(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 402 905**

(51) Int. Cl.:

| | | | |
|---|---|---|---|
| ***C08F 290/04*** | (2006.01) | ***C09B 67/20*** | (2006.01) |
| ***C09D 5/02*** | (2006.01) | ***C09B 67/46*** | (2006.01) |
| ***C09D 7/02*** | (2006.01) | | |
| ***C09D 11/16*** | (2006.01) | | |
| ***C09D 17/00*** | (2006.01) | | |
| ***C09D 133/10*** | (2006.01) | | |
| ***C09D 135/06*** | (2006.01) | | |
| ***G03G 9/13*** | (2006.01) | | |
| ***B01F 17/52*** | (2006.01) | | |
| ***B41M 5/00*** | (2006.01) | | |

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2008** **E 08720760 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013** **EP 2119734**

(54) Título: **Copolímero y su uso**

(30) Prioridad:

**06.03.2007 JP 2007055302**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**10.05.2013**

(73) Titular/es:

**DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD. (100.0%)**
**7-6 NIHONBASHI BAKURO-CHO, 1-CHOME**
**CHUO-KU, TOKYO 103-8383, JP**

(72) Inventor/es:

**SHIMANAKA, HIROYUKI;**
**MURAKAMI, YOSHIKAZU;**
**SAKAI, NAOYUKI y**
**TSUCHIDA, SHINYA**

(74) Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 402 905 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

Copolímero y su uso

### Campo técnico

Esta invención se refiere a un copolímero novedoso, su uso, y más específicamente, a un copolímero útil como un dispersante de pigmento, el uso del copolímero como un dispersante de pigmento, una dispersión de pigmento y su uso.

### Técnica anterior

Hasta la fecha se ha desarrollado una amplia variedad de dispersantes de pigmentos y dispersiones de resina para diferentes usos, y sus aplicaciones se extienden a través de productos sumamente diversos. Los dispersantes de pigmentos relativos, por ejemplo, a productos conocidos incluyen los que tienen estructura de peine obtenible cada uno mediante reacción de un poliéster de un ácido carboxílico, que tiene un solo grupo COOH terminal, con una poliamina (Documento de Patente 1); los que se pueden obtener cada uno mediante reacción de un polímero soluble en disolvente y un compuesto que tiene uno o más grupos funcionales como grupos adsorbentes de pigmento con un isocianato (Documento de Patente 2); y los que se pueden obtener cada uno sometiendo estireno y un monómero acrílico a copolimerización al azar (Documento de Patente 3).

Como dispersiones de resina, por otro lado, hay dispersiones de resina con una base acuosa obtenible cada una por neutralización de una resina acrílica o de estireno acrílica de bajo peso molecular para que se disuelva en agua, añadiendo un monómero al sistema resultante y polimerizándolos después (Documento de Patente 4); y dispersiones de resina no acuosas obtenible cada una mediante la adición, en presencia de un macromonómero obtenido por reacción de metacrilato de glicidilo, de otro monómero polimerizable por radicales a un polímero de metacrilato que contiene en un extremo del mismo un grupo carboxilo residual de un agente de transferencia de cadena tal como ácido mercaptoetilcarboxílico y que tiene un grupo hidrocarbonado de cadena larga de ocho átomos de carbono o un número de átomos de carbono solubles en un disolvente hidrocarbonado alifático (Documento de Patente 5).

En el documento US 2004/0171732 se describe una dispersión de resina con una base acuosa preparada haciendo reaccionar una composición de macromonómero y un monómero de vinilo en un medio acuoso.

El documento EP 1555274 describe copolímeros de injerto que se pueden obtener por copolimerización de un macromonómero y un monómero polimerizable por adición.

El documento EP 1167478 describe copolímeros de un macromonómero con índice de acidez alto, que se obtiene mediante copolimerización de componentes monoméricos específicos que incluyen ácido metacrílico en presencia de un complejo metálico, y opcionalmente un iniciador de polimerización por radicales, o este macromonómero en el que se introduce adicionalmente un grupo insaturado polimerizable, con un monómero etilénicamente insaturado.

El documento DE 19524053 y el documento EP 1 193 299 describen un procedimiento para la preparación de polímeros ramificados.

Documento de Patente 1: JP-A-11-197485
Documento de Patente 2: JP-A-04-210220
Documento de patente 3: JP-A-01-164429
Documento de Patente 4: JP-A-04-053802
Documento de Patente 5: JP-A-55-035321

### Descripción de la invención

### Problema a resolver por la invención

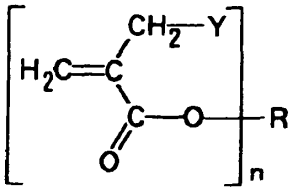
Recientemente, se han perseguido desarrollos activos de dispersiones de pigmentos a nanoescala de propiedades físicas notables con respecto a varios productos que contienen materiales de color, especialmente tintas para inyección de tinta (IJ) y colores para filtros de color (CF) en la industria de TI, y por varios fabricantes de materiales de color, los desarrollos de los productos también están en marcha para satisfacer la demanda de tales dispersiones de pigmentos. En particular, se requieren propiedades físicas notables, incluyendo nanoparticulación de pigmentos y dispersiones que contienen tales nanopartículas de pigmento a una alta estabilidad, es decir, alta dispersabilidad del pigmento, y también, por ejemplo, alta cromogenicidad, alto brillo para tintas IJ, y alto contraste, alta transparencia, alta resistencia al calor de los colores CF.

Un objeto de la presente invención es, por tanto, proporcionar un copolímero útil como un dispersante de pigmento capaz de proporcionar dispersiones de pigmentos útiles en tintas para IJ, colores para CF y otras aplicaciones.

**Medios para resolver el problema**

El objeto descrito anteriormente se puede lograr mediante la presente invención como se define por medio de las reivindicaciones. Específicamente, la presente invención proporciona un copolímero (D) (que en lo sucesivo puede ser denominado simplemente "el copolímero D") que comprende (A) unidades de polímero metacrílico (que en lo sucesivo pueden ser denominadas simplemente "unidades A") que tienen cada una, en un extremo de la misma, al menos un grupo representado por la fórmula (1) descrita más abajo y (B) unidades de un monómero vinílico aromático (que en lo sucesivo pueden ser denominadas simplemente "unidades B"), en donde una razón en peso (A: B) de las unidades A con respecto a las unidades B es A: B = 5 a 95:95 a 5.

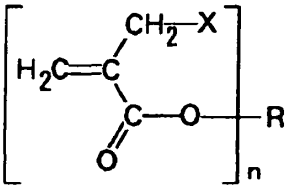
Formula (1)



en donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo éster n-valente residual, n significa un número de 1 a 4, e Y representa un polímero metacrílico.

El copolímero D de acuerdo con la presente invención puede comprender además (C) unidades de un monómero (que en los sucesivo pueden ser denominadas simplemente "unidades C") distinto del monómero que forma las unidades (B). Las unidades A comprenden un copolímero de un compuesto representado por la fórmula (2) descrita más abajo y un monómero metacrílico.

Formula (2)



en donde X representa un átomo de halógeno, un grupo alquiltio, un grupo ariltio, un grupo alquilsulfóxido, un grupo arilsulfóxido, un grupo benciloxi o un grupo alquilbenciloxi, R representa un átomo de hidrógeno o un grupo éster n-valente residual, y n representa un número de 1 a 4.

En el copolímero de acuerdo con la presente invención, el monómero que forma las unidades B puede ser preferiblemente al menos uno de estireno, α-metilestireno, viniltolueno, vinildimetilbenceno, viniletilbenceno, y vinilnaftaleno, y el monómero que forma las unidades C puede ser preferiblemente un monómero que tiene un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo sulfónico, un grupo fosfórico, un grupo amino, un grupo amonio cuaternario, y grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno.

Las unidades A en el copolímero D de acuerdo con la presente invención pueden contener cada una preferiblemente grupos ácido neutralizables con una sustancia alcalina, y cada uno puede tener preferiblemente un índice de acidez de 50 a 300 mg de KOH/g; el copolímero D puede ser dispersado o emulsionado preferiblemente en un medio líquido, y los grupos ácido pueden ser preferiblemente grupos carboxilo, grupos sulfónicos y/o grupos fosfóricos.

La presente invención también proporciona un dispersante de pigmento que comprende el copolímero D de acuerdo con la presente invención; una dispersión de pigmento que comprende un pigmento dispersado por el dispersante de pigmento descrito anteriormente; y una pintura, tinta, formulación de revestimiento o tóner que comprende la dispersión de pigmento descrita anteriormente como colorante.

**Efectos ventajosos de la invención**

Con el fin de resolver el problema antes descrito, los autores de la presente invención han seguido la evolución de dispersantes de pigmentos novedosos y dispersiones de resinas capaces de impartir alta dispersabilidad del

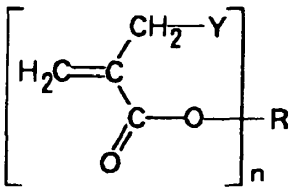
pigmento y propiedades físicas notables. Como resultado, la presente invención ha desarrollado dispersantes de pigmentos y dispersiones de resina, que son polímeros que tienen estructuras novedosas y un buen rendimiento sobre tales dispersantes de pigmentos convencionales y dispersiones de resina como se ha descrito anteriormente. Estos copolímeros están equipados con dispersabilidad del pigmento muy buena como dispersantes de pigmentos, y pueden proporcionar microdispersiones de pigmentos.

Cuando la dispersión de pigmento descrita anteriormente se utiliza para diversas aplicaciones, los artículos resultantes pueden mostrar un rendimiento mejorado, por ejemplo, alta adherencia, alta cromogenicidad, alto brillo, alta resistencia al calor, etcétera. Adicionalmente, el copolímero de acuerdo con la presente invención, incluso cuando se formula en una dispersión de resina, no sólo tiene estabilidad de almacenamiento, sino también permanece estable sin precipitación incluso cuando se mezcla otro disolvente; y, cuando se emplea como un componente formador de película, puede proporcionar un película que tiene excelentes propiedades físicas tales como la alta adherencia y alto brillo.

**Mejores modos de llevar a cabo la invención**

La presente invención se describirá a continuación con más detalle basándose en los mejores modos de llevar a cabo la invención. El copolímero D de la presente invención comprende las unidades A, cada una de las cuales tiene en un extremo de la misma al menos un grupo representado por la fórmula (1) descrita a continuación, y unidades B, y la razón en peso (A: B) de las unidades de la A con respecto a las unidades B es A:B = 5 a 95:95 a 5.

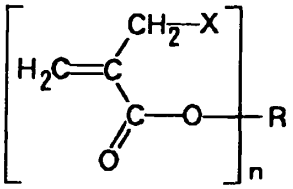
Formula (1)




en donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo éster n-valente residual, n significa un número de 1 a 4, e Y representa un polímero metacrílico.

Las unidades A en el copolímero D comprenden un copolímero de un compuesto representado por la fórmula (2) descrita más abajo y un monómero metacrílico.

Formula (2)




en donde X representa un átomo de halógeno, grupo alquiltio, un grupo ariltio, un grupo alquilsulfóxido, un grupo arilsulfóxido, un grupo benciloxi o un grupo alquilbenciloxi, R representa un átomo de hidrógeno o un grupo éster n-valente residual, y n representa un número de 1 a 4 .

Es un procedimiento conocido convencionalmente someter, en presencia del compuesto de fórmula (2), otro monómero a polimerización por radicales. Este procedimiento se conoce como "polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación" (Documento de referencia: KOBUNSHI RONBUNSHU [Japanese Journal of Polymer Science and Technology, escrita en japonés), 54(10), 723-730 (1997), etc.]. El compuesto de fórmula (2) es un compuesto que tiene un grupo eliminador en su carbono α, e induce la polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación en la que un radical de propagación en un extremo de un monómero o polímero añadido obtenido a partir del monómero ataca el enlace insaturado en el compuesto de la fórmula (2) para formar un radical en el carbono α del compuesto de la fórmula (2), la transferencia del radical causa la eliminación del grupo eliminador (X), que está sustituido en el grupo metilo en la posición α como radical y, a continuación, el radical eliminado de ese modo reacciona con el monómero para formar un polímero. Como resultado, se forma un enlace insaturado derivado del compuesto de la fórmula (2) en un extremo del polímero resultante. En otras palabras, se forma un macromonómero con un enlace insaturado contenido en un extremo del mismo (el macromonómero que se convierte en "unidades A" en la presente invención).

Describiendo con más detalle, el grupo eliminador (X) puede ser al menos un átomo o grupo seleccionado de entre el grupo de átomos de halógeno tales como un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo; grupos alquiltio tales como un grupo metiltio, un grupo etiltio, un grupo butiltio, un grupo t-butiltio, un grupo octiltio, un grupo lauriltio, un grupo ciclohexiltio, un grupo benciltio, un grupo hidroxietiltio y un grupo carboxietiltio y grupos ariltio tales como un grupo feniltio, un grupo naftiltio, un grupo metilfeniltio y un grupo etilfeniltio; grupos alquilsulfóxido y grupo fenilsulfóxido tales como un grupo metilsulfóxido, un grupo etilsulfóxido, grupo triclorometilsulfóxido, un grupo trifluorometilsulfóxido y un grupo bencilsulfóxido; grupos arilsulfóxido tales como un grupo metilfenilsulfóxido y un grupo naftilsulfóxido; y grupo benciloxi y grupos alquilbenciloxi como un grupo benciloxi y un grupo metilbenciloxi. Son particularmente preferidos en la presente invención los compuestos halogenados tales como un átomo de bromo y grupos alquiltio tales como un grupo t-butiltio y un grupo lauotio, que están disponibles con relativa facilidad.

