

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 707**

51 Int. Cl.:

C08F 297/00 (2006.01)

B01F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2011 E 11768603 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2559715**

54 Título: **Nuevo copolímero**

30 Prioridad:

14.04.2010 JP 2010092984

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.05.2015

73 Titular/es:

**NIPPON SODA CO., LTD. (100.0%)
2-1, Ohtemachi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8165, JP**

72 Inventor/es:

**NIITANI, TAKESHI;
TATEISHI, YUICHI;
OKADO, TOSHIAKI;
NARUSE, HIDENORI y
KAJITA, TOORU**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 535 707 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

Nuevo copolímero

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un nuevo copolímero útil como agente dispersante. La presente solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud de patente japonesa nº 2010-092984, presentada el 14 de abril de 2010.

10

Antecedentes de la invención

Se han desarrollado agentes de dispersión de pigmentos de tipo copolimérico en diversos campos.

15

En el campo de cubiertas superiores para acabados automotrices, se ha desarrollado una resina de dispersión de pigmento capaz de proporcionar una dispersión de pigmento acuosa que tiene, por ejemplo, baja viscosidad incluso a una elevada concentración de pigmentos y es buena en cuanto a sus propiedades cromogénicas y buena en cuanto al aspecto final y los comportamientos de película de una película recubierta. El documento de patente 1 describe una resina que tiene un peso molecular promedio en peso dentro del intervalo de 3000 a 100.000, obtenida mediante copolimerización, preparada en presencia de un iniciador de polimerización radicalario, de una mezcla monomérica constituida por un macromonómero (A) obtenido mediante la polimerización de componentes monoméricos constituidos por al menos un monómero polimerizable seleccionado entre ésteres metacrílicos y estireno, y ácido metacrílico si fuera necesario, en presencia de un complejo metálico que funciona como agente de transferencia de cadena catalítico o agente de transferencia de cadena de fragmentación por adición, y un iniciador de polimerización radicalario si fuera necesario, un monómero polimerizable insaturado (B) que contiene al menos un grupo funcional aniónico seleccionado entre un grupo amino, una base de amonio cuaternario y un grupo sulfónico, un monómero polimerizable no iónico insaturado (C) que tiene una cadena de polioxialquileno, y otro monómero etilénicamente insaturado (D). Específicamente, se describe, por ejemplo, un copolímero obtenido mediante la polimerización de un macromonómero preparado a partir de metacrilato de metilo y ácido metacrílico con estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de dimetilaminoetilo y monometacrilato de polietilenglicol.

20

25

30

35

40

De manera alternativa, en el campo de los recubrimientos, tintas, materiales de construcción y similares, se han desarrollado agentes de dispersión de pigmentos que apenas contienen un compuesto orgánico volátil. El documento de patente 2 describe, como agentes de dispersión de pigmento que apenas contienen un compuesto orgánico volátil, un copolímero constituido por una unidad monomérica (a) aromática y/o heterocíclica de vinilo, una unidad monomérica (b) que tiene un grupo ácido, una unidad monomérica (c) de éster del ácido (met)acrílico, y una unidad monomérica (d) que tiene una cadena de polietilenglicol (el alquileno que tiene de 2 a 6 átomos de carbono) con un peso molecular promedio en número de 150 a 1500 o que tiene una cadena de monoalquil éter (el alquilo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono) del glicol. Específicamente, se describe, por ejemplo, un copolímero aleatorio de estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, ácido metacrílico y metacrilato de PEG monometil éter.

45

50

De manera alternativa, en el campo de pantallas de cristal líquido de color, se ha desarrollado una dispersión de pigmento para un filtro de color usada para la fabricación de un filtro de color óptico. En el documento de patente 3, se usa un copolímero en bloque constituido por un bloque de adsorción de pigmento que contiene un grupo básico como grupo de adsorción de pigmento y un bloque que no contiene grupo de adsorción de pigmento como agente de dispersión de pigmento para un filtro de color. Específicamente, se usa un copolímero en bloque (Disperbyk-2001 fabricado por BYK Japan KK) constituido por un bloque de adsorción de pigmento que contiene un grupo de adsorción de pigmento con un índice de amina de 26 y un índice ácido de 18 y un bloque que no contiene grupo de adsorción de pigmento.

Documentos de la técnica anterior

55

Documentos de patente

Documento de patente 1: Publicación de la solicitud de patente japonesa sin examinar nº 2002-194037

Documento de patente 2: Publicación de la solicitud de patente japonesa sin examinar nº 2009-24165

Documento de patente 3: Publicación de la solicitud de patente japonesa sin examinar nº 2004-54213

60

Sumario de la invención**Objetivo a lograr por la invención**

65

En los últimos años, de acuerdo con la diversificación de uso de agentes dispersantes, se ha requerido que un polímero para su uso como agente dispersante tenga diversas características.

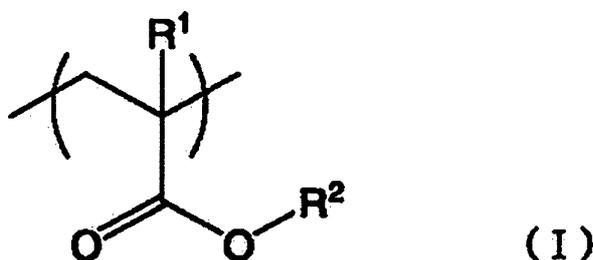
Por ejemplo, en el campo de las pantallas de cristal líquido de color, debido a la demanda creciente de una mayor transmitancia de luz visible y un mayor contraste, las partículas de pigmento se han hecho cada vez más finas al menos hasta una longitud de onda de luz visible o más pequeña. En esas partículas finas, un área superficial específica de las partículas de pigmento es mayor que la de las partículas generales, y por tanto, un copolímero usado de forma convencional para un agente de dispersión de pigmento presenta problemas tales como que la dispersabilidad del pigmento obtenida en la fase inicial y la estabilidad de dispersión obtenida con el tiempo son insuficientes. Por otra parte, a pesar de que recientemente se han requerido mayores rendimientos además del comportamiento de dispersión, los copolímeros convencionales presentan el problema de que no se pueden obtener en rendimientos suficientes.

Medios para lograr el objetivo

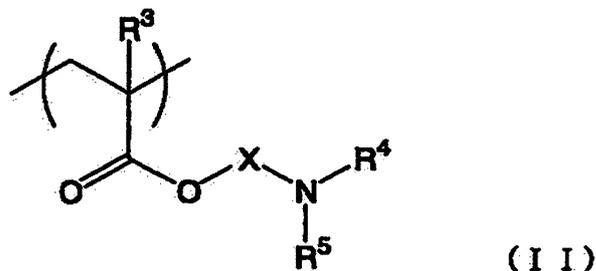
Los presentes inventores han estudiado meticulosamente para superar los problemas anteriormente mencionados, descubriendo que los problemas se pueden superar usando un nuevo copolímero que comprende una cadena en bloque constituida por un polímero que contiene al menos una unidad de repetición seleccionada del grupo constituido por una unidad de repetición que tiene un grupo amino terciario y una unidad de repetición que tiene una base de amonio cuaternario; y una cadena en bloque que está constituida por un copolímero que contiene una unidad de repetición que tiene una cadena de polioxialquileno y una unidad de repetición que tiene un grupo ácido, y así, se ha conseguido la presente invención.

