

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 010**

51 Int. Cl.:

C08F 297/02 (2006.01)

C09D 11/326 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.11.2011 PCT/JP2011/006133**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2012 WO12063435**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2011 E 11840444 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2617746**

54 Título: **Nuevo copolímero**

30 Prioridad:

08.11.2010 JP 2010249493

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

10.04.2018

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;
OKADO, TOSHIAKI;
NARUSE, HIDENORI y
KAJITA, TOORU**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 663 010 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

Campo técnico

La presente invención se refiere a un nuevo copolímero útil como agente de dispersión. La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente japonesa núm. 2010-249493, presentada el 8 de noviembre de 2010.

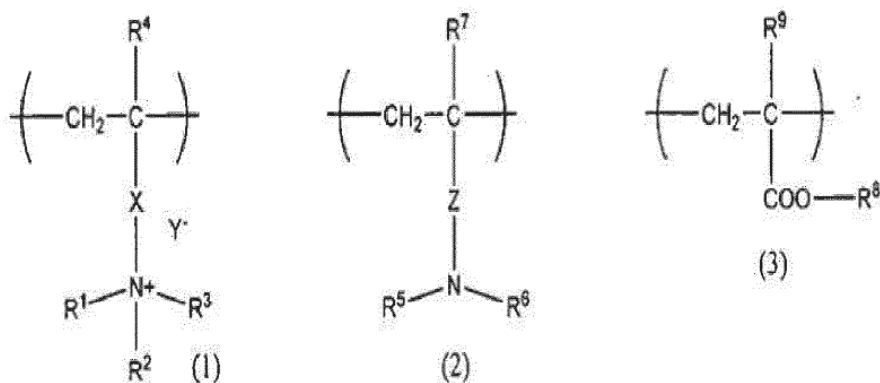
Técnica anterior

Se han desarrollado agentes dispersantes de pigmentos de tipo copolímero en una diversidad de campos.

En el campo, por ejemplo, de pantallas de cristales líquidos, se utiliza un agente dispersante de pigmento de tipo copolímero como agente de dispersión para un pigmento que estará contenido en una composición radiosensible empleada para formar una capa de color. En este campo, debido a la demanda cada vez mayor de una transmitancia de luz visible superior y de un contraste superior, las partículas de pigmento se fabrican cada vez más finas hasta por lo menos una longitud de onda de luz visible o más pequeñas.

Como agente dispersante para dispersar de manera estable dicho pigmento en la forma de partículas más finas, se han propuesto diversos copolímeros. Por ejemplo, el Documento de patente 1 y el Documento de patente 2 proponen, para mejorar la estabilidad de dispersión de un pigmento, el uso de un agente de dispersión compuesto por un bloque que tiene una base de amonio cuaternario y un bloque que no tiene una base de amonio cuaternario.

Asimismo, el Documento de patente 3 propone una composición radiosensible utilizada para formar una capa de color, que contiene, como agente dispersante, un copolímero que tiene una unidad repetitiva representada por la fórmula (1), una unidad repetitiva representada por la fórmula (2) y una unidad repetitiva representada por la fórmula (3).



Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de patente 1: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada núm. 2004-182787

Documento de patente 2: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada núm. 2004-287366

Documento de patente 3: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada núm. 2010-134419

Compendio de la invención

Objeto a resolver mediante la invención

En los últimos años, de conformidad con la diversificación del uso de los agentes dispersantes, se ha requerido que un copolímero para usar como agente dispersante debería tener diversas características. Si un copolímero se usa como agente de dispersión de pigmento en el campo de pantallas de cristales líquidos, el agente dispersante debe satisfacer la dispersibilidad de un pigmento en la forma de partículas más finas que se logra en una etapa inicial y la estabilidad de la dispersión que se logra con el transcurso del tiempo. Además, también es necesario cumplir varios requisitos tales como mejor contraste, luminiscencia y propiedad de fabricación de un dispositivo de pantalla de cristal líquido que comprende un filtro de color. Los copolímeros convencionales, no obstante, tienen el problema de que no se alcanzan suficientes resultados.

