

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 100**

51 Int. Cl.:

C08F 279/02 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06766659 .4**

96 Fecha de presentación: **13.06.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1892255**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.02.2008**

54

Título: **Polímero de ácido acrílico**

30

Prioridad:

15.06.2005 JP 2005175804

15.06.2005 JP 2005175808

15.06.2005 JP 2005175810

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

04.12.2012

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

04.12.2012

73 Titular/es:

**NIPPON SODA CO., LTD. (100.0%)
2-1, OHTEMACHI 2-CHOME CHIYODA-KU,
TOKYO 100-8165, JP**

72 Inventor/es:

**KUBO, HIDEO;
MATSUMOTO, HITOSHI;
SHIMOTORI, TAKESHI y
KAWABE, TOORU**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 392 100 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímero de ácido acrílico.

CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere a un nuevo copolímero basado en ácido acrílico que es útil como un material de una protección.

FUNDAMENTO DE LA TÉCNICA

10 Como un material fotosensible para una protección ArF se conoce, por ejemplo, un material sensible a la radiación que comprende una resina (A) que tiene al menos un grupo funcional alicíclico que contiene un grupo polar, y una sustancia (B) que tiene al menos un grupo funcional capaz de generar un grupo soluble en álcali a través de un ácido en una molécula. Un copolímero de un metacrilato de mono- o trihidroxiadamantilo y metacrilato de t-butilo, se enumera como la resina (A) y la resina es una resina que tiene transparencia a un láser excímero y es excelente en el desarrollo de propiedades y resistencia al grabado en seco (véase Documento de Patente 1).

Además, se sabe que un polímero basado en ácido acrílico que tiene un bajo peso molecular y distribución estrecha de peso molecular es útil como un material fotosensible para una protección ArF (véase Documento de Patente 2).

15 Documento de Patente 1: Solicitud de Patente No Examinada Japonesa, Primera Publicación núm. Hei 11-109632.

Documento de Patente 2: Solicitud de Patente No Examinada Japonesa, Primera Publicación núm. 2003-82010.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

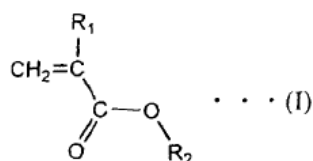
Sin embargo, un material fotosensible convencional no necesariamente tiene suficiente rendimiento para la formación de un diseño de dimensiones minúsculas.

20 Un objeto de la presente invención es proporcionar un polímero basado en ácido acrílico que es útil para la aplicación tal como un material fotosensible de protección que tiene un rendimiento que permite la formación de un diseño de dimensiones diminutas.

25 Los actuales inventores han estudiado de forma intensiva para alcanzar así el objeto anterior y encontraron que el objeto anterior puede alcanzarse usando un polímero que contiene una unidad de repetición derivada de un éster (α -alquilo inferior)acrílico que tiene un grupo funcional específico como una parte del brazo de un polímero en estrella o que controla un bajo peso molecular, y así la presente invención se ha completado.

Esto es, la presente invención incluye lo siguiente.

(1) Un polímero basado en ácido acrílico que es un polímero en estrella que contiene una unidad de repetición derivada de un éster (α -alquilo inferior)acrílico representada por la fórmula (I):



30 (en donde R_1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, y R_2 representa un grupo funcional alicíclico que contiene un grupo polar, o un grupo funcional que contiene un anillo de lactona que contiene un grupo polar.

35 (2) El polímero basado en ácido acrílico según (1), en donde el grupo polar en R_2 de fórmula (I) es un grupo hidroxilo, un grupo hidroxilo protegido, un grupo carboxilo o un grupo éster.

(3) El polímero basado en ácido acrílico según cualquiera de (1) o (2), en donde una parte del núcleo es un núcleo formado por reticulado de un agente de acoplamiento polifuncional.

(4) El polímero basado en ácido acrílico según (3), en donde el agente de acoplamiento polifuncional es un compuesto que tiene al menos dos dobles enlaces polimerizables por molécula.

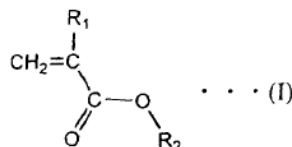
40 (5) El polímero basado en ácido acrílico según (3) o (4), en donde el agente de acoplamiento polifuncional es un poli(α -alquilo inferior)acrilato.

(6) El polímero basado en ácido acrílico según cualquiera de (1) a (5), en donde el polímero que constituye la parte del brazo tiene un peso molecular promedio en número de 5.000 o menos.

(7) El polímero basado en ácido acrílico según cualquiera de (1) a (5), en donde el polímero que constituye la parte del brazo tiene un peso molecular promedio en número de 4.000 o menos.

(8) Un polímero basado en ácido acrílico que contiene una unidad de repetición derivada de un poli(α -alquilo inferior)acrilato, y una unidad de repetición derivada de un éster (α -alquilo inferior)acrílico representado por la fórmula (I):

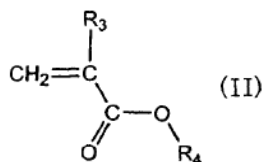
5



(en donde R_1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, y R_2 representa un grupo funcional alicíclico que contiene un grupo polar, o un grupo funcional que contiene un anillo de lactona que contiene un grupo polar).

10 (9) El polímero basado en ácido acrílico según cualquiera de (1) a (8), en donde una relación de un peso molecular promedio en peso (M_w) a un peso molecular promedio en número (M_n), (M_w/M_n), es de 1,01 a 1,50.

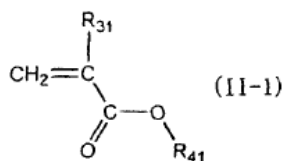
(10) Un polímero basado en ácido acrílico que contiene una unidad de repetición derivada de un éster (α -alquilo inferior)acrílico representado por la fórmula (II):



15 (en donde R_3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, R_4 representa un grupo funcional que contiene un esqueleto alicíclico que contiene un grupo polar, o un grupo funcional que contiene un anillo de lactona que contiene un grupo polar y tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 4.000 o menos.

20 (11) El polímero basado en ácido acrílico según (10), que es un copolímero que contiene una unidad de repetición derivada de un éster (α -alquilo inferior)acrílico distinto de una unidad de repetición derivada de un éster (α -alquilo inferior)acrílico representado por la fórmula (II).

(12) Un polímero basado en ácido acrílico que contiene una unidad de repetición derivada de un éster (α -alquilo inferior)acrílico representado por la fórmula (II-1):



25 (en donde R_{31} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, y R_{41} representa un grupo funcional que contiene un esqueleto alicíclico que contiene un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo, o un grupo funcional que contiene un anillo de lactona que contiene un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo) y tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 5.000 o menos.

(13) El polímero basado en ácido acrílico según cualquiera de (9) a (12) en donde una relación de un peso molecular promedio en peso (M_w) a un peso molecular promedio en número (M_n), (M_w/M_n), es de 1,01 a 1,30.

30 El polímero basado en ácido acrílico de la presente invención tiene distribución estrecha de peso molecular y es excelente en la capacidad de degradación de ácido, y es además extremadamente excelente en la solubilidad en un disolvente, y por lo tanto es útil para un material de protección. Según el método de la presente invención, un polímero que tiene distribución estrecha de peso molecular puede producirse fácilmente y de forma segura, y su valor en utilidad industrial es grande.

35 MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

El polímero basado en ácido acrílico de la presente invención es un polímero en estrella en que una unidad de repetición derivada de un éster (α -alquilo inferior)acrílico representado por la fórmula (I), se usa como una parte de

brazo. Éster (α -alquilo inferior)acrílico significa un éster acrílico y un éster α -alquilo inferior acrílico, y (α -alquilo inferior)acrilato significa un acrilato y un α -alquilo inferior acrilato. En adelante, el éster (α -alquilo inferior)acrílico se denomina como un éster acrílico y el (α -alquilo inferior)acrilato se denomina como un acrilato.

5 En la fórmula (I), R_1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, y R_2 representa un grupo orgánico que tiene un grupo polar. El grupo alquilo inferior se refiere a un grupo alquilo C1-C5 y ejemplos específicos incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo y un grupo isopropilo, de los cuales se prefiere un grupo metilo. En la siguiente descripción, el grupo alquilo inferior es como se define anteriormente. Grupo orgánico es un nombre genérico de un grupo funcional que contiene al menos un átomo de carbono y es preferiblemente un grupo funcional de 5 o más C, y es más preferiblemente un grupo funcional C6-C20. El grupo orgánico es un grupo funcional que

10 tiene un esqueleto alicíclico (grupo funcional alicíclico) y un grupo funcional que tiene un esqueleto de anillo de lactona (grupo funcional que contiene anillo de lactona).

Ejemplos específicos del grupo polar incluyen un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo carboxilo, un grupo éster, un grupo acilo, un grupo benzoilo, un grupo sulfonilo, un grupo sulfinilo, un grupo sulfenilo, un grupo amino no sustituido o sustituido, un grupo carbamoilo y un grupo sulfamoilo, de los que un grupo hidroxilo, un grupo hidroxilo protegido, un grupo carboxilo y un grupo éster, se prefieren particularmente. Grupo hidroxilo protegido significa un grupo funcional en que el hidrógeno activo se modifica con un grupo funcional que puede usarse como un grupo protector de un grupo hidroxilo. Ejemplos específicos incluyen grupos alcoxi tales como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo metoximetoxi, un grupo 1-metoxietoxi, un grupo 1-etoxietoxi, un grupo 1-metoxipropoxi, un grupo 1-metil-1-metoxietoxi, un grupo 1-(isopropoxi)etoxi, un grupo 2-metoxietoximetoxi, un grupo bis(2-cloroetoxi)metoxi, un grupo 2-tetrahidropiraniilo, un grupo 4-metoxi-2-tetrahidropiraniilo, un grupo 2-tetrahidrofuranilo, un grupo trifenilmetoxi, un grupo 2-(trimetilsilil)etoximetoxi y un grupo trimetilsililmetoxi; grupos ariloxi tales como un grupo fenoxi, un grupo benciloxi y un grupo naftiloxi; grupos aciloxi tales como un grupo acetoxi y un grupo benzoiloxi; grupos sulfoniloxi tales como un grupo mesiloxi y un grupo tosiloxi; grupos dialquilcarbamoiloxi tales como un grupo dimetilcarbamoiloxi; y grupos sililoxi tales como un grupo trimetilsililoxi y un grupo t-butildimetilsililoxi.

15

20

25

Ejemplos específicos del grupo éster incluyen un grupo metoxicarbonilo, un grupo etoxicarbonilo, un grupo fenoxicarbonilo, un grupo t-butoxicarbonilo y un grupo 1-etoxietoxicarbonilo.

No hay restricciones particulares en el número de los grupos polares y dos o más grupos polares pueden incluirse, y además no hay restricciones particulares en la posición de los mismos. La solubilidad en el disolvente y la estabilidad se mejoran por inclusión del grupo polar.

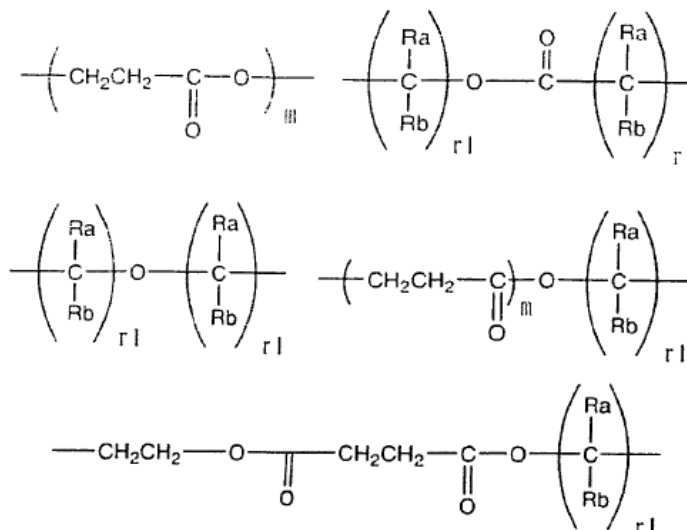
30

Ejemplos específicos del grupo funcional alicíclico incluye grupos orgánicos representados por la fórmula (III) mostrada debajo. En este momento, el A mostrado debajo puede contener el grupo polar como un sustituyente, aunque el B mostrado debajo contiene preferiblemente el grupo polar. Ejemplos típicos del grupo polar incluyen, aunque no están limitados a, un grupo hidroxilo y un grupo carboxilo.

35

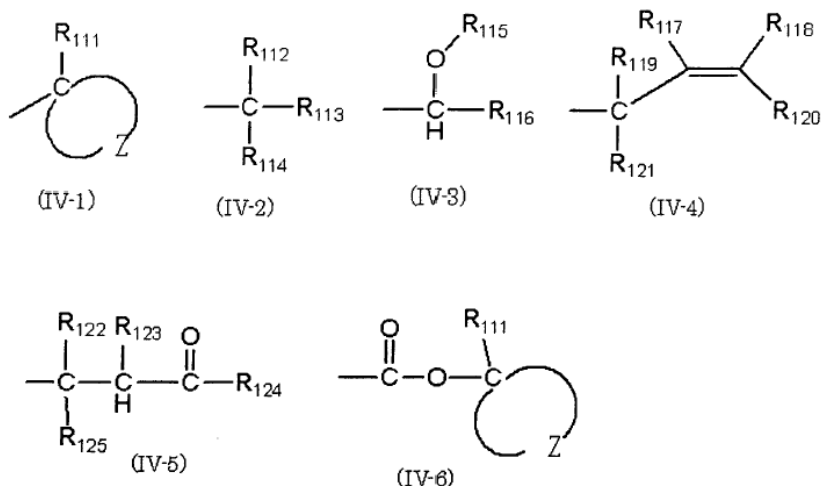


En la fórmula, A representa un enlace sencillo, un grupo éter, un grupo éster, un grupo carbonilo, un grupo alquileo o un grupo divalente de una combinación de estos grupos, y los ejemplos específicos incluyen grupos divalentes representados por fórmulas mostradas debajo.



5 En las fórmulas mostradas anteriormente, Ra y Rb representa cada uno, de forma independiente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que puede contener un sustituyente, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi. De forma específica, se prefieren grupos alquilo inferiores tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo y un grupo n-butilo. Ejemplos del sustituyente del grupo alquilo sustituido incluyen un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un átomo halógeno y un grupo alcoxi, y ejemplos del grupo alcoxi incluyen grupos alcoxi C1-C4 tal como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi y un grupo butoxi. Ejemplos del átomo halógeno incluyen un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de flúor y un átomo de yodo. rl representa un número entero de 1 a 10, y m representa cualquier número entero de 1 a 3.

En la fórmula, B representa cualquiera de las fórmulas (IV-1) a (IV-6).



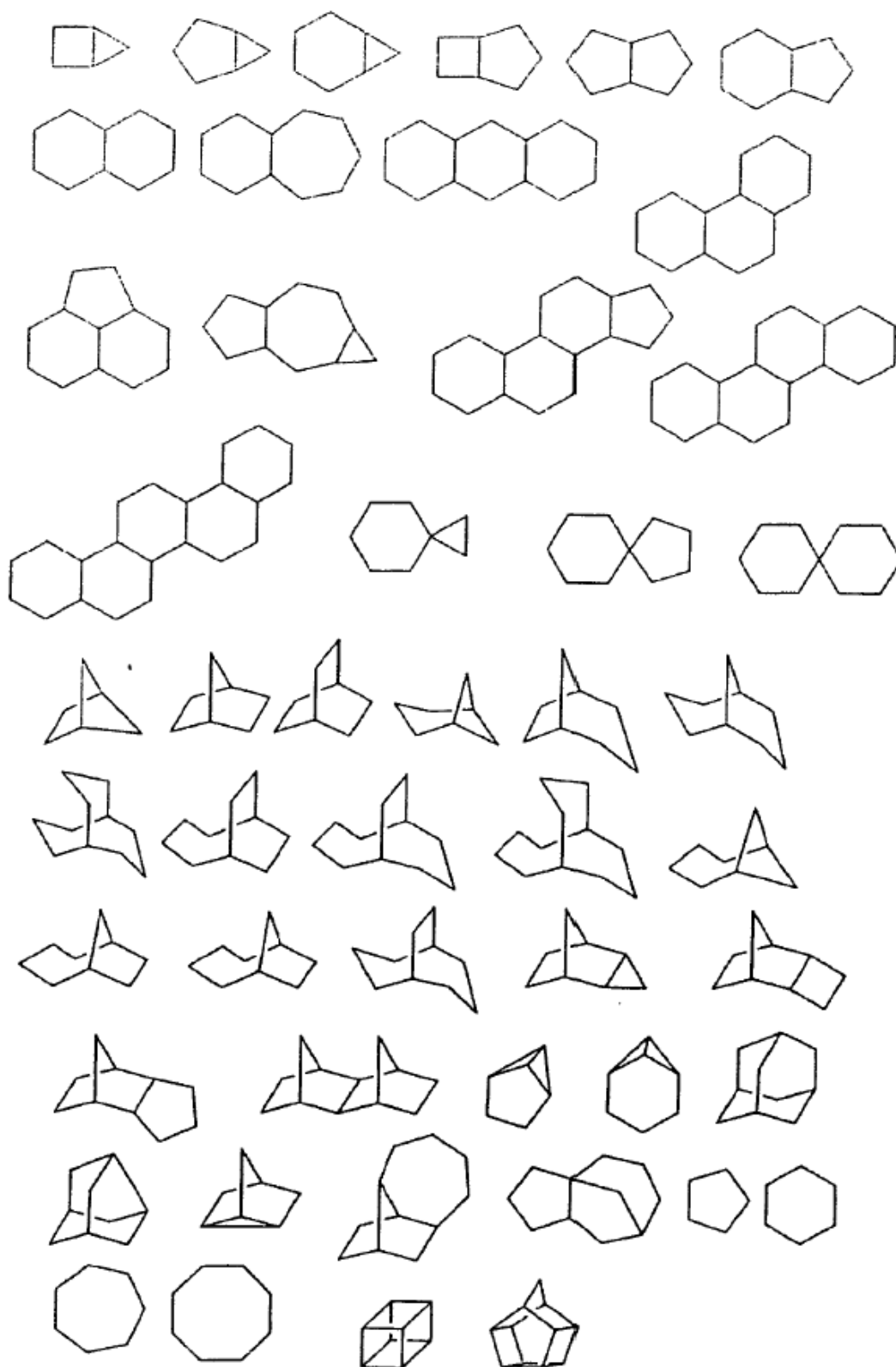
10 En las fórmulas (IV-1) y (IV-6) mostradas anteriormente, R₁₁₁ representa un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo o un grupo alquilo C1-C5 que puede contener un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como un sustituyente, y Z representa un grupo atómico necesario para formar un grupo hidrocarburo alicíclico con un átomo de carbono y puede contener un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como el sustituyente. Cuando R₁₁₁ es un grupo alquilo C1-C5, puede contener una cadena lineal o una cadena ramificada. En la siguiente descripción, el grupo alquilo es como se define anteriormente.