El compuesto de la fórmula (2) se puede obtener mediante un procedimiento de producción conocido convencionalmente, y no se impone ninguna limitación concreta a su procedimiento de producción. En cuanto a su procedimiento de producción, éste se puede obtener, por ejemplo, haciendo que el formaldehído actúe sobre ácido acrílico o su compuesto éster en presencia de una base fuerte tal como diazabiciclo(2,2,2)octano o diazabiciclo(5,4,0)undeceno para metilolar el carbono α del grupo acriloiloxi o haciendo que reaccione formaldehído con fosfonoacetato de trietilo para obtener un ácido α-hidroximetilacrílico o su compuesto éster y, halogenando a continuación el grupo hidroxilo del producto resultante, por ejemplo, con tricloruro de fósforo, o tribromuro de fósforo. Como alternativa, el bromuro de hidrógeno se puede hacer reaccionar con dietilbis(hidroximetil)malonato de dietilo para obtener su haluro directamente.

Adicionalmente, se puede introducir un grupo alquiltio, un grupo ariltio, un grupo alquilsulfóxido o un grupo arilsulfóxido en el haluro haciendo reaccionar un alquiltiol, ariltiol, ácido alquilsulfónico o ácido arilsulfónico con el haluro en presencia de una base tal como trietilamina para llevar a cabo una reacción de intercambio con el haluro. Además, se puede introducir un grupo benciloxi en el haluro mediante bencileterificación del haluro con alcohol bencílico en presencia de t-butóxido de potasio.

En cuanto al ácido acrílico o compuesto éster acrilato que se va a utilizar en la introducción del grupo eliminador del carbono α, se puede utilizar uno conocido hasta la fecha y no se impone ninguna limitación concreta al respecto. Los ejemplos específicos incluyen ácido acrílico; ésteres de alquílicos y cicloalquílicos de ácido acrílico, tales como los ésteres metílico, etílico, propílico, isopropílico, butílico, isobutílico, t-butílico, 2-etilhexílico, laurílico, bencílico, ciclohexílico, 3,3,5-trimetilciclohexílico, t-butilciclohexílico, ciclodecílico e isobornílico de ácido acrílico; acrilatos de (poli)alquilenglicol, sus éteres alquílicos, y sus productos esterificados con ácidos dibásicos tales como ácido ftálico; y ésteres acrilato que contienen amino tales como los ésteres dimetilaminoetílico, dietilaminoetílico y t-butilaminoetílico de ácido acrílico. Cuando se introduce el grupo eliminador en el grupo metilo en la posición α mediante el uso de ácido acrílico o un éster acrilato como se describió anteriormente, se obtiene el compuesto de fórmula (2) que tiene el grupo de un eliminador.

En cuanto al compuesto de la fórmula (2), también se puede utilizar un ácido metilacrílico α-sustituido que tiene dos o más grupos eliminadores o un éster del mismo. Se puede obtener mediante el uso de un compuesto que contiene dos o más grupos acriloiloxi, mediante la metilolación de una manera similar como antes, y sometiendo después el producto de metilolación a halogenación, alquiltioación o alquilsulfoxidación.

En cuanto al compuesto que contiene dos o más grupos acriloiloxi, se puede utilizar uno conocido hasta la fecha y no se impone ninguna limitación concreta al respecto. Los ejemplos específicos incluyen polímeros que contienen acriloiloxi obtenibles mediante esterificación, con ácido acrílico, de grupos hidroxilo en los polímeros, tales como poli(met)acrilatos que contienen hidroxilo. Estos poli(met)acrilatos que contienen hidroxilo se puede obtener mediante homopolimerización de etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbit, sorbitol, y sus derivados de (poli)alquilenglicol; derivados de (poli)alquilenglicol tales como bisfenol A, bisfenol A hidrogenado y bisfenol S; ésteres que contienen grupos hidroxilo en ambos extremos de los mismos, tales como el éster de etilenglicol y ácido adípico; y monómeros polimerizables por radicales que contienen grupos hidroxilo, tales como (met)acrilato de 2-hidroxietil, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, y 4-(met)acrilato de hidroxibutilo, o mediante copolimerización de los mismos con otros monómeros. Mediante el uso de estos polímeros, metilolando los mismos, y sometiendo después los productos de metilolación a halogenación, alquiltioación o alquilsulfoxidación como se ha descrito anteriormente, se pueden obtener los compuestos de la fórmula (2). El uso de estos polímeros da como resultado los compuestos de la fórmula (2) cada uno de los cuales tiene dos o más grupos eliminadores.

Mediante la polimerización de un monómero polimerizable por radicales en presencia de tal compuesto de fórmula (2), es posible obtener a continuación un polímero metacrílico que contiene al menos un grupo representado por la fórmula (1) en un extremo, es decir, un macromonómero (que en lo sucesivo puede ser denominado simplemente "el macromonómero"). El término "macromonómero" significa un monómero de alto peso molecular, que es un monómero de tipo polímero que tiene en uno de sus extremos un grupo que contiene un doble enlace polimerizable.

Copolimerizándolo con otro monómero polimerizable por radicales para incorporar unidades A en el copolímero resultante, el copolímero se obtiene con una cadena de alto peso molecular derivada de las unidades A.

El monómero polimerizable por radicales que se va a polimerizar con el compuesto de la fórmula (2) es específicamente ácido metacrílico o su éster en la presente invención, debido a que el uso de un monómero polimerizable por radicales, por ejemplo, un monómero vinílico tal como estireno, un monómero acrílico tal como acrilato de butilo o un monómero de amida tales como acrilamida en la polimerización con el compuesto de fórmula (2) induce una reacción de polimerización por radicales entre su enlace insaturado y el enlace insaturado en el compuesto de la fórmula (2) de manera que el compuesto de la fórmula (2) se incorpora como un componente del polímero en el polímero resultante para que sea difícil obtener un polímero que tenga el enlace insaturado en la unidad de la fórmula (1) en un extremo del mismo. El ácido metacrílico o su éster tienen baja polimerizabilidad con el enlace insaturado en la unidad de la fórmula (1), y pueden experimentar a polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación para proporcionar un macromonómero que tiene el enlace insaturado en la unidad de la fórmula (1) en un extremo de la misma.

En cuanto al ácido metacrílico o su éster que se va a utilizar, se puede utilizar uno conocido hasta la fecha y no se impone una limitación particular al respecto. Los ejemplos específicos incluyen ácido metacrílico, ácido metacriloiloxietilsulfónico, ácido metacriloiloxietanofosfórico, y sus ésteres; ésteres alquílicos y cicloalquílicos de ácido metacrílico, tales como los ésteres metílico, etílico, propílico, isopropílico, butílico, isobutílico, t-butílico, 2-etilhexílico, laurílico, bencílico, ciclohexílico, 3,3,5-trimetilciclohexílico, t-butilciclohexílico, ciclodecílico e isobornílico de ácido metacrílico; ésteres de metacrilatos de (poli)alquilenglicol, sus productos esterificados con ácidos dibásicos tales como ácido ftálico, y sus éteres alquílicos; ésteres metacrilato que contienen amino tales como los ésteres dimetilaminoetílico, dietilaminoetílico, t-butilaminoetílico, ésteres de metacrilato que contienen amino, tales como metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de t-butilaminoetilo, cloruro de metacrilatoetil trimetil amonio y cloruro de metacrilatoetil dimetilbencil amonio; monómeros de ácido metacrílico que contienen un grupo funcional reactivo, tal como metacrilato de glicidilo, metacrilatos que contienen grupos oxetano e isocianato de metacriloiloxietilo; metacrilatos fluorados y metacrilatos de silicona, tales como metacrilatos de (poli)fluoroalquilo y metacrilatos que contienen grupos polisiloxano; y monómeros metacrílicos funcionales tales como, absorbentes de ultravioleta de benzotriazol, absorbentes de ultravioleta de benzofenona y compuestos azoicos de tipo pigmento que tienen unidos grupos metacrílicos. Estos ésteres de ácido metacrílico y se pueden utilizar solos o combinados.

Cuando el copolímero D de la presente invención se utiliza en un medio acuoso, se prefiere incorporar unidades monoméricas, cada una de los cuales contiene un grupo ácido capaz de formar una sal por neutralización, en el macromonómero de manera que el copolímero D se vuelve hidrófilo y el índice de acidez se controla de 50 a 300 mg de KOH/g. En cuanto al grupo ácido capaz de formar la sal después de la neutralización, se pueden mencionar un grupo carboxilo, un grupo sulfónico o un grupo fosfórico. Los monómeros específicos utilizables incluyen monómeros que contienen carboxilo que pueden obtenerse haciendo reaccionar un ácido dibásico con ácido metacrílico o metacrilatos de (poli)alquilenglicol a semiésteres; monómeros que contienen ácido sulfónico tales como ácido metacriloiloxietilsulfónico; y monómeros que contienen ácido fosfórico tales como ácido metacriloiloxietanofosfórico y sus ésteres. Estos monómeros pueden utilizarse solos o combinados.

En cuanto a la cantidad de este monómero que contiene grupos ácido que se va a utilizar, las cadenas laterales del dispersante de pigmento obtenido usando el copolímero D de la presente invención o la dispersión de resina resultante deben mostrar suficiente carácter hidrófilo, y el índice de acidez del macromonómero que se va a introducir puede ser preferiblemente de 50 a 300 mg de KOH/g, más preferiblemente de 100 a 250 mg de KOH/g. Un índice de acidez menor de 50 mg de KOH/g requiere la introducción del macromonómero en una mayor cantidad para proporcionar el copolímero D con mayor carácter hidrófilo, y en tal caso, aparece el inconveniente de que el macromonómero no reacciona por su polimerizabilidad y permanece en el sistema de polimerización.

Si el índice de acidez del macromonómero es mayor de 300 mg de KOH/g, el macromonómero puede ser introducido en una cantidad menor en el copolímero D. En consecuencia, sin embargo, la cantidad del macromonómero en el copolímero D disminuye de manera que no se pueden exhibir las propiedades del macromonómero o el copolímero D puede no mostrar suficiente carácter hidrófilo. Si el macromonómero se introduce en una cantidad tan grande, el copolímero D se proporciona con un carácter hidrófilo excesivamente alto de forma que una dispersión de pigmento preparada usando el copolímero D puede no ser adecuada para el mantenimiento de la estabilidad o, cuando el copolímero D se incorpora en un artículo, el artículo puede estar provisto de impermeabilidad deteriorada.

Mediante la polimerización del compuesto de la fórmula (2) y un monómero metacrílico con un iniciador azoico o iniciador peróxido de acuerdo con la polimerización en solución convencionalmente conocida, la polimerización en masa, la polimerización en suspensión o la polimerización en emulsión, se puede conseguir un macromonómero con los grupos representados por la fórmula (1). Cuando se polimeriza mediante polimerización en solución, el macromonómero se puede utilizar tal cual, o se puede utilizar después de hacer que precipite en un mal disolvente o

neutralizándolo con un ácido o álcali para precipitarlo y recogiéndolo a continuación en forma de un sólido. El macromonómero se puede utilizar en forma de un sólido después de recogerlo mediante filtración en el caso de la polimerización en suspensión o en forma de un sólido después de llevar a cabo el calentamiento o la precipitación por adición de sal y recogiendo sólo la resina en el caso de la polimerización en solución o la polimerización en emulsión.

La polimerización en solución se puede llevar a cabo por un procedimiento de polimerización conocido convencionalmente en un medio líquido conocido convencionalmente que pueda disolver el compuesto de la fórmula (2) y el monómero metacrílico. Los ejemplos utilizables del medio líquido incluyen el agua; y como disolventes orgánicos, tolueno, xileno, metil etil cetona, acetato de etilo, etanol, isopropanol, monoalquiléteres de propilenglicol, monoalquiléteres de etilenglicol, propilenglicol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, cloruro de metileno, tetrahidrofurano, y hexano. Se pueden utilizar solos o combinados, y no se impone ninguna limitación concreta sobre el medio líquido.

Cuando el copolímero D se obtiene en una forma soluble en agua, el copolímero D se puede formar en una solución acuosa después de su polimerización mediante neutralización con agua alcalina mientras se utiliza un disolvente orgánico soluble en agua, por ejemplo, un disolvente alcohólico tal como etanol o isopropanol o un disolvente de glicol tal como monoalquiléter de etilenglicol, monoalquiléter de dietilenglicol o monometíléter de propilenglicol.

No se impone limitación particular sobre el peso molecular del macromonómero. Si el peso molecular del macromonómero es excesivamente alto, sin embargo, el macromonómero puede no contribuir a la polimerización y puede permanecer en el sistema de polimerización. Además, tal peso molecular excesivamente alto da como resultado la introducción de menos moléculas de macromonómero en la cadena principal del copolímero D, de modo que el rendimiento del macromonómero no puede exhibirse completamente. El macromonómero, por lo tanto, tiene que ser introducido de manera uniforme en el copolímero D. El peso molecular del macromonómero puede ser de 500 a 100.000, preferiblemente de 1.000 a 30.000, más preferiblemente de 2.000 a 10.000 en términos de peso molecular medio numérico (GPC, calibración con poliestireno).