Específicamente, la presente invención se refiere a:

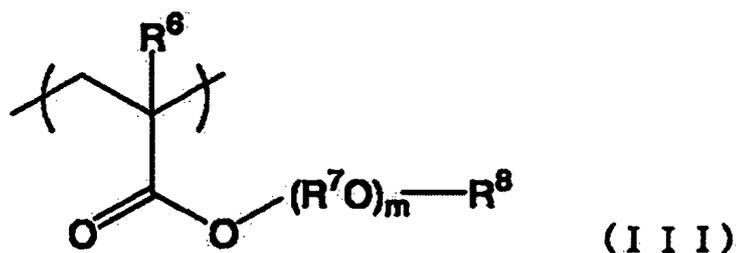
- (1) un copolímero que comprende una cadena en bloque (A) constituida por un polímero que comprende al menos una unidad de repetición seleccionada del grupo constituido por una unidad de repetición que tiene un grupo amino terciario y unidad de repetición que tiene una base de amonio cuaternario; y una cadena en bloque (B) constituida por un copolímero que comprende una unidad de repetición que tiene una cadena de polioxialquileno y una unidad de repetición que tiene un grupo ácido;
- (2) el copolímero de acuerdo con (1), en el que la cadena en bloque (B) además comprende una unidad de repetición representada mediante la fórmula (I):



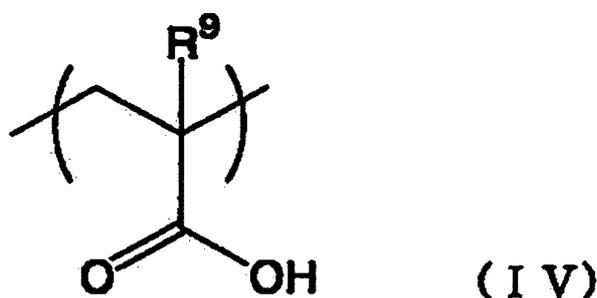
- (en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo C₁-C₃, y R² representa un grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo arilo C₆-C₁₀ alquilo C₁-C₆);
- (3) el copolímero de acuerdo con (1) o (2), en el que la al menos una unidad de repetición seleccionada del grupo constituido por una unidad de repetición que tiene un grupo amino terciario y una unidad de repetición que tiene una base de amonio cuaternario es una unidad de repetición representada mediante la fórmula (II):



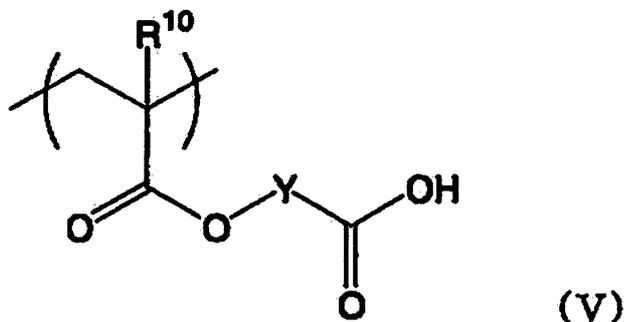
- (en la que R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₃, R⁴ y R⁵ cada uno representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo arilo C₆-C₁₀ alquilo C₁-C₆, y X representa un grupo alquileno C₁-C₁₀ o un grupo alquileno C₁-C₁₀-O-alquileno C₁-C₁₀);
- (4) el copolímero de acuerdo con una cualquiera de (1) a (3), en el que la unidad de repetición que tiene una cadena de polioxialquileno es una unidad de repetición representada mediante la fórmula (III):



5 (en la que R⁶ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₃, R⁷ representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, R⁸ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆, m representa un número entero de 2 a 150 y cada R⁷O puede ser igual o diferente entre sí); y (5) el copolímero de acuerdo con una cualquiera de (1) a (4), en el que la unidad de repetición que tiene un grupo ácido es una unidad de repetición representada mediante la fórmula (IV):



10 (en la que R⁹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₃), o una unidad de repetición representada mediante la fórmula (V):



15 (en la que R¹⁰ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₃, e Y representa un grupo alquileo C₁-C₁₀ un grupo alquileo C₁-C₁₀-O-alquileo C₁-C₁₀).

20 **Modo de llevar a cabo la invención**

(1) Copolímero

Un copolímero de la presente invención contiene al menos una cadena en bloque (A) y al menos una cadena en bloque (B) descritas a continuación.

25 Cadena en bloque (A): un polímero que comprende al menos una unidad de repetición seleccionada del grupo constituido por una unidad de repetición que tiene un grupo amino terciario y una unidad de repetición que tiene una base de amonio cuaternario.

30 Cadena en bloque (B): un copolímero que comprende una unidad de repetición que tiene una cadena de polioxialquileo y una unidad de repetición que tiene un grupo ácido.

Por otra parte, el copolímero de la presente invención puede contener otra cadena en bloque además de la cadena en bloque (A) y la cadena en bloque (B).

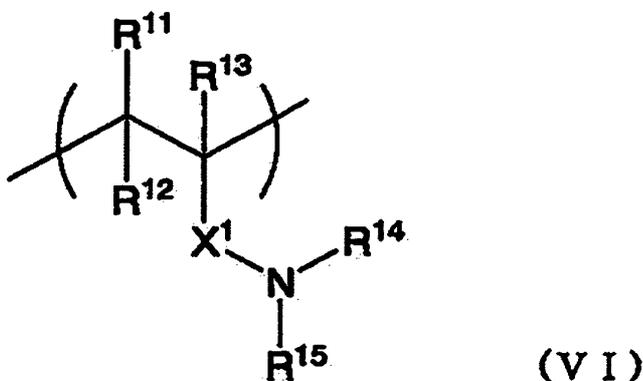
35 1) Cadena en bloque (A)

En la cadena en bloque (A), la unidad de repetición que tiene un grupo amino terciario y la unidad de repetición que tiene una base de amonio cuaternario no están limitadas en particular a condición de que tengan dicho grupo funcional catiónico sobre una de sus cadenas.

- 5 Específicamente, el polímero de la cadena en bloque (A) incluye un homopolímero constituido únicamente por una unidad de repetición que tiene un grupo amino terciario o una unidad de repetición que tiene una base de amonio cuaternario, un copolímero constituido por dos o más unidades de repetición que tienen un grupo amino terciario o unidades de repetición que tienen una base de amonio cuaternario, un copolímero constituido por al menos una unidad de repetición que tiene un grupo amino terciario y al menos una unidad de repetición que tiene una base de amonio cuaternario, y un copolímero de cualquiera de estos polímeros y otra unidad de repetición derivada de un monómero copolimerizable. El copolímero incluye un copolímero aleatorio, un copolímero alternante, un copolímero en bloque, y similares.

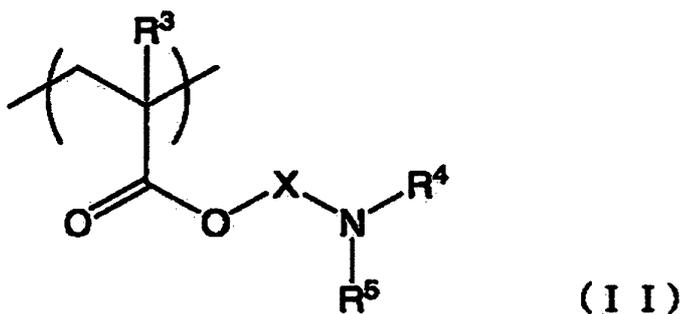
(Unidades de repetición que tienen un grupo amino terciario)

- 15 La unidad de repetición que tiene un grupo amino terciario no está limitada en particular a condición de que tenga un grupo amino terciario, y un ejemplo es una unidad de repetición representada mediante la siguiente fórmula general (VI):



- 20 En la fórmula (VI), R^{11} , R^{12} y R^{13} cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3 . X^1 representa un grupo seleccionado del grupo constituido por un grupo alquileno C_1-C_{10} , $COOR^{16}$, $-CONHR^{16}$, $-OCOR^{16}$ y $-R^{17}-OCOR^{16}$ (en las que R^{16} y R^{17} cada uno representa independientemente un grupo alquileno C_1-C_{10} o un grupo alquileno C_1-C_{10} -O-alquileno C_1-C_{10}). R^{14} y R^{15} cada uno representa independientemente un grupo alquilo C_1-C_6 o un grupo arilo C_6-C_{10} alquilo C_1-C_6 .

Entre estas, se prefiere una unidad de repetición representada mediante la siguiente fórmula (II):



- 30 En la fórmula (II), R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3 , R^4 y R^5 cada uno representa independientemente un grupo alquilo C_1-C_6 o un grupo arilo C_6-C_{10} alquilo C_1-C_6 , y X representa un grupo alquileno C_1-C_{10} o un grupo alquileno C_1-C_{10} -O-alquileno C_1-C_{10} .

35 Aquí, ejemplos del grupo alquilo C_1-C_3 y grupo alquilo C_1-C_6 incluyen metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo, i-butilo, t-butilo, n-pentilo y n-hexilo.

- 40 Ejemplos del grupo alquileno C_1-C_{10} incluyen una cadena de metileno, una cadena de etileno, una cadena de propileno, una cadena de metiletileno, una cadena de butileno, una cadena de 1,2-dimetiletileno, una cadena de pentileno, una cadena de 1-metilbutileno, una cadena 2-metilbutileno y una cadena de hexileno.