Medios para resolver el objeto

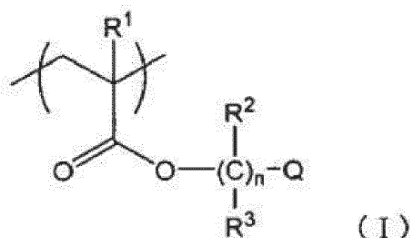
5 Los presentes inventores han estudiado seriamente para superar los problemas antes mencionados, y descubrieron que dichos problemas pueden superarse mediante el uso de un nuevo copolímero que consiste en una cadena de bloques que consiste en un polímero que contiene por lo menos una unidad repetitiva seleccionada del grupo que consiste en una unidad repetitiva que tiene un grupo amino terciario y una unidad repetitiva que tiene una base de amonio cuaternario; y una cadena de bloques que consiste en un copolímero aleatorio que comprende una unidad repetitiva representada por la fórmula (I) y una unidad repetitiva representada por la fórmula (II), y por lo tanto, se ha logrado la presente invención.

Concretamente, la presente invención se refiere a:

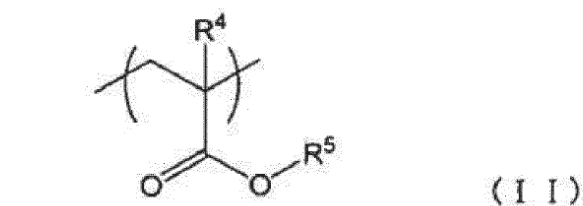
10 (1) un copolímero que consiste en una cadena de bloques (A) que consiste en por lo menos una unidad repetitiva seleccionada del grupo que consiste en una unidad repetitiva que tiene un grupo amino terciario y una unidad repetitiva que tiene una base de amonio cuaternario, y

una cadena de bloques (B) que consiste en un copolímero aleatorio que comprende una unidad repetitiva representada por la fórmula (I):

15

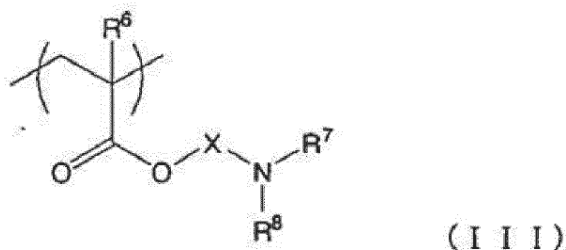


20 en donde R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C3, R² y R³ representan cada uno en forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C6, Q representa un grupo heterocíclico saturado que contiene oxígeno que opcionalmente tiene un grupo alquilo como sustituyente o un grupo alqueno C2-C20, y n representa un número entero de 0 a 6 y una unidad repetitiva representada por la fórmula (II):



25 en donde R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C3 y R⁵ representa un grupo hidrocarbonado alifático saturado o un grupo hidrocarbonado alicíclico saturado, en donde una relación de copolimerización de la unidad repetitiva representada por la fórmula (II) es 90% o más en la cadena de bloques (B) excluida la unidad repetitiva representada por la fórmula (I);

(2) el copolímero de acuerdo con (1), en donde por lo menos una unidad repetitiva seleccionada del grupo que consiste en una unidad repetitiva que tiene un grupo amino terciario y una unidad repetitiva que tiene una base de amonio cuaternario es una unidad repetitiva representada por la fórmula (III) :



en donde R^6 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C3, R^7 y R^8 representan, cada uno en forma independiente, un grupo alquilo C1-C6 o un grupo arilo C6-C10 o alquilo C1-C6, y X representa un grupo alquilen C1-C10 o un grupo alquilen C1-C10-O-alquilen C1-C10;

5 (3) el copolímero de acuerdo con (1) o (2), en donde el copolímero tiene una relación (M_w/M_n) de un peso molecular promedio en peso (M_w) a peso molecular promedio en número (M_n) de 1.01 a 2.00; y

(4) el copolímero de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (3), en donde el copolímero tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 2000 a 50000.