15 En las fórmulas (IV-2) y (IV-3) mostradas anteriormente, R₁₁₂ a R₁₁₆ representa un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo alquilo C1-C4 que puede contener un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como el sustituyente, o un grupo hidrocarburo alicíclico que puede contener un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como el sustituyente. Al menos uno de R₁₁₂ a R₁₁₄, o bien R₁₁₅ o R₁₁₆, representa un grupo hidrocarburo alicíclico que puede contener un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como el sustituyente.

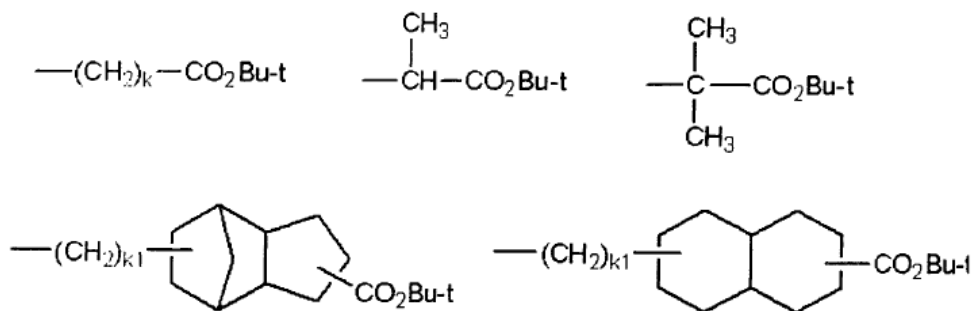
20 En la fórmula (IV-4) mostrada anteriormente, R₁₁₇ a R₁₂₁ representa cada uno, de forma independiente, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C1-C4 que puede contener un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como el sustituyente, o un grupo hidrocarburo alicíclico que puede contener un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como el sustituyente. Al menos uno de R₁₁₇ a R₁₂₁ representa un grupo hidrocarburo alicíclico que puede contener un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como el sustituyente, y o bien R₁₁₉ o R₁₂₁ representa un grupo alquilo C1-C4 que puede contener un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como el sustituyente, o un grupo hidrocarburo alicíclico que puede contener un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como el sustituyente.

25 En la fórmula (IV-5) mostrada anteriormente, R₁₂₂ a R₁₂₅ representa cada uno, de forma independiente, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C1-C4 que puede contener un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como el sustituyente, o un grupo hidrocarburo alicíclico que puede contener un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como el sustituyente. Al menos uno de R₁₂₂ a R₁₂₅ representa un grupo hidrocarburo alicíclico que puede contener un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como el sustituyente.

30 Ejemplos específicos del grupo hidrocarburo alicíclico que puede contener un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como el sustituyente incluyen esqueletos representados por las fórmulas mostradas posteriormente. En la presente invención, dicho grupo hidrocarburo alicíclico preferiblemente contiene un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo, y no hay restricciones particulares en la posición de sustitución y el número de los grupos.



Ejemplos específicos de R_2 incluyen grupos orgánicos mostrados debajo. Mientras el grupo t-butoxicarbonilo se usó como un ejemplo típico del grupo polar, el grupo polar no se limita a él.

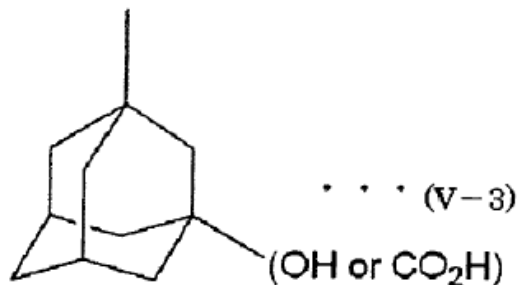
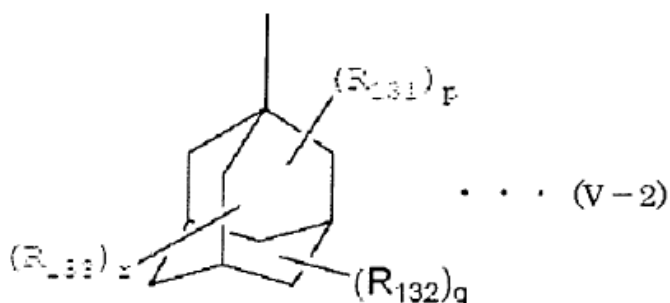
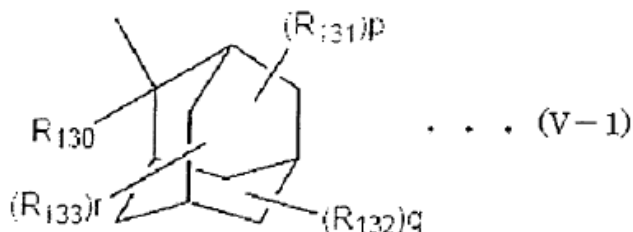


(k es un número entero de 1 o más, y k1 es 0 o un número entero de 1 o más).

De estos grupos, se prefiere un grupo adamantilo que contiene un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como el sustituyente y se prefieren grupos adamantilo representados por las fórmulas (V-1) a (V-3) mostradas debajo.

5

Particularmente, se prefieren un grupo adamantilo representado por (V-3) y un grupo adamantilo cuyo hidrógeno activo está protegido con un grupo funcional apropiado.

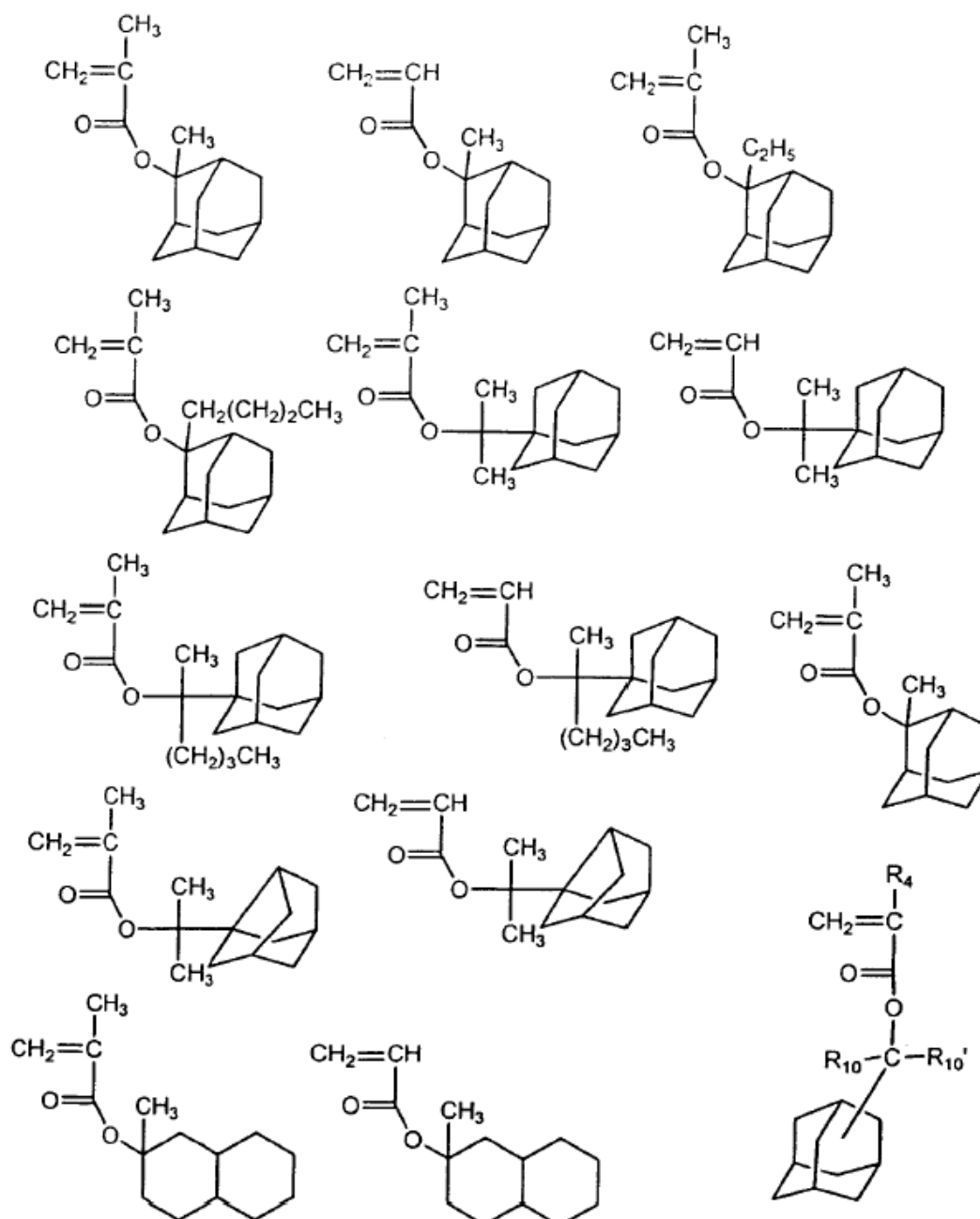


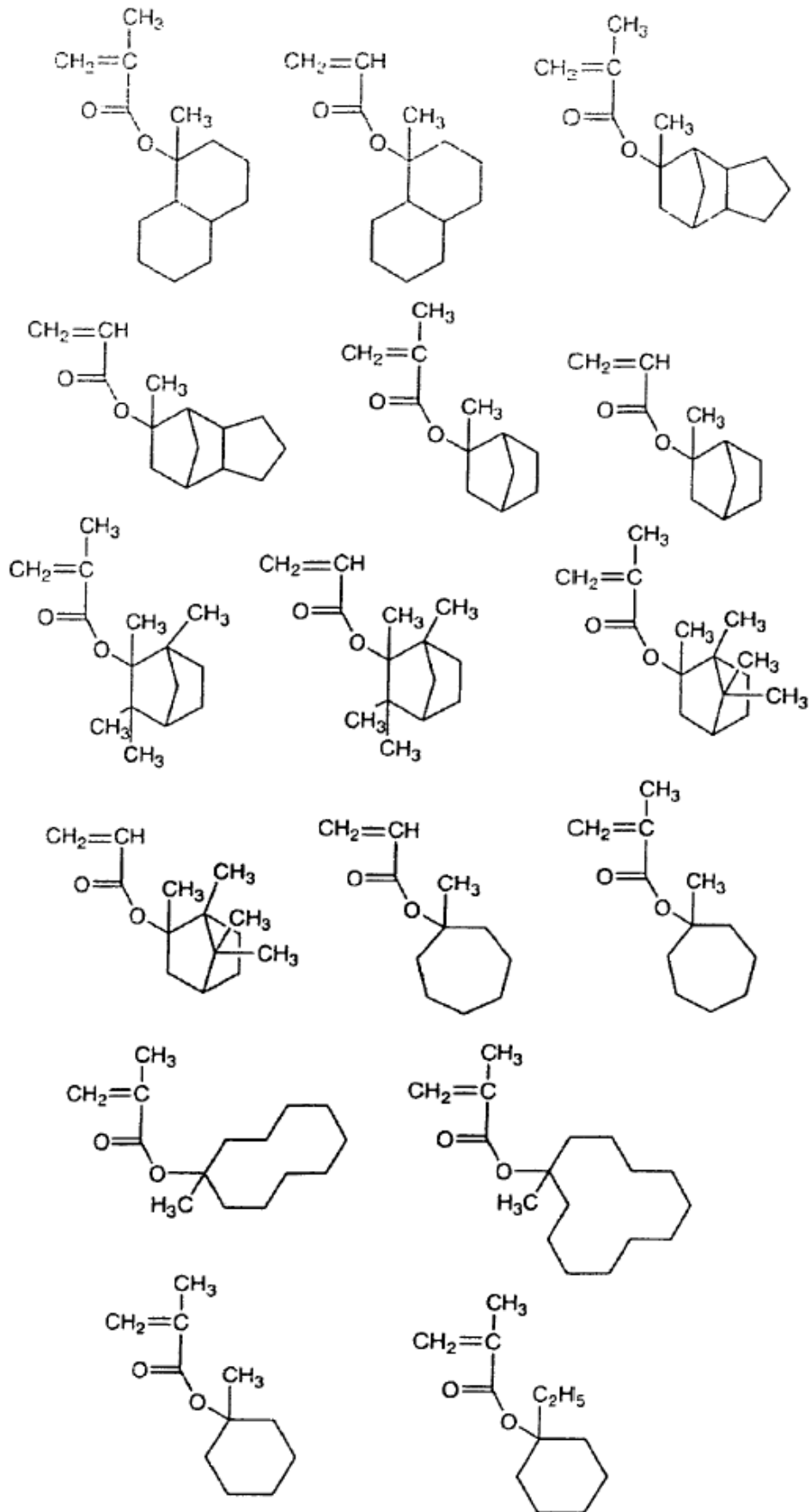
10

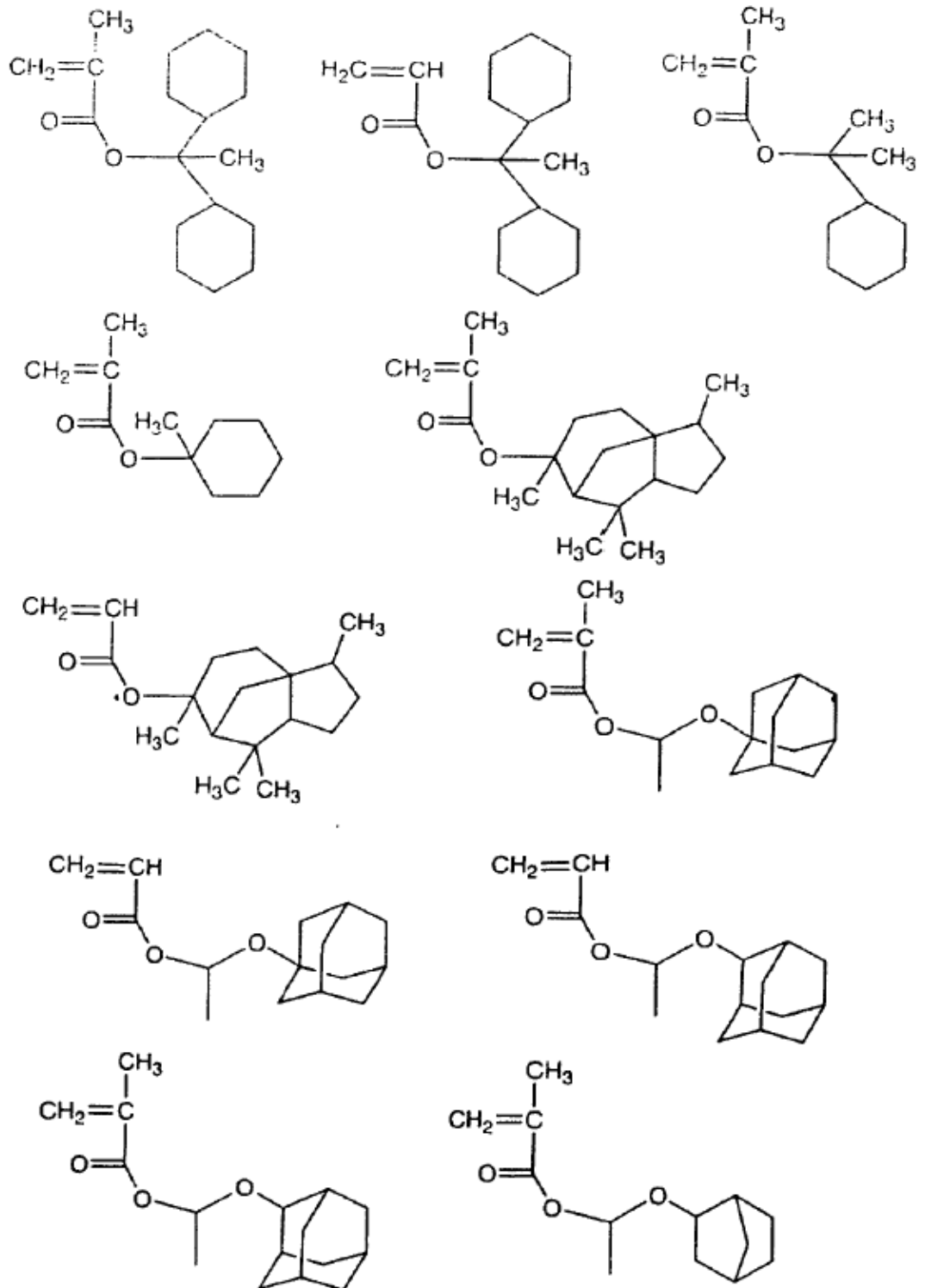
En la fórmula (V-1) y la fórmula (V-2), R₁₃₀ representa un grupo alquilo que puede contener un sustituyente, R₁₃₁ y R₁₃₂ representa cada uno, de forma independiente, un grupo hidroxilo, un átomo halógeno, un grupo carboxilo, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcoxi, un grupo alcocarbonilo o un grupo acilo, y al menos uno de R₁₃₁ y R₁₃₂ es un grupo hidroxilo o un grupo carboxilo. p, q y r representa cada uno, de forma

