.ピグメントイエロー150との60/40（質量比）混合物15質量部、顔料分散剤として上記実施例1～4及び比較例1で得られたいずれかの共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を10質量部、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート55質量部及びジエチレングリコールメチルエチルエーテル20質量部を用いて、ビーズミルにより12時間混合・分散して顔料分散液を調製した。

その結果、実施例1～4で得られた共重合体を用いて調製された顔料分散液は、鮮やかな緑色を示し、23℃で2週間保管した後も、調製直後と変わらぬ粘度値を示した。一方、比較例1で得られた共重合体を用いて調製された顔料分散液は、鮮やかな緑色を示したが、23℃で2週間保管した後、粘度値が調製直後対比で9%増加した。

産業上の利用可能性

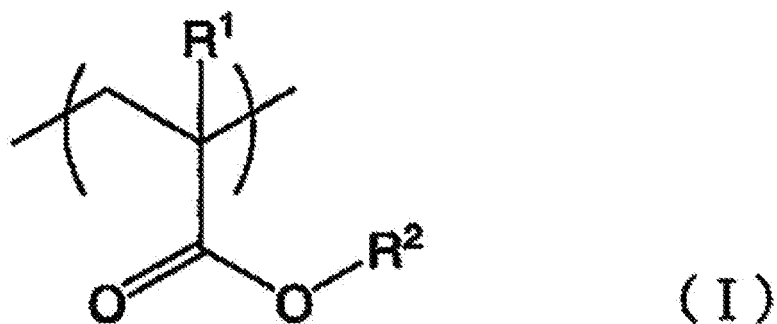
[0088] 本発明の共重合体は顔料分散性に優れており、例えば、光学的カラーフィルターの製造に使用されるカラーフィルター用顔料分散剤として使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 3級アミノ基を有する繰り返し単位及び4級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を含む重合体からなるブロック鎖（A）と、ポリオキシアルキレン鎖を有する繰り返し単位及び酸性基を有する繰り返し単位を含む共重合体からなるブロック鎖（B）とを含有することを特徴とする共重合体。

[請求項2] ブロック鎖（B）が、さらに、式（I）

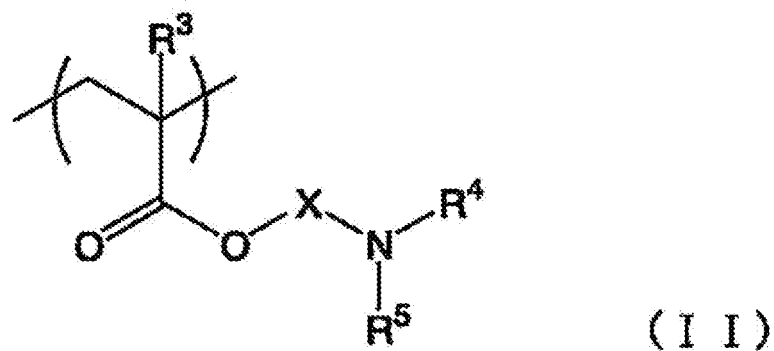
[化1]



（式中、R¹は、水素原子又はC 1～C 3アルキル基を表し、R²は、C 1～C 6アルキル基又はC 6～C 10アリールC 1～C 6アルキル基を表す。）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1に記載の共重合体。

[請求項3] 3級アミノ基を有する繰り返し単位及び4級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位が、式（I I）

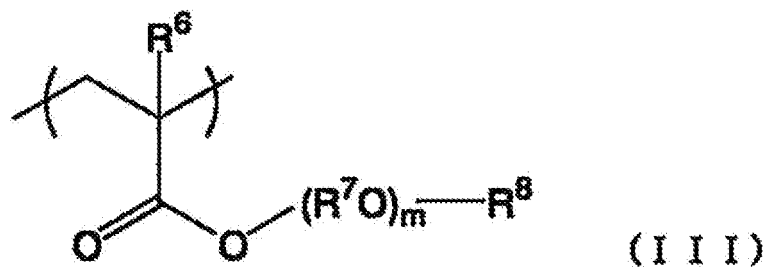
[化2]



(式中、 R^3 は、水素原子又はC 1～C 3アルキル基を表し、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、C 1～C 6アルキル基又はC 6～C 10アリールC 1～C 6アルキル基を表し、Xは、C 1～C 10アルキレン基又はC 1～C 10アルキレンーOーC 1～C 10アルキレン基を表す。)で表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項1又は2に記載の共重合体。

[請求項4] ポリオキシアルキレン鎖を有する繰り返し単位が、式 (I I I)

[化3]

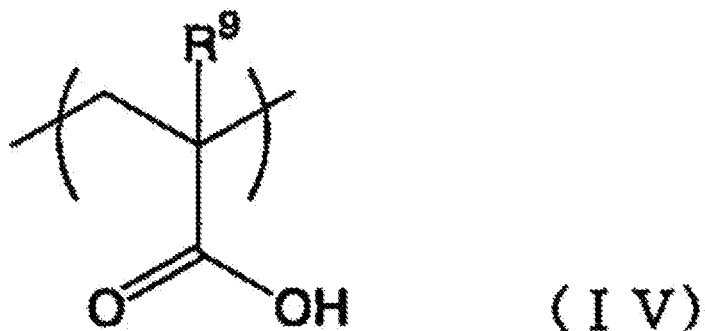


(式中、 R^6 は、水素原子又はC 1～C 3アルキル基を表し、 R^7 は、炭素数2～4のアルキレン基を表し、 R^8 は、水素原子又はC 1～C 6アルキル基を表し、mは、2～150のいずれかの整数を表し、 R^7 O同士は、同一でも相異なってもよい。)で表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の共重

合体。

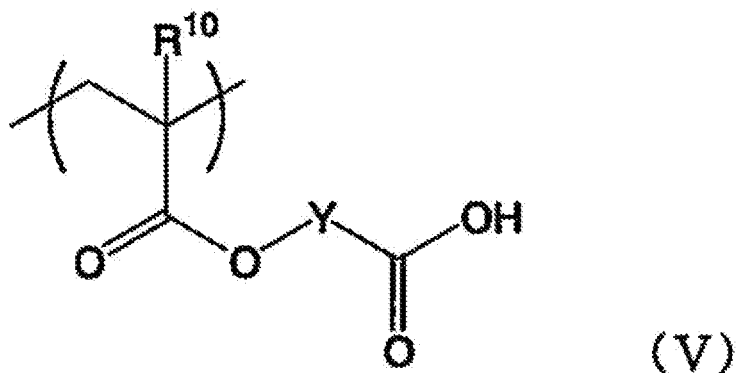
[請求項5] 酸性基を有する繰り返し単位が、式 (I V)

[化4]



(式中、R⁹は、水素原子又はC 1～C 3アルキル基を表す。) で表される繰り返し単位、又は式 (V)

[化5]



(式中、R¹⁰は、水素原子又はC 1～C 3アルキル基を表し、Yは、C 1～C 10アルキレン基又はC 1～C 10アルキレンーOーC 1～C 10アルキレン基を表す。) で表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の共重合体。