Modo de llevar a cabo la invención

10 (1) Copolímero

Un copolímero de la presente invención consiste en una cadena de bloques (A) y una cadena de bloques (B) descritas a continuación.

15 Cadena de bloques (A): una cadena de bloques que consiste en por lo menos una unidad repetitiva seleccionada del grupo que consiste en una unidad repetitiva que tiene un grupo amino terciario y una unidad repetitiva que tiene una base de amonio cuaternario.

Cadena de bloques (B): una cadena de bloques que consiste en un polímero aleatorio que comprende una unidad repetitiva representada por la fórmula (I) y una unidad repetitiva representada por la fórmula (II).

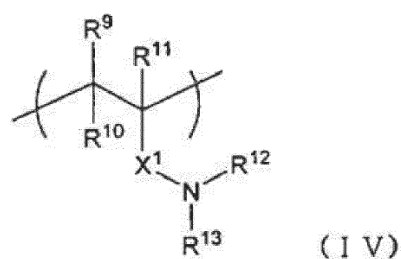
1) Cadena de bloques (A)

20 En la cadena de bloques (A), la unidad repetitiva que tiene un grupo amino terciario y la unidad repetitiva que tiene una base de amonio cuaternario no están particularmente limitadas siempre y cuando tengan un grupo funcional de nitrógeno en una de sus cadenas laterales.

25 Concretamente, la cadena de bloques (A) consiste en un homopolímero que consiste exclusivamente en una unidad repetitiva que tiene un grupo amino terciario o una unidad repetitiva que tiene una base de amonio cuaternario, un copolímero que consiste en dos o más unidades repetitivas que tienen un grupo amino terciario o unidades repetitivas que tienen una base de amonio cuaternario, un copolímero que consiste en por lo menos una unidad repetitiva que tiene un grupo amino terciario y por lo menos una unidad repetitiva que tiene una base de amonio cuaternario, y un copolímero de cualquiera de estos polímeros y otra unidad repetitiva derivada de un monómero copolimerizable. El copolímero incluye un copolímero aleatorio, un copolímero alternativo y un copolímero de bloques.

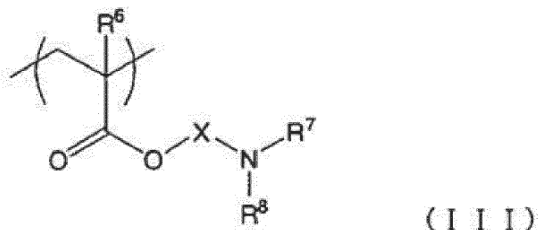
30 (Unidad repetitiva que tiene un grupo amino terciario)

La unidad repetitiva que tiene un grupo amino terciario no está particularmente limitada siempre y cuando tenga un grupo amino terciario, y un ejemplo es una unidad repetitiva representada por la siguiente fórmula general (IV):



En la fórmula (IV), R^9 , R^{10} y R^{11} son cada uno en forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C3. X^1 es un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilenos C1-C10, $-\text{COOR}^{14}$ -, $-\text{CONHR}^{14}$ -, $-\text{OCOR}^{14}$ - y $-\text{R}^{15}-\text{OCO}-\text{R}^{14}$ - (en donde R^{14} y R^{15} son cada uno en forma independiente un grupo alquilenos C1-C10 o un grupo alquilen C1-C10-O-alquilenos C1-C10). R^{12} y R^{13} son cada uno en forma independiente un grupo alquilo C1-C6 o un grupo aril C6-C10-alquilo C1-C6.

Entre estas, se prefiere una unidad repetitiva representada por la siguiente fórmula (III):



En la fórmula (III), R^6 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C3, R^7 y R^8 representan cada uno en forma independiente un grupo alquilo C1-C6 o un grupo aril C6-C10-alquilo C1-C6, y X representa un grupo alquilenos C1-C10 o un grupo alquilen C1-C10-O-alquilenos C1-C10.