En la presente invención, el copolímero D de la presente invención, que es útil como un dispersante de pigmento o dispersión de resina, se puede obtener mediante copolimerización del macromonómero, que se puede obtener como se ha descrito anteriormente, y el monómero para las unidades B, opcionalmente junto con el otro monómero para las unidades C según sea necesario.

Cuando se utiliza el macromonómero anteriormente descrito, se sabe que la reactividad de su grupo terminal es relativamente escasa a diferencia de la polimerizabilidad mediante radicales del enlace insaturado de un monómero (met)acrílico o monómero de vinilo convencional. Como resultado, se sabe que la polimerización por radicales con otro monómero en presencia de este macromonómero causa la unión de un radical terminal de un polímero de otro monómero con el doble enlace terminal del macromonómero de manera que se pueden unir hasta dos cadenas de polímero a un grupo de fórmula (1). Se sabe que un monómero vinílico aromático (el monómero para las unidades B) es especialmente adecuado como monómero que se va a copolimerizar, y la presente invención se caracteriza por el uso de este monómero para las unidades B como comonómero. Si se emplea un monómero de metacrilato sin utilizar el monómero para las unidades B, la polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación se produce de nuevo en los grupos terminales del doble enlace, y por lo tanto, no puede obtenerse el copolímero D de la presente invención.

También hay macromonómeros cada uno de los cuales contiene un grupo (met) acrílico en un extremo del mismo. Cada uno es un polímero que tiene en un extremo del mismo un radical polimerizable, enlace insaturado de un grupo (met)acrílico y obtenido por polimerización de un monómero con el uso de un agente de transferencia de cadena tal como hidroxietil tiol o ácido 2-mercaptoetilcarboxílico para obtener un polímero con un grupo hidroxilo o un grupo carboxilo introducido en un extremo del mismo, y haciendo reaccionar el polímero resultante con (met)acrilato de isocianatoetilo en el caso del grupo hidroxilo o haciendo reaccionar el polímero resultante con metacrilato de glicidilo en el caso del grupo carboxilo. Cuando se utiliza tal macromonómero, su enlace insaturado terminal tiene una alta reactividad de manera que el macromonómero experimenta la polimerización por radicales habitual con otro monómero polimerizable por radicales para producir un polímero de injerto.

Cuando se utiliza tal macromonómero y se polimeriza con otro monómero polimerizable por radicales, sin embargo, el uso del macromonómero en una gran cantidad puede hacer que el macromonómero permanezca tal cual sin polimerización en algunos casos, lo que lleva al problema de que no se puede introducir en una cantidad tan grande. La introducción en porcentaje del macromonómero es por lo tanto tan baja como 40% en peso o menos. Sin embargo, se ha encontrado que, cuando se emplea el macromonómero anteriormente descrito útil en la presente invención, el macromonómero toma parte en su totalidad en la polimerización incluso si el macromonómero se utiliza abundantemente, lo que lleva al descubrimiento de que el macromonómero es muy útil como macromonómero que se va a introducir.

En la presente invención, también es posible utilizar otro monómero para las unidades C, según sea necesario, que es copolimerizable con el monómero para las unidades de B. El copolímero D de acuerdo con la presente invención puede obtenerse, por lo tanto, a partir del macromonómero, el monómero para las unidades B y el monómero para unidades las C, según sea necesario.

Se sabe que el macromonómero en la presente invención toma parte en la polimerización que se ha descrito anteriormente, el monómero coexistente experimenta polimerización para formar un polímero, el radical propagador terminal del polímero se une al enlace insaturado en la fórmula (1), y por lo tanto, se unen hasta dos cadenas de polímero. En la presente invención, sin embargo, no es absolutamente necesario disponer de dos cadenas de polímero unidas al enlace insaturado en la fórmula (1). La presente invención se caracteriza porque en el copolímero D obtenido por la polimerización del macromonómero, el monómero para las unidades B y otro monómero para las unidades C, las unidades respectivas exponen sus propias funciones. Por consiguiente, la unión de una cadena de polímero al enlace insaturado del macromonómero puede dar como resultado un copolímero de bloques, mientras que la unión de dos cadenas de polímero al enlace insaturado del macromonómero puede llevar a una forma en la que una cadena de macromonómero se injerta en un copolímero, específicamente a la forma de un copolímero D en forma de T, ramificado formado de una cadena de macromonómero, el monómero para las unidades B y el monómero para las unidades C.

Cuando se utiliza un macromonómero que tiene dos o más grupos de la fórmula (1), se pueden unir dos o más cadenas de polímero a los dos o más grupos de fórmula (1). Cuando se utiliza un macromonómero que tiene dos grupos de la fórmula (1), por ejemplo, se unen cuatro cadenas de polímero para formar una estructura ramificada que consiste en 6 cadenas que incluyen el macromonómero. A saber, el copolímero D de acuerdo con la presente invención, que se ha obtenido utilizando un macromonómero que tiene dos o más grupos de fórmula (1), es un copolímero en forma de estrella altamente ramificado.

Para tal polímero altamente ramificado, se pueden unir adicionalmente dos cadenas de polímero a cada uno de los grupos de la fórmula (1) como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, la unión de tales cadenas de polímeros adicionales no es absolutamente necesaria. Cuando se utiliza un macromonómero que tiene tres grupos de la fórmula (1), por ejemplo, se pueden unir seis cadenas de un polímero formado a partir del monómero para las unidades B y otro monómero para las unidades C. Incluso con cuatro cadenas de un polímero, todavía se pueden formar un copolímero D de una estructura ramificada de acuerdo con la presente invención, y por lo tanto, también puede utilizarse satisfactoriamente en la presente invención.

La cantidad del macromonómero (unidades A) en el copolímero D de la estructura ramificada de acuerdo con la presente invención es de 5 a 95% en peso, preferiblemente de de 20 a 80% en peso cuando se supone que el total del macromonómero y las unidades B es de 100% en peso. Si la cantidad del macromonómero es menor de 5% en peso, las propiedades del macromonómero apenas aparecen en el copolímero D de la estructura ramificada y, adicionalmente, puede existir un polímero formado a partir de un monómero para las unidades B y/u otro monómero para las unidades C sin unirse al macromonómero. Si la cantidad del macromonómero es mayor que 95% en peso, por otro lado, las propiedades del polímero formado a partir del monómero para las unidades B y/u otro monómero para las unidades C apenas aparecen en el copolímero de la estructura ramificada, y adicionalmente, el macromonómero puede permanecer tal cual en el sistema de polimerización sin unión.

En cuanto al monómero para las unidades B en la presente invención, se puede utilizar un monómero conocido convencionalmente. Los ejemplos específicos incluyen estireno, α-metilestireno, viniltolueno, vinilxileno, vinildimetilbenceno, viniltrimetilbenceno, viniletilbenceno, vinilpiridina, vinilimidazol, vinilnaftaleno, clorometilestireno, metoxiestireno, dimetilaminometilestireno, hidroximetilestireno, ácido estirenocarboxílico y sus sales de metal, y ácido estirenosulfónico y sus sales de metales. Son particularmente preferidos estireno, α-metilestireno, viniltolueno, vinildimetilbenceno, viniletilbenceno, y vinilnaftaleno.

El monómero para las unidades B actúa no sólo para controlar tal polimerización como se ha descrito anteriormente, sino también para proporcionar el copolímero D con una mayor compatibilidad con los pigmentos, y, cuando el copolímero se usa como un dispersante de pigmento, para proporcionar el copolímero de D con mayor capacidad de adsorción de pigmento y buena microdispersabilidad de pigmento. Cuando se supone que el total del macromonómero y las unidades B es 100% en peso, las unidades B están contenidas de 95 a 5% en peso en el copolímero D. Esta cantidad de unidades B puede ser preferiblemente de 80 a 20% en peso por razones similares a la cantidad anteriormente descrita del macromonómero.

Tras la polimerización con el macromonómero, también se puede usar otro monómero para las unidades C según sea necesario además del monómero para las unidades B. Se necesita que el monómero para las unidades C sea un monómero que sea polimerizable por radicales con el monómero para las unidades B. Se puede utilizar un monómero conocido convencionalmente, y no se impone ninguna limitación particular al respecto. Son ilustrativos los monómeros de ácido (met)acrílico descritos anteriormente; los monómeros de amida tales como (met)acrilamida, (met)acrildimetilamida, y acrilamida de ácido dimetilpropanosulfónico; los monómeros de ácidos dibásicos que

contienen enlaces insaturados tales como ácido fumárico, ácido crotónico, ácido maleico y ácido itacónico, y sus hemiésteres o diésteres alifáticos, alicíclicos o aromáticos; y monómeros vinílicos tales como acetato de vinilo, acetato de propilo, vinilpirrolidona, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, etileno, propileno, fenilmaleimida y ciclohexilmaleimida. En la polimerización entre el macromonómero y el monómero para las unidades B, estos monómeros pueden proporcionar el copolímero D resultante con propiedades modificadas.

Cuando el copolímero D de acuerdo con la presente invención se usa como un dispersante de pigmento, el uso de un monómero que contiene grupos funcionales para las unidades de C en el copolímero D puede proporcionar el dispersante de pigmento con mayor capacidad de adsorción en un pigmento para aumentar la dispersabilidad del pigmento. El grupo funcional puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno tales como un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo sulfónico, un grupo fosfórico, un grupo amino, un grupo amonio cuaternario, un grupo imidazolilo, un grupo benzotriazolilo y un grupo piridilo. Por lo tanto, se puede utilizar un monómero conocido convencionalmente puede ser utilizado, y no se impone ninguna limitación concreta al respecto. En la presente invención, el uso del monómero anteriormente descrito para las unidades de C no es esencial. Cuando se utiliza el monómero descrito anteriormente para las unidades de C, sin embargo, la cantidad de monómero para las unidades C puede estar en un intervalo de aproximadamente 5 a 200 partes en peso cuando se supone que el total del macromonómero y el monómero para las unidades B es de 100 partes en peso. No surge ningún problema incluso si el monómero para unidades de C se utiliza en una cantidad menor que el intervalo descrito anteriormente. Sin embargo, el uso del monómero para las unidades C en una cantidad mayor que el intervalo descrito anteriormente puede producir una reacción de polimerización del monómero para las unidades C con el macromonómero, de modo que la estructura de la presente invención no puede ser obtenida o los rendimientos del macromonómero y las unidades B no pueden ser exhibidos en grados completos.

El peso molecular del copolímero D de acuerdo con la presente invención, que tiene la constitución descrita anteriormente, puede estar en un intervalo de 1.000 a 100.000 en términos de peso molecular medio numérico (GPC, calibración con poliestireno). Cuando el copolímero D se utiliza como un dispersante de pigmento, un peso molecular medio numérico inferior a 1.000 puede proporcionar la dispersión de pigmento resultante con escasa estabilidad de la dispersión. Cuando una dispersión de resina se utiliza como formulación de revestimiento, tal bajo peso molecular medio numérico proporciona el artículo revestido resultante con escasa durabilidad. Cuando el copolímero D se utiliza como dispersante de pigmento, un peso molecular medio numérico mayor de 100.000, por otro lado, proporciona la dispersión de pigmento resultante con inestabilidad en términos de la dispersión del pigmento de manera que el pigmento no se puede dispersar en forma de micropartículas.

Cuando el copolímero D de la estructura ramificada de acuerdo con la presente invención se utiliza en un dispersante de pigmento o dispersión de resina acuosos, el macromonómero contenido en el copolímero D puede tener preferiblemente un índice de acidez de 50 a 300 mg de KOH/g como se ha descrito anteriormente, y en general el índice de acidez del copolímero D puede ser preferiblemente de 50 a 250 mg de KOH/g, más preferiblemente 60 a 200 mg de KOH/g, incluyendo tanto el índice de acidez descrito anteriormente de las unidades de macromonómero y el índice de acidez de las unidades C copolimerizadas según sea necesario y que contienen grupos ácidos. Cuando el copolímero D se utiliza en un medio acuoso, un índice de acidez de menos de 50 mg de KOH/g no proporciona el copolímero D con carácter hidrófilo suficiente para que el copolímero D no pueda mostrar solubilidad en agua o dispersabilidad en agua. Un índice de acidez de más de 250 mg de KOH/g, por otra parte, proporciona el copolímero D con carácter hidrófilo excesivamente alto de forma que el copolímero D no es adecuado como dispersante de pigmento. Como formulación de revestimiento, se proporciona el artículo resultante con impermeabilidad significativamente deteriorada. Para proporcionar el copolímero D con carácter hidrófilo, también se puede utilizar combinado un monómero hidrófilo que tiene un grupo hidroxilo, un grupo amino o una cadena de polialquilenglicol, tal como los descritos anteriormente.

A continuación se realizará una descripción a cerca de un procedimiento para la producción del copolímero D de la presente invención útil como dispersante de pigmento y dispersión de resina. El copolímero D de acuerdo con la presente invención es significativamente caracterizado porque como se ha descrito anteriormente, tiene la estructura en la que las propiedades de los polímeros formados del macromonómero, las unidades B y las unidades C son conservadas independientemente, en otras palabras, las unidades respectivas tienen propiedades diferentes. El copolímero D de acuerdo con la presente invención está caracterizado significativamente porque el macromonómero y el polímero formado de las unidades B y las unidades C tienen funciones independientes de manera que el macromonómero tiene buena solubilidad en el disolvente y el polímero tiene una alta compatibilidad de pigmento y es insoluble en un medio líquido.