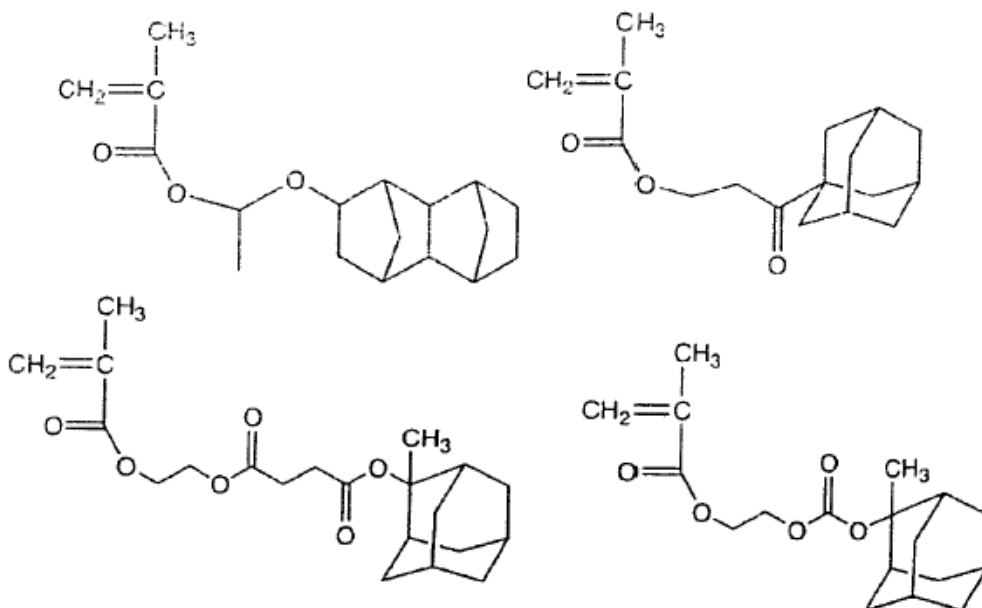
independiente, 0 o cualquier número entero de 1 a 3, y al menos uno de ellos es 1 o más. Cuando p, q o r es 2 o más, R₁₃₁ puede ser igual o diferente, R₁₃₂ puede ser igual o diferente y R₁₃₃ puede ser igual o diferente.

5 Ejemplos específicos del éster acrílico representado por la fórmula (I) que contiene un grupo funcional alicíclico que tiene un grupo polar, incluyen aquellos en que uno o más grupos polares como el sustituyente se sustituyen en cualquier posición de un grupo hidrocarburo alicíclico en el compuesto representado por las fórmulas mostradas posteriormente. R₁₀ y R_{10'} representa cada uno de forma independiente un grupo alquilo inferior de cadena lineal o cadena ramificada.





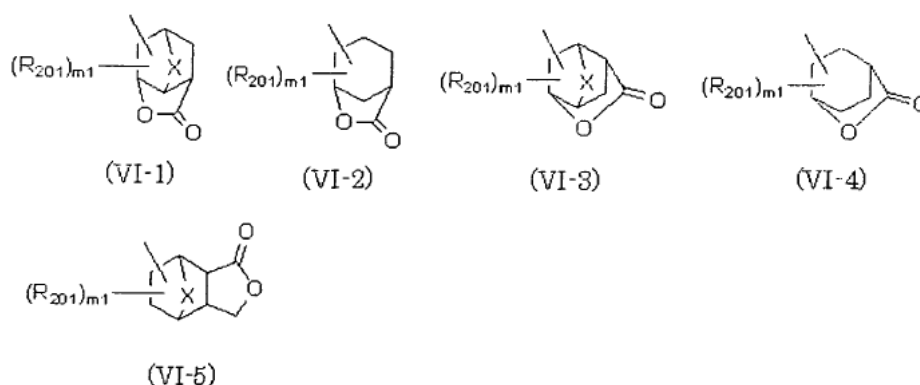




- 5 Ejemplos específicos del éster acrílico representado por la fórmula (I), que contiene un grupo orgánico que tiene un anillo de lactona, incluyen acrilato de butirolactona, metacrilato de butirolactona, metacrilato de mevalónicolactona y metacrilato de pantolactona, de los cuales se prefiere un grupo orgánico representado por la fórmula (VI) mostrado posteriormente. En este momento, el A mostrado posteriormente puede contener el grupo polar como un sustituyente, aunque el C mostrado posteriormente contiene preferiblemente el grupo polar. Ejemplos típicos del grupo polar incluyen, aunque no están limitados a, un grupo hidroxilo y un grupo carboxilo.

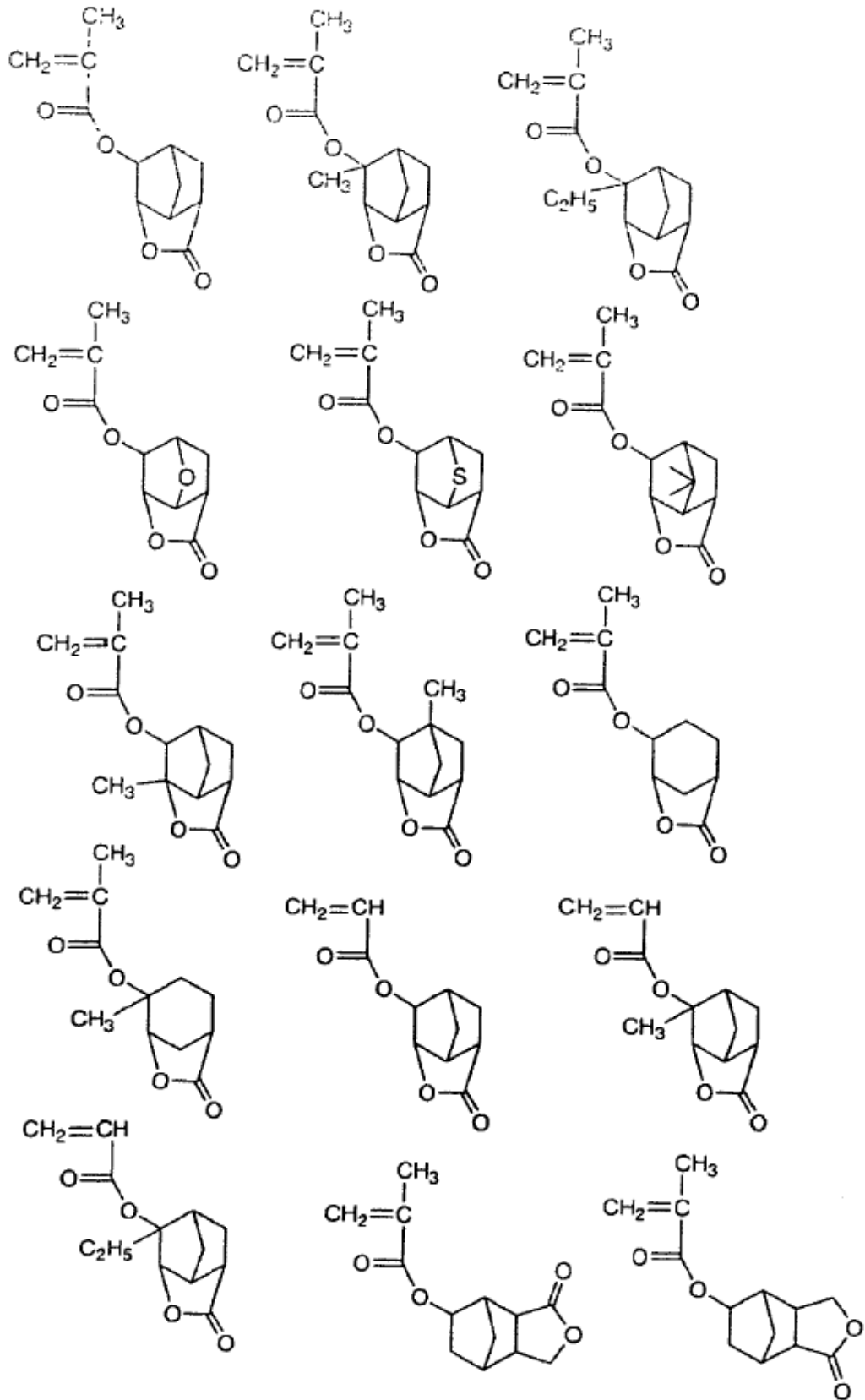


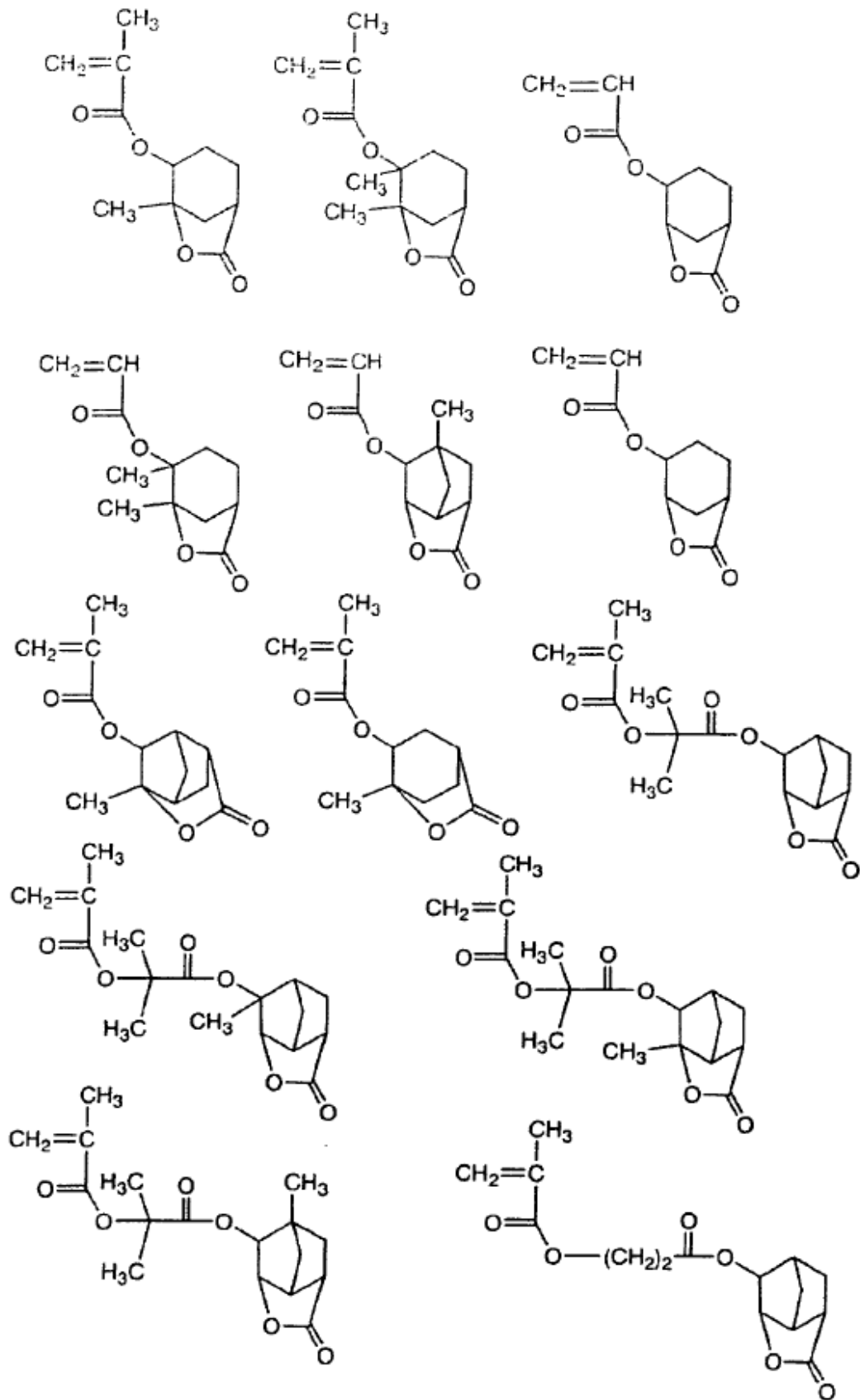
- 10 En la fórmula, A es como se define para el grupo divalente mostrado anteriormente y C representa cualquiera de las fórmulas (VI-1) a (VI-5) mostradas posteriormente.