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

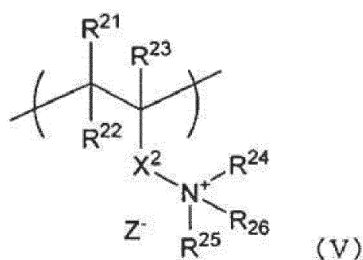
Los ejemplos del grupo alquilenos C1-C10 incluyen una cadena de metileno, una cadena de etileno, una cadena de propileno, una cadena de metil etileno, una cadena de butileno, una cadena de 1,2-dimetiletileno, una cadena de pentileno, una cadena de 1-metilbutileno, una cadena de 2-metilbutileno o una cadena de hexileno.

Los ejemplos del grupo aril C6-C10-alquilo C1-C6 incluyen bencilo, fenetilo, 3-fenil-n-propilo, 1-fenil-n-hexilo, naftalen-1-ilmetilo, naftalen-2-iletilo, 1-naftalen-2-il-n-propilo y inden-1-ilmetilo.

Los ejemplos de un monómero utilizable como material para la unidad repetitiva representada por la fórmula (IV) o la fórmula formula (III) incluyen dimetilaminoetil (met)acrilato, dimetilaminopropil (met)acrilato, dimetilaminobutil (met)acrilato, dietilaminoetil (met)acrilato, dietilaminopropil (met)acrilato y dietilaminobutil (met)acrilato.

(Unidad repetitiva que tiene una base de amonio cuaternario)

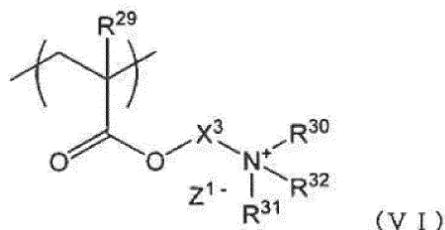
La unidad repetitiva que tiene una base de amonio cuaternario no está particularmente limitada, siempre y cuando tenga una base de amonio cuaternario, y un ejemplo es una unidad repetitiva representada por la siguiente fórmula general (V):



En la fórmula (V), R^{21} , R^{22} y R^{23} son cada uno en forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C3. X^2 es un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilenos C1-C10, $-\text{COOR}^{27}$ -, $-\text{CONHR}^{27}$ -, $-\text{OCOR}^{27}$ - y $-\text{R}^{28}-\text{OCO}-\text{R}^{27}$ - (en donde R^{27} y R^{28} son cada uno en forma independiente un grupo alquilenos C1-C10 o un grupo alquilen C1-C10-O-alquilenos C1-C10). R^{24} , R^{25} y R^{26} son cada uno en forma independiente un grupo alquilo C1-C6 o un grupo aril C6-C10-alquilo C1-C6. Z⁻ representa un contraion tal como un ion de haluro, un ion de alquilhaluro, un ion de alquilcarboxilato, un ion de nitróxido, un ion de alquilsulfato, un ion de sulfato, un ion de fosfato o un ion de alquilfosfato.

Aquí, los ejemplos del grupo alquilo C1-C3, el grupo alquilo C1-C6, el grupo alquilenos C1-C10 y el grupo arilo C6-C10 alquilo C1-C6 son iguales a aquellos descritos anteriormente con respecto a la fórmula (IV) que representa la unidad repetitiva que tiene un grupo amino terciario.

Entre estos, se prefiere una unidad repetitiva representada por la fórmula (VI).



En la fórmula (VI), R²⁹ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C3. X³ representa un grupo alquileo C1-C10 o un grupo alquilen C1-C10 -O-alquileo C1-C10. R³⁰, R³¹ y R³² son cada uno en forma independiente un grupo alquilo C1-C6 o un grupo aril C6-C10-alquilo C1-C6. Z¹⁻ representa un contraion.