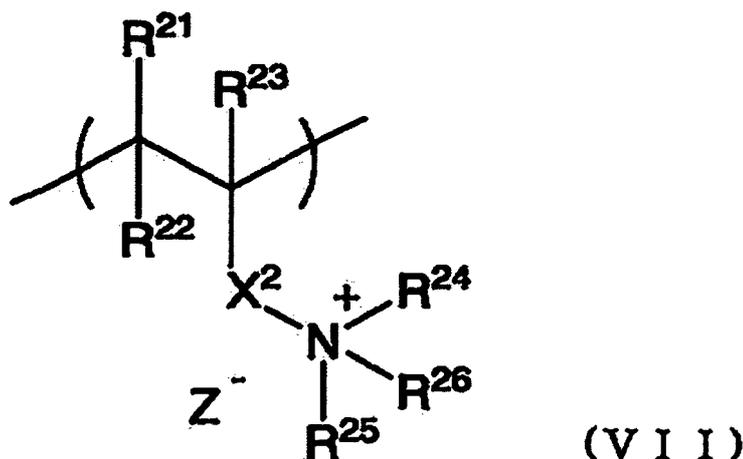
Ejemplos del grupo arilo C_6-C_{10} alquilo C_1-C_6 incluyen bencilo, fenetilo, 3-fenil-n-propilo, 1-fenil-n-hexilo, naftalen-1-

ilmetilo, naftalen-2-iletilo, 1-naftalen-2-il-n-propilo e inden-1-ilmetilo.

Ejemplos de un monómero que se puede usar como material para la unidad de repetición representada mediante la fórmula (VI) o la fórmula (II) incluyen (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de dimetilaminobutilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminopropilo, y (met)acrilato de dietilaminobutilo.

(Unidad de repetición que tiene una base de amonio cuaternario)

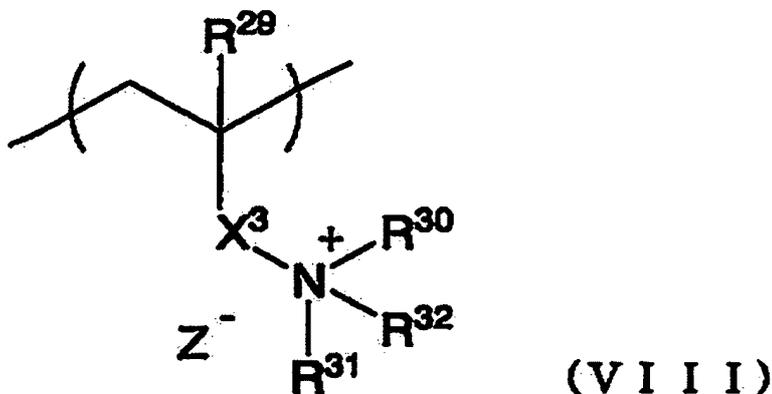
- 10 La unidad de repetición que tiene una base de amonio cuaternario no está limitada en particular siempre que tenga una base de amonio cuaternario, y un ejemplo es una unidad de repetición representada mediante la siguiente fórmula general (VII):



- 15 En la fórmula (VII), R^{21} , R^{22} y R^{23} cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3 . X^2 representa un grupo seleccionado del grupo constituido por un grupo alquileno C_1-C_{10} , $-COOR^{27}$, $-CONHR^{27}$, $-OCOR^{27}$ y $-R^{28}-OCOR^{27}$ (en las que R^{27} y R^{28} cada uno representa independientemente un grupo alquileno C_1-C_{10} o un grupo alquileno C_1-C_{10} -O-alquileno C_1-C_{10}). R^{24} , R^{25} y R^{26} cada uno representa independientemente un grupo alquilo C_1-C_6 o un grupo arilo C_6-C_{10} alquilo C_1-C_6 . Z^- representa un contraión tal como un ion haluro, un ion haluro de alquilo, un ion carboxilato de alquilo, un ion nitróxido, un ion sulfato de alquilo, un ion sulfonato, un ion fosfato o un ion fosfato de alquilo.

- 25 Aquí, los ejemplos del grupo alquilo C_1-C_3 , el grupo alquilo C_1-C_6 , el grupo alquileno C_1-C_{10} y el grupo arilo C_6-C_{10} alquilo C_1-C_6 son los mismos que los descritos anteriormente con respecto a la fórmula (VI) que representa la unidad de repetición que tiene un grupo amino terciario.

Entre estas, se prefiere una unidad de repetición representada mediante la fórmula (VIII).



- 30 En la fórmula (VIII), R^{29} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3 . X^3 representa un grupo alquileno C_1-C_{10} o un grupo alquileno C_1-C_{10} -O-alquileno C_1-C_{10} . R^{30} , R^{31} y R^{32} cada uno representa independientemente un grupo alquilo C_1-C_6 o un grupo arilo C_6-C_{10} alquilo C_1-C_6 . Z^- representa un contraión).

- 35 Aquí, los ejemplos del grupo alquilo C_1-C_3 , el grupo alquilo C_1-C_6 , el grupo alquileno C_1-C_{10} y el grupo arilo C_6-C_{10} alquilo C_1-C_6 son los mismos que los descritos anteriormente con respecto a la fórmula (VI) que representa la unidad

de repetición que tiene un grupo amino terciario.

Ejemplos de un monómero que se puede usar como material para la unidad de repetición representada mediante la fórmula (VII) o la fórmula (VIII) incluyen fluoruro de (met)acrililoxietiltrimetilamonio, cloruro de (met)acrililoxietiltrimetilamonio, bromuro de (met)acrililoxietiltrimetilamonio, yoduro de (met)acrililoxietiltrimetilamonio, fluoruro de (met)acrililoxipropiltrimetilamonio, cloruro de (met)acrililoxipropiltrimetilamonio, bromuro de (met)acrililoxipropiltrimetilamonio, yoduro de (met)acrililoxipropiltrimetilamonio, fluoruro de (met)acrililoxibutiltrimetilamonio, cloruro de (met)acrililoxibutiltrimetilamonio, bromuro de (met)acrililoxibutiltrimetilamonio, y yoduro de (met)acrililoxibutiltrimetilamonio.

(Otras unidades de repetición que puede contener)

Ejemplos de otras unidades de repetición que pueden estar contenidas en la cadena en bloque (A) incluyen unidades de repetición derivadas de un monómero a base de ácido (met)acrílico, un monómero a base de vinilo aromático, un monómero a base de dieno conjugado o similares.

Ejemplos del monómero a base de ácido (met)acrílico, el monómero a base de vinilo aromático o el monómero a base de dieno conjugado que se pueden usar como material para la unidad de repetición son los siguientes.

Ejemplos del monómero a base de ácido (met)acrílico incluyen ácido (met)acrílico; compuestos de éster del ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de i-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de s-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 1-etilciclohexilo y (met)acrilato de bencilo; (met)acrilato de 2-metoximetilo, (met)acrilato de metoxipoli(etilenglicol) (en el que el número de unidades de etilenglicol se encuentra entre 2 y 100), (met)acrilato de etoxipoli(etilenglicol), y (met)acrilato de fenoxipoli(etilenglicol), y estos monómeros se pueden usar individualmente o se pueden usar como mezcla de dos o más de ellos.

Ejemplos del monómero a base de vinilo aromático incluyen compuestos de heteroarilo tales como estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, p-t-butilestireno, α -metilestireno, p-t-butoxiestireno, m-t-butoxiestireno, p-(1-etoxietoxi)estireno, 2,4-dimetilestireno, vinilnilina, ácido vinilbenzoico, vinilnaftaleno, vinilantraceno, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilquinolina, 4-vinilquinolina, 2-viniltiofeno, y 4-viniltiofeno, y estos monómeros se pueden usar individualmente o se pueden usar como mezcla de dos o más de ellos.

Ejemplos del monómero a base de dieno conjugado incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-t-butil-1,3-butadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2-metil-1,3-octadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 1,3-ciclopentadieno, 1,3-ciclohexadieno, 1,3-ciclooctadieno, 1,3-triciclodecadieno, mirceno, y cloropreno, y estos monómeros se pueden usar individualmente o se pueden usar como mezcla de dos o más de ellos.

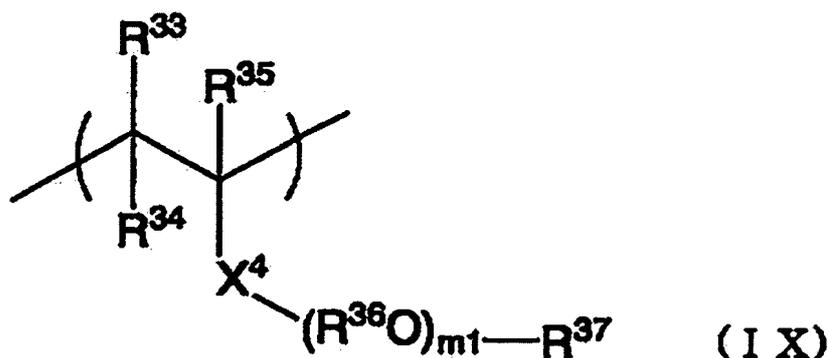
2) Cadena en bloque (B)

La cadena en bloque (B) es un copolímero que comprende al menos una unidad de repetición que tiene una cadena de polioxialquileno y al menos una unidad de repetición que tiene un grupo ácido.