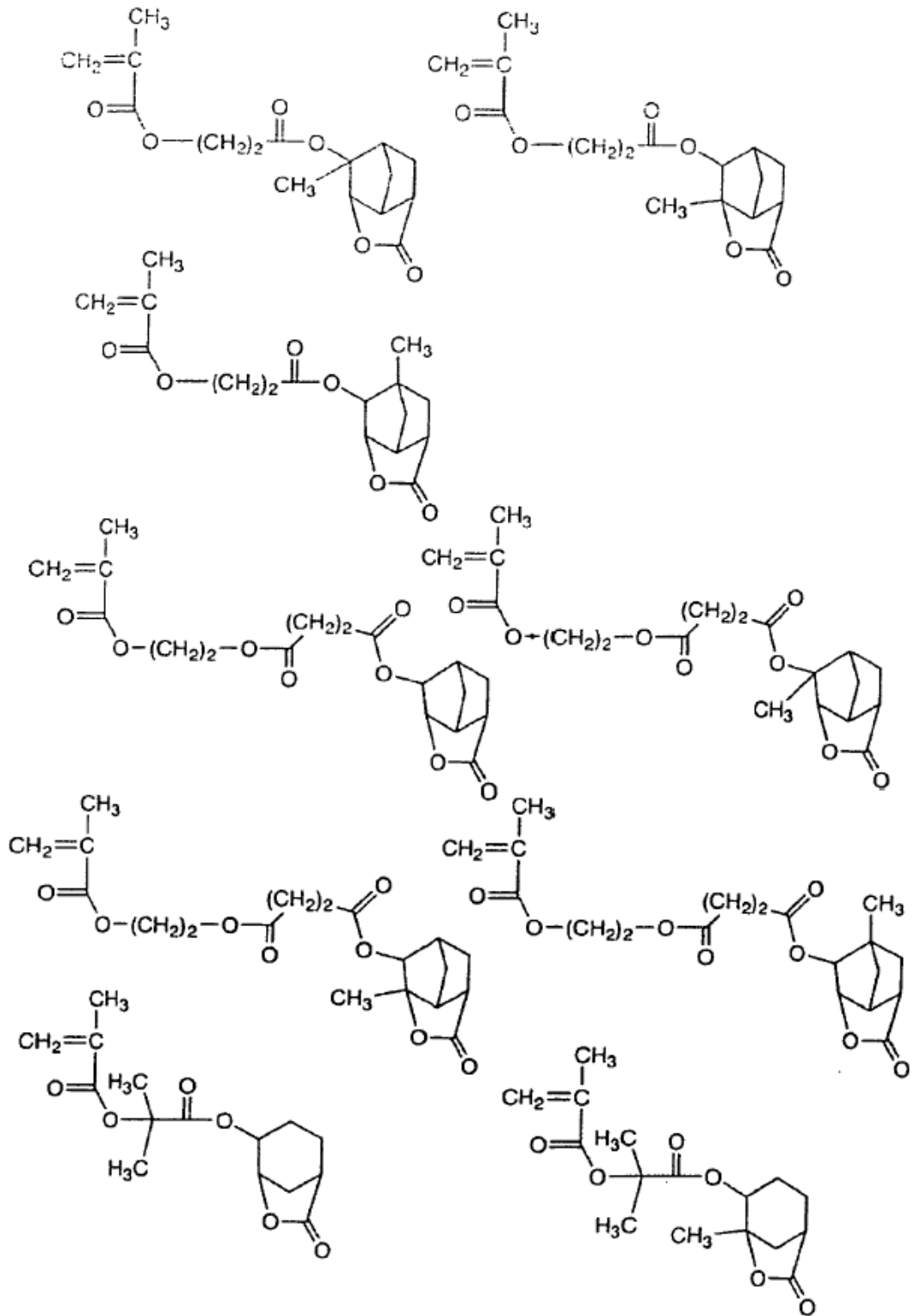


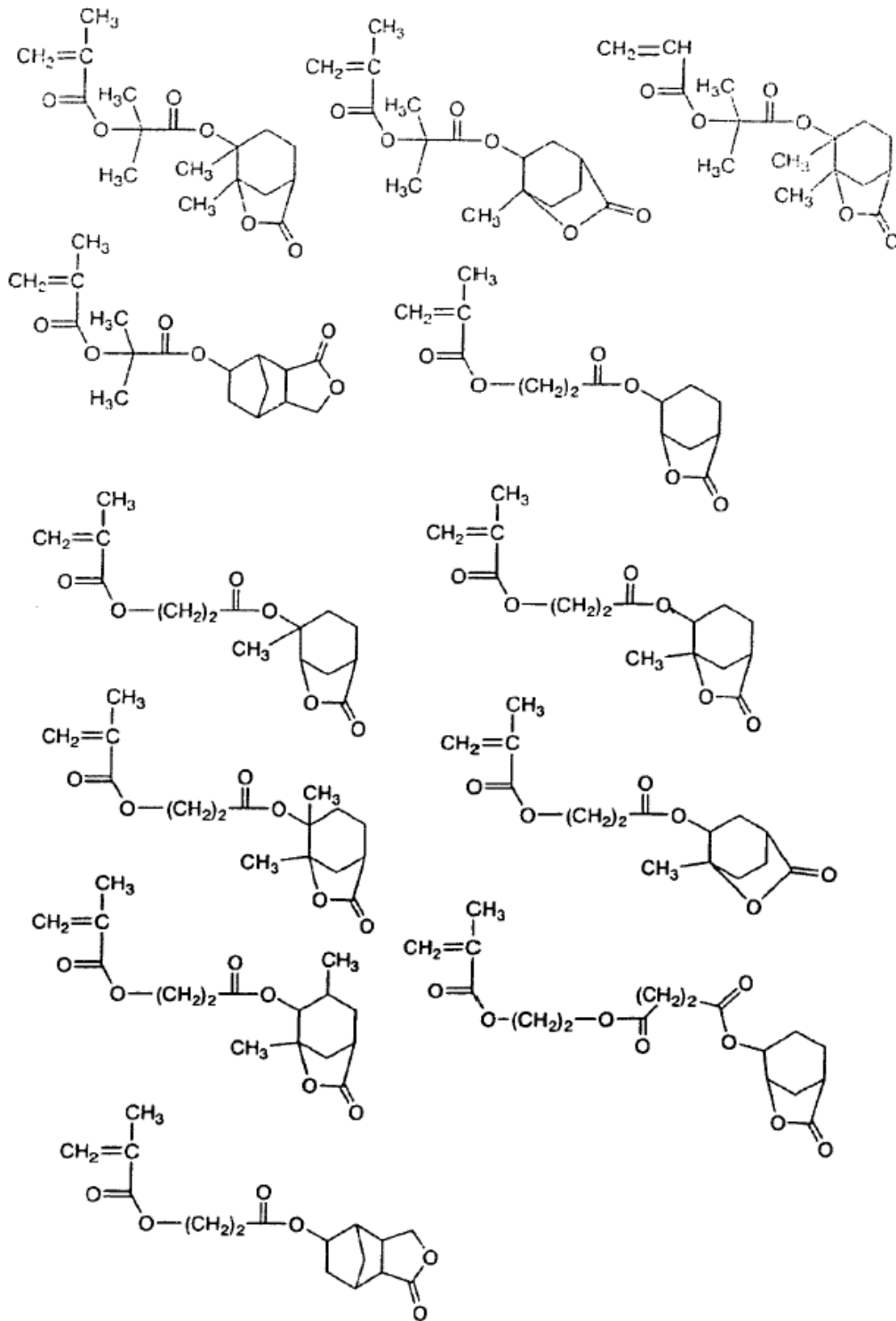
- 15 En las fórmulas (VI-1) a (VI-5), X representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, o un grupo alqueno que puede contener un sustituyente, R_{201} representa un grupo alquilo que puede contener un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como el sustituyente, un grupo cicloalquilo que puede contener un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como el sustituyente, un grupo alqueno que puede contener un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como el sustituyente, un grupo hidroxilo, o un grupo carboxilo, m_1 representa cualquier número entero de 0 o 1 a 5, y m_1 es preferiblemente 1 o más y R_{201} preferiblemente contiene un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo. Cuando m_1 es 2 o más, R_{201} puede ser igual o diferente, o puede combinarse con cada uno de los otros para formar un anillo.

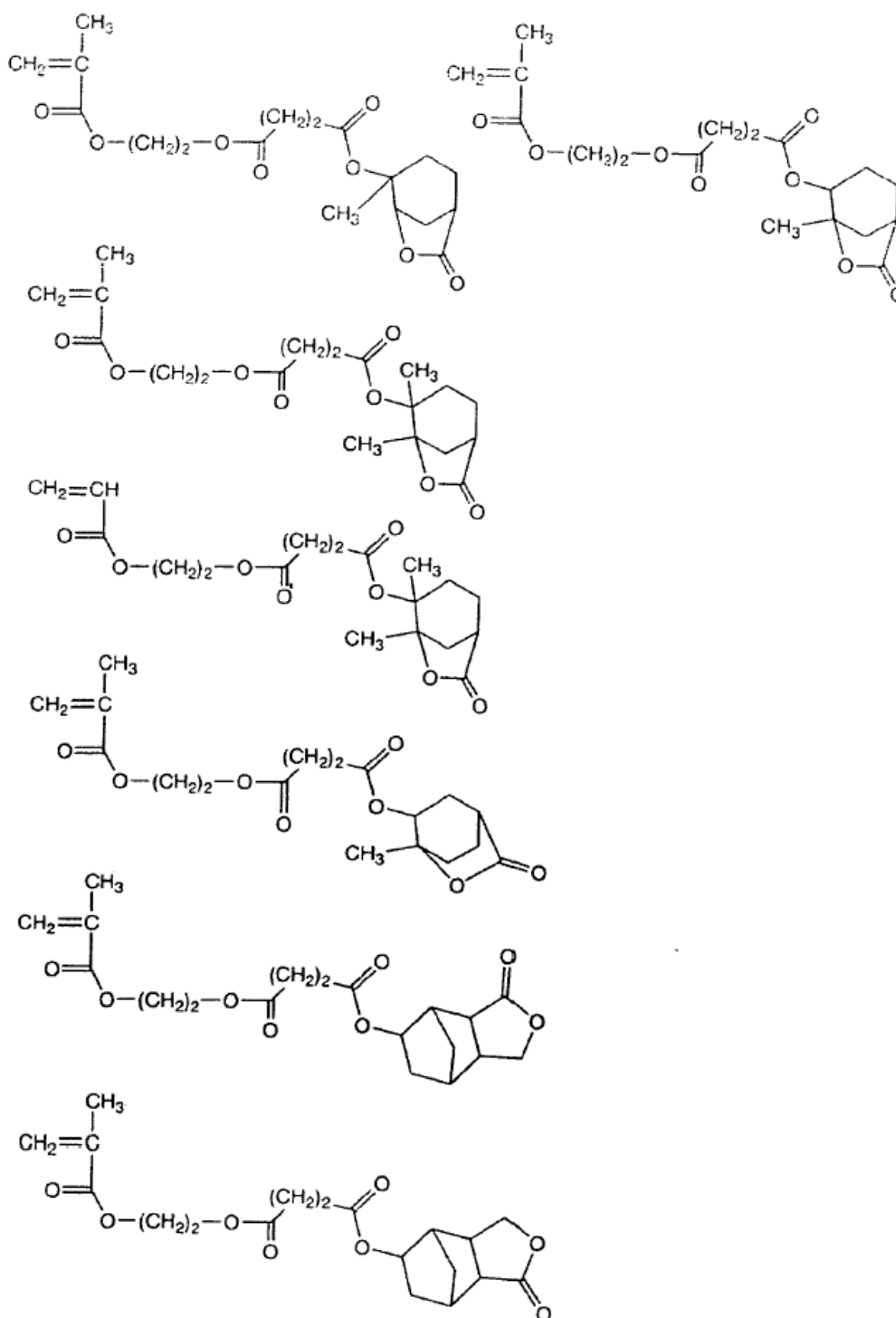
- 20 Ejemplos específicos del éster acrílico representado por la fórmula (I) en que un grupo orgánico tiene un anillo de lactona, incluyen aquellos en que uno o más grupos hidroxilo y/o grupos carboxilo como el sustituyente se sustituyen en cualquier posición de un anillo de lactona en el compuesto representado por las fórmulas mostradas posteriormente.











El polímero basado en ácido acrílico de la presente invención puede contener una unidad de repetición distinta de una unidad de repetición derivada de un éster acrílico representado por la fórmula (I) en la parte del brazo.

- 5 Además, el copolímero basado en ácido acrílico de la presente invención puede contener una o más clases de unidades de repetición derivadas de un éster acrílico representado por la fórmula (I) en que R₁ y R₂ no contienen un grupo polar. Ejemplos específicos del éster acrílico incluyen ésteres acrílicos tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de t-butilo, acrilato de amilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de octilo, acrilato de t-octilo, acrilato de cloroetilo, acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de 2,2-dimetil-3-etoxipropilo, acrilato de 5-etoxipentilo, acrilato de 1-metoxietilo, acrilato de 1-etoxietilo, acrilato de 1-metoxipropilo, acrilato de 1-metil-1-metoxietilo, acrilato de 1-(isopropoxi)etilo, acrilato de bencilo, acrilato de metoxibencilo, acrilato de furfurilo y
- 10

- acrilato de tetrahidrofurfurilo; ésteres metacrílicos tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de amilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de clorobencilo, metacrilato de octilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de 4-metoxibutilo, metacrilato de 5-metoxipentilo, metacrilato de 2,2-dimetil-3-etoxipropilo, metacrilato de 1-metoxietilo, metacrilato de 1-etoxietilo, metacrilato de 1-metoxipropilo, metacrilato de 1-metil-1-metoxietilo, metacrilato de 1-(isopropoxi)etilo, metacrilato de furfurilo y metacrilato de tetrahidrofurfurilo; ésteres de crotonato tales como crotonato de metilo, crotonato de etilo, crotonato de propilo, crotonato de amilo, crotonato de ciclohexilo, crotonato de etilhexilo, crotonato de octilo, crotonato de t-octilo, crotonato de cloroetilo, crotonato de 2-etoxietilo, crotonato de 2,2-dimetil-3-etoxipropilo, crotonato de 5-etoxipentilo, crotonato de 1-metoxietilo, crotonato de 1-etoxietilo, crotonato de 1-metoxipropilo, crotonato de 1-metil-1-metoxietilo, crotonato de 1-(isopropoxi)etilo, crotonato de bencilo, crotonato de metoxibencilo, crotonato de furfurilo y crotonato de tetrahidrofurfurilo; y ésteres de itaconato tales como itaconato de dimetilo, itaconato de dietilo, itaconato de dipropilo, itaconato de diamilo, itaconato de dicitclohexilo, itaconato de bis(etilhexilo), itaconato de dioctilo, itaconato de di-t-octilo, itaconato de bis(cloroetilo), itaconato de bis(2-etoxietilo), itaconato de bis(2,2-dimetil-3-etoxipropilo), itaconato de bis(5-etoxipentilo), itaconato de bis(1-metoxietilo), itaconato de bis(1-etoxietilo), itaconato de bis(1-metoxipropilo), itaconato de bis(1-metil-1-metoxietilo), itaconato de bis(1-(isopropoxi)etilo), itaconato de dibencilo, itaconato de bis(metoxibencilo), itaconato de difurfurilo e itaconato de ditetrahidrofurfurilo. Particularmente, se prefieren ésteres acrílicos en los que el sustituyente es un grupo alquilo que tiene carbono terciario en la posición α del oxígeno del éster, tal como acrilato de t-butilo, metacrilato de t-butilo, acrilato de 1,1-dimetilpropilo y metacrilato de 1,1-dimetilo.
- Además, pueden incluirse ésteres acrílicos en que un grupo polar se ha eliminado en los ésteres acrílicos enumerados de forma específica en la fórmula (I). Cuando el resto grupo éster es un grupo orgánico que tiene un esqueleto de hidrocarburo alicíclico, el contenido de la unidad de repetición en la unidad de repetición entera es preferiblemente de 10 a 80% en moles, más preferiblemente de 20 a 70% en moles, aún más preferiblemente de 20 a 60%, más preferiblemente de 20 a 55% en moles, y particularmente preferiblemente de 25 a 50% en moles. Cuando el resto grupo éster es un grupo orgánico que tiene un anillo de lactona, el contenido de la unidad de repetición en la unidad de repetición entera es preferiblemente de 0 a 60% en moles, más preferiblemente de 10 a 50% en moles, y aún más preferiblemente de 20 a 50% en moles. El polímero basado en ácido acrílico de la presente invención contiene preferiblemente unidades de repetición derivadas de dos o más clases de ésteres acrílicos descritos anteriormente, que son diferentes del éster acrílico representado por la fórmula (I). Un éster acrílico es preferiblemente un éster acrílico en que el resto grupo éster es un grupo orgánico que tiene un esqueleto de hidrocarburo alicíclico, mientras el otro éster acrílico es preferiblemente un éster acrílico en que el resto grupo éster es un grupo orgánico que tiene un anillo de lactona. Cuando el copolímero basado en ácido acrílico se usa como un material de protección, se prefiere que contenga una unidad de repetición derivada de un éster acrílico en que el resto grupo éster es un grupo descomponible/saliente ácido. Grupo descomponible/saliente ácido significa un grupo que se descompone o sale debido a una acción de un ácido, y ejemplos específicos incluyen un grupo hidrocarburo alicíclico tal como un grupo 1-adamantilo, un grupo 2-etil-2-adamantilo o un grupo 1-etil-1-ciclohexilo y un grupo t-butilo. Además, un éster acrílico representado por la fórmula (I) puede incluir un éster acrílico que tiene un grupo descomponible/saliente ácido como un ejemplo específico.
- En la parte del brazo, el contenido de cada unidad de repetición puede seleccionarse opcionalmente según el contenido del monómero usado en la reacción. Por ejemplo, el contenido de la unidad de repetición que contiene un esqueleto de hidrocarburo alicíclico en las unidades de repetición enteras de la parte del brazo es normalmente de 15 a 70% en moles, preferiblemente de 25 a 65% en moles, y más preferiblemente de 30 a 60% en moles. El contenido de la unidad de repetición que contiene un anillo de lactona en las unidades de repetición enteras de la parte del brazo es normalmente de 0 a 60% en moles, preferiblemente de 10 a 60% en moles, y más preferiblemente de preferiblemente de 15 a 55% en moles. El contenido de la unidad de repetición que no contiene ni un esqueleto de hidrocarburo alicíclico ni un anillo de lactona en las unidades de repetición enteras de la parte del brazo, es normalmente de 0% en moles a 100% en moles, preferiblemente de 2 a 70% en moles, y más preferiblemente de 5 a 60% en moles.
- Cada unidad de repetición puede disponerse sin estar limitada al modo de polimerización tal como polimerización aleatoria, en bloque, en injerto o dendrítica, y una carcasa más externa (extremo de la parte del brazo) del polímero en estrella preferiblemente contiene una unidad constituyente que contiene un grupo orgánico que tiene un esqueleto de hidrocarburo alicíclico. Esto es, la carcasa más externa del polímero en estrella contiene preferiblemente una unidad constituyente derivada de un éster acrílico que contiene un grupo orgánico que tiene un esqueleto de hidrocarburo alicíclico.
- El peso molecular promedio en número equivalente de poliestireno M_n determinado usando cromatografía de permeación en gel de la parte del brazo, es preferiblemente de 1.000 a 30.000, más preferiblemente de 1.500 a 10.000, y aún más preferiblemente de 2.000 a 6.000. Teniendo en cuenta la aplicación de un material de protección, el peso molecular promedio en número es preferiblemente 5.000 o menos, más preferiblemente 4.000 o menos, aún más preferiblemente 3.500 o menos, y particularmente preferiblemente de 100 a 3.300. La relación del peso molecular promedio en peso (M_w) al peso molecular promedio en número (M_n), (M_w/M_n), está preferiblemente en un intervalo de 1,01 a 3,00, más preferiblemente de 1,01 a 2,00, aún más preferiblemente de 1,01 a 1,30, más preferiblemente de 1,01 a 1,20, y particularmente preferiblemente de 1,01 a 1,15.

El polímero de la parte del brazo anterior puede usarse no solo como partes del polímero en estrella de la presente invención, sino también como el polímero como está en el material de protección.

En la fórmula (II), R_3 representa un átomo de hidrógeno o un alquilo inferior y ejemplos específicos incluyen los mismos que aquellos de R_1 en la fórmula (I). R_4 representa un grupo funcional que contiene un esqueleto alicíclico o un grupo funcional que contiene un anillo de lactona, y los ejemplos específicos incluyen los mismos grupos que los de R_2 en la fórmula (I), grupos en los que un grupo polar se ha eliminado de ejemplos específicos en R_2 , grupos que tienen otro sustituyente en una posición apropiada a pesar de la presencia o ausencia del grupo polar en ejemplos específicos en R_2 , y grupos que tienen un esqueleto alicíclico o un esqueleto de anillo de lactona.