- 5 Aquí, los ejemplos del grupo alquilo C1-C3, el grupo alquilo C1-C6, el grupo alquileo C1-C10 y el grupo aril C6-C10-alquilo C1-C6 son los mismos que aquellos descritos anteriormente con respecto a la fórmula (III) que representa la unidad repetitiva que tiene un grupo amino terciario.

Los ejemplos de Z¹⁻ son los mismos que aquellos descritos anteriormente con respecto a Z⁻ de fórmula (V).

- 10 Los ejemplos de un monómero utilizable como material para la unidad repetitiva representada por la fórmula (V) o la fórmula (VI) incluyen fluoruro de (met)acriloloxietiltrimetilamonio, cloruro de (met)acriloloxietiltrimetilamonio, bromuro de (met)acriloloxietiltrimetilamonio, yoduro de (met)acriloloxietiltrimetilamonio, fluoruro de (met)acriloloxipropiltrimetilamonio, cloruro de (met)acriloloxipropiltrimetilamonio, bromuro de (met)acriloloxipropiltrimetilamonio, yoduro de (met)acriloloxipropiltrimetilamonio, fluoruro de (met)acriloloxibutiltrimetilamonio, cloruro de (met)acriloloxibutiltrimetilamonio, bromuro de (met)acriloloxibutiltrimetilamonio y yoduro de (met)acriloloxibutiltrimetilamonio.

2) Cadena de bloques (B)

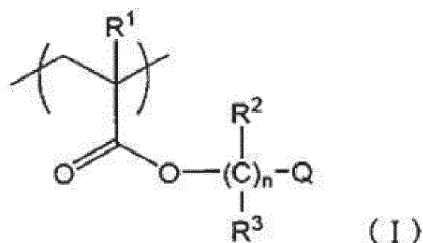
La cadena de bloques (B) consiste en un copolímero aleatorio que comprende por lo menos una unidad repetitiva representada por la fórmula (I) y por lo menos una unidad repetitiva representada por la fórmula (II).

- 20 Una relación de porcentaje en peso entre por lo menos la unidad repetitiva representada por la fórmula (I) y por lo menos la unidad repetitiva representada por la fórmula (II) (es decir, una relación entre el porcentaje en peso de la unidad repetitiva representada por la fórmula (I) y el porcentaje en peso de la unidad repetitiva representada por la fórmula (II), asumiendo que un peso total de la unidad repetitiva representada por la fórmula (I) y la unidad repetitiva representada por la fórmula (II) es 100,) no se limita particularmente, pero es preferiblemente 5 a 50:95 a 50, más preferiblemente 7 a 45:93 a 55, incluso más preferiblemente 10 a 40:90 a 60 y particular y preferiblemente 15 a 35:85 a 65.

Una relación de copolimerización de por lo menos una unidad repetitiva representada por la fórmula (II) en la cadena de bloques (B), excluida la unidad repetitiva representada por la fórmula (I) es 90% en peso o más preferiblemente 95% en peso a 100% en peso.

(Unidad repetitiva representada por la fórmula (I))

- 30 La cadena de bloques (B) contiene por lo menos una unidad repetitiva representada por la fórmula (I):



En la fórmula (I), R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C3, R² y R³ representan cada uno en forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C6, Q representa un grupo heterocíclico saturado que contiene oxígeno que opcionalmente tiene un sustituyente o un grupo alqueno C2-C20, y n representa un número entero de 0 a 6.

35

En la presente invención los ejemplos del grupo alquilo C1-C3 de R¹ y el grupo alquilo C1-C6 son los mismos que se describieron anteriormente con respecto a la fórmula (III) que representa la unidad repetitiva que tiene un grupo amino terciario.