El copolímero incluye un copolímero aleatorio, un copolímero alternante, un copolímero en bloque y similares.

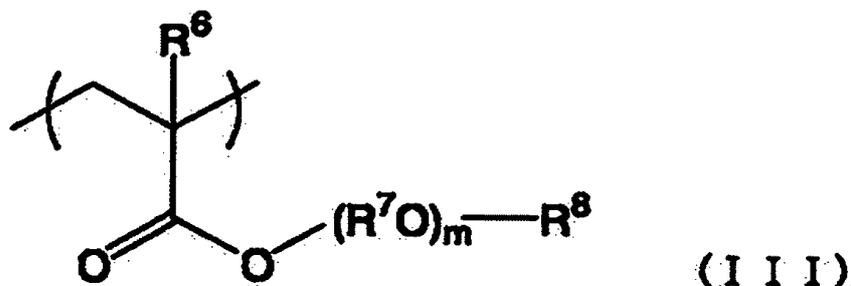
(Unidad de repetición que tiene una cadena de polioxialquileno)

La unidad de repetición que tiene una cadena de polioxialquileno incluida en la cadena en bloque (B) no está limitada en particular a condición de que tenga una cadena de polioxialquileno, y un ejemplo es una unidad de repetición representada mediante la fórmula (IX):



En la fórmula (IX), R^{33} , R^{34} y R^{35} cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3 . X^4 representa un grupo seleccionado del grupo constituido por $-COO-$, $-CONH-$, $-OCO-$ y $-R^{38}-OCO-$ (en la que R^{38} representa un grupo alquileo C_1-C_{10} o un grupo alquileo $C_1-C_{10}-O$ -alquileo C_1-C_{10}). R^{36} representa un grupo alquileo C_2-C_4 . R^{37} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_6 , m_1 representa un número entero de 2 a 150, y cada uno de $R^{36}O$ pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Entre estas, se prefiere una unidad de repetición representada mediante la fórmula (III):



En la fórmula (III), R^6 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3 , R^7 representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, R^8 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_6 , m representa un número entero de 2 a 150, y cada uno de R^7O pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Aquí, los ejemplos del grupo alquilo C_1-C_3 y el grupo alquilo C_1-C_6 incluyen metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo, i-butilo, t-butilo, n-pentilo y n-hexilo

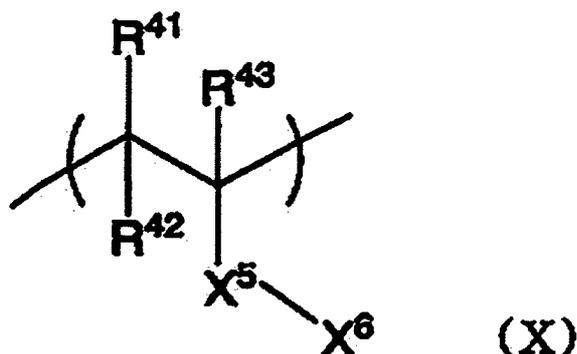
Ejemplos del grupo alquileo C_2-C_4 y el grupo alquileo C_1-C_{10} incluyen una cadena de metileno, una cadena de etileno, una cadena de propileno, una cadena de metiletileno, una cadena de butileno, una cadena de 1,2-dimetiletileno, una cadena de pentileno, una cadena de 1-metilbutileno, una cadena de 2-metilbutileno y una cadena de hexileno.

En las fórmulas (IX) y (III), cada uno de m_1 y m representa preferentemente de 2 a 10.

Ejemplos de un monómero que se puede usar como material para la unidad de repetición representada mediante la fórmula (III) incluyen (met)acrilato de polietilenglicol (2 a 150: que representa un valor de m en la fórmula (III)); que también se puede aplicar de aquí en adelante), (met)acrilato de poli(etilenglicol (1 a 75)/propilenglicol (1 a 75)), y (met)acrilato de polipropilenglicol (2 a 150), y estos monómeros se pueden usar individualmente o se pueden usar como mezcla de dos o más de ellos.

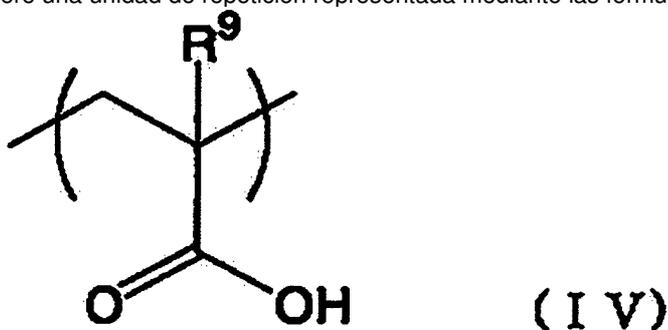
(Unidad de repetición que tiene un grupo ácido)

La unidad de repetición que tiene un grupo ácido incluido en la cadena en bloque (B) no está limitada en particular a condición de que tenga un grupo ácido tal como OH, $-COOH$, $-SO_3H$, $-SO_2NH_2$ o $-C(CF_3)_2-OH$, y un ejemplo es una unidad de repetición representada mediante la fórmula (X):



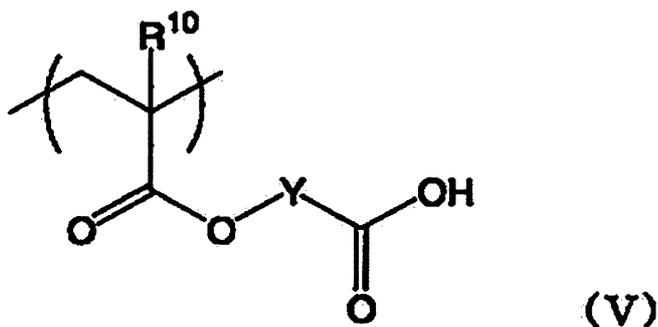
5 En la fórmula (X), R^{41} , R^{42} y R^{43} cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3 . X^5 representa un enlace sencillo o un grupo seleccionado del grupo constituido por un grupo alquileo C_1-C_{10} , $-COOR^{44}$ -, $-CONHR^{44}$ -, $-OCOR^{44}$ - y $-R^{45}-OCOR^{44}$ - (en las que R^{44} y R^{45} cada uno representa independientemente un grupo alquileo C_1-C_{10} o un grupo alquileo C_1-C_{10} -O-alquileo- C_1-C_{10}). X^6 representa un grupo ácido tal como -OH, -COOH, -SO₃H, -SO₂NH₂ o -C(CF₃)₂-OH.

Entre los ejemplos, se prefiere una unidad de repetición representada mediante las fórmulas (IV) o (V):



10

(en la que R^9 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3).



15

(en la que R^{10} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3 , e Y representa un grupo alquileo C_1-C_{10} o un grupo alquileo C_1-C_{10} -O-alquileo- C_1-C_{10}).

20 Ejemplos de un monómero que se puede usar como material para la unidad de repetición representada mediante la fórmula (X), (IV) o (V) son los siguientes.

Ejemplos específicos de un monómero que tiene un grupo carboxilo incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, éster de carboximetilo del ácido acrílico, y éster de 2-carboxietilo del ácido acrílico.

25 Ejemplos de un monómero que tiene un grupo hidroxilo como grupo ácido incluyen acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 2-hidroxibutilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo, acrilato de glicerol, metacrilato de glicerol, acrilato de etilenglicol, metacrilato de etilenglicol, acrilato de polietilenglicol, metacrilato de polietilenglicol, acrilato de propilenglicol, metacrilato de propilenglicol, acrilato de polipropilenglicol, metacrilato de polipropilenglicol y alcohol vinílico.