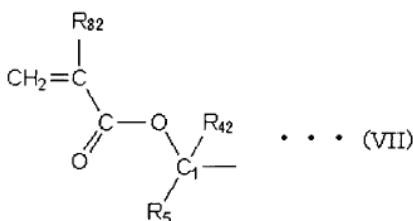
El peso molecular promedio en número es preferiblemente 4.000 o menos, más preferiblemente 3.500 o menos, y particularmente preferiblemente de 100 a 3.300. La relación del peso molecular promedio en peso (M_w) al peso molecular promedio en número (M_n), (M_w/M_n), está preferiblemente en un intervalo de 1,01 a 3,00, preferiblemente de 1,01 a 2,00, aún más preferiblemente de 1,01 a 1,30, más preferiblemente de 1,01 a 1,20, y particularmente preferiblemente de 1,01 a 1,15.

En la fórmula (II-1), R_{31} es como se define para R_3 , R_{41} representa un grupo funcional que contiene un esqueleto alicíclico o un grupo funcional que contiene un anillo de lactona, cada uno conteniendo un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo, y los ejemplos específicos incluyen grupos en que un grupo polar de R_2 en la fórmula (I) es un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo, grupos que tienen un esqueleto alicíclico o un esqueleto de anillo de lactona. El peso molecular promedio en número es preferiblemente 5.000 o menos, más preferiblemente 4.000 o menos, aún más preferiblemente 3.500 o menos, y particularmente preferiblemente de 100 a 3.300. La relación del peso molecular promedio en peso (M_w) al peso molecular promedio en número (M_n), (M_w/M_n), está preferiblemente en un intervalo de 1,01 a 3,00, más preferiblemente de 1,01 a 2,00, aún más preferiblemente de 1,01 a 1,30, más preferiblemente de 1,01 a 1,20 y particularmente preferiblemente de 1,01 a 1,15.

La parte de núcleo del polímero basado en ácido acrílico de la presente invención es preferiblemente un agente de acoplamiento polifuncional, por ejemplo, un compuesto tri- o polifuncional. Cuando el compuesto tri- o polifuncional puede formarse por reacción incluso en el caso de un compuesto trifuncional, puede usarse. Se prefiere una parte del núcleo que tiene una estructura formada por polimerización y reticulado de un agente de acoplamiento polifuncional.

El agente de acoplamiento polifuncional incluye compuestos conocidos y se prefiere un poliacrilato (que significa un poli(α -alquilo inferior)acrilato).

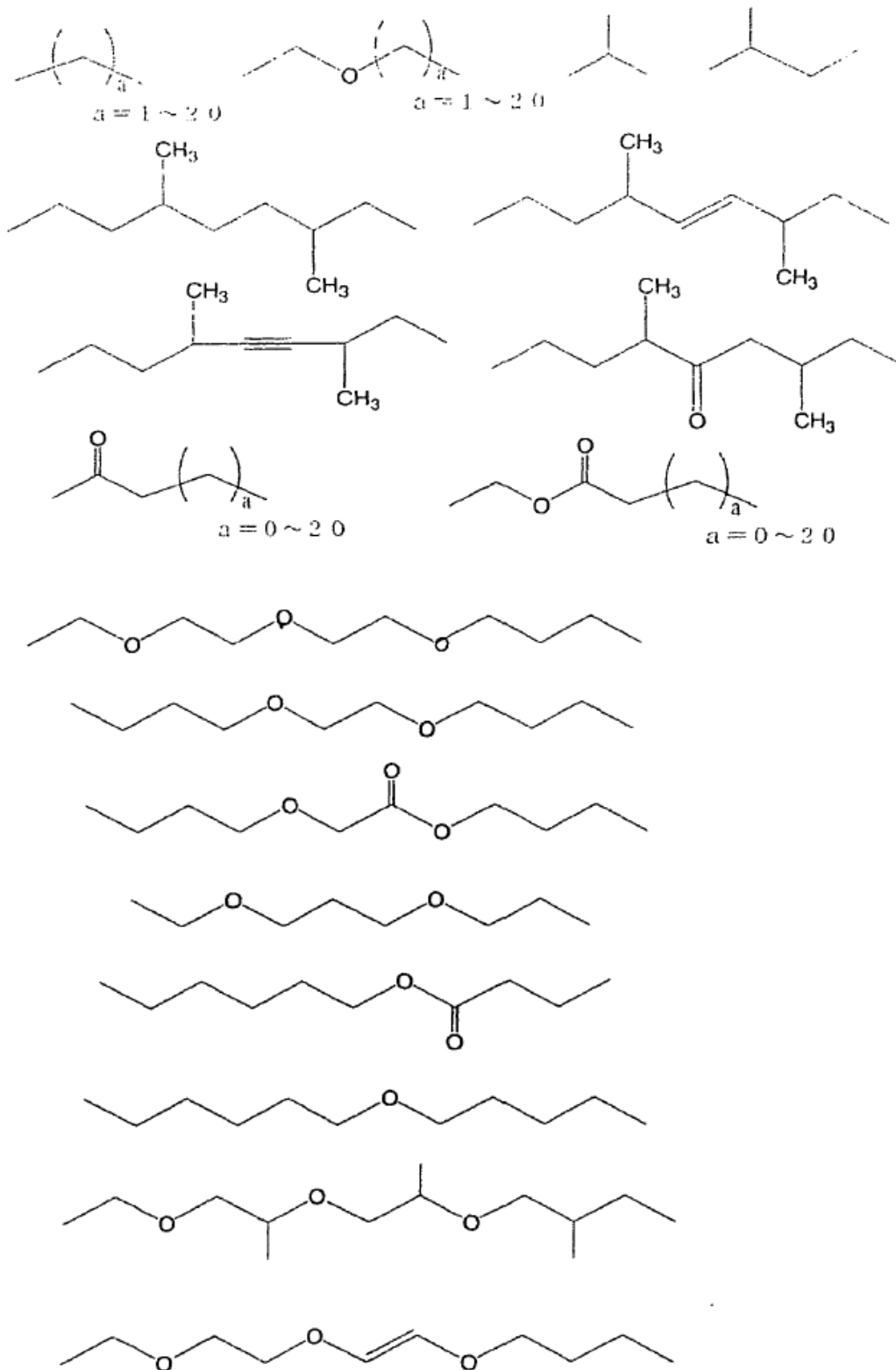
No hay restricciones particulares en el poliacrilato mientras sea un compuesto que contenga dos o más restos éster acrílico en una molécula. Ejemplos específicos incluyen diacrilato de etilenglicol, diacrilato de propilenglicol, triacrilato de glicerina y diacrilato de ciclohexano-1,4-diol, de los que se prefiere un poliacrilato que tiene una estructura parcial representada por la fórmula (VII) mostrada posteriormente.

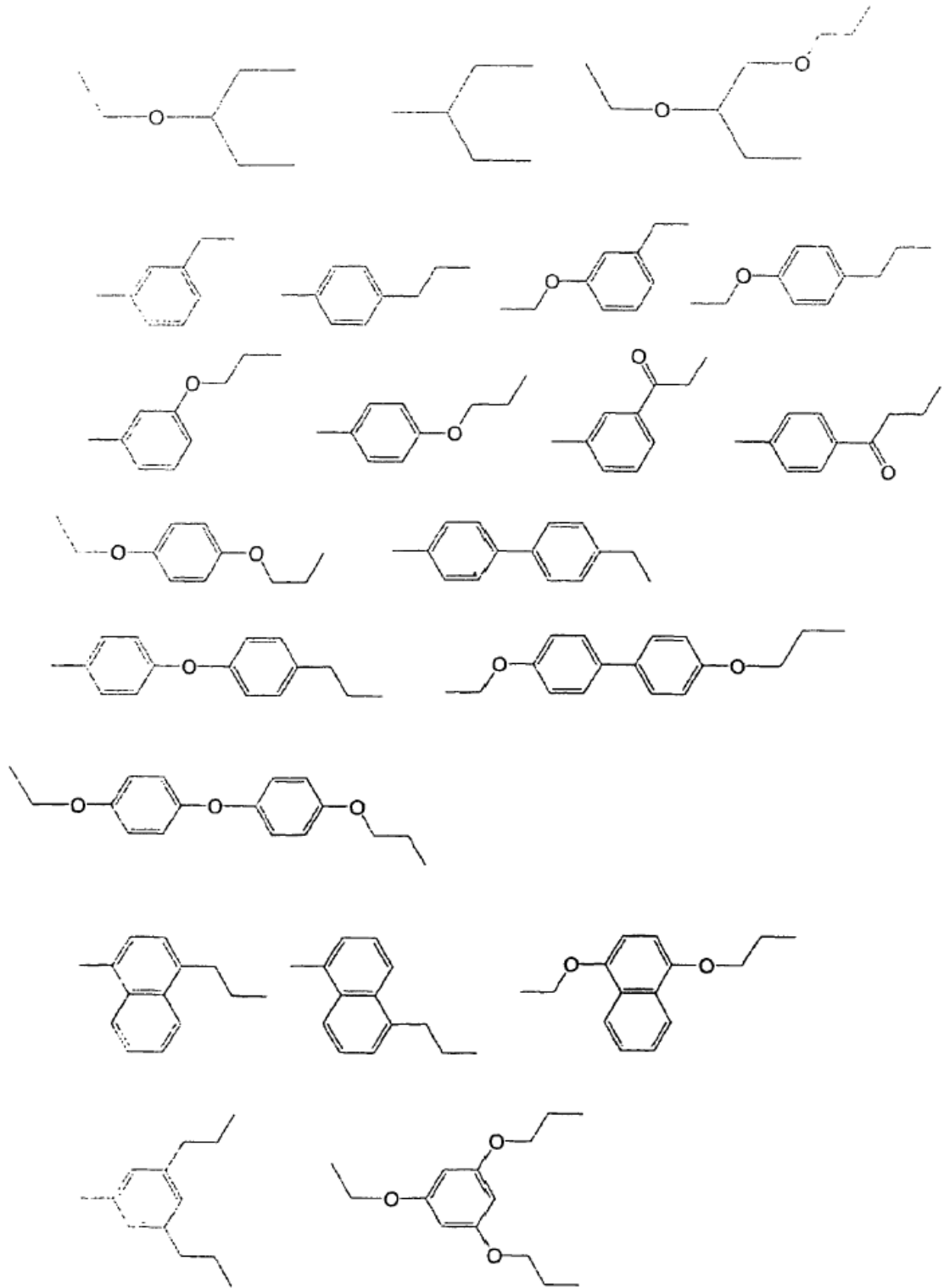


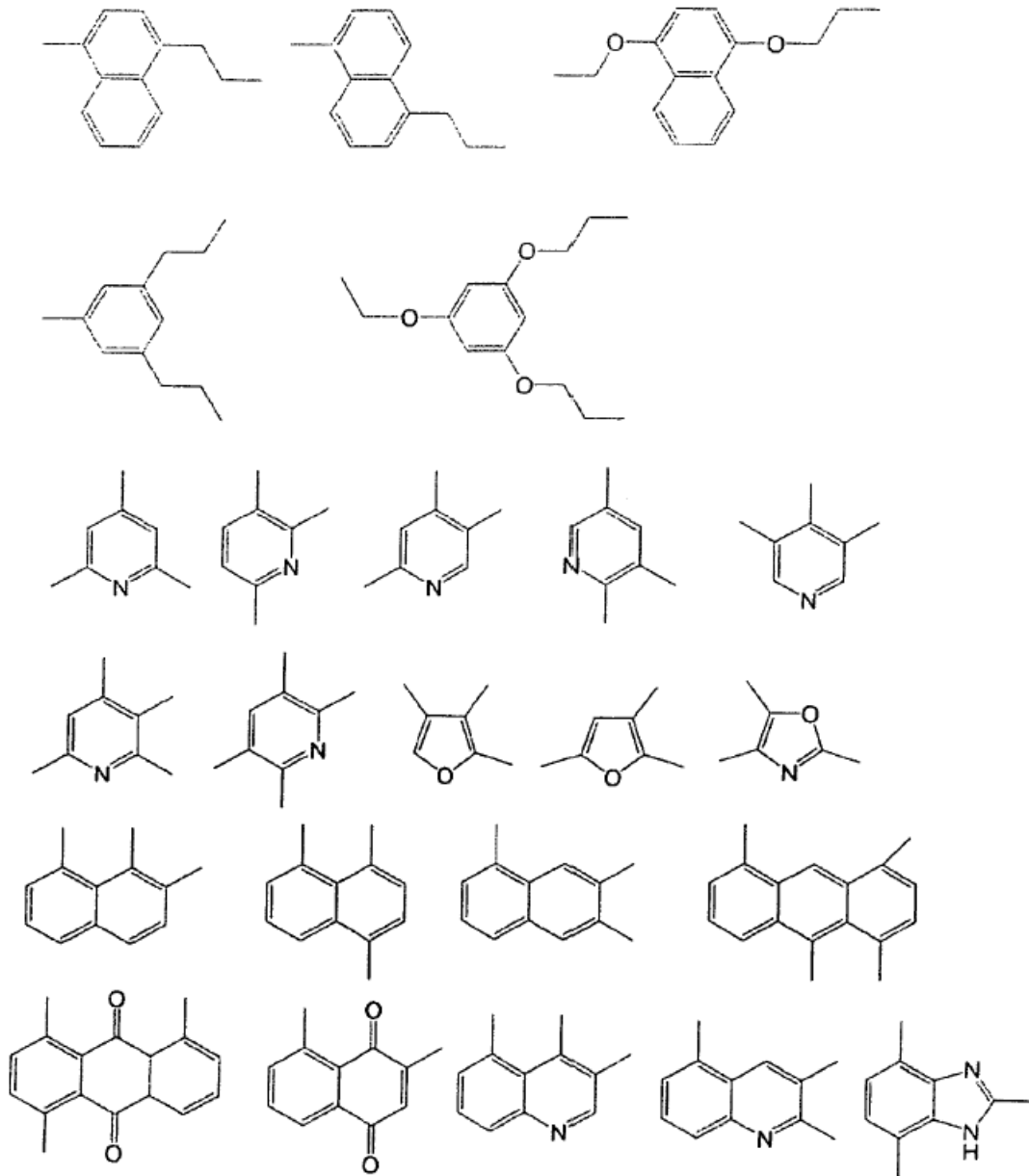
En la fórmula, R_{32} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, y R_{42} y R_5 representa cada uno, de forma independiente, un grupo orgánico que está unido con un átomo de carbono.

En este caso, el grupo orgánico representa un nombre genérico de un grupo funcional que contiene al menos un átomo de carbono, y grupo orgánico que está unido con un átomo de carbono significa que un elemento en la posición α del carbono C_1 en el grupo orgánico es un átomo de carbono. Ejemplos específicos incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclohexilo, un grupo bencilo, un grupo fenilo, un grupo fenilo, un grupo 1-naftilo, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo etinilo, un grupo propargilo, un grupo clorometilo, un grupo 2-cloroetilo, un grupo 1-cloroetilo, un grupo 2-piridilo y un grupo 2-piridilmetilo.

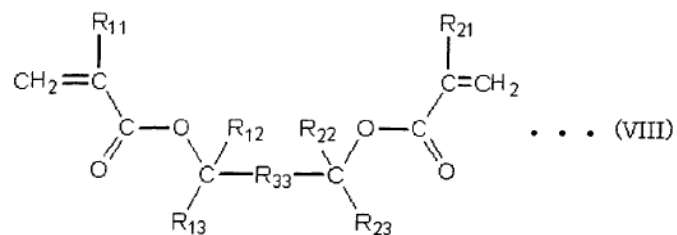
El carbono C_1 está unido con un átomo de oxígeno, y R_{42} y R_5 , y tiene otro enlace, y un átomo de carbono está unido con el carbono C_1 . Esto es, significa que el carbono C_1 no está unido con átomos distintos que un átomo de carbono, por ejemplo, un átomo de oxígeno y un átomo de azufre. No hay restricciones particulares en el otro resto que contiene un átomo de carbono al final siempre que sea una estructura que contenga al menos una estructura parcial que tiene una estructura de éster acrílico. Ejemplos específicos incluyen las estructuras mostradas debajo. Una estructura parcial representada por la fórmula (VII) y una estructura parcial de éster acrílico se omiten. Estructuras parciales representadas por dos o más fórmulas (VII) pueden ser iguales o diferentes.