5 En la presente invención, el grupo heterocíclico saturado que contiene oxígeno de Q opcionalmente tiene un sustituyente en un átomo de carbono arbitrario del anillo. Un grupo heterocíclico saturado que contiene oxígeno significa un anillo hetero saturado de 3 a 8 miembros que comprende por lo menos un átomo de oxígeno y que además opcionalmente comprende un heteroátomo de N, S y O, y preferiblemente es un anillo hetero saturado de 3 a 6 miembros.

10 Aquí, los ejemplos del grupo heterocíclico saturado que contiene oxígeno incluyen un grupo oxiranilo, un grupo oxetanilo, un grupo tetrahydrofuranilo, un grupo tetrahydropiraniilo, un grupo morfolinilo y un grupo tiomorfolinilo. Entre estos, se prefieren los grupos funcionales reticulables tales como un grupo oxiranilo, un grupo oxetanilo, un grupo tetrahydrofuranilo y un grupo tetrahydropiraniilo.

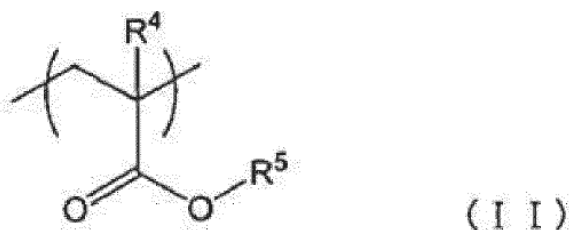
15 El sustituyente del grupo heterocíclico saturado que contiene oxígeno es un grupo alquilo C1-C6. Los ejemplos del grupo alquilo C1-C6 son los mismos que aquellos anteriormente descritos con respecto a la fórmula (III) que representa la unidad repetitiva que tiene un grupo amino terciario.

20 Los ejemplos del grupo alqueno C2-C20 de Q incluyen un grupo vinilo, un grupo 1-propenilo, un grupo 2-propenilo, un grupo 1-butenilo, un grupo 2-butenilo, un grupo 3-butenilo, un grupo 1-metil-2-propenilo, un grupo 2-metil-2-propenilo, un grupo 1-pentenilo, un grupo 2-pentenilo, un grupo 3-pentenilo, un grupo 4-pentenilo, un grupo 1-metil-2-butenilo, un grupo 2-metil-2-butenilo, un grupo 1-hexenilo, un grupo 2-hexenilo, un grupo 3-hexenilo, un grupo 4-hexenilo, un grupo 5-hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo decenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo eicosenilo y un grupo tricosenilo. Entre estos, se prefieren los grupos alqueno C2-C6.

25 Los ejemplos de un monómero utilizable como material para la unidad repetitiva representada por la fórmula (I) incluyen oxetan-2-ilmetil (met)acrilato, oxetan-3-ilmetil (met)acrilato, (2-metiloxetan-2-il)metil (met)acrilato, (3-metiloxetan-3-il)metil (met)acrilato, (2-etiloxetan-2-il)metil (met)acrilato, (3-etiloxetan-3-il)metil (met)acrilato, (3-propiloxetan-3-il)metil (met)acrilato, 2-(oxetan-2-il)etil (met)acrilato, 2-(oxetan-3-il)etil (met)acrilato, (tetrahydrofuran-2-il)metil (met)acrilato, (tetrahydrofuran-3-il)metil (met)acrilato, (2-metiltetrahydrofuran-2-il)metil (met)acrilato, (3-metiltetrahydrofuran-3-il)metil (met)acrilato, (5-metiltetrahydrofuran-2-il)metil (met)acrilato, (4-metiltetrahydrofuran-2-il)metil (met)acrilato, (3-metiltetrahydrofuran-2-il)metil (met)acrilato, (2-metiltetrahydrofuran-3-il)metil (met)acrilato, (5-metiltetrahydrofuran-3-il)metil (met)acrilato, (4-metiltetrahydrofuran-3-il)metil (met)acrilato, 2-(tetrahydrofuran-3-il)etil (met)acrilato, oxiran-2-ilmetil (met)acrilato, (3-metiloxiran-2-il) metil (met)acrilato, (2