30

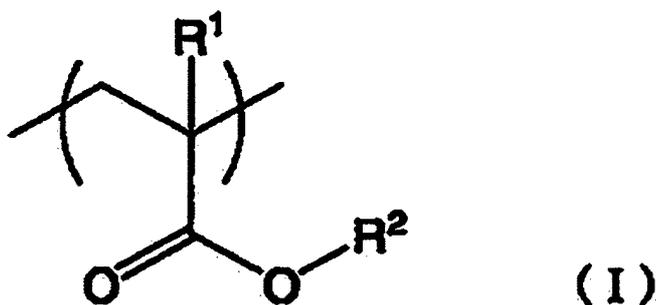
Ejemplos de un monómero que tiene un grupo sulfónico como grupo ácido incluyen ácido 2-acrililoxietilsulfónico,

ácido 2-metacriloxietilsulfónico, 2-acrililoxietilsulfonato de sodio, 2-acrililoxietilsulfonato de litio, 2-acrililoxietilsulfonato de amonio, 2-acrililoxietilsulfonato de imidazolío, 2-acrililoxietilsulfonato de piridinio, 2-metacrililoxietilsulfonato de sodio, 2-metacrililoxietilsulfonato de litio, 2-metacrililoxietilsulfonato de amonio, 2-metacrililoxietilsulfonato de imidazolío, 2-metacrililoxietilsulfonato de piridinio, ácido estirenosulfónico, estirenosulfonato de sodio, estirenosulfonato de litio, estirenosulfonato de amonio, estirenosulfonato de imidazolío, y estirenosulfonato de piridinio.

(Otra unidad de repetición que puede contener)

Ejemplos de otra unidad de repetición que puede estar contenida en la cadena en bloque (B) incluyen unidades de repetición derivadas de un monómero a base de ácido (met)acrílico, un monómero a base de vinilo aromático, un monómero a base de dieno conjugado y similares.

Entre estas, se prefiere una unidad de repetición representada por la siguiente fórmula (I):



En la fórmula (I), R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₃, y R² representa un grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo arilo C₆-C₁₀ alquilo C₁-C₆.

Aquí, los ejemplos del grupo alquilo C₁-C₃, el grupo alquilo C₁-C₆ y el grupo arilo C₆-C₁₀ alquilo C₁-C₆ son los mismos que los descritos anteriormente con respecto a la fórmula (VI) que representa la unidad de repetición que tiene un grupo amino terciario.

Aquí, los ejemplos del grupo alquilo C₁-C₃ y el grupo alquilo C₁-C₆ incluyen metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo, i-butilo, t-butilo, n-pentilo y n-hexilo.

Ejemplos del grupo arilo C₆-C₁₀ alquilo C₁-C₆ incluyen bencilo, fenetilo, 3-fenil-n-propilo, 1-fenil-n-hexilo, naftalen-1-ilmetilo, naftalen-2-iletilo, 1-naftaleno-2-il-n-propilo, e inden-1-ilmetilo.

Ejemplos del monómero a base de ácido (met)acrílico, el monómero a base de vinilo aromático y el monómero a base de dieno conjugado que se pueden usar como material para la unidad de repetición son como sigue.

Ejemplos del monómero a base de ácido (met)acrílico incluyen ácido (met)acrílico; compuestos de éster de ácido (met)acrílico tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de i-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de s-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 1-etilciclohexilo, y (met)acrilato de bencilo; (met)acrilato de 2-metoxietilo, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol (en el que el número de unidades de etilenglicol es de 2 a 100), (met)acrilato de etoxipolietilenglicol, y (met)acrilato de fenoxipolietilenglicol, y estos monómeros se pueden usar individualmente o se pueden usar como mezcla de dos o más de ellos.

Ejemplos del monómero a base de vinilo aromático incluyen compuestos de heteroarilo tales como estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, p-t-butilo estireno, α-metilestireno, p-t-butoxiestireno, m-t-butoxiestireno, p-(1-etoxietoxi)estireno, 2,4-dimetilestireno, vinilánilina, ácido vinilbenzoico, vinilnaftaleno, vinilantraceno, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilquinolina, 4-vinilquinolina, 2-viniltiofeno, y 4-viniltiofeno, y estos monómeros se pueden usar individualmente o se pueden usar como mezcla de dos o más de ellos.

Ejemplos del monómero a base de dieno conjugado incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-t-butil-1,3-butadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2-metil-1,3-octadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 1,3-ciclopentadieno, 1,3-ciclohexadieno, 1,3-ciclooctadieno, 1,3-triciclodecadieno, mirceno, y cloropreno, y estos monómeros se pueden usar individualmente o se pueden usar como mezcla de dos o más de ellos.

(Cadena en bloque que puede estar contenida en el copolímero además de las cadenas en bloque (A) y (B))

El copolímero de la presente invención puede contener una cadena en bloque constituida por otro polímero además de las cadenas en bloque (A) y (B).

5 Ejemplos de dicho polímero incluyen un homopolímero, un copolímero aleatorio, un copolímero alternante, y un copolímero en bloque que contiene una unidad de repetición derivada de un monómero a base de ácido (met)acrílico, un monómero a base de vinilo aromático, un monómero a base de dieno conjugado o similar.

10 Ejemplos del monómero a base de ácido (met)acrílico, el monómero a base de vinilo aromático, y el monómero a base de dieno conjugado son los mismos que se han descrito anteriormente.

(Relación entre las cadenas en bloque (A) y (B) en el copolímero y sus propiedades físicas tales como los pesos moleculares)

15 Una relación entre la cadena en bloque (A) y la cadena en bloque (B) en el copolímero de la presente invención no está limitada en particular, y es de 10 a 40:90 a 60 y preferentemente de 15 a 35:85 a 65 en una relación en porcentaje en peso. Además, el contenido de la unidad de repetición que tiene un grupo ácido en el copolímero es del 0,5 al 20 % en peso y preferentemente del 1 al 15 % en peso.

20 Además, el peso molecular promedio en peso medido mediante GPC preferentemente es de 2000 a 50.000 y más preferentemente de 2000 a 20.000. Como agente de dispersión en particular, preferentemente es de 4000 a 30.000 y más preferentemente de 4000 a 15.000. La relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número medida mediante GPC es de 1,0 a 2,0, y preferentemente de 1,0 a 1,5 en particular como agente de dispersión.

25 (2) Método para producir el copolímero

El método para producir el copolímero en bloque de la presente invención no está limitado en particular, y se puede producir mediante un método conocido, por ejemplo, mediante polimerización de monómeros a través de la polimerización viva para obtener un copolímero en bloque. La polimerización viva puede ser una polimerización viva radicalaria o una polimerización viva aniónica, y entre ellas es más preferida la polimerización viva aniónica.

30 Para obtener el copolímero en bloque, se pueden polimerizar los monómeros de la cadena en bloque (A) o (B) y lo que resulta se puede polimerizar sucesivamente con monómeros del otro bloque en un copolímero en bloque, o de manera alternativa, se pueden hacer reaccionar individualmente monómeros de la cadena en bloque (A) y la cadena en bloque (B) para preparar bloques y los bloques se pueden combinar posteriormente. Preferentemente se emplea la polimerización viva aniónica debido a que en este método se puede controlar estrictamente la composición y el peso molecular.

35 En la producción de un copolímero en bloque mediante la polimerización viva aniónica, se puede llevar a cabo la polimerización, por ejemplo, añadiendo un monómero deseado gota a gota a un disolvente que incluye un aditivo y un iniciador de la polimerización. Aquí, para obtener un polímero en bloque con una secuencia deseada, se provoca una reacción añadiendo sucesivamente monómeros de los respectivos bloques gota a gota para así obtener una secuencia deseada.

40 Para polimerizar los monómeros de un bloque determinado y posteriormente polimerizar los monómeros de un bloque posterior, después de completar la reacción de polimerización del último bloque, se empiezan a añadir gota a gota los monómeros del bloque siguiente. El progreso de una reacción de polimerización se puede controlar detectando la cantidad restante de los monómeros mediante cromatografía de gases o cromatografía líquida. Por otra parte, después de completar la adición gota a gota de los monómeros del último bloque, el resultado se puede agitar durante 1 minuto a 1 hora, dependiendo de los tipos de monómeros y disolventes, antes de comenzar la adición gota a gota de los monómeros del siguiente bloque.

45 Cuando en cada bloque se incluye una pluralidad de tipos de monómeros, estos monómeros se pueden añadir gota a gota individual o simultáneamente.

50 Cuando se emplea la polimerización viva aniónica para producir el copolímero, preferentemente se protege el hidrógeno activo de un monómero que tiene un grupo ácido. Se puede obtener una unidad de repetición que tiene un grupo ácido polimerizando un monómero que tiene un grupo ácido protegido por un grupo protector y a continuación desprotegiendo el grupo protector.

55 Aquí, el grupo protector no está limitado en particular a condición de que sea un grupo protector que se sabe que se emplea como grupo protector para un grupo ácido en este campo técnico.