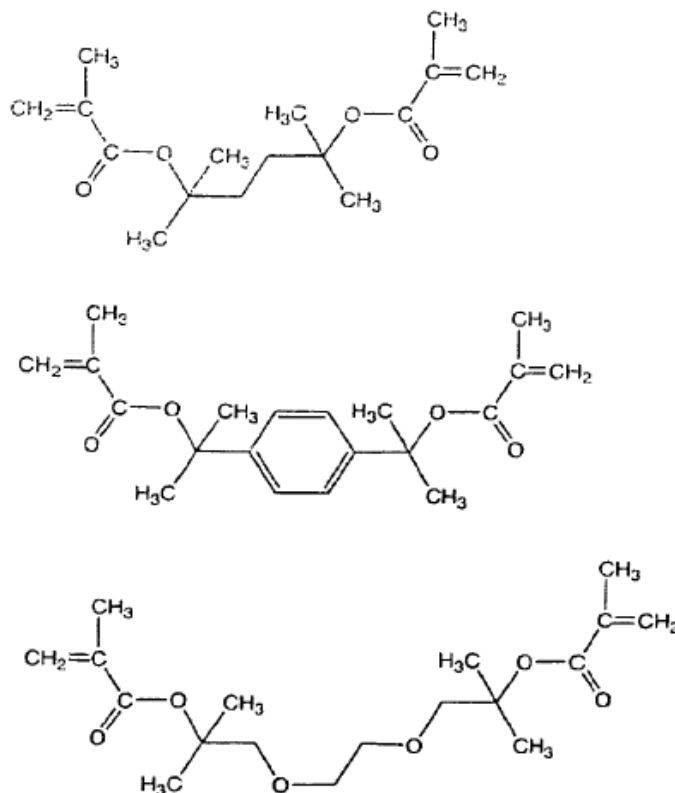
Se prefiere particularmente un (α -alquilo inferior)poliacrilato representado por la fórmula (VIII) mostrada debajo.



5 En la fórmula (VIII), R_{11} y R_{21} representa cada uno, de forma independiente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, R_{12} , R_{13} , R_{22} y R_{23} representa cada uno, de forma independiente, un grupo orgánico que está unido a través de un átomo de carbono, y los ejemplos específicos son los mismos que aquellos en R_2 y R_3 . R_{33} representa

un grupo de unión divalente e incluye los mismos grupos de unión divalentes entre los grupos de unión enumerados anteriormente.

Ejemplos específicos del (α -alquilo inferior)poliacrilato que tiene al menos dos estructuras parciales representadas por la fórmula (VII), incluyen los compuestos mostrados posteriormente.



5 En el polímero basado en ácido acrílico de la presente invención, no hay restricciones particulares en la relación de la parte del brazo a la parte del núcleo. El contenido de la unidad de repetición de la parte del brazo derivada del resto de éster acrílico representado por la fórmula (I) en el polímero entero es preferiblemente 70% en moles o más, más preferiblemente de 70 a 95% en moles y aún más preferiblemente de 80 a 95% en moles.

10 En el caso de uso de una unidad de repetición derivada de un éster acrílico representado por la fórmula (I) y una unidad de repetición derivada del poliacrilato como la parte del núcleo, el contenido total de unidades de repetición en el polímero entero es preferiblemente 5% en moles o más, más preferiblemente de 5 a 60% en moles, y aún más preferiblemente de 10 a 40% en moles. El contenido de la unidad de repetición derivada del éster acrílico representado por la fórmula (I) en el polímero entero es preferiblemente 1% en moles o más, más preferiblemente de 1 a 50% en moles, aún más preferiblemente de 1 a 20% en moles, y particularmente preferiblemente de 1 a 15% en moles, en vista de una mejora en la solubilidad en el disolvente.

20 La relación del peso molecular promedio en peso (M_w) del polímero en estrella de la presente invención al peso molecular promedio en número (M_n) del polímero en estrella de la presente invención, (M_w/M_n), está preferiblemente en un intervalo de 1,00 a 1,50, y el peso molecular promedio en número está preferiblemente en un intervalo de 5.000 a 100.000.

El polímero basado en ácido acrílico de la presente invención preferiblemente no contiene un anillo de benceno. El uso del polímero basado en ácido acrílico como un material de protección ArF se vuelve ventajoso cuando no se contiene anillo de benceno. Por ejemplo, en el caso de formar un patrón protector usando un láser excímero ArF (193 nm), la resolución puede mejorarse por transparencia excelente a aproximadamente 193 nm.

25 El polímero basado en ácido acrílico de la presente invención es preferiblemente un polímero en estrella que incluye una cadena polimérica que tiene una unidad de repetición derivada del éster acrílico representada por la fórmula (I) como la parte del brazo, y una cadena polimérica que tiene una unidad de repetición derivada del poliacrilato como la parte del núcleo. No hay restricciones particulares en la forma y el polímero puede tener una estructura de cadena

o una estructura de red. Incluso en el caso de un polímero distinto del polímero en estrella, la unidad de repetición a usar como una unidad constituyente puede ser igual a las descritas anteriormente.

Los métodos para la producción del copolímero basado en ácido acrílico o polímero en estrella de la presente invención son preferiblemente unos métodos de polimerización aniónica que pueden controlar fácilmente una velocidad de reacción y una estereoestructura de un polímero, y así el polímero en estrella descrito anteriormente puede producirse fácilmente. Ejemplos de métodos para la producción del polímero en estrella de la presente invención incluyen (1) un método en que un éster acrílico que contiene un esqueleto alicíclico y un anillo de lactona se polimeriza de forma aniónica en presencia de un iniciador de polimerización aniónica, sintetizando así un polímero del brazo y entonces el polímero del brazo se hace reaccionar con un agente de acoplamiento polifuncional que sirve como una parte del núcleo tal como un poliácrlato (método del primer brazo), (2) un método en que un poliácrlato se hace reaccionar en presencia de un iniciador de polimerización aniónico para formar un núcleo polifuncional y entonces el metacrílato que contiene un esqueleto alicíclico y un anillo de lactona se polimeriza de forma aniónica (método del primer núcleo), y (3) un método en que un éster acrílico que contiene un esqueleto alicíclico y un anillo de lactona se polimeriza de forma aniónica en presencia de un iniciador de polimerización aniónico, sintetizando así un polímero del brazo, y después el polímero del brazo se hace reaccionar con un agente de acoplamiento polifuncional y se hace reaccionar un monómero polimerizable de forma aniónica. De estos métodos, los métodos (1) y (3) se prefieren para producir así un polímero en estrella que tiene una estructura controlada porque estos métodos pueden controlar fácilmente la reacción.

En la producción de un polímero basado en ácido acrílico que tiene un bajo peso molecular y distribución estrecha de peso molecular, que forma la parte del brazo del polímero en estrella de la presente invención, se prefiere que un oligómero que tiene un extremo activo de polimerización, que es un oligómero mayor que un 1,0-mero promedio y menor que un 4,0-mero promedio o un 4,0-mero promedio, se forma a partir de un monómero y la polimerización se lleva a cabo usando el oligómero que tiene un extremo activo de polimerización como una especie de iniciación. No hay restricciones particulares en el monómero mientras tenga una estructura que no inhiba la polimerización viva y los ejemplos específicos incluyen ésteres acrílicos que tienen una estructura que no inhiben la polimerización viva. Según dicho método, un oligómero en bruto que tiene un extremo activo de polimerización, que es un oligómero mayor que un 1,0-mero promedio y menor que un 4,0-mero promedio o un 4,0-mero promedio, se forma una vez a partir de un monómero. Por lo tanto, la eficacia del iniciador se vuelve clara y además puede decidirse la cantidad de una especie activa de iniciación de reacción, y así se vuelve sencillo llevar a cabo el control molecular de un polímero y puede producirse un polímero que tiene un peso molecular uniforme.

La reacción de polimerización para la síntesis de un polímero del brazo en el método (1) o (3) puede llevarse a cabo por cualquier método de goteo de un iniciador de polimerización aniónico en una disolución de monómero (mezclada), y un método de goteo de una disolución de monómero (mezclada) en una disolución que contiene un iniciador de polimerización aniónico. Sin embargo, el método de goteo de una disolución de monómero (mezclada) en una disolución que contiene un iniciador de polimerización aniónico se prefiere porque el peso molecular y la distribución de peso molecular pueden controlarse. La reacción para la síntesis de un polímero del brazo se lleva a cabo normalmente bajo una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno o argón en un disolvente orgánico a una temperatura en el intervalo de -100 a 50°C, y preferiblemente de -100 a 40°C.

Ejemplos del disolvente orgánico usado en la reacción de síntesis del polímero del brazo incluyen disolventes orgánicos que se usan normalmente en la polimerización aniónica, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos tales como n-hexano y n-heptano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano y ciclopentano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno y tolueno; éteres tales como dietiléter, tetrahidrofurano (THF) y dioxano; anisol y hexametilfosfolamida. Estos disolventes orgánicos pueden usarse solos, o usarse en combinación como un disolvente mezclado de dos o más clases de los mismos. De estos disolventes orgánicos, los disolventes mezclados tales como tetrahidrofurano y tolueno, tetrahidrofurano y hexano, y tetrahidrofurano y metilciclohexano, se prefieren en vista de la polaridad y solubilidad.

El iniciador de polimerización a usar incluye, por ejemplo, un metal alcalino o un metal alcalino orgánico. Ejemplos del metal alcalino incluyen litio, sodio, potasio, cesio y aleación de sodio-potasio. Como el metal alcalino orgánico, puede usarse un alquilato, un alilato y un arilato del metal alcalino, y los ejemplos específicos incluyen etil-litio, n-butillitio, sec-butillitio, t-butillitio, etilo sódico, bifenilo de litio, naftaleno de litio, trifenilo de litio, naftaleno sódico, naftaleno de potasio, dianión sódico de α -metilestireno, 1,1-difenilhexil-litio, 1,1-difenil-3-metilpentil-litio, 1,1-difenilmetil-potasio, 1,4-dilitio-2-buteno, 1,6-dilitiohexano, poliestirilo de litio, cubil-potasio y cubil-cesio. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinación.

Ejemplos del ácido mineral en una sal de ácido mineral de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo usado en la presente invención, incluyen ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido bórico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido bromhídrico, ácido perclórico y ácido carbónico, de los cuales se prefieren ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido bromhídrico y ácido perclórico, y se prefiere más el ácido clorhídrico.

Ejemplos específicos del metal alcalino y el metal alcalinotérreo incluyen sodio, potasio, litio, bario y magnesio.

- 5 La sal de ácido mineral del metal alcalino o el metal alcalinotérreo es preferiblemente un haluro del metal alcalino o el metal alcalinotérreo. Los ejemplos específicos incluyen cloruro de litio, bromuro de litio, yoduro de litio, fluoruro de litio, bromuro sódico, cloruro de magnesio, cloruro de potasio y bromuro de potasio, de los que preferiblemente se usa cloruro de litio. También es posible usar un cloruro, un bromuro y un yoduro de bario, borato de litio y nitrato de magnesio.
- 10 La cantidad es preferiblemente 0,1 equivalentes o más, y menos que 1 equivalente, más preferiblemente de 0,15 a 0,7 equivalentes, y particularmente preferiblemente de 0,20 a 0,55 equivalentes en términos de una relación molar en base al iniciador de polimerización aniónico. Cuando la cantidad es menor que 0,1 equivalentes, la reacción de polimerización no puede controlarse y no puede obtenerse un polímero que tiene distribución estrecha de peso molecular. En contraste, cuando la cantidad es mayor que 1 equivalente, la eficacia del iniciador disminuye drásticamente y se vuelve así difícil de controlar el peso molecular. La sal de ácido mineral del metal alcalino o del metal alcalinotérreo puede añadirse al iniciador de polimerización aniónico después de mezclar con un monómero. Se prefiere mezclar de forma preliminar con el iniciador de polimerización aniónico antes de añadir el monómero.
- 15 Como se describe anteriormente, no hay restricciones particulares en la forma de polimerización del polímero del brazo, y los ejemplos incluyen un copolímero aleatorio en que los respectivos componentes se distribuyen de forma estadística en la cadena de copolímero entero, un copolímero en bloque parcial y un copolímero en bloque completo. Estos copolímeros pueden sintetizarse seleccionando un método de adición de ésteres acrílicos a usar.
- 20 La reacción, que permite la producción de un polímero en estrella usando el polímero del brazo así obtenido como una cadena de polímero ramificado, puede llevarse a cabo añadiendo el poliacrilato en la disolución de reacción después de completarse la reacción para la síntesis de un polímero del brazo. En esta reacción, cuando la reacción de polimerización se lleva a cabo bajo una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno o argón en un disolvente orgánico a una temperatura en un intervalo de -100 a 50°C, y preferiblemente de -70 a 40°C, la estructura se controla y puede obtenerse un polímero que tiene distribución estrecha de peso molecular. La reacción para la producción de un polímero en estrella puede llevarse a cabo de forma continua en el disolvente usado para formar un polímero del brazo, y además puede llevarse a cabo añadiendo un disolvente, cambiando así la composición, o sustituyendo el disolvente con otro disolvente. Como el disolvente, pueden usarse los mismos disolventes que los usados en la reacción para la síntesis del polímero del brazo.
- 25 En el método para producir un polímero en estrella de la presente invención, la relación molar del poliacrilato (P) a un extremo activo (D) de una cadena polimérica obtenida por polimerización de un éster acrílico que contiene un esqueleto alicíclico y un anillo de lactona a través de un método de polimerización aniónica usando un iniciador de polimerización aniónica como un iniciador de polimerización, [(P)/(D)], se controla de forma preferible en un intervalo de 0,1 a 10. En la reacción de la cadena de polímero del brazo y el poliacrilato, puede usarse cualquiera de un método de adición de un poliacrilato a una cadena de polímero del brazo que contiene un extremo activo, y un método de adición de una cadena de polímero del brazo que tiene un extremo activo al poliacrilato.
- 30 Según el método (3) en que una cadena de polímero del brazo preparada de forma preliminar se hace reaccionar con un poliacrilato para formar un núcleo polifuncional que tiene un extremo activo, y el núcleo polifuncional se hace reaccionar con un monómero polimerizable aniónico para formar una nueva cadena de polímero del brazo, pueden producirse polímeros en estrella que contienen cada uno una cadena de polímero del brazo diferente. Hacer reaccionar un monómero capaz de reaccionar de forma directa con el extremo activo existente en un núcleo, también es posible. Cuando un compuesto tal como difeniltileno o estilbeno se hace reaccionar y se añade una sal de ácido mineral de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, tal como cloruro de litio, y después se hace reaccionar un monómero, es posible permitir que la reacción de polimerización proceda lentamente en el caso de hacer reaccionar un monómero que tiene alta reactividad tal como un derivado de ácido acrílico, y así es a veces ventajoso para así controlar la estructura entera del polímero en estrella obtenida. La reacción puede llevarse a cabo de forma continua en un disolvente usado para formar un núcleo que tiene un extremo activo, y además la composición puede cambiarse añadiendo un disolvente, o el disolvente puede sustituirse con otro disolvente. Ejemplos del disolvente incluyen los mismos disolventes que los usados para sintetizar un polímero del brazo. Mezclando dos clases de monómero como la cadena de polímero del brazo introducido en un extremo activo que existe en un núcleo en el método (3) o la cadena de polímero del brazo en el método (2) y haciéndolos reaccionar, puede obtenerse una cadena de polímero copolimerizado de forma aleatoria. Además, una cadena de polímero en bloque puede obtenerse añadiendo de forma secuencial añadiendo dos clases de monómeros. Además, un grupo funcional puede introducirse en el extremo añadiendo dióxido de carbono y epoxi después de completarse la reacción.
- 35 Como se describe anteriormente, copolimerizando un éster acrílico representado por la fórmula (I) que contiene un grupo orgánico que tiene un grupo polar tal como un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo como es un polímero basado en ácido acrílico de la presente invención (polímero en estrella) que contiene un grupo orgánico que tiene un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo, puede producirse. Ya que es posible permitir que la polimerización aniónica proceda de forma suave, en la polimerización aniónica, el polímero basado en ácido acrílico de la presente invención se produce preferiblemente protegiendo un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo en un éster acrílico representado por la fórmula (I) con un grupo protector, seguido por polimerización y desprotección adicional. Específicamente, un copolímero basado en ácido acrílico (polímero en estrella) que contiene un grupo orgánico que tiene un grupo
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60