De acuerdo con la polimerización en solución, el copolímero D se puede obtener añadiendo directamente el monómero para unidades B y el monómero para las unidades C con posterioridad a la producción del macromonómero como se ha descrito anteriormente, y después llevar a cabo la polimerización en solución. Cuando el macromonómero se obtiene en una forma sólida, por otra parte, el copolímero D se puede obtener disolviendo el macromonómero en un medio líquido capaz de disolver el macromonómero, añadiendo los monómeros, y llevando a cabo a continuación la polimerización en solución. Cuando se desea utilizar el copolímero D como un dispersante de

pigmento en sistemas acuosos, el copolímero D se puede obtener como un dispersante de pigmento para sistemas acuosos mediante la disolución del macromonómero que contiene grupos ácido en un medio líquido capaz de disolverlo, añadiendo los monómeros y después de la polimerización, neutralizando los grupos ácidos con una sustancia alcalina para proporcionar compatibilidad con el agua. Estos procedimientos de polimerización y los medios líquidos que se van a utilizar son conocidos convencionalmente como ha se descrito anteriormente, y no se imponen limitaciones concretas al respecto.

Las sustancias alcalinas utilizables para la neutralización incluyen los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y de metales de transición, amoníaco y aminas. Los ejemplos ilustrativos son hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, amoniaco, hidrazina, morfolina, N-metilmorfolina, trimetilamina, trietilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, anilina, 2,2,6,6- tetrametilpiperidina, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol, 1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol, y aminometilpropanol. Se pueden utilizar solos o combinados.

El copolímero D de la presente invención, que es útil como dispersante de pigmento, se caracteriza porque su macromonómero tiene suficiente compatibilidad con un medio líquido como medio de dispersión para un pigmento y es soluble en el medio líquido y también porque tiene una estructura que muestra compatibilidad con el pigmento. Cuando el medio líquido es un disolvente orgánico, los anillos aromáticos originados a partir del monómero para las unidades B y los grupos funcionales descritos anteriormente proporcionan una mayor compatibilidad con el pigmento para aumentar la capacidad de adsorción de pigmentos, y el macromonómero aumenta la compatibilidad con el medio líquido. Es posible, por lo tanto, dispersar finamente el pigmento, y por lo tanto, obtener una dispersión de pigmento que tenga buena estabilidad de almacenamiento. Cuando el medio líquido es acuoso, el macromonómero descrito anteriormente que ha sido obtenido por neutralización de los grupos ácido tiene un alto carácter hidrófilo, y por lo tanto, se disuelve en agua, de modo que el copolímero D formado del macromonómero, las unidades B y las unidades C es adsorbido sobre el pigmento debido a su acción hidrófoba o debido al monómero que contiene grupos funcionales anteriormente descrito copolimerizado según sea necesario. Es posible, por lo tanto, dispersar finamente el pigmento, y por lo tanto, obtener una dispersión de pigmento que tenga buena estabilidad de almacenamiento.

A continuación se realizará una descripción a cerca de la preparación de una dispersión de resina mediante la disolución de un macromonómero, que ha sido obtenido por polimerización en solución, o un macromonómero, que se ha recogido en una forma sólida como se ha descrito anteriormente, en un medio líquido y a continuación mediante copolimerización de un monómero para las unidades B y otro monómero para las unidades de C de manera que se pueda formar un copolímero insoluble en el medio líquido D.

Cuando el copolímero D obtenido disolviendo el macromonómero en un medio líquido, por ejemplo, agua o un disolvente orgánico como se ha descrito anteriormente y a continuación añadiendo y polimerizando el monómero para las unidades B y el monómero para las unidades C no es soluble en el medio líquido, el macromonómero dotado de solubilidad dispersando o emulsionando el copolímero D en la forma de partículas de varios nanómetros a varios micrómetros, preferiblemente de 20 nm a 1 μm, más preferiblemente de 50 nm a 500 nm de manera que se forma una dispersión de resina.

La dispersión de resina en el medio líquido con una base acuosa puede obtenerse mediante homopolimerización o copolimerización, en forma de un macromonómero soluble en agua, de tal monómero que contiene grupos ácido como se ha descrito anteriormente, un monómero de éster metacrilato que contiene hidroxilo tal como metacrilato de hidroxietilo, un monómero de metacrilato de polietilenglicol, un copolímero al azar o de bloques de polietilenglicol-polipropilenglicol, o un alquil éter o alquil éter del mismo. Cuando se utiliza el monómero que contiene grupos ácido, la dispersión de resina en el medio líquido con una base acuosa se puede obtener mediante polimerización de un monómero para las unidades B y otro monómero para las unidades C con un iniciador conocido convencionalmente en presencia de un macromonómero obtenido mediante la neutralización del grupo ácido con la sustancia alcalina anteriormente descrita.

Una dispersión de resina, que hace uso de un disolvente orgánico como medio líquido, se puede obtener mediante polimerización de un monómero para las unidades B y otro monómero para las unidades C con un iniciador conocido convencionalmente en presencia de un macromonómero diseñado para ser disuelto en el disolvente orgánico de manera que el copolímero D resultante no sea soluble en el disolvente orgánico, aunque no es necesario porque como ejemplos de un macromonómero soluble en un disolvente orgánico, existe una variedad de macromonómeros en función de los disolventes orgánicos.

Como ejemplo específico, se puede proporcionar una dispersión de resina muy estable obteniendo un macromonómero a partir de un monómero de metacrilato de alquilo de cadena larga, tal como metacrilato de 2-etilhexilo en forma de componente de homopolimerización o de copolimerización en un disolvente hidrocarbonado alifático y polimerizando a continuación estireno y acetato de vinilo en presencia del macromonómero, puesto que un copolímero de acetato de vinilo y estireno es insoluble en el disolvente hidrocarbonado y por tanto, el macromonómero disuelto experimenta copolimerización para estabilizar el copolímero D en forma de partículas. En

este caso, las proporciones del macromonómero, el monómero para las unidades B y el monómero para las unidades C son las descritas anteriormente, aunque el contenido del macromonómero puede ser preferiblemente de 20% en peso o más del conjunto de monómeros especialmente para la estabilización de la dispersión de resina.

El copolímero D de acuerdo con la presente invención se puede utilizado como un dispersante de pigmento o como un componente formador de película del tipo de dispersión de resina. Para usar el copolímero D de la presente invención como un dispersante de pigmento, se mezclan el copolímero D, un pigmento y un medio líquido para dispersar el pigmento, y si fuera necesario, se lleva a cabo adicionalmente la clasificación. Como resultado, se puede obtener una dispersión de pigmento. Como pigmentos que se pueden preparar en dispersiones de pigmento mediante el uso del copolímero D de acuerdo con la presente invención, son utilizables todos los pigmentos conocidos convencionalmente.

Los pigmentos orgánicos ilustrativos incluyen pigmentos de ftalocianina, pigmentos azoicos, pigmentos de azometinazo, pigmentos de azometina, pigmentos de antraquinona, pigmentos de perinona/perileno, pigmentos de indigo/tioíndigo, pigmentos de dioxazina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de isoindolina, pigmentos de isoindolinona, y pigmento de negro de humo. Por otro lado, los pigmentos inorgánicos ilustrativos incluyen pigmentos de extensión, pigmentos de óxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro y pigmentos de tipo espinela. También se puede preparar un pigmento conocido convencionalmente en una dispersión de pigmento mediante el uso combinado de un derivado de pigmento que tiene una estructura similar a la del pigmento conocido convencionalmente según sea necesario y llevando a cabo a continuación el procesamiento de la dispersión. Para su uso en la presente invención, se puede seleccionar deseablemente un pigmento basándose en la finalidad de la aplicación en vista de su clase, tamaño de partícula, y procesamiento. Salvo en los casos en los que la dispersión de pigmento requiere poder cubriente, se desea un pigmento orgánico, microparticulado. Especialmente cuando se desea transparencia, es deseable eliminar las partículas de pigmento de 0,5 micras y mayores de manera que el tamaño medio de partícula se controle a 0,15 micras o menor.

Para obtener una dispersión de pigmento usando el dispersante de pigmento de la presente invención, un medio líquido y un pigmento, hay dos métodos. De acuerdo con uno de los métodos, el pigmento se trata previamente con el dispersante de pigmento (el copolímero D), y después de la incorporación de diversos aditivos, según sea necesario, la mezcla resultante se dispersa en el medio líquido. De acuerdo con el otro método, el pigmento no tratado, el dispersante de pigmento, el medio líquido, y si fuera necesario, diversos aditivos se mezclan, y la mezcla resultante se somete a procesamiento de dispersión en un dispersador.

De acuerdo con el método que trata el pigmento previamente con el dispersante de pigmento y a continuación dispersa el pigmento tratado de este modo en el medio líquido, el pigmento, el dispersante y el medio líquido se mezclan y, si fuera necesario, la mezcla resultante se somete a tratamiento de dispersión en un dispersador. Se añade un ácido tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido acético al ácido aparte del pigmento o se hace que el pigmento precipite en un disolvente escaso, de modo que las partículas de pigmento se recubran con el dispersante de pigmento. Las partículas de pigmento aplicadas como recubrimiento se someten después a filtración, lavado con agua, secado y trituración para obtener el pigmento tratado. El pigmento tratado se vierte a continuación en un agua que contiene álcali de manera que el pigmento tratado se neutralice y se disuelva. Como alternativa, el pigmento tratado se vierte en un disolvente orgánico y se disuelve. Si fuera necesario, el procesamiento de la dispersión se lleva a cabo en un dispersador. Se puede conseguir una dispersión de pigmento de la manera descrita anteriormente.

De acuerdo con el método que mezcla el pigmento no tratado y el dispersante de pigmento en el medio líquido, y somete la mezcla resultante a procesamiento de la dispersión en un dispersador, por otro lado, se añaden el dispersante de pigmento de la presente invención, el pigmento y, si fuera necesario, diversos aditivos, y después de la premezcla, según sea necesario, se realiza la dispersión en el dispersador para obtener una dispersión de pigmento. No se impone ninguna limitación concreta sobre el dispersador que se va a utilizada en la presente invención, y se puede utilizar un dispersador conocido convencionalmente. Los ejemplos utilizables incluyen una amasadora, una moledora, un molino de bolas, un molino de arena o dispersador de medio horizontal que hace uso de vidrio o de circón, y un molino coloidal.

La concentración del pigmento en la dispersión de pigmento puede ser preferiblemente de 0,5 a 50% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 30% en peso. El contenido del dispersante en la dispersión de pigmento puede ser deseablemente de 5 a 500 partes en peso por 100 partes en peso del pigmento. La viscosidad de la dispersión de pigmento puede ser preferiblemente de 1 a 50 mPas, más preferiblemente de 2 a 30 mPas. Es especialmente importante tener en cuenta que el uso del dispersante de pigmento de acuerdo con la presente invención proporciona la dispersión de pigmento resultante con excelente estabilidad de la viscosidad a lo largo del tiempo.

A la dispersión de pigmento, se le pueden añadir también diversos aditivos además del pigmento, el dispersante y el medio líquido. Por ejemplo, se pueden utilizar mejoradores de la durabilidad o resistencia tales como absorbentes de luz ultravioleta y antioxidantes, agentes anti-sedimentación, agentes de liberación o mejoradores de liberación,

fragancias, agentes antimicrobianos, agentes antimoho, plastificantes y agentes anti-deshidratantes. Si fuera necesario, también se pueden añadir coadyuvantes de dispersión, tratamientos de pigmentos y colorantes. La dispersión de pigmento resultante se puede usar tal cual, pero desde el punto de vista de proporcionar a la dispersión de pigmento con una mayor fiabilidad, se prefiere eliminar las partículas gruesas, que pueden existir en pequeñas cantidades, mediante una centrifugadora, una ultracentrífuga o un filtro.

Al utilizar el dispersante de pigmento de la presente invención como se ha descrito anteriormente, se pueden obtener las dispersiones de pigmentos. Estas dispersiones de pigmentos se pueden utilizar como colorantes en pinturas, tintas, composiciones de revestimiento, artículos de papelería y tóners conocidos convencionalmente. Descrito específicamente, se pueden utilizar como colorantes en las pinturas con una base acuosa, pinturas con una base oleosa, tintas de huecograbado, tintas flexográficas con una base acuosa, tintas de inyección de tinta, tintas para artículos de papelería, tintas para utensilios de escritura, composiciones de revestimiento, colores para filtros de color y tóners húmedos. La cantidad de dispersante de pigmento que se va a añadir varía dependiendo de la concentración del pigmento y no se puede especificar de una manera generalizada. El dispersante de pigmento se puede utilizar tanto como sea necesario dependiendo de la densidad de color deseada.