60 Ejemplos de un grupo protector para un grupo carboxilo incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo t-butilo, un grupo bencilo, un grupo metoximetilo y un grupo etoxietilo.

65

Ejemplos de un grupo protector para un grupo hidroxilo incluyen un grupo metoximetilo, un grupo 2-metoxietoximetilo, un grupo bis(2-cloroetoxi)metilo, un grupo tetrahidropiranilo, un grupo 4-metoxitetrahidropiranilo, un grupo tetrahidrofuranilo, un grupo trifenilmetilo, un grupo trimetilsililo, un grupo 2-(trimetilsilil)etoximetilo, un grupo t-butildimetilsililo, un grupo trimetilsililmetilo, un grupo t-butilo, un grupo t-butoxicarbonilo, un grupo t-butoxicarbonilmetilo, y un grupo 2-metil-2-t-butoxicarbonilmetilo.

En general, es difícil polimerizar un monómero que tiene una base de amonio cuaternario mediante polimerización viva aniónica. Por consiguiente, en el caso en que se produce un polímero que comprende la unidad de repetición que tiene una base de amonio cuaternario mediante polimerización viva aniónica, se polimeriza un monómero usado como material para una unidad de repetición que tiene un grupo amino terciario, y a continuación el grupo amino terciario se puede cuaternizar mediante un método conocido. Ejemplos de un agente de cuaternización incluyen agentes de alquilación generales de haluros de alquilo tales como cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, yoduro de bencilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo, bromuro de metilo, y yoduro de metilo, y alquilsulfatos tales como dimetilsulfato, dietilsulfato, y di-n-propilsulfato.

En caso de que se emplee la polimerización viva radicalaria para la producción del copolímero, la reacción se puede llevar a cabo de la misma forma que se usa en la polimerización viva aniónica, o después de polimerizar los monómeros de un bloque determinado, el polímero resultante se purifica una vez antes de polimerizar un monómero posterior, de manera que el monómero posterior se puede polimerizar después de eliminar un resto del monómero remanente después de la última reacción. En el caso de que se prefiera que los monómeros de los respectivos bloques no se mezclen entre sí, preferentemente se purifica el polímero.

Un iniciador de polimerización aniónico usado en la polimerización de monómeros no está limitado en particular a condición de que sea un agente nucleófilo que tiene una función para iniciar la polimerización de un monómero aniónico polimerizable, y por ejemplo, se puede usar un metal alcalino o un compuesto orgánico de un metal alcalino.

Ejemplos de metal alcalino incluyen litio, sodio, potasio y cesio. Ejemplos del compuesto orgánico de metal alcalino incluyen sustancias alquiladas, sustancias aliladas y sustancias ariladas de los metales alcalinos anteriormente mencionados, entre los que se prefieren en particular los alquil-litio. Específicamente, se puede usar etil-litio, n-butillitio, sec-butillitio, t-butillitio, etilsodio, bifenil-litio, naftaleno de litio, trifenil-litio, naftaleno de sodio, naftaleno de potasio, dianión de α -metilestirenosódico, 1,1-difenilhexil-litio, 1,1-difenil-3-metilpentil-litio, 1,4-dilitio-2-buteno, 1,6-dilitiohexano, poliestiril-litio, cumilpotasio, cumilcesio o similares. Estos iniciadores de polimerización aniónicos se pueden usar individualmente o se pueden usar como mezcla de dos o más de ellos.

Un uso del iniciador de polimerización aniónico en general es de 0,0001 a 0,2 equivalentes y preferentemente de 0,0005 a 0,1 equivalentes basados en la cantidad total de monómeros polimerizables aniónicos a usar. Cuando se usa un iniciador de polimerización aniónico en una cantidad en este intervalo, se puede producir un polímero deseado con un alto rendimiento.

La temperatura de polimerización empleada en la presente invención no está limitada en particular a condición de que se encuentre dentro de un intervalo de temperaturas en el que se puedan evitar reacciones secundarias de una reacción de transferencia o una reacción de terminación y los monómeros se puedan consumir para completar la polimerización, y la polimerización preferentemente se lleva a cabo a un intervalo entre -100 °C o superior y el punto de ebullición de un disolvente o inferior. Por otra parte, la concentración de monómeros en el disolvente de polimerización no está limitada en particular, y en general se encuentra entre el 1 y el 40 % en peso y preferentemente entre el 2 y el 15 % en peso.

El disolvente de polimerización usado en el método de producción de la presente invención no está limitado en particular a condición de que no se encuentre involucrado en la reacción de polimerización y sea compatible con los polímeros, y sus ejemplos específicos incluyen disolventes polares de compuestos de base etérea tal como dietil éter, tetrahidrofurano (THF), dioxano y trioxano, y aminas terciarias tales como tetrametiletilendiamina y triamida hexametilfosfórica; y disolventes no polares o disolventes poco polares de compuestos hidrocarbonados alifáticos, aromáticos o alicíclicos tales como hexano y tolueno. Estos disolventes se pueden usar individualmente o como disolvente mixto se puede usar una mezcla de dos o más de ellos. En el método de producción de la presente invención, incluso cuando se usa un disolvente no polar o un disolvente poco polar junto con un disolvente polar, la polimerización se puede controlar con precisión, y por ejemplo, se puede usar un disolvente no polar y un disolvente poco polar en una relación del 5 % en volumen o superior, del 20 % en volumen o superior, o del 50 % en volumen o superior basado en la cantidad total del disolvente.

En la presente invención, como estabilizante de polimerización o agente de polimerización para un monómero o un disolvente, si es necesario, se puede usar dialquil cinc tal como dietil cinc, dialquil magnesio tal como dibutil magnesio, o un metal orgánico tal como trietilaluminio.

En la presente invención, al comienzo o durante la polimerización, si es necesario, se puede añadir un aditivo tal como una sal de un metal alcalino o una sal de un metal alcalino-térreo. Ejemplos de dichos aditivos incluyen sales

de ácidos minerales o haluros tales como sulfatos, nitratos, y boratos de sodio, potasio, bario y magnesio, y más específicamente, son ejemplos cloruros, bromuros y yoduros de litio o bario, borato de litio, nitrato de magnesio, cloruro sódico y cloruro de potasio. Entre estos aditivos, se prefieren los haluros de litio tales como cloruro de litio, bromuro de litio, yoduro de litio y cloruro de litio, y en particular se prefiere el cloruro de litio.

5

(3) Uso del copolímero de la invención

El copolímero de la presente invención es muy útil para dispersar un pigmento en un recubrimiento, tinta para impresión, tinta para impresión a chorro y una dispersión de pigmento para un filtro de color y similar.

10

Ejemplos

Ahora se describirá con detalle la presente invención por medio de Ejemplos, que no limitan el alcance técnico de la invención.

15

Ejemplo 1

(Proceso de polimerización)

20

Un matraz de 1000 ml se cargó con 594,35 g de tetrahidrofurano (en lo sucesivo a veces abreviado como THF) y 10,98 g de cloruro de litio (una solución en THF con una concentración del 3,63 % en peso), y el resultante se enfrió a -60 °C. A continuación, se le añadió 7,89 g de n-butil-litio (una solución en hexano con una concentración del 15,36 % en peso), y el resultante se dejó reposar durante 10 minutos.

25

A continuación, una solución mixta de 4,04 g de metacrilato de 1-etoxietilo (en lo sucesivo a veces abreviado como EEMA), 61,33 g de metacrilato de n-butilo (en lo sucesivo a veces abreviado como nBMA), y 26,19 g de monometacrilato de metoxipolietilenglicol (PME-200 fabricado por NOF Corporation) (en lo sucesivo a veces abreviado como PEGMA) se añadió gota a gota durante 30 minutos, y se prosiguió con la reacción durante 30 minutos después de la adición gota a gota. A continuación, el resultante se sometió a cromatografía de gases (en lo sucesivo abreviado como GC) y a cromatografía de permeación en gel (en lo sucesivo abreviado como GPC) (fase móvil: THF y DMF), a fin de confirmar la desaparición de los monómeros.

30

35

A continuación, se añadió 39,71 g de 2-(dimetiloamino)etilo (en lo sucesivo a veces abreviado como DMMA) gota a gota, y se prosiguió con la reacción durante 30 minutos después de la adición gota a gota. A continuación, el resultante se sometió a GC y GPC (fase móvil: DMF), y después de confirmar la desaparición del monómero, se le añadió 3,21 g de metanol para terminar la reacción.