- 5 hidroxilo y/o un grupo carboxilo se produce disolviendo el éster acrílico representado por la fórmula (I), que contiene un grupo orgánico que tiene un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo en un disolvente, añadiendo un compuesto capaz de formar un grupo protector, tal como acetal, protegiendo un grupo hidroxilo, llevando a cabo polimerización, polimerizando con un agente de acoplamiento polifuncional tal como un poliacrilato, y añadiendo un ácido, llevando a cabo así la desprotección.
- 10 No hay restricciones particulares en el método para producir un polímero de la presente invención siempre que sea un método para producir un polímero a través de polimerización viva en que un oligómero que tiene un extremo activo de polimerización, que es un oligómero mayor que un 1,0-mero promedio y menor que un 4,0-mero promedio o un 4,0-mero promedio, y la polimerización puede llevarse a cabo usando el oligómero que tiene un extremo activo de polimerización como una especie de iniciación. El método de polimerización puede ser cualquier método de polimerización tal como polimerización radical, polimerización catiónica y aniónica, de los que se prefiere particularmente un método de polimerización aniónica.
- 15 El oligómero, que es un oligómero mayor que un 1,0-mero promedio y menor que un 4,0-mero promedio o un 4,0-mero promedio, significa un oligómero, que es un oligómero mayor que un 1,0-mero promedio en moles y menor que un 4,0-mero promedio en moles o un 4,0-mero promedio en moles, y se refiere a un valor obtenido por cromatografía por permeación en gel. En el oligómero que tiene un extremo activo de polimerización, que es un oligómero mayor que un 1,0-mero promedio y menor que un 4,0-mero promedio o un 4,0-mero promedio, el contenido de 1 a 5-mero es 90% en moles o más, preferiblemente 95% en moles, y particularmente preferiblemente 100% en moles. En vista de la facilidad y certeza en el caso de formación de un oligómero en bruto que tiene un extremo activo de polimerización, se prefiere formar un oligómero en bruto que tiene un extremo activo de polimerización de dímero o trímero, esto es, un oligómero en bruto que tiene un extremo activo de polimerización de preferiblemente 1,5 a 4,0-mero promedio, más preferiblemente de 1,5 a 3,5-mero promedio y más preferiblemente de 2 a 3,5 de promedio. Teniendo en cuenta la aproximación del número de polímero inicial para así regular la reacción de crecimiento, por ejemplo, el contenido del dímero o trímero es preferiblemente 50% en moles o más, más preferiblemente 60% en moles y particularmente preferiblemente 70% en moles o más.
- 20 En este método, se prefiere dejar al monómero desaparecer en la etapa de formación de un oligómero que tiene un extremo activo de polimerización. Cuando el monómero desaparece, la cantidad de la especie de inicio puede confirmarse de forma segura. La desaparición del monómero puede confirmarse, por ejemplo, por cromatografía de gases (GC). En la etapa de formación de un oligómero que tiene un extremo activo de polimerización, se prefiere dejar desaparecer al monómero y 1-mero que tiene un extremo activo de polimerización. Esto es, la adición de monómero en una cantidad que permite la conversión del monómero en bruto entero en un dímero u oligómero superior, y la desaparición de un monómero en bruto y 1-mero que tiene un extremo activo de polimerización permite el entendimiento del número del polímero y la cantidad de la especie de iniciación.
- 25 Además, el monómero puede añadirse en una única parte para formar un oligómero que tiene un extremo activo de polimerización, y el monómero se añade preferiblemente en al menos dos partes para formar un oligómero que tiene un extremo activo de polimerización. Por consiguiente, en una etapa previa (por ejemplo, primera etapa), el monómero se añade en una cantidad, que es menor que la que se añade finalmente en una etapa de formación de oligómero, y puede confirmarse una cantidad activa (eficacia de activación) de un iniciador, y así se hace posible ajustar la cantidad del monómero a añadir. Normalmente, la eficacia catalítica es probable que varíe con las condiciones de polimerización y la eficacia de activación puede llegar a ser a veces mayor o menor de forma inesperada. Sin embargo, es posible hacer frente a dicho caso. Incluso si la eficacia de activación es alta de forma inesperada, es posible permitir de forma segura que el monómero (y 1-mero que tiene un extremo activo de polimerización) desaparezca en la siguiente etapa.
- 30 Además, la formación del oligómero anterior que tiene un extremo activo de polimerización y/o la reacción para la polimerización con otros materiales en bruto se llevan a cabo normalmente bajo una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno o argón en un disolvente orgánico a una temperatura de preferiblemente -20°C o menos, más preferiblemente -25°C o menos, y aún más preferiblemente de -70 a -30°. Así, permite a la reacción proceder de forma segura.
- 35 No hay restricciones particulares en el monómero usado en el método de la presente invención en tanto que es un monómero que puede estar sometido a polimerización viva, y los ejemplos incluyen etileno, estireno, butadieno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, ácido (α -alquilo inferior)acrílico, acrilato de (α -alquilo inferior)metilo, metil-vinil-cetona, (α -alquilo inferior)acrilamida, (α -alquilo inferior)acrilonitrilo, cloruro de vinilideno y éster (α -alquilo inferior)acrílico. El ácido (α -alquilo inferior)acrílico tiene el mismo significado que el del éster (α -alquilo inferior)acrílico.
- 40 La presente invención se describirá actualmente en detalle por medio de ejemplos, aunque el alcance de la presente invención no está limitado a los siguientes ejemplos.
- 45
- 50
- 55

(Ejemplo de Síntesis 1)

5 Bajo una atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 23,6 g (0,1 moles) de 1-hidroxi-3-metacrililoxiadamantano (HAMA) en 100 ml de tetrahidrofurano (THF) y se añadieron 21,6 g (0,3 moles) de vinil-etil-éter y 0,1 ml (1 mmol) de ácido clorhídrico, seguido por agitación a temperatura ambiente durante 3 días. La disolución de reacción se neutralizó con disolución acuosa de Na₂CO₃ añadida y, después de separación de fases, la fase superior se lavó con agua para ajustar así el pH a 7. Se añadió MgSO₄ y la disolución se deshidrató y se filtró, y después se concentró hasta sequedad para obtener 30 g de 1-(1'-etoxietoxi)-3-metacrililoxiadamantano (EEAM) (rendimiento: 99%).

(Ejemplo 1)

10 Bajo una atmósfera de nitrógeno, 360 g de THF que contenían 8 mmoles de cloruro de litio se mantuvieron a -40°C. Bajo agitación, se añadieron 14 mmoles de sec-butil-litio (SBL) y se añadieron en gotas 25 g de una disolución de THF que contenía 33 mmoles de 1-(1-metacrililoxi-1-metiletil)adamantano (IAMA), y después la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción, y se confirmó que un monómero de IAMA se ha consumido usando cromatografía de gases (en adelante abreviado a GC). Entonces, se añadieron en gotas 78 g de una disolución de THF que contenía 45 mmoles de IAMA, 89 mmoles de una mezcla de metacrilato de (±)-octahidro-3-oxo-4,7-metanoisobenzofuran-5-ilo y metacrilato de (±)-octahidro-1-oxo-4,7-metanoisobenzofuran-5-ilo como un isómero de posición del mismo (TLMA), 11 mmoles de EEAM y 20 mmoles de metacrilato de terc-butilo (tBMA) y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que los monómeros se han consumido completamente.

20 Entonces, se añadieron en gotas 14 g de una disolución de THF que contenía 25 mmoles de dimetacrilato de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol (MDMA) y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que el monómero MDMA se ha consumido completamente, y la reacción se terminó mediante la disolución de THF que contenía ácido clorhídrico. La disolución de terminación de la reacción se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener 54 g de un polímero en estrella blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que un resto de polímero en estrella tiene un Mw de 28.500 un Mw/Mn de 1,25 y un área de 55%, y un resto de polímero del brazo tiene un Mw de 3.700, un Mw/Mn de 1,22 y un área de 45%.

30 Entonces, se disolvieron 54 g del polímero resultante en THF para obtener una disolución al 30%, y se añadieron 2 g de ácido clorhídrico al 3% y la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante una hora. La disolución de reacción se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener 53 g de un polímero en estrella blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que un resto de polímero en estrella tiene un Mw de 28.300, un Mw/Mn de 1,25 y un área de 55%, y un resto de polímero del brazo tiene un Mw de 3.600, un Mw/Mn de 1,22 y un área de 45%. El ¹³C-RMN reveló que la reacción de desetoxietoxilación se ha completado porque una señal a 93 ppm atribuida a un grupo etoxietoxi desapareció. La medida de ¹³C-RMN reveló que el polímero tiene una relación de composición de IAMA:HAMA:TLMA:tBMA:MDMA = 34:5:40:9:11 (relación molar).

40 Los resultados anteriores revelaron que la reacción y la siguiente reacción de eliminación se han llevado a cabo como se reivindicaba y que el polímero en estrella que comprende una parte del brazo hecho de IAMA/HAMA/TLMA/tBMA y una parte del núcleo hecha de MDMA.

(Ejemplo 2)

45 Bajo una atmósfera de nitrógeno, 310 g de THF que contenían 10 mmoles de cloruro de litio se mantuvieron a -40°C. Bajo agitación, se añadieron 19 mmoles de SBL y se añadieron en gotas 20 g de disolución de THF que contenían 27 mmoles de IAMA, y después se continuó la reacción durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción, y se confirmó que un monómero IAMA se ha consumido usando GC. Entonces, se añadieron en gotas 65 g de disolución de THF que contenía 30 mmoles de IAMA, 76 mmoles de TLMA, 19 mmoles de EEAM y 7 mmoles de tBMA y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que los monómeros se han consumido completamente.

50 Entonces, se añadieron en gotas 16 g de una disolución de THF que contenían 29 mmoles de MDMA y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que el monómero MDMA se ha consumido completamente, y la reacción se terminó mediante la disolución de THF que contenía ácido clorhídrico. La disolución de terminación de la reacción se vertió en una gran cantidad de etanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener 47 g de un polímero en estrella blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que un resto de polímero en estrella tiene un Mw de 29.000, un Mw/Mn de 1,34 y un área de 57%, y un resto de polímero del brazo tiene un Mw de 2.900, un Mw/Mn de 1,22 y un área de 43%.

Entonces, se disolvieron 47 g del polímero resultante en THF para obtener una disolución al 30%, y se añadieron 2 g de ácido clorhídrico al 3% y la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante una hora. La disolución de reacción se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener 46 g de un polímero en estrella blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que un resto de polímero en estrella tiene un Mw de 29.300, un Mw/Mn de 1,33 y un área de 58%, y un resto de polímero del brazo tiene un Mw de 2.800, un Mw/Mn de 1,21 y un área de 42%. El ¹³C-RMN reveló que la reacción de desetoxietoxilación se ha completado porque una señal a 93 ppm atribuida a un grupo etoxietoxi desapareció. La medida de ¹³C-RMN reveló que el polímero tiene una relación de composición de IAMA:HAMA:TLMA:tBMA:MDMA = 30:10:40:4:16 (relación molar). Los resultados anteriores revelaron que la reacción y la siguiente reacción de eliminación se han llevado a cabo como se reivindica y que un polímero en estrella que comprende una parte del brazo hecha de IAMA/HAMA/TLMA/tBMA y una parte de núcleo hecha de MDMA.

(Ejemplo 3)

Bajo una atmósfera de nitrógeno, 320 g de THF que contenían 10 mmoles de cloruro de litio se mantuvieron a -40°C. Bajo agitación, se añadieron 19 mmoles de SBL y se añadieron en gotas 20 g de una disolución de THF que contenía 27 mmoles de IAMA, y después la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción, y se confirmó que un monómero IAMA se había consumido usando GC. Entonces, se añadieron en gotas 67 g de una disolución de THF que contenía 30 mmoles de IAMA, 76 mmoles de TLMA, 28 mmoles de EEAM y 7 mmoles de tBMA y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que los monómeros se han consumido completamente.

Entonces, se añadieron en gotas 16 g de una disolución de THF que contenía 29 mmoles de MDMA y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que el monómero de MDMA se ha consumido completamente, y la reacción se terminó mediante la disolución de THF que contenía ácido clorhídrico. La disolución de terminación de reacción se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener 48 g de un polímero en estrella blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que un resto de polímero en estrella tiene un Mw de 26.000, un Mw/Mn de 1,30 y un área de 58%, y un resto de polímero del brazo tiene un Mw de 2.900, un Mw/Mn de 1,22 y un área de 43%.

Entonces, se disolvieron 48 g del polímero resultante en THF para obtener una disolución al 30%, y se añadieron 2 g de ácido clorhídrico al 3% y la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante una hora. La disolución de reacción se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener 46 g de un polímero en estrella blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que un resto de polímero en estrella tiene un Mw de 25.900, un Mw/Mn de 1,29 y un área de 58%, y un resto de polímero del brazo tiene un Mw de 2.800, un Mw/Mn de 1,22 y un área de 42%. El ¹³C-RMN reveló que la reacción de desetoxietoxilación se ha completado porque una señal a 93 ppm atribuida a un grupo etoxietoxi desapareció. La medida de ¹³C-RMN reveló que el polímero tiene una relación de composición de IAMA:HAMA:TLMA:tBMA:MDMA = 30:15:35:4:16 (relación molar). Los resultados anteriores revelaron que la reacción y la siguiente reacción de eliminación se han llevado a cabo como se reivindica y que un polímero en estrella que comprende una parte del brazo hecho de IAMA/HAMA/TLMA/tBMA y una parte del núcleo hecha de MDMA.

(Ejemplo 4)

Bajo una atmósfera de nitrógeno, 310 g de THF que contenían 7 mmoles de cloruro de litio se mantuvieron a -40°C. Bajo agitación, se añadieron 14 mmoles de SBL y se añadieron en gotas 12 g de una disolución de THF que contenían 31 mmoles de metacrilato de 1-etil-1-ciclohexilo (ECHMA), y entonces la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción, y se confirmó que un monómero de ECHMA se ha consumido usando GC. Entonces, se añadieron en gotas 68 g de una disolución de THF que contenía 42 mmoles de ECHMA, 84 mmoles de TLMA, 10 mmoles de EEAM y 19 mmoles de tBMA y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que los monómeros se han consumido completamente.

Entonces, se añadieron en gotas 13 g de una disolución de THF que contenía 23 mmoles de MDMA y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que el monómero de MDMA se ha consumido completamente, y la reacción se terminó mediante la disolución de THF que contenía ácido clorhídrico. La disolución de terminación de reacción se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener 46 g de un polímero en estrella blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que un resto de polímero en estrella tiene un Mw de 23.000, un Mw/Mn de 1,24 y un área de 61% y un resto de polímero del brazo tiene un Mw de 3.500, un Mw/Mn de 1,22 y un área de 39%.

Entonces, se disolvieron 46 g del polímero resultante en THF para obtener una disolución al 30%, y se añadieron 2 g de ácido clorhídrico al 3% y la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante una hora. La disolución de reacción se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener 45 g de un polímero en estrella blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que un resto de polímero en estrella tiene un Mw de 22.700, un Mw/Mn de 1,23 y un área de 61%, y un resto de polímero del brazo tiene un Mw de 3.400, un Mw/Mn de 1,22 y un área de 39%. El ¹³C-RMN reveló que la reacción de desetoxietoxilación se ha completado porque una señal a 93 ppm atribuida a un grupo etoxietoxi desapareció. La medida de ¹³C-RMN reveló que el polímero tiene una relación de composición de ECHMA:HAMA:TLMA:tBMA:MDMA = 35:5:40:9:11 (relación molar). Los resultados anteriores revelaron que la reacción y la siguiente reacción de eliminación se han llevado a cabo como se reivindica y que el polímero en estrella que comprende un parte del brazo hecha de ECHMA/HAMA/TLMA/tBMA y una parte de núcleo hecho de MDMA.

(Ejemplo 5)

Bajo una atmósfera de nitrógeno, 320 g de THF que contenían 8 mmoles de cloruro de litio se mantuvieron a -40°C. Bajo agitación, se añadieron 15 mmoles de SBL y se añadieron en gotas 13 g de una disolución de THF que contenía 33 mmoles de ECHMA, y después la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción, y se confirmó que un monómero ECHMA se ha consumido usando GC. Entonces, se añadieron en gotas 75 g de una disolución de THF que contenía 44 mmoles de ECHMA, 88 mmoles de TLMA, 22 mmoles de EEAM y 9 mmoles de tBMA y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que los monómeros se han consumido completamente.

Entonces, se añadieron en gotas 14 g de una disolución de THF que contenía 24 mmoles de MDMA y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que el monómero MDMA se ha consumido completamente, y la reacción se terminó mediante la disolución de THF que contenía ácido clorhídrico. La disolución de terminación de reacción se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener 50 g de un polímero en estrella blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que un resto de polímero en estrella tiene un Mw de 24.700, un Mw/Mn de 1,24 y un área del 58%, y un resto de polímero del brazo tiene un Mw de 3.300, un Mw/Mn de 1,20 y un área de 42%.

Entonces, se disolvieron 50 g del polímero resultante en THF para obtener una disolución al 30%, y se añadieron 2 g de ácido clorhídrico al 3% y la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante una hora. La disolución de reacción se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener 48 g de un polímero en estrella blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que un resto de polímero en estrella tiene un Mw de 24.200, un Mw/Mn de 1,24 y un área de 58%, y un resto polímero del brazo tiene un Mw de 3.300, un Mw/Mn de 1,20 y un área de 42%. El ¹³C-RMN reveló que la reacción de desetoxietoxilación se ha completado porque una señal a 93 ppm atribuida a un grupo etoxietoxi desapareció. La medida de ¹³C-RMN reveló que el polímero tiene una relación de composición de ECHMA:HAMA:TLMA:tBMA:MDMA = 35:10:40:4:11 (relación molar). Los resultados anteriores revelaron que la reacción y la siguiente reacción de eliminación se han llevado a cabo como se reivindicó y que un polímero en estrella que comprende una parte de brazo hecha de ECHMA/HAMA/TLMA/tBMA y una parte de núcleo hecha de MDMA.

(Ejemplo 6)

Bajo una atmósfera de nitrógeno, 320 g de THF que contenía 7 mmoles de cloruro de litio se mantuvieron a -40°C. Bajo agitación, se añadieron 14 mmoles de sec-butil-litio (SBL) y se añadieron en gotas 10 g de una disolución de THF que contenía 25 mmoles de metacrilato de 1-etil-1-ciclohexilo (ECHMA), y entonces la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción, y se confirmó que un monómero de ECHMA se ha consumido usando GC. El análisis de GPC reveló que la disolución de reacción es un 2,5-mero promedio. Entonces, se añadieron en gotas 2 g de disolución de THF que contenía 5 mmoles de ECHMA, y entonces la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción, y se confirmó que un monómero ECHMA se ha consumido usando GC. El análisis de GPC reveló que la disolución de reacción es un 3-mero promedio. Entonces, se añadieron en gotas 66 g de una disolución de THF que contenía 41 mmoles de ECHMA, 82 mmoles de una mezcla de metacrilato de (±)-octahidro-3-oxo-4,7-metanoisobenzofuran-5-ilo y metacrilato de (±)-octahidro-1-oxo-4,7-metanoisobenzofuran-5-ilo como un isómero de posición del mismo (TLMA), 10 mmoles de EEAM y 18 mmoles de metacrilato de terc-butilo (tBMA) y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la reacción de disolución se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que los monómeros se han consumido completamente y la reacción se terminó con una disolución de THF que contenía ácido clorhídrico. La disolución de terminación de reacción se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener 39 g de un polímero blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que el polímero blanco en polvo tiene un Mw de 2.800 y un Mw/Mn de 1,14.