La dispersión de resina con el copolímero D de la presente invención contenido en la misma se puede utilizar añadiéndola a las pinturas, tintas, composiciones de revestimiento, artículos de papelería y tóners. Se puede utilizar como componentes formadores de película o aditivos abrillantadores o matificantes en pinturas, tintas, composiciones de revestimiento y artículos de papelería conocidos convencionalmente, y más específicamente, por ejemplo, pinturas, barnices para pinturas con una base oleosa para las tintas offset, aglutinantes para tintas de huecograbado, tintas de inyección de tinta, tintas para artículos de papelería, composiciones de revestimiento, resinas para filtros de color y tóners humedos resistentes a los álcalis, y puede impartir una alta adherencia o un gran brillo a las películas. Cuando se utiliza una dispersión de resina a base de agua como emulsión, la película resultante se proporciona con excelente impermeabilidad ya que no contiene ningún tensioactivo como emulsionante. La cantidad de la dispersión de resina que se va a añadir a cada aplicación no se puede especificar de una manera generalizada, pero puede ser preferiblemente de 3 a 50% en peso, más preferiblemente de 5 a 30% en peso de la cantidad total.

La dispersión de pigmento, que se obtiene mediante el uso del dispersante de pigmento de la presente invención, también pueden contener colorantes conocidos convencionalmente para las respectivas aplicaciones descritas anteriormente según sea necesario, y por lo tanto, se puede utilizar combinada con pigmentos, tintes, cuentas poliméricas coloreadas y colores microencapsulados conocidos convencionalmente. Como pigmento ilustrativo, por ejemplo, se desea para dispersar tal pigmento o tinte mediante un método conocido convencionalmente, utilizando como coadyuvante de dispersión un agente tensioactivo o dispersante de alto peso molecular conocidos convencionalmente para obtener un color de alta concentración con el pigmento dispersado previamente contenido en el mismo, y para usar el color como colorante en su aplicación correspondiente.

Cuando la dispersión de resina se utiliza para las aplicaciones descritas anteriormente, se puede utilizar adicionalmente un agente de entrecruzamiento conocido convencionalmente para proporcionar las películas resultantes con las diversas durabilidad, impermeabilidad y resistencia a los disolventes mejoradas. Los ejemplos útiles de tal agente de entrecruzamiento incluyen, pero no se limitan específicamente a, agentes de entrecruzamiento de isocianato, agentes de entrecruzamiento de carbodiimida, agentes de entrecruzamiento epoxídicos, agentes de entrecruzamiento de aziridina, agentes de entrecruzamiento de melamina, agentes de entrecruzamiento de oxazolina, y agentes de entrecruzamiento de anhídrido de ácido. Basándose en el contenido de sólidos del polímero en el dispersante de pigmento o dispersión de pigmento de acuerdo con la presente invención, el agente de entrecruzamiento se puede utilizar en una cantidad preferiblemente de 1 a 50% en peso, más preferiblemente de 3 a 20% en peso, aún más preferiblemente de 5 a 10% en peso en términos de sólidos. Para las aplicaciones descritas anteriormente, también es posible usar, como aditivo o aditivos, uno o más de los agentes antiespumantes, conservantes, agentes de nivelación, espesantes, agentes de retención de humedad, plastificantes, antioxidantes, absorbentes de ultravioleta y fotoestabilizadores conocidos convencionalmente.

**Ejemplos**

La presente invención se describirá a continuación más específicamente sobre la base de los ejemplos. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la presente invención no está limitada de ninguna manera por estos ejemplos. También se debe observar que todas las designaciones de "parte" o "partes" y "%" en los siguientes ejemplos se basan en el peso.

**Ejemplo de síntesis 1: Síntesis del Compuesto 1 de Fórmula (2)**

En un matraz separable de 2 litros equipado con un agitador, un condensador de reflujo y un termómetro, se cargaron dimetilsulfóxido (500 partes), agua (170 partes), acrilato de etilo (200 partes), paraformaldehído (pureza: 80%, 72,5 partes) y diazabiciclo(2,2,2)octano (15,6 partes). Se calentaron a 100°C, y se sometieron a una reacción

durante 4 horas. Aunque el contenido no fue homogéneo en el momento de la carga, se convirtió en una mezcla transparente homogénea en torno a 60°C. Se añadió a continuación ácido clorhídrico diluido (500 partes), seguido de extracción dos veces con éter dietílico (200 partes, cada vez). El extracto se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. Después de que el extracto secado de este modo se concentró en un evaporador, el concentrado se sometió a destilación a presión reducida. Se obtuvo 2-(hidroximetil)acrilato de etilo (rendimiento: 193 partes). El producto de reacción se identificó como el compuesto diana mediante IR y RMN, y se determinó que su pureza era de 98,7% mediante CG.

En un matraz Erlenmeyer de tres cuellos de 500 ml, equipado con dispositivos similares, se añadieron a continuación cloruro de metileno (200 partes) y 2-(hidroximetil) acrilato de etilo (48,8 partes), seguido de enfriamiento a 5°C. Se añadió a continuación una solución de tribromuro de fósforo (50 partes) en cloruro de metileno (50 partes) gota a gota durante 1 hora. La mezcla resultante se sometió a una reacción agitando a la misma temperatura durante 1 hora y después a 30°C durante 3 horas.

La mezcla de reacción se lavó después dos veces con una solución acuosa al 0,5% de hidróxido de sodio (200 partes, cada vez), y se lavó adicionalmente con solución saturada de NaCl (200 partes). El secado, la concentración y la destilación a presión reducida se llevaron a cabo a continuación de una manera similar a la descrita anteriormente. Se obtuvo 2-(bromometil)acrilato de etilo (rendimiento: 48 partes). El producto de reacción se identificó como el compuesto diana mediante IR y RMN, y se determinó que su pureza era de 99,1% mediante CG. En lo sucesivo se hará referencia a este compuesto como "el compuesto 1 de la fórmula (2)".

**Ejemplo de síntesis 2 Síntesis del Compuesto 2 de la Fórmula (2)**

Utilizando un matraz Erlenmeyer similar al descrito anteriormente, se cargaron el compuesto 1 de la fórmula (2) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 1 (57,9 partes), cloruro de metileno (100 partes) y trietilamina (33,3 partes), seguido de enfriamiento a -5°C. Se añadió a continuación una mezcla de t-butiltiol (29,7 partes) y cloruro de metileno (50 partes) gota a gota durante 1 hora. La mezcla resultante se sometió a una reacción a la misma temperatura durante 1 hora y después a 50°C durante 3 horas. La mezcla de reacción se lavó sucesivamente con agua (200 partes), ácido clorhídrico diluido (200 partes) y solución saturada de NaCl. El producto de reacción se procesó a continuación de una manera similar a la del Ejemplo de Síntesis 1. Se obtuvo 2-(t-butiltiometil)acrilato de etilo (rendimiento: 39,9 partes). El producto de reacción se identificó como el compuesto diana mediante IR y RMN, y se determinó que su pureza era de 97,6% mediante CG. En lo sucesivo se hará referencia a este compuesto como "el compuesto 2 de la fórmula (2)".

**Ejemplo de síntesis 3: Síntesis de los compuestos 3 y 4 de la fórmula (2)**

En un matraz separable de 2 litros equipado con un agitador, un condensador de reflujo y un termómetro, se cargaron dimetilsulfóxido (100 partes), agua (170 partes), diacrilato de dipropilenglicol (24,2 partes), paraformaldehído (pureza: 80%, 3,75 partes) y diazabiciclo(2,2,2)octano (1,56 partes). Se calentaron a 100°C, y se sometieron a una reacción durante 6 horas.

Se añadió a continuación ácido clorhídrico diluido (500 partes), seguido de la extracción dos veces con éter dietílico (200 partes, cada vez). El extracto se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. Después el extracto secado de este modo se concentró en un evaporador. Se obtuvo bis(2-(hidroximetil)acrilato) de dipropilenglicol (rendimiento: 24,7 partes). El producto de reacción se identificó como el compuesto diana mediante IR y RMN. Como resultado de un cálculo de su pureza a partir de la razón del grupo metilo con respecto al enlace insaturado den propilenglicol, se determinó que la pureza era de aproximadamente 100%.

En un matraz Erlenmeyer de tres cuellos de 500 ml equipado con dispositivos similares, se añadieron a continuación cloruro de metileno (100 partes) y 2-(hidroximetil)acrilato de dipropilenglicol (15,1 partes), seguido de enfriamiento a -5°C. Se añadió a continuación una solución de tribromuro de fósforo (9,0 partes) en cloruro de metileno (10 partes) gota a gota durante 1 hora. La mezcla resultante se sometió a una reacción agitando a la misma temperatura durante 1 hora y después a 30°C durante 3 horas. La mezcla de reacción se lavó a continuación dos veces con una solución acuosa al 0,5% de hidróxido de sodio (200 partes, cada vez), y se lavó adicionalmente con solución saturada de NaCl (200 partes). El secado y la concentración se llevaron a cabo a continuación de una manera similar a la descrita anteriormente. Se obtuvo bis(2-(bromometil)acrilato) de dipropilenglicol (rendimiento: 18,4 partes). El producto de reacción se identificó como el compuesto diana mediante IR y RMN. Como resultado de la determinación de su pureza de una manera similar a la descrita anteriormente, se encontró que la pureza era de aproximadamente 100%. En lo sucesivo se hará referencia a este compuesto como "el compuesto bifuncional 3 de la fórmula (2)".

Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente excepto por el uso de una mezcla de tri- y tetra-acrilatos de pentaeritritol en lugar del diacrilato de dipropilenglicol, se obtuvo un compuesto de la fórmula (2). En lo sucesivo se hará referencia a este compuesto como "el compuesto tri- a tetra-funcional 4 de la fórmula (2)".

**Ejemplo de Polimerización 1: Síntesis de los Macromonómeros 1 y 2**

En un reactor equipado con un agitador, un condensador de reflujo, un termómetro, un tubo de entrada de nitrógeno y un embudo de goteo, se cargaron monobutiléter de dietilenglicol (100 partes) y etanol (100 partes), seguido de calentamiento a 78°C. En un recipiente separado, se añadió gota a gota durante 2 horas una mezcla de monómero de metacrilato de metilo (60 partes), ácido metacrílico (60 partes), metacrilato de butilo (80 partes), el compuesto 1 de la fórmula (2) (8 partes) y un iniciador de polimerización ("V-601", producto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; 3 partes). Después de la adición gota a gota, se añadió "V-601" (1 parte), seguido de polimerización durante 4 horas. La solución de resina resultante será referida en lo sucesivo como "el macromonómero 1". Se encontró que el peso molecular medio numérico era 4.800 mediante GPC. No había olor de monómero residual. Se determinó que su contenido de sólidos era de 50,3%. Se confirmó por lo tanto que sustancialmente todos los monómeros eran polimerizados. Además, el índice de acidez del macromonómero fue de 195,7 mg de KOH/g.

Se hizo que una porción de la solución de macromonómero precipitara en agua, el precipitado se disolvió a continuación en etanol, y después, se hizo que la solución precipitara en agua. Este procedimiento de purificación se repitió. Se midió el espectro de RMN de la resina precipitada de este modo. Como resultado, los desplazamientos químicos atribuibles a los enlaces insaturados se observaron a 5,9 y 6,3 ppm, respectivamente. Además, se encontró un enlace insaturado a 1.680 $cm^{-1}$ mediante IR. En lo sucesivo se hará referencia a la resina precipitada como "el macromonómero 2".

**Ejemplo de Polimerización 2: Síntesis de los Macromonómeros 3, 4, 5 y 6**

En un reactor similar al del Ejemplo de Polimerización 1 se cargaron monopropil éter de propilenglicol (150 partes) y etanol (150 partes), seguido de calentamiento a 75°C. En un recipiente separado, se añadió gota a gota durante 2 horas una mezcla de monómero de metacrilato de metilo (30 partes), ácido metacrílico (30 partes), metacrilato de butilo (40 partes), el compuesto 1 de la fórmula (2) (la cantidad predeterminada mostrada en la Tabla 1) y "V-601" (1,5 partes). Después de la adición gota a gota, se añadió "V-601" (0,5 partes), seguido de polimerización durante 4 horas. Mediante la variación de la cantidad del compuesto 1 de la fórmula (2), se obtuvieron los macromonómeros. Estos macromonómeros se muestran juntos en la Tabla 1. Se purificaron todos, y se confirmó que todos contenían enlaces insaturados mediante RMN.

Tabla 1

| | Macromonómeros | | |
|---|---|---|---|
| | 3 | 4 | 5 |
| La cantidad del compuesto 1 (partes) | 2,5 | 3,9 | 5 |
| Peso molecular medio numérico | 6.000 | 4.400 | 4.000 |

Entre estos macromonómeros, se hizo que el macromonómero 5 precipitara, y se hará referencia al macromonómero sólido resultante en lo sucesivo como "el macromonómero 6".

**Ejemplo de Polimerización 3: Síntesis de los Macromonómeros 7, 8, 9 y 10**

En un reactor similar al del Ejemplo de Polimerización 1 se cargó acetato de monometiléter de propilenglicol (200 partes), seguido de calentamiento a 80°C. En un recipiente separado, se añadió gota a gota durante 2 horas una mezcla de monómeros de la composición de monómero, que se muestra en la Tabla 2 y contenía el compuesto 2 de la fórmula (2), y "V-601" (1,5 partes). Después de la adición gota a gota, se añadió "V-601" (0,5 partes), seguido de polimerización durante 4 horas. Mediante la variación de la cantidad del compuesto 2 de la fórmula (2), se obtuvieron los macromonómeros. Estos macromonómeros se muestran juntos en la Tabla 2. También se confirmó que contenían enlaces insaturados mediante RMN.