40

El copolímero así obtenido se analizó por GPC (fase móvil: DMF), con lo que se confirma que es un copolímero que tiene un peso molecular (PM) de 5260, una distribución de pesos moleculares de 1,09 y una relación de composición de DMMA-[nBMA/PEGMA/EEMA] = 30-[47/20/3] en % en peso.

(Proceso de desprotección)

45

Se calentó 200 g de una solución de acetato de éter monometílico de propilenglicol (en lo sucesivo a veces abreviado como PGMEA) del polímero precursor así obtenido con una concentración del 50 % en peso a 160 °C para su reacción durante 3 horas.

50

El copolímero así obtenido se analizó por GPC (fase móvil: DMF), con lo que se confirma que es un copolímero que tiene un peso molecular (PM) de 5140, una distribución de pesos moleculares de 1,08 y una relación de composición de DMMA-[nBMA/PEGMA/MA] = 31-[47/20/2] en % en peso (en la que MA representa ácido metacrílico).

Ejemplo 2

(Proceso de polimerización)

55

Un matraz de 1000 ml se cargó con 695,92 g de THF y 13,83 g de cloruro de litio (una solución en THF con una concentración del 3,63 % en peso), y el resultante se enfrió a -60 °C. A continuación, se le añadió 9,29 g de n-butil-litio (una solución en hexano con una concentración del 15,36 % en peso), y el resultante se dejó reposar durante 10 minutos.

60

A continuación, se añadió una solución mixta de 8,47 g de EEMA, 71,15 g de nBMA y 31,16 g de PEGMA gota a gota durante 30 minutos, y se prosiguió con la reacción durante 30 minutos después de la adición gota a gota. A continuación, el resultante se sometió a GC y GPC (fase móvil: THF y DMF), a fin de confirmar la desaparición de los monómeros.

65

A continuación, se añadió 45,39 g de DMMA gota a gota, y se prosiguió con la reacción durante 30 minutos después

de la adición gota a gota. A continuación, el resultante se sometió a GC y GPC (fase móvil: DMF), y después de confirmar la desaparición del monómero, se le añadió 3,21 g de metanol para terminar la reacción.

5 El copolímero así obtenido se analizó por GPC (fase móvil: DMF), con lo que se confirma que es un copolímero que tiene un peso molecular (PM) de 5610, una distribución de pesos moleculares de 1,10 y una relación de composición de DMMA-[nBMA/PEGMA/EEMA] = 29-[46/20/5] en % en peso.

(Proceso de desprotección)

10 Se calentó 213 g de una solución en PGMEA del copolímero así obtenido con una concentración del 50 % en peso a 160 °C para dejar en reposo durante 3,5 horas.

15 El copolímero así obtenido se analizó por GPC (fase móvil: DMF), con lo que se confirma que es un copolímero que tiene un peso molecular (PM) de 4800, una distribución de pesos moleculares de 1,12 y una relación de composición de DMMA-[nBMA/PEGMA/MA] = 30-[47/20/3] en % en peso.

Ejemplo 3

(Proceso de polimerización)

20 Un matraz de 1000 ml se cargó con 578,66 g de THF y 11,20 g de cloruro de litio (una solución en THF con una concentración del 3,63 % en peso), y el resultante se enfrió a -60 °C. A continuación, se le añadió 7,34 g de n-butil-litio (una solución en hexano con una concentración del 15,36 % en peso), y el resultante se dejó reposar durante 10 minutos.

25 A continuación, se le añadió 4,30 g de metacrilato de metilo (en lo sucesivo a veces abreviado como MMA), y se prosiguió con la reacción durante 5 minutos. A continuación, después de confirmar la desaparición de los monómeros mediante la medición de GC, se obtuvo una muestra de una parte de la solución para su medición por GPC (fase móvil: DMF), y se comprobó la producción de un polímero que tiene un peso molecular de 293 (un 2,92-mero).

30 A continuación, se añadió una solución mixta de 4,52 g de EEMA, 19,80 g de metacrilato de 2-oxihexilo (en lo sucesivo a veces abreviado como EHMA), 19,50 g de nBMA, 36,48 g de MMA, 15,03 g de metacrilato de bencilo (en lo sucesivo a veces abreviado como BzMA) y 11,99 g de PEGMA gota a gota durante 30 minutos, y se prosiguió con la reacción durante 30 minutos después de la adición gota a gota. A continuación, el resultante se sometió a GC y GPC (fase móvil: THF y DMF), con lo que se confirma la desaparición de los monómeros.

35 A continuación, se añadió 36,98 g de DMMA gota a gota, y se prosiguió con la reacción durante 30 minutos después de la adición gota a gota. A continuación, el resultante se sometió a GC y GPC (fase móvil: DMF), y después de confirmar la desaparición del monómero, se le añadió 3,21 g de metanol para terminar la reacción.

40 El copolímero así obtenido se analizó por GPC (fase móvil: DMF), con lo que se confirma que es un copolímero que tiene un peso molecular (PM) de 6780, una distribución de pesos moleculares de 1,08 y una relación de composición de DMMA-[MMA/nBMA/EHMA/PEGMA/BzMA/EEMA] = 25-[28/13/13/8/10/3] en % en peso.

45 (Proceso de desprotección)

50 Se calentó 200 g de una solución en PGMEA del copolímero así obtenido con una concentración del 50 % en peso a 160 °C para su reacción durante 3 horas.

55 El copolímero así obtenido se analizó por GPC (fase móvil: DMF), con lo que se confirma que es un copolímero que tiene un peso molecular (PM) de 6120, una distribución de pesos moleculares de 1,10 y una relación de composición de DMMA-[MMA/nBMA/EHMA/PEGMA/BzMA/MA] = 25-[28/13/14/8/10/2] en % en peso.

Ejemplo 4

(Proceso de polimerización)

60 Un matraz de 1000 ml se cargó con 683,03 g de THF y 11,92 g de cloruro de litio (una solución en THF con una concentración del 3,63 % en peso), y el resultante se enfrió a -60 °C. A continuación, se le añadió 8,32 g de n-butil-litio (una solución en hexano con una concentración del 15,36 % en peso), y el resultante se dejó reposar durante 10 minutos.

65 A continuación, se le añadió 5,06 g de MMA, y se prosiguió con la reacción durante 5 minutos. A continuación, después de confirmar la desaparición de los monómeros mediante la medición de GC, se obtuvo una muestra de una parte de la solución para su medición por GPC (fase móvil: DMF), y se comprobó la producción de un polímero

que tiene un peso molecular de 311 (un 3,10-mero).

A continuación, se añadió una solución mixta de 9,68 g de EEMA, 22,0 g de EHMA, 22,09 g de nBMA, 41,60 g de MMA, 16,83 g de BzMA y 13,75 g de PEGMA gota a gota durante 30 minutos, y se prosiguió con la reacción durante 30 minutos después de la adición gota a gota. A continuación, el resultante se sometió a GC y GPC (fase móvil: THF y DMF), con lo que se confirma la desaparición de los monómeros.

A continuación, se añadió 42,06 g de DMMA gota a gota, y se prosiguió con la reacción durante 30 minutos después de la adición gota a gota. A continuación, el resultante se sometió a GC y GPC (fase móvil: DMF), y después de confirmar la desaparición del monómero, se añadió 4,48 g de metanol para terminar la reacción.

El copolímero así obtenido se analizó por GPC (fase móvil: DMF), con lo que se confirma que es un copolímero que tiene un peso molecular (PM) de 6980, una distribución de pesos moleculares de 1,10 y una relación de composición de DMMA-[MMA/nBMA/EHMA/PEGMA/BzMA/EEMA] = 24-[27/13/13/8/10/5] en % en peso.

(Proceso de desprotección)

Se calentó 212,32 g de una solución en PGMEA del polímero precursor así obtenido con una concentración del 50 % en peso a 160 °C para su reacción durante 4 horas.

El copolímero así obtenido se analizó por GPC (fase móvil: DMF), con lo que se confirma que es un copolímero que tiene un peso molecular (PM) de 5300, una distribución de pesos moleculares de 1,13 y una relación de composición de DMMA-[MMA/nBMA/EHMA/PEGMA/BzMA/MA] = 25-[28/13/13/8/10/3] en % en peso.

[Ejemplo Comparativo 1]

Un matraz de 1000 ml se cargó con 558,67 g de THF y 10,28 g de cloruro de litio (una solución en THF con una concentración del 3,63 % en peso), y el resultante se enfrió a -60 °C. A continuación, se le añadió 7,60 g de n-butil-litio (una solución en hexano con una concentración del 15,36 % en peso), y el resultante se dejó reposar durante 10 minutos.