Entonces, se disolvieron 39 g del polímero resultante en THF para obtener una disolución al 30%, y se añadieron 2 g de ácido clorhídrico al 3% y la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante una hora. La disolución de reacción se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener 38 g de un polímero blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que el resto de polímero tiene un Mw de 2.700 y un Mw/Mn de 1,14. El ¹³C-RMN reveló que la reacción de desetoxietoxilación se ha completado porque una señal a 93 ppm atribuida a un grupo etoxietoxi desapareció. La medida de ¹³C-RMN reveló que el polímero tiene una relación de composición de ECHMA:HAMA:TLMA:tBMA = 39:6:45:9 (relación molar). Los resultados anteriores revelaron que la reacción y la siguiente reacción de eliminación se han llevado a cabo como se reivindicó y que se ha producido un copolímero ECHMA/HAMA/TLMA/tBMA.

(Ejemplo 7)

Bajo una atmósfera de nitrógeno, 330 g de THF que contenía 8 mmoles de cloruro de litio se mantuvieron a -40°C. Bajo agitación, se añadieron 16 mmoles de SBL y se añadieron en gotas 10 g de una disolución de THF que contenía 25 mmoles de ECHMA, y entonces la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción, y se confirmó que un monómero de ECHMA se ha consumido usando GC. El análisis de GPC reveló que la disolución de reacción es un 2,5-mero promedio. Entonces, se añadieron en gotas 2 g de una disolución de THF que contenía 5 mmoles de ECHMA y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que el monómero ECHMA se ha consumido completamente y el análisis de GPC reveló que la disolución de reacción es un 3-mero promedio. Entonces, se añadieron en gotas 84 g de una disolución de THF que contenía 51 mmoles de ECHMA, 82 mmoles de TLMA y 41 mmoles de EEAM y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que el monómero ECHMA se ha consumido completamente y la reacción se terminó con una disolución de THF que contenía ácido clorhídrico. La disolución de terminación de reacción se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener 48 g de un polímero blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que el polímero blanco en polvo tiene un Mw de 3.500 y Mw/Mn de 1,16.

Entonces, se disolvieron 39 g del polímero resultante en THF para obtener una disolución al 30%, y se añadieron 2 g de ácido clorhídrico al 3% y la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante una hora. La disolución de reacción se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener 36 g de un polímero blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que el resto de polímero tiene un Mw de 3.200 y un Mw/Mn de 1,15. El ¹³C-RMN reveló que la reacción de desetoxietoxilación se ha completado porque una señal a 93 ppm atribuida a un grupo etoxietoxi desapareció. La medida de ¹³C-RMN reveló que el polímero tiene una relación de composición de ECHMA:HAMA:TLMA = 40:20:40 (relación molar). Los resultados anteriores revelaron que la reacción y la siguiente reacción de eliminación se han llevado a cabo como se reivindicó y que se ha producido un copolímero ECHMA/HAMA/TLMA.

(Ejemplo 8)

Bajo una atmósfera de nitrógeno, 330 g de THF que contenía 8 mmoles de cloruro de litio se mantuvieron a -40°C. Bajo agitación, se añadieron 16 mmoles de sec-butil-litio (SBL) y se añadieron en gotas 10 g de una disolución de THF que contenía 25 mmoles de metacrilato de 1-etil-1-ciclohexilo (ECHMA), y después la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción, y se confirmó que un monómero ECHMA se ha consumido usando cromatografía de gases (en adelante abreviada a GC). El análisis de GPC reveló que la disolución de reacción es un 2,5-mero promedio. Entonces, se añadieron en gotas 2 g de una disolución de THF que contenían 5 mmoles de ECHMA y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que el monómero ECHMA se ha consumido completamente y el análisis de GPC reveló que la disolución de reacción es un 3-mero promedio. Entonces, se añadieron en gotas 84 g de una disolución de THF que contenía 51 mmoles de ECHMA, 82 mmoles de una mezcla de metacrilato de (±)-octahidro-3-oxo-4,7-metanoisobenzofuran-5-ilo y metacrilato de (±)-octahidro-1-oxo-4,7-metanoisobenzofuran-5-ilo como un isómero de posición del mismo (TLMA) y 41 mmoles de EEAM, y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que los monómeros se han consumido completamente y la reacción se terminó con una disolución de THF que contiene ácido clorhídrico. La disolución de terminación de reacción se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener 43 g (rendimiento: 100%) de un polímero blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que el polímero blanco en polvo tiene un Mn de 3.100, un Mw de 3.500 y un Mw/Mn de 1,15 con respecto a un valor calculado Mn de 3.000 calculado a partir de una relación molar de un iniciador a cada monómero y un peso molecular. La medida de ¹³C-RMN reveló que el polímero tiene una relación de composición de ECHMA:EEAM:TLMA = 40:20:40 (relación molar).

Los resultados anteriores revelaron que la reacción y la siguiente reacción de eliminación se ha llevado a cabo como se reivindicó y muestra alta eficacia de iniciador y que se ha producido un copolímero ECHMA/EEAM/TLMA que tiene distribución estrecha de peso molecular.

(Ejemplo 9)

5 Bajo una atmósfera de nitrógeno, 300 g de THF que contenía 120 mmoles de cloruro de litio se mantuvieron a -40°C. Bajo agitación, se añadieron 27 mmoles de SBL y se añadieron en gotas 10 g de una disolución de THF que contenía 40 mmoles de ECHMA, y entonces la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción, y se confirmó que un monómero ECHMA se ha consumido usando una cromatografía de gases (en adelante abreviado a GC). El análisis de GPC reveló que la disolución de reacción es un 1,7-mero promedio. Entonces, se añadieron en gotas 3 g de una disolución de THF que contenía 6 mmoles de ECHMA y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que el monómero ECHMA se ha consumido completamente y el análisis de GPC reveló que la disolución de reacción es un 2-mero promedio. Entonces, se añadieron en gotas 62 g de una disolución de THF que contenía 46 mmoles de ECHMA, 92 mmoles de TLMA y 46 mmoles de EEAM y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que los monómeros se han consumido completamente y la reacción se terminó con una disolución de THF que contenía ácido clorhídrico. La disolución de terminación de reacción se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener 54 g (rendimiento: 100%) de un polímero blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que el polímero blanco en polvo tiene un Mn de 1.900, un Mw de 2.100 y un Mw/Mn de 1,11 con respecto al valor calculado Mn de 2.000 a partir de una relación molar de un iniciador a cada monómero y un peso molecular. La medida de ¹³C-RMN reveló que el polímero tiene una relación de composición de ECHMA:EEAM:TLMA = 40:20:40 (relación molar).

25 Los resultados anteriores revelaron que la reacción y la siguiente reacción de eliminación se han llevado a cabo como se reivindicó y muestra alta eficacia de iniciador y que se ha producido un copolímero ECHMA/EEAM/TLMA que tiene distribución estrecha de peso molecular.

(Ejemplo 10)

30 Bajo una atmósfera de nitrógeno, 310 g de THF que contenían 8 mmoles de cloruro de litio se mantuvieron a -40°C. Bajo agitación, se añadieron 16 mmoles de SBL y se añadieron en gotas 10 g de una disolución de THF que contenía 24 mmoles de EEAM, y entonces la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción y se confirmó que un monómero de EEAM se ha consumido usando cromatografía de gases (en adelante abreviado a GC). El análisis de GPC reveló que la disolución de reacción es un 2,5-mero promedio. Entonces, se añadieron en gotas 3 g de una disolución de THF que contenían 4 mmoles de ECHMA y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que el monómero de EEAM se ha consumido completamente y el análisis de GPC reveló que la disolución de reacción es un 3-mero promedio. Entonces, se añadieron en gotas 84 g de una disolución de THF que contenía 76 mmoles de ECHMA, 76 mmoles de TLMA del mismo y 10 mmoles de EEAM y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que los monómeros se han consumido completamente y la reacción se terminó con una disolución de THF que contenía ácido clorhídrico. La disolución de terminación de reacción se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener 48 g (rendimiento: 100%) de un polímero blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que el polímero blanco en polvo tiene un Mn de 3.400, un Mw de 4.000 y un Mw/Mn de 1,16 con respecto a un valor calculado Mn de 2.800 calculado a partir de una relación molar de un iniciador a cada monómero y un peso molecular. La medida de ¹³C-RMN reveló que el polímero tiene una relación de composición de ECHMA:EEAM:TLMA = 40:20:40 (relación molar).

Los resultados anteriores revelaron que la reacción y la siguiente reacción de eliminación se ha llevado a cabo como se reivindicó y muestra alta eficacia de iniciador y que se ha producido un copolímero ECHMA/EEAM/TLMA que tiene distribución estrecha de peso molecular.

50 (Ejemplo 11)

Bajo una atmósfera de nitrógeno, 300 g de THF que contenían 6 mmoles de cloruro de litio se mantuvieron a -40°C. Bajo agitación, se añadieron 16 mmoles de SBL y se añadieron en gotas 9 g de una disolución de THF que contenía 32 mmoles de 1-(1-metacriloxi-1-metiletil)adamantano (IAMA), y entonces la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción, y se confirmó que un monómero de IAMA se ha consumido usando GC. El análisis de GPC reveló que la disolución de reacción es un 2,5-mero promedio. Entonces, se añadieron en gotas 5 g de una disolución de THF que contenía 4 mmoles de IAMA y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que el monómero IAMA se ha consumido completamente y el análisis de GPC reveló que la disolución de reacción es un 3,0-mero promedio. Entonces, se añadieron en gotas 70 g de una

5 disolución de THF que contenía 67 mmoles de IAMA, 54 mmoles de TLMA y 34 mmoles de tBMA, y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que los monómeros se han consumido completamente. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que el polímero blanco en polvo tiene un Mn de 2.800, un Mw de 3.200 y un Mw/Mn de 1,15 con respecto a un valor calculado de Mn de 2.800 calculado a partir de una relación molar de un iniciador a cada monómero y un peso molecular.

10 Entonces, se añadieron en gotas 20 g de una disolución de THF que contenía 36 mmoles de dimetacrilato de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol (MDMA) y la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción. El análisis de GC reveló que el monómero MDMA se ha consumido completamente y la reacción se terminó con una disolución de THF que contenía ácido clorhídrico. La disolución de terminación de reacción se vertió en una gran cantidad de agua, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener un polímero blanco en polvo. El polímero resultante se disolvió de nuevo en THF y se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida durante 10 horas para obtener un polímero en estrella blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que un resto de polímero en estrella tiene un Mw de 32.000, un Mw/Mn de 1,24 y un área de 75%, y un resto de polímero del brazo tiene un Mw de 3.000, un Mw/Mn de 1,25 y un área de 25%. La medida de ¹³C-RMN reveló que el polímero tiene una relación de composición de IAMA:TLMA:tBMA:MDMA = 45:24:15:16 (relación molar).

15 Los resultados anteriores revelaron que la reacción se ha llevado a cabo de forma eficaz y que un polímero en estrella que comprende una parte del brazo hecho de IAMA/HAMA/TLMA/tBMA en que una unidad IAMA está dispuesta en una carcasa más externa, y una parte del núcleo hecho de MDMA.

(Ejemplo 12)

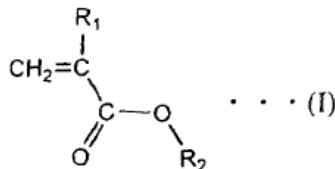
25 Bajo una atmósfera de nitrógeno, 300 g de THF que contenían se mantuvieron a -40°C. Bajo agitación, se añadió y se añadieron en gotas 10 g de una disolución de THF que contenía 82 mmoles de ECHMA, 82 mmoles de TLMA y 41 mmoles de EEAM, y entonces la reacción se continuó durante 30 minutos. Una pequeña cantidad de la disolución de reacción se sacó del sistema de reacción, y se confirmó que los monómeros se han consumido completamente usando GC (en adelante abreviado a GC) y la reacción se terminó con una disolución de THF que contenía ácido clorhídrico. La disolución de terminación de reacción se vertió en una gran cantidad de metanol, precipitando así un polímero, seguido por filtración, lavando y secando adicionalmente a presión reducida para obtener un polímero blanco en polvo. El análisis de GPC del polímero resultante reveló que el polímero blanco en polvo tiene un Mn de 3.200, un Mw de 3.800 y un Mw/Mn de 1,22 con respecto a un valor calculado de Mn de 1.200 a partir de una relación molar de un iniciador para cada monómero y un peso molecular.

30 Como se describe anteriormente, se confirmó que se produjo un copolímero que tiene un bajo peso molecular y un peso molecular uniforme.

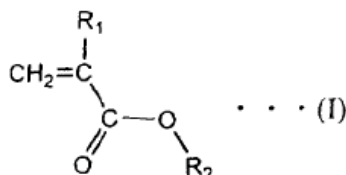
35

REIVINDICACIONES

1. Un polímero basado en ácido acrílico que es un polímero en estrella, en una parte del brazo, que comprende una unidad de repetición derivada de un éster (α -alquilo inferior)acrílico representado por la fórmula (I):

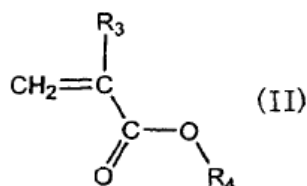


- 5 en donde R_1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, y R_2 representa un grupo funcional alicíclico que contiene un grupo polar, o un grupo funcional que contiene un anillo de lactona que contiene un grupo polar.
2. El polímero basado en ácido acrílico según la reivindicación 1, en donde el grupo polar en R_2 de fórmula (I) es un grupo hidroxilo, un grupo hidroxilo protegido, un grupo carboxilo o un grupo éster.
- 10 3. El polímero basado en ácido acrílico según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde una parte de núcleo es un núcleo formado por reticulado de un agente de acoplamiento polifuncional.
4. El polímero basado en ácido acrílico según la reivindicación 3, en donde el agente de acoplamiento polifuncional es un compuesto que tiene al menos dos dobles enlaces polimerizables por molécula.
- 15 5. El polímero basado en ácido acrílico según la reivindicación 3 o 4, en donde el agente de acoplamiento polifuncional es un poli(α -alquilo inferior)acrilato.
6. El polímero basado en ácido acrílico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el polímero que constituye la parte del brazo tiene un peso molecular promedio en número de 5.000 o menos.
7. El polímero basado en ácido acrílico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el polímero que constituye la parte del brazo tiene un peso molecular promedio en número de 4.000 o menos.
- 20 8. Un polímero basado en ácido acrílico que comprende una unidad de repetición derivada de un poli(α -alquilo inferior)acrilato, y una unidad de repetición derivada de un éster (α -alquilo inferior)acrílico representado por la fórmula (I):



en donde R_1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, y

- 25 R_2 representa un grupo funcional alicíclico que contiene un grupo polar, o un grupo funcional que contiene un anillo de lactona que contiene un grupo polar.
9. El polímero basado en ácido acrílico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde una relación de un peso molecular promedio en peso (M_w) a un peso molecular promedio en número (M_n), (M_w/M_n), es de 1,01 a 1,50.
- 30 10. Un polímero basado en ácido acrílico que comprende una unidad de repetición derivada de un éster (α -alquilo inferior)acrílico representado por la fórmula (II):



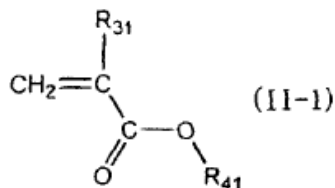
en donde R_3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior,

R₄ representa un grupo funcional que contiene un esqueleto alicíclico que contiene un grupo polar, o un grupo funcional que contiene un anillo de lactona que contiene un grupo polar

y tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 4.000 o menos.

5 11. El polímero basado en ácido acrílico según la reivindicación 10, que es un copolímero que comprende una unidad de repetición derivada de un éster (α-alkilo inferior)acrílico distinto a la unidad de repetición derivada de un éster (α-alkilo inferior)acrílico representado por la fórmula (II).

12. Un polímero basado en ácido acrílico que comprende una unidad de repetición derivada de un éster (α-alkilo inferior)acrílico representado por la fórmula (II-1):



10 en donde R₃₁ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alkilo inferior, y

R₄₁ representa un grupo funcional que contiene un esqueleto alicíclico que contiene un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo, o un grupo funcional que contiene un anillo de lactona que contiene un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo

y tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 5.000 o menos.

15 13. El polímero basado en ácido acrílico según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en donde una relación (Mw/Mn) de un peso molecular promedio en peso (Mw) a un peso molecular promedio en número (Mn) es de 1,01 a 1,30.