Tabla 2

| Composición de monómeros | Macromonómeros | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 7 | 8 | 9 | 10 |
| MMA (partes) | 10 | 20 | - | - |
| IBMA (partes) | 30 | 25 | - | - |
| HEMA (partes) | - | 15 | 10 | 5 |
| 2EHMA (partes) | 60 | 40 | 15 | - |
| BzMA (partes) | - | - | 75 | 85 |
| MAA (partes) | - | - | - | 10 |
| La cantidad del compuesto 2 (partes) | 2,5 | 3 | 3,5 | 3,5 |
| Peso molecular medio numérico | 5.600 | 4.800 | 5.000 | 4.900 |
| MMA: metacrilato de metilo<br>IBMA: metacrilato de isobutilo<br>HEMA: metacrilato de 2-hidroxietilo<br>2EHMA: metacrilato de 2-etilhexilo<br>BzMA: metacrilato de bencilo<br>MAA: ácido metacrílico | | | | |

**Ejemplo de Polimerización 4: Síntesis del Macromonómero 11**

En un reactor similar al del Ejemplo de Polimerización 1, se cargó "ISOPARG" (200 partes), seguido de calentamiento a 80°C. En un recipiente separado, se mezclaron en una solución metacrilato de 2-etilhexilo (80 partes), metacrilato de laurilo (120 partes), el compuesto 1 de la fórmula (2) (5 partes) y azobisisobutironitrilo (1,5 partes). La mezcla de monómeros preparada de este modo se añadió gota a gota al reactor durante 2 horas. Después de la adición gota a gota, se añadió azobisisobutironitrilo (0,5 partes), seguido de polimerización durante 4 horas. Del mismo modo, se hará referencia a este producto de polimerización en lo sucesivo como "el macromonómero 11". Se encontró que su peso molecular medio numérico era de 5.500 mediante GPC.

**Ejemplo de Polimerización 5: Síntesis de los Macromonómeros 12 y 13**

Una solución de macromonómero, que se había obtenido de una manera similar a la del Ejemplo de Polimerización 1 excepto por el uso del compuesto bifuncional 3 de la fórmula (2) en lugar del compuesto 1 de la fórmula (2), será referida en lo sucesivo como "el macromonómero 12". Su peso molecular medio numérico era de 8.300. Además, una solución de macromonómero, que se había obtenido de una manera similar a la del Ejemplo de Polimerización 2 excepto por la utilización del compuesto tri- a tetra-funcional 4 de la fórmula (2) en lugar del compuesto 2 de la fórmula (2), será referida en lo sucesivo como "el macromonómero 13". Su peso molecular medio numérico era de 7.200.

**Ejemplo comparativo 1: Síntesis de Polímeros Comparativos 1 y 2**

En un reactor similar al del Ejemplo de Polimerización 1, se cargaron monobutiléter de dietilenglicol (100 partes) y etanol (100 partes), seguido de calentamiento a 78°C. En un recipiente separado, se añadió gota a gota a lo largo de 2 horas una mezcla de monómero de metacrilato de metilo (60 partes), ácido metacrílico (60 partes), metacrilato de butilo (80 partes), lauril tiol (8 partes) y "601-V" (3 partes). Después de la adición gota a gota, se añadió "V-601" (1 parte), seguido de polimerización durante 4 horas. En lo sucesivo se hará referencia a la solución de resina resultante como "el polímero comparativo 1", que había sido obtenida sin el uso de ningún compuesto de la fórmula (2) útil en la presente invención y no contenía grupos éster acrilato de metilo sustituidos en α. Se encontró que su peso molecular medio numérico era de 4.400 mediante GPC. Se hizo que una porción de la solución de resina precipitara en agua, y en lo sucesivo se hará referencia a la resina precipitada de este modo como "el polímero comparativo 2".

**Ejemplo Comparativo 2: Síntesis del Polímero Comparativo 3**

En un reactor similar al del Ejemplo de Polimerización 1, se cargó dimetiléter de dietilenglicol (100 partes), seguido de calentamiento a 78°C. En un recipiente separado, se añadió gota a gota durante 2 horas una mezcla de monómero de metacrilato de metilo (60 partes), ácido metacrílico (60 partes), metacrilato de butilo (80 partes), hidroxietil tiol (8 partes) y "601-V" (3 partes). Después de la adición gota a gota, se añadió "V-601" (1 parte), seguido

de polimerización durante 4 horas. Se añadió a continuación metacrilato de isocianatoetilo (9,2 partes) y se dejó que reaccionara con los grupos hidroxilo terminales, de manera que los grupos metacrílicos se introdujeran en los extremos. En lo sucesivo se hará referencia a la solución de resina resultante como "el polímero comparativo 3", que se había obtenido sin el uso de ningún compuesto de la fórmula (2) útil en la presente invención, no contenía grupos éster acrilato de metilo sustituidos en α y contenía grupos metacrílicos en sus extremos. Se encontró que su peso molecular medio numérico era de 4.600 mediante GPC. Se hizo que una porción de la solución de resina precipitara en metanol/agua, y la resina precipitada de este modo se midió mediante RMN. Como resultado, fue posible confirmar enlaces insaturados a 5,6 y 6,1 ppm, respectivamente.

**Ejemplo 1: Dispersante de Pigmento 1**

En un reactor similar al del Ejemplo de Polimerización 1, se cargaron el macromonómero 1 (solución) (80 partes), éter monobutílico de dietilenglicol (30 partes) y etanol (30 partes), seguido de calentamiento a 82°C. En un recipiente separado, se mezclaron estireno (45 partes), 2-hidroxietilo (15 partes) y un iniciador de polimerización ("PERBUTYL O", producto de NOF Corporation; 1,6 partes) para preparar una solución de monómero. La solución de monómero se añadió gota a gota al reactor durante 1 hora, y a la misma temperatura, se realizó la polimerización durante 6 horas. Cuando se añadió una solución de hidróxido de potasio (7,9 partes) en agua (92,1 partes) a la mezcla de polimerización, no tuvo lugar la precipitación, y se obtuvo solución acuosa transparente, ligeramente turbia, pálida.

En el copolímero anteriormente descrito, la razón en peso del macromonómero con especto a los monómeros fue de 40/60, y el índice de acidez fue de 78,8 mg de KOH/g. Su peso molecular se midió. En el intervalo visible, el pico de distribución de peso molecular atribuible al macromonómero 1 desapareció sustancialmente, pero apareció un solo pico atribuible a un peso molecular todavía más alto. En el intervalo ultravioleta (longitud de onda de medición: 254 nm), por otro lado, apareció un pico de distribución de peso molecular similar al disponible en el intervalo visible, aunque apareció un pico atribuible a los grupos residuales de acrilato de metilo sustituido en α muy ligeramente como el pico de distribución de peso molecular del macromonómero 1. Como resultado, se confirmó que se obtuvo un polímero que tiene un peso molecular medio numérico de 12.000 y un peso promedio de peso molecular de 26.300. No hubo olor de monómero residual. Se determinó que su contenido de sólidos era de 34,2%. Se confirmó que se polimerizaron sustancialmente todos los monómeros. Este polímero será referido en lo sucesivo como "el dispersante de pigmento 1". Cuando una parte del dispersante de pigmento 1 se diluyó 10 veces con agua, también se obtuvo una solución acuosa transparente, ligeramente turbia, pálida.

**Ejemplo Comparativo 3: Síntesis del Polímero Comparativo 4**

La polimerización se llevó a cabo de una manera similar a la del Ejemplo 1 excepto por el uso del polímero comparativo 1, que no contenía enlaces insaturados, en lugar del macromonómero 1. Cuando se añadió a la mezcla de polimerización una solución acuosa de hidróxido de potasio, el sistema se volvió significativamente opaco y tuvo lugar la precipitación parcial. Cuando se dejó estar, el sistema se separó en dos capas. El producto de polimerización se midió mediante GPC. En el intervalo visible, se observó el pico de la distribución de peso molecular del polímero comparativo 1, y su forma de onda mostró dos picos como resultado del solapamiento con un pico de distribución de peso molecular del copolímero de estireno y metacrilato de 2-hidroxietilo. En el intervalo ultravioleta, por otra parte, fue posible confirmar sólo los picos atribuibles a las moléculas de estireno y metacrilato de 2-hidroxietilo. A partir de la formación de la solución acuosa y también la diferencia en la distribución del peso molecular, este ejemplo comparativo indica que el polímero comparativo 1 no reaccionó ni con estireno ni con metacrilato de 2-hidroxietilo y estaba en la forma de una mezcla. Por lo tanto, se indica que, en cada polímero de la presente invención que se forma del macromonómero del Ejemplo 1, dicho macromonómero que contiene grupos residuales de acrilato de metilo sustituidos en α, y otros monómeros, el macromonómero se ha incorporado en el polímero.

**Ejemplo 2: 2 dispersantes de pigmentos, 3 y 4**

Cada dispersante de pigmento se obtuvo como se describirá más adelante. El macromonómero 3 o 4 (solución) se cargó en un reactor similar al del Ejemplo de Polimerización 1, seguido de calentamiento a 80°C. En un recipiente separado, se combinaron estireno y metacrilato de 2-hidroxietilo a 2/1, y se mezcló "PERBUTYL O" a una concentración de 2% basándose en los monómeros para preparar una solución de monómero. En el reactor, la solución de monómero se añadió gota a gota durante 1 hora a la razón de contenido de sólidos (X/Y) que se muestra en la Tabla 3. Posteriormente, se realizó la polimerización a la misma temperatura durante 6 horas. Al producto de polimerización, se añadieron la trietanolamina o el amoníaco requeridos para neutralizar los grupos ácidos del producto de polimerización en una forma disuelta en suficiente agua para producir un contenido final de sólidos de 30%, con lo cual se formó el producto de polimerización en una solución acuosa. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

| | Dispersantes de pigmento | | |
|---|---|---|---|
| | 2 | 3 | 4 |
| Macromonómero (X) | 3 | 4 | 4 |
| Monómeros (Y) | X/Y = 4/6 | X/Y = 8/2 | X/Y = 2/8 |
| Agente neutralizador | Trietanolamina | Amoníaco | Amoníaco |
| Aspecto externo después de la formación en solución acuosa | Pálido, semi-transparente | Sustancialmente transparente | Emulsión de color blanco, semitransparente |
| Índice de acidez [mg KOH/g] | 78,8 | 157,6 | 59,1 |
| Peso molecular medio numérico | 11.000 | 6.800 | 15.000 |

Estos dispersante de pigmento 2 a dispersante de Pigmento 4 mostraron picos de GPC similares como el dispersante de pigmento 1, y se confirmó que tenían pesos moleculares más altos conmensurables con las cantidades utilizadas de los monómeros. Lo anterior sugiere que estos dispersantes de pigmentos 2 a 4 tienen cada uno una estructura ramificada de bloques o en forma de T.

**Ejemplo Comparativo 4: Síntesis del Polímero Comparativo 5**

Utilizando un reactor similar al del Ejemplo de Polimerización 1, se llevó a cabo la síntesis de una manera similar a la del Ejemplo de Polimerización 1 excepto por el uso del polímero comparativo 3 (solución) en lugar del macromonómero 1 (solución). En la síntesis, la razón en peso del polímero comparativo 3 con respecto al polímero de estireno y metacrilato de 2-hidroxietilo fue 6/4. Tras la adición de una solución acuosa de hidróxido de potasio, se obtuvo una solución acuosa transparente, pálida. A diferencia del Ejemplo Comparativo 3, no tuvo lugar la precipitación y se obtuvo la solución acuosa. Por lo tanto, se sugirió que el polímero comparativo 3 se incorporaba al polímero de estireno y metacrilato de 2-hidroxietilo. Como resultado de la medición de la síntesis del producto mediante GPC, se confirmó una mezcla que mostraba dos picos, siendo atribuible uno de dichos dos picos al polímero comparativo 3 y el otro a un polímero del polímero comparativo 3, estireno y metacrilato de 2-hidroxietilo. Por lo tanto, se encontró que, aunque se incorporaba una porción del polímero comparativo 3 y se polimerizaba con estireno y metacrilato de 2-hidroxietilo, todavía quedaba sin reaccionar la porción restante del polímero comparativo 3.
En el dispersante de pigmento de acuerdo con la presente invención, por otra parte, se indicó que todos los componentes habían contribuido a la reacción. Se ha encontrado que el proceso de polimerización de los ejemplos descritos anteriormente es excelente para obtener el dispersante de pigmento y una dispersión de resina de acuerdo con la presente invención.

**Ejemplo 3: Dispersantes de Pigmento 5 y 6**

En un reactor similar al del Ejemplo de Polimerización 1, se cargó el macromonómero 5 (solución) (200 partes), seguido de calentamiento a 82°C. En un recipiente separado, se mezclaron viniltolueno (45 partes), metacrilato de dimetilaminoetilo (5 partes) y "PERBUTYL O" (1 parte) para preparar una solución de monómero. La solución de monómero se añadió gota a gota al reactor durante 1 hora, y a la misma temperatura, se realizó la polimerización durante 6 horas. Cuando una solución de hidróxido de potasio (9,8 partes) en agua (40,2 partes) se añadió a la mezcla de polimerización, no tuvo lugar la precipitación, y se obtuvo una solución acuosa transparente, ligeramente turbia, pálida. El polímero obtenido como se ha descrito anteriormente era un dispersante de pigmento, en el que la razón en peso del macromonómero con especto a los monómeros era de 50/50 y el índice de acidez era de 98,5 mg de KOH/g. Como resultado de la medición de su peso molecular o perfiles de los picos fueron similares a los descritos anteriormente y el peso molecular medio numérico fue de 5.500. No hubo olor de monómero residual. Se determinó que su contenido de sólidos era de 32,5%. Por lo tanto, se confirmó que se polimerizaban sustancialmente todos los monómeros. Este polímero será referido en lo sucesivo como "el dispersante de pigmento 5". Cuando una parte del dispersante de pigmento 5 se diluyó 10 veces con agua, también se obtuvo una solución acuosa transparente, ligeramente turbia, pálida.

La polimerización se llevó a cabo de una manera similar a la descrita anteriormente, excepto por el uso del macromonómero 12 (solución) en lugar del macromonómero 5 (solución). A pesar de su polifuncionalidad, este macromonómero 12 se pueden polimerizar sin gelificación en el sistema de reacción. El macromonómero 12 era un dispersante de pigmento altamente ramificado, en el que la razón en peso del macromonómero con respecto a los monómeros era de 50/50 y el índice de acidez era de 98,5 mg de KOH/g. Como el macromonómero 12 no se gelifica, se indica que macromonómero 12 es útil en la presente invención y puede proporcionar un dispersante de pigmento ramificado. Como resultado de la medición de su peso molecular o perfiles de los picos fueron similares a

los descritos anteriormente, y el peso molecular medio numérico fue de 12.300. No hubo olor de monómero residual. Se determinó que su contenido de sólidos era de 31,9%. Por lo tanto, se confirmó que se polimerizaban sustancialmente todos los monómeros. Este polímero será referido en lo sucesivo como "el dispersante de pigmento 6". Cuando una parte del dispersante de pigmento 5 se diluyó 10 veces con agua, también se obtuvo una solución acuosa transparente, ligeramente turbia, pálida.

**Ejemplo 4: Dispersiones de resina 1 y 2**

En un reactor similar al del Ejemplo de Polimerización 1, se cargaron el macromonómero 2 (sólido, 40 partes), agua (240,7 partes) y amoniaco acuoso (9,3 partes). El contenido se calentó a 78°C para disolver el macromonómero 2. Después de añadir persulfato de potasio (0,5 partes) y de disolverlo en el sistema de reacción, se añadió gota a gota durante 1 hora una mezcla de estireno (30 partes) y acrilato de butilo (30 partes). Posteriormente, se realizó la polimerización a la misma temperatura durante 3 horas. El sistema de reacción se enturbió, y viró a una dispersión semi-transparente de color blanco, amarillenta. Como resultado de la medición de su peso molecular, se encontró que su peso molecular medio numérico era de 26.000. Esta dispersión será referida en lo sucesivo como "la dispersión de resina 1". El procedimiento descrito anteriormente se repitió del mismo modo excepto por el uso del macromonómero 6 (sólido) en lugar del macromonómero 2. Como resultado, se obtuvo una dispersión de tipo emulsión con un color más blanco que el de la dispersión de resina 1. Como resultado de la medición del producto de polimerización por su peso molecular, el perfil de picos contenía un único pico, y se encontró que el peso molecular medio numérico era de 32.500. Esta dispersión será referida en lo sucesivo como "la dispersión de resina de 2".

**Ejemplo comparativo 5: Síntesis del Polímero Comparativo 6**

Utilizando un reactor similar al del Ejemplo de Polimerización 1, se llevó a cabo la síntesis de una manera similar a la del Ejemplo 4 excepto por el uso del polímero comparativo 2 en lugar del macromonómero 2. Como en el Ejemplo 4, el sistema de reacción se enturbió de modo que se obtuvo una dispersión semi-transparente, pálida. Como resultado de la medición del producto de polimerización por su peso molecular, se observó un pico combinado atribuible al polímero comparativo 2 y un polímero de estireno y acrilato de butilo. El peso molecular medio numérico fue de 31.000. Este producto de polimerización será referido en lo sucesivo como "el polímero comparativo 6".
Las dispersiones de resina 1 y 2 y el polímero comparativo 6 se diluyeron por separado 2 veces con agua, y a las diluciones resultantes, se les añadió alcohol isopropílico (IPA) poco a poco con agitación, respectivamente. En el caso de la polímero comparativo 6, la resina comenzó a precipitar progresivamente, lo que indicó que la resina tenía una escasa diluibilidad en el disolvente. En el caso de cada una de las dispersiones de resina 1 y 2, por otra parte, la resina no experimentó precipitación y se mantuvo estable incluso cuando se diluyó con IPA. Se presume que en el caso del polímero comparativo 6, el polímero comparativo 2 que actuó como coloide protector para el polímero comparativo 6 no estaba unido al polímero de estireno y acrilato de butilo y estaba en un estado disuelto en agua, y después de la adición de IPA, se hizo precipitar.

**Ejemplo 5: Dispersantes de Pigmento 7, 8, 9, 10 y 11**

Cada dispersante de pigmento se obtuvo como se describirá más adelante. En un reactor similar al del Ejemplo de Polimerización 1, se añadió disolvente adicional al correspondiente de los macromonómeros de 7 a 10 y 13 (soluciones) para proporcionar un contenido de sólidos de 40%. Después de añadir gota a gota una mezcla de los correspondientes monómeros y un iniciador, "PERBUTYL O", (2% referido a los monómeros), se realizó la polimerización a 78°C o 90°C durante un tiempo predeterminado. De esta manera, se obtuvieron los dispersantes de pigmentos oleosos 7, 8, 9, 10 y 11. Los resultados se muestran conjuntamente en la Tabla 4. Se debe observar que cada uno de X/Y en la tabla indica la razón en peso del macromonómero con respecto a los monómeros.

Tabla 4

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Dispersantes de pigmento | | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Macromonómeros | | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| X/Y | | 6/4 | 4/6 | 6/4 | 8/2 | 4/6 |
| Temperatura de polimerización | | 78ºC | 78ºC | 90ºC | 90ºC | 90ºC |
| Disolvente adicional | | PGMAc | PGM | PGM | PGM | PGM |
| Composición monomérica (partes) | St | 15 | 30 | 35 | 55 | 55 |
| | VT | 40 | - | - | - | - |
| | VN | - | 10 | - | - | - |
| | DMAEMA | 25 | - | 5 | - | - |
| | BTMAEMA | - | - | 30 | 35 | 35 |
| | MMA | 20 | - | - | - | - |
| | DMPSAA | - | 20 | - | - | - |
| | 2EHMA | - | - | 30 | - | - |
| | HEMA | - | - | - | 10 | - |
| Peso molecular medio numérico | | 9.200 | 13.600 | 9.000 | 7.750 | 18.200 |

PGMAc: Acetato de monometiléter de etilenglicol, PGM: Monometiléter de polietilenglicol, St: Estireno, VT: Viniltolueno, VN: Vinilnaftaleno, DMAEMA: Metacrilato de dimetilaminoetilo, BTMAEMA: Cloruro de metacrilatoetil benciltrimetilamonio, MMA: metacrilato de metilo, DMPSA: Acrilamiduro de ácido dimetilpropilsulfónico, 2EHMA: Metacrilato de 2-etilhexilo, EMMA: metacrilato de 2-hidroxietilo.

**Ejemplo de Polimerización 6: Síntesis de la Dispersión de Resina 3**

En un reactor similar al del Ejemplo de Polimerización 1, se cargaron "ISOPAR G" (100 partes) y el macromonómero 11 (solución) (100 partes), seguido de calentamiento a 80°C. En un recipiente separado, se mezclaron estireno (40 partes), acetato de vinilo (35 partes), N-vinilpirrolidona (15 partes) y azobisisobutironitrilo (1,5 partes) para preparar un monómero, mezcla. La mezcla de monómeros se añadió gota a gota al reactor durante 2 horas. Después de la adición gota a gota, se añadió adicionalmente azobisisobutironitrilo (0,5 partes), seguido de polimerización durante 4 horas. Se obtuvo una dispersión de resina 3 turbia, no acuosa. Se encontró que el producto de polimerización tenía un peso molecular medio numérico de 31.200 mediante GPC. No se observó el pico atribuible al macromonómero 11.

**Ejemplo de Aplicación 1: Aplicación a Tintas para Inyección de Tinta**

Se añadió agua al dispersante de pigmento 1 del Ejemplo 1 para proporcionar una dispersión acuosa que tiene un contenido de resina de 30%. Se mezclaron cuidadosamente la dispersión acuosa (150 partes), etilenglicol (40 partes) y agua purificada (160 partes). Con la mezcla resultante, se mezcló un pigmento negro "Raven 2500 Powder (U)" (producto de Columbia Carbon Co., Ltd.; 150 partes) agitando para preparar una base de molienda. Después de que la base de molienda se dispersó cuidadosamente mediante el uso de un medio que contenía, dispersador horizontal, se añadió a la base de molienda agua purificada (250 partes) para proporcionar una dispersión de pigmento con un contenido de pigmento de 20%. A la dispersión (100 partes), se le añadieron etilenglicol (51,0 partes), glicerina (33,0 partes), oleato de polioxietileno (1 parte), un tensioactivo (0,8 partes), una dispersión acuosa (15 partes) de dispersante de pigmento 1 cuya concentración se había ajustado a 40%, y agua purificada (197 partes). La mezcla resultante se agitó, y se sometió después a separación centrífuga (8.000 rpm, 20 minutos) para eliminar las partículas gruesas. Posteriormente, se llevó a cabo la filtración con un filtro de membrana de 5 micras para proporcionar una tinta de inyección de tinta de color negro.

Con respecto a los colores amarillo, cian y magenta, se llevaron a cabo operaciones similares para proporcionar tinta para inyección de tinta amarilla, tinta para inyección de tinta cian y la tinta para inyección de tinta magenta. Se utilizó "SEIKA Fast Yellow A3" (producto de Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.) como pigmento amarillo, "CYANINE BLUE KBM" (producto de Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.) como pigmento azul, y "CHROMOFINE MAGENTA 6887" (producto de Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.) como pigmento magenta. Las tintas para inyección de tinta obtenidas como se ha descrito anteriormente se cargaron por separado en cartuchos de tinta, y se realizó una impresión sólida mediante una impresora de inyección de tinta, en papel de inyección de tinta brillante, "PHOTOLIKE QP" (producto de KONICA CORPORATION). Después de que las impresiones respectivas se dejaran a lo largo de 1 día en una sala, sus densidades ópticas se midieron mediante el uso de "MACBETH RD-914" (fabricado por Macbeth AG), sus cromas se midieron utilizando un medidor cromático ("CR-321", fabricado por Minolta Camera Co., Ltd.), y se midieron sus brillos a 20 grados. mediante el uso de "MICRO-TRI-GLOSS " (fabricado por BYK-Chemie GmbH). Adicionalmente, se imprimieron las líneas verticales y horizontales. Las impresiones resultantes se observaron visualmente para determinar la definición de la impresión para clasificar su calidad de impresión. Además, como resistencias al rayado de las impresiones en papel brillante, las superficies impresas fueron frotadas con el dedo para determinar si tenía lugar o no una reducción del brillo. Los resultados se muestran conjuntamente en la Tabla 5.

Tabla 5

| Tintas para impresión de tinta del Ejemplo de Aplicación 1 | | Cian | Magenta | Amarillo | Negro |
|---|---|---|---|---|---|
| Calidad de impresión | Densidad óptica de la impresión en papel brillante (100%) | 1,35 Excelente | 1,36 Excelente | 1,47 Excelente | 1,42 Excelente |
| | Definición de la impresión | A | A | A | A |
| | Brillo de la impresión en papel brillante a 20 grados | 49 Excelente | 51 Excelente | 48 Excelente | 40 Excelente |
| | Resistencia al rayado en papel brillante | Buena | Buena | Excelente | Buena |

Clasificación de la definición de la impresión - A: Sin desalineación, B: Sustancialmente sin desalineación, C: Desalineado.

Las impresiones de las tintas para inyección de tinta obtenidas a partir del dispersante de pigmento 1 como se ha descrito anteriormente mostraron cada una un brillo muy alto y un croma muy grande. Se obtuvieron también efectos

ventajosos similares cuando se usaron individualmente los dispersantes de pigmento 3, 5, 6 y 7 en lugar del dispersante de pigmento 1.

**Ejemplo de aplicación 2: Aplicación a Artículos de Papelería**

El dispersante de pigmento 1 se diluyó en una solución al 40% con agua. A la solución (50 partes), se le añadieron morfolina (30 partes), etilenglicol (50 partes), etilendiaminotetraacetato disódico (30 partes) y una pasta de pigmento de ftalocianina (265 partes; contenido de pigmento: 90 partes). La mezcla resultante se dispersó durante 3 horas en un molino de arena. A continuación se añadieron (308 partes), etilenglicol (131 partes), glicerina (36 partes) y tiourea (100 partes) para reducir la concentración del pigmento a 9%. La mezcla resultante se dispersó a continuación durante 10 minutos para proporcionar una dispersión acuosa de pigmento de un color azul. La dispersión se procesó a continuación en una ultracentrífuga para eliminar las partículas gruesas no dispersas, obteniéndose de este modo una dispersión de pigmento acuosa que tenía un contenido de pigmento del 8,7%, una viscosidad de 4,3 mPas y un tamaño medio de partícula de 98 nm.

La dispersión se cargó en un rotulador con punta de fieltro fabricado de plástico hecho a que estaba equipado con un núcleo de fieltro y una punta de rotulador fabricada mediante moldeo de materiales plásticos, y se sometió a ensayo a continuación. Utilizando el roturador con punta de fieltro, se escribieron caracteres en una película fabricada de polietileno. Era factible la escritura suave y clara sin repelencia de la tinta mientras que exhibía poder cubriente suficiente y un gran poder de teñido. Los caracteres escritos se sumergieron en agua, pero no se corrieron ni se desprendieron. La película escrita se sometió a una prueba de resistencia a la luz durante 100 horas y 500 horas bajo un fadeómetro. Como resultado, no se observó ningún cambio en particular de modo que se demostró una buena resistencia a la luz. Adicionalmente, la dispersión de pigmento se dejó durante 1 mes en una cámara a temperatura constante controlada a 50°C para llevar a cabo un ensayo de estabilidad de almacenamiento. No tuvo lugar ni aumento/disminución de la viscosidad ni aumento del tamaño de partículas. Se ha encontrado que la dispersión de pigmento, por lo tanto, tienen una estabilidad de almacenamiento muy buena. También se observaron efectos ventajosos similares, cuando los dispersantes de pigmento 2, 3, 4 y 5 se utilizaron individualmente en lugar del dispersante de pigmento 1.

**Ejemplo de Aplicación 3: Aplicación a Pintura con una Base Acuosa**

El dispersante de pigmento 4 (400 partes), agua (300 partes) y azul de cianina (300 partes) se cargaron en un molino de bolas de cerámica, y a continuación se dispersaron durante 24 horas para proporcionar una dispersión de pigmentos para pinturas con una base acuosa. Se añadieron a continuación "WATERSOL S-126" (100 partes), "WATERSOL S-695" (5 partes), "WATERSOL S-683IM" (5 partes) y agua (100 partes), seguido de agitación. La dispersión descrita anteriormente (30 partes) se añadió adicionalmente, y la mezcla obtenida de ese modo se agitó para obtener una pintura 1. La pintura 1 se aplicó sobre una placa de aluminio y se horneó a 140°C durante 20 minutos. Como resultado, se formó un bonito revestimiento de color azul, transparente. La placa pintada se sumergió durante 30 minutos en agua hirviendo, pero su revestimiento no desarrolló blanqueamiento, vesiculación o desprendimiento. El desarrollo de color y el brillo del revestimiento fueron buenos. También se obtuvieron efectos ventajosos similares cuando se utilizaron individualmente las dispersiones de pigmentos 3 y 5 en lugar de la dispersión de pigmento 4.

**Ejemplo de aplicación 4: Aplicación a Tinta de Huecograbado con una Base Acuosa**

Se preparó un color base de pigmento blanco amasando y dispersando dos veces en un molino de arena una mezcla que consistía en pigmento blanco de óxido de titanio (40 partes), un copolímero de estireno-maleato de monobutilo (40:60) (peso molecular medio ponderal:. aprox. 3.500, 10 partes), alcohol isopropílico (10 partes), agua (38,5 partes), el dispersante de pigmento 3 (1 parte) y un agente antiespumante a base de silicona (0,5 partes). Al color base de pigmento blanco (50 partes), se le añadieron la dispersión de resina 1 (contenido de sólidos: 40%; 30 partes), anhídrido silícico en partículas finas (0,5 partes), cera de polietileno (0,5 partes), un agente antiespumante a base de silicona (0,1 parte), un agente de entrecruzamiento de oxazolina (contenido de sólidos:. 30%; 3 partes) y agua (8,9 partes). Después de mezclar la mezcla resultante en una mezcla homogénea mediante un molino de arena, la mezcla se ajustó a pH 8 con amoniaco acuoso. Una película de nailon de 20 m de espesor se sometió a tratamiento de descarga de corona, sobre la cual se aplicó la tinta de impresión blanca obtenida como se ha descrito anteriormente con un recubridor de barra del Núm. 4. Después del secado, la impresión se dejó envejecer a 80ºC durante 1 hora. Utilizando una cinta de celofán, la capa de tinta impresa se sometió a una prueba de fuerza de adherencia. Como resultado, se exhibió una buena adherencia.

**Ejemplo de Aplicación 5: Aplicación a Filtros de Color**

Se proporcionaron un barniz de resina acrílica (que había sido obtenido mediante copolimerización de metacrilato de bencilo, ácido metacrílico, metacrilato de 2-hidroxietilo a una razón molar de 70/15/15, peso molecular: 12.000, índice de acidez: 100 mg de KOH/g, contenido de sólidos: 40%) (50 partes), y como pigmentos de filtro de color, PR

(C.I. Pigment Red) 254, PG (C.I. Pigment Green) 36, PY (C.I. Pigment Yellow) 139, PY150, PB (C.I. Pigment Blue 15:6 y PV (C.I. Pigment Violet) 23. Los colores base de los respectivos colores para las resinas de color se prepararon como se describirá más adelante. Uno de los pigmentos descritos anteriormente (15 partes), el dispersante de pigmento de 8 (11,5 partes) y un disolvente (monometil éter acetato de propilenglicol) (en adelante abreviado como "PMA") (25 partes) se combinaron. Con posterioridad a la premezcla, se dispersaron en un molino de bolas horizontal. Las dispersiones de pigmentos obtenidas de este modo de los respectivos colores se midieron para determinar los tamaños medios de partícula de sus pigmentos. Como resultado, se encontró que los tamaños medios de partícula oscilaron de aproximadamente 25 a 50 nm y los pigmentos finamente divididos se microdispersaron suficientemente. Durante el almacenamiento, las variaciones de viscosidad estuvieron dentro de ±5%, incluso cuando se dejan a 45ºC durante 1 semana. El dispersante de pigmento de acuerdo con la presente invención, por lo tanto, mostró una buena dispersabilidad del pigmento. Para fabricar un filtro de color RGB, se prepararon dispersiones de pigmentos fotosensibles de colores R (rojo), G (verde) y B (azul) de acuerdo con las fórmulas que se muestran a continuación en la Tabla 6.

Tabla 6

| Fórmula (partes) | Dispersiones de pigmentos fotosensibles | | |
|---|---|---|---|
| | Rojo | Verde | Azul |
| Rojo color base | 100 | - | - |
| Verde color base | - | 100 | - |
| Base de color azul | - | - | 100 |
| Barniz de resina acrílica | 50 | 50 | 50 |
| Triacrilato de trimetilolpropano | 10 | 10 | 10 |
| 2-Hidroxi-2-metilpropiofenona | 2 | 2 | 2 |
| 2,2-dietoxiacetofenona | 1 | 1 | 1 |
| PMA | 37 | 37 | 37 |
| Total | 200 | 200 | 200 |

Un sustrato de vidrio que había sido sometido a tratamiento con un agente de acoplamiento de silano se colocó en una recubridora de rotación. La dispersión de pigmento fotosensible de color R para el filtro de color se reviste por rotación en primer lugar bajo condiciones de 300 rpm y 5 segundos y después a 1.200 rpm y 5 segundos. A continuación se llevó a cabo el precocido a 80ºC durante 10 minutos, se puso en estrecho contacto una fotomáscara con un patrón de mosaico definido con la película precocida resultante, y mediante el uso de una lámpara de la vapor de mercurio de ultra-alta presión, se llevó a cabo después la exposición a una cantidad de luz de 100 mJ/cm$^2$. El revelado y el lavado se llevaron a cabo a continuación con un revelador exclusivo y un enjuague exclusivo para formar un patrón de mosaico rojo sobre el sustrato de vidrio.

Siguiendo los procedimientos descritos anteriormente, el recubrimiento y la cocción se llevaron a cabo con las dispersiones de pigmentos fotosensibles de los colores G y B para el filtro de color para obtener un filtro de color RGB. El filtro de color obtenido de este modo tenía excelentes características de las curvas espectrales, y fue excelente en resistencia tal como resistencia a la luz y resistencia al calor y también en las características de transmisión de luz, y exhibieron excelentes propiedades como filtro de color para una pantalla en color de cristal líquido. También se exhibió una alta dispersabilidad de pigmento similar cuando los pigmentos 9 a 11 se utilizaron del mismo modo.

**Ejemplo de Aplicación 6: Aplicación a un Tóner Húmedo**

El dispersante de pigmento 8 (5 partes) se añadió a y se disolvió en "ISOPAR H" (40 partes) que es un disolvente hidrocarbonado alifático. A la solución, se le añadieron un pigmento azul de ftalocianina (10 partes). Después de la adición de cuentas de vidrio, la mezcla se sacudió durante 20 horas en un agitador de pintura para efectuar la dispersión. Se añadió a continuación la dispersión de resina 3 (53,3 partes), seguido de mezclado con agitación para preparar una solución de colorante espesa de un color azul. La solución de colorante espesa (30 partes) se añadió a y se dispersó en "ISOPAR G" (970 partes) para obtener un revelador electrofotográfico húmedo de un color cian. La solución de colorante espesa y el revelador electrofotográfico húmedo obtenido como se ha descrito anteriormente tuvo una estabilidad de la dispersión excelente, e incluso en formas diluidas, el pigmento no precipitó mucho y además, fue posible redispersar fácilmente las porciones pequeñas precipitadas del pigmento. Utilizando el revelador electrofotográfico húmedo del color cian obtenido como se ha descrito anteriormente, se realizó la copia mediante una máquina copiadora electrofotográfica húmeda. Como resultado, se obtuvieron imágenes de copia cian

con alta densidad de imagen y la nitidez sin mucho sangrado o eflorescencia. Esas imágenes también mostraron una excelente durabilidad en diversas propiedades físicas tales como resistencia a la luz.

**Aplicabilidad industrial**

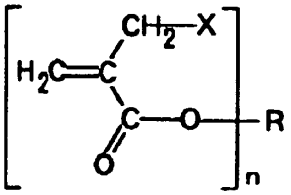
La dispersión de un pigmento con el copolímero de la presente invención como dispersante de pigmento hace que sea posible obtener una dispersión de pigmento altamente microdispersa que pueden crear efectos de dispersión muy buenos y también puede proporcionar una dispersión resultante con excelente estabilidad de almacenamiento. Además, el uso del copolímero de la presente invención para la formación de una película puede proporcionar la película resultante con buenas propiedades.

**REIVINDICACIONES**

1. Un copolímero (D) obtenible mediante un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

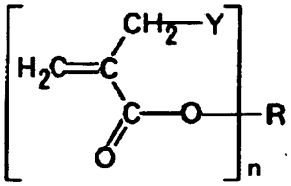
(i) someter a polimerización por radicales un ácido metacrílico o su éster en presencia de un compuesto representado por la fórmula (2) descrita a continuación:

Formula (2)



en donde X representa un átomo de halógeno, grupo alquiltio, un grupo ariltio, grupo alquisulfóxido, un grupo arilsulfóxido, un grupo benciloxi o un grupo alquilbenciloxi, R representa un átomo de hidrógeno o un grupo éster n-valente residual, y n representa un número de 1 a 4, para obtener, como macromonómero, un polímero metacrílico que tiene cada uno, en un extremo del mismo, al menos un grupo representado por la fórmula descrita a continuación (1):

Formula (1)



en donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo éster n-valente residual, n significa un número de 1 a 4, e Y representa un polímero metacrílico, y

(ii) copolimerizar el macromonómero con un monómero de vinilo aromático para formar dicho copolímero (D) que comprende (A) unidades de polímero metacrílico de dicho polímero metacrílico y (B) unidades de dicho polímero de vinilo aromático;

en el que una razón en peso (A: B) de las unidades (A) con respecto a las unidades (B) es A:B = 5 a 95:95 a 5.

2. El copolímero (D) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho copolímero (D) comprende adicionalmente (C) unidades de un monómero distinto del monómero que forma las unidades (B).

3. El copolímero (D) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el monómero de vinilo aromático que forma las unidades (B) es al menos uno de estireno, α-metilestireno, viniltolueno, vinildimetilbenceno, viniletilbenceno, y vinilnaftaleno.

4. El copolímero (D) de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el monómero que forma las unidades (C) es un monómero que tiene un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo sulfónico, un grupo fosfórico, un grupo amino, un grupo amonio cuaternario y grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno.

5. El copolímero (D) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde cada unidad (A) contiene grupos ácidos neutralizables con una sustancia alcalina y tiene un índice de acidez de 50 a 300 mg de KOH/g.

6. El copolímero (D) de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el copolímero (D) se dispersa o se emulsiona en un medio líquido.

7. El copolímero (D) de acuerdo con la reivindicación 5, en donde los grupos ácidos son grupos carboxilo, grupos sulfónicos y/o grupos fosfóricos.

8. El copolímero (D) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el peso molecular medio numérico del macromonómero es de 1.000 a 30.000, preferiblemente de 2.000 a 10.000.

9. Un dispersante de pigmento que comprende el copolímero (D) de acuerdo con la reivindicación 1.

10. Una dispersión de pigmento que comprende un pigmento dispersado por el dispersante de pigmento de acuerdo con la reivindicación 9.

11. Una pintura, tinta, formulación de revestimiento o de tóner que comprende, como colorante, la dispersión de pigmento de acuerdo con la reivindicación 10.