A continuación, se le añadió 4,38 g de MMA, y se prosiguió con la reacción durante 5 minutos. A continuación, después de confirmar la desaparición de los monómeros mediante la medición de GC, se obtuvo una muestra de una parte de la solución para su medición por GPC (fase móvil: DMF), y se comprobó la producción de un polímero que tiene un peso molecular de 346 (un 3,46-mero).

A continuación, se añadió una solución mixta de 17,08 g de EHMA, 16,95 g de nBMA, 31,66 g de MMA, 8,01 g de BzMA y 9,48 g de PEGMA gota a gota durante 30 minutos, y se prosiguió con la reacción durante 30 minutos después de la adición gota a gota. A continuación, el resultante se sometió a GC y GPC (fase móvil: THF y DMF), con lo que se confirma la desaparición de los monómeros.

A continuación, se añadió 42,98 g de DMMA gota a gota, y se prosiguió con la reacción durante 30 minutos después de la adición gota a gota. A continuación, el resultante se sometió a GC y GPC (fase móvil: DMF), y después de confirmar la desaparición del monómero, se añadió 2,40 g de metanol para terminar la reacción.

El copolímero así obtenido se analizó por GPC (fase móvil: DMF), con lo que se confirma que es un copolímero que tiene un peso molecular (PM) de 7100, una distribución de pesos moleculares de 1,10 y una relación de composición de DMMA-[MMA/nBMA/EHMA/PEGMA/BzMA] = 33-[28/13/13/7/6] en % en peso.

Cada una de las soluciones de copolímero obtenidas en los Ejemplos 1 a 4 y el Ejemplo Comparativo 1 se utilizaron para obtener soluciones de acetato de éter monometílico de propilenglicol al 40 % en peso, y estas soluciones se usan como agentes de dispersión de pigmentos para la preparación de dispersiones de pigmentos de la siguiente manera.

Se preparó una dispersión de pigmento mezclando y dispersando, durante 12 horas con un molino de bolas, 15 partes en peso de una mezcla 60/40 (relación ponderal) de C. I. Pigment Green 36 y C. I. Pigment Yellow 150 utilizados como pigmentos, 10 partes en peso de la solución de acetato de éter monometílico de propilenglicol de cualquiera de los copolímeros obtenidos en los Ejemplos 1 a 4 y Ejemplo Comparativo 1 usados como agente de dispersión de pigmento, 55 partes en peso de acetato de éter monometílico de propilenglicol y 20 partes en peso de éter metilético de dietilenglicol usados como disolventes.

Como resultado, las dispersiones de pigmentos preparadas mediante el uso de los copolímeros obtenidos en los Ejemplos 1 a 4 presentaban un color verde brillante, e incluso después de mantenerlas a 23 °C durante 2 semanas, mostraban valores de viscosidad equivalentes a los obtenidos inmediatamente después de la preparación. Por otra parte, aunque la dispersión de pigmento preparada usando el copolímero obtenido en el Ejemplo Comparativo 1 presentaba un color verde brillante, después de que se mantuvo a 23 °C durante 2 semanas, su valor de viscosidad se incrementó en un 9 % en comparación con el alcanzado inmediatamente después de la preparación.

Aplicabilidad Industrial

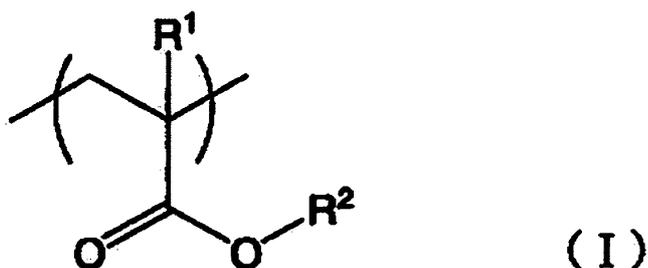
5 El copolímero de la presente invención es bueno en cuanto a la dispersabilidad del pigmento, y se puede usar, por ejemplo, como agente dispersante de pigmentos para un filtro de color utilizado para fabricar un filtro de color óptico.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero que comprende:

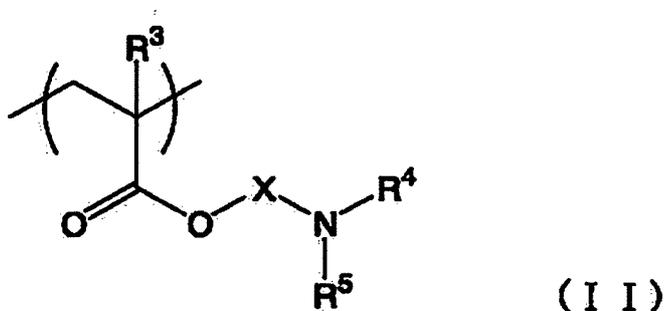
5 una cadena en bloque (A) constituida por un polímero que comprende al menos una unidad de repetición seleccionada del grupo constituido por una unidad de repetición que tiene un grupo amino terciario y unidad de repetición que tiene una base de amonio cuaternario; y una cadena en bloque (B) constituida por un copolímero que comprende una unidad de repetición que tiene una cadena de polioxialquileo y una unidad de repetición que tiene un grupo ácido.

10 2. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cadena en bloque (B) además comprende una unidad de repetición representada mediante la fórmula (I):



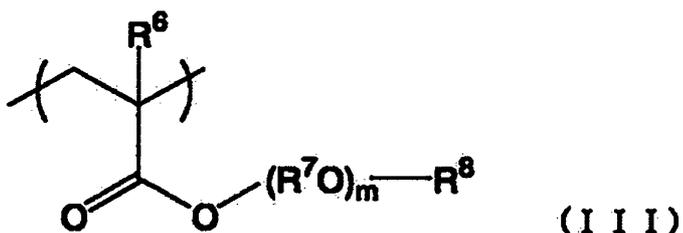
15 (en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo C₁-C₃, y R² representa un grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo arilo C₆-C₁₀ alquilo C₁-C₆).

20 3. El copolímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la al menos una unidad de repetición seleccionada del grupo constituido por una unidad de repetición que tiene un grupo amino terciario y una unidad de repetición que tiene una base de amonio cuaternario es una unidad de repetición representada mediante la fórmula (II):



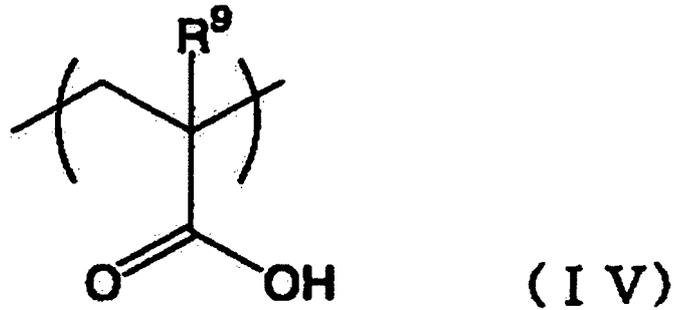
25 (en la que R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₃, R⁴ y R⁵ cada uno representa independientemente un grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo arilo C₆-C₁₀ alquilo C₁-C₆, y X representa un grupo alquileo C₁-C₁₀ o un grupo alquileo C₁-C₁₀-O- alquileo C₁-C₁₀).

30 4. El copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la unidad de repetición que tiene una cadena de polioxialquileo es una unidad de repetición representada mediante la fórmula (III):

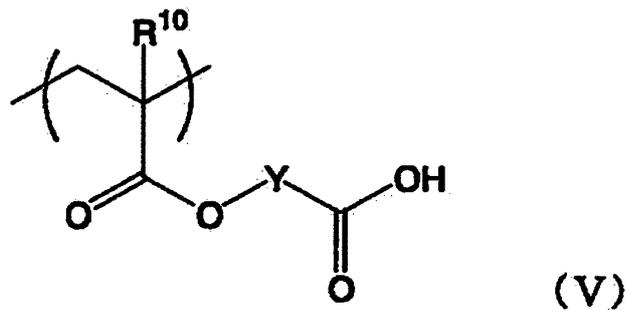


(en la que R^6 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3 , R^7 representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, R^8 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_6 , m representa un número entero de 2 a 150 y cada R^iO puede ser igual o diferente entre sí).

5. El copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la unidad de repetición que tiene un grupo ácido es una unidad de repetición representada mediante la fórmula (IV):



- 10 (en la que R^9 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3), o una unidad de repetición representada mediante la fórmula (V):



- 15 (en la que R^{10} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3 , e Y representa un grupo alquileo C_1-C_{10} un grupo alquileo C_1-C_{10} -O-alquileo C_1-C_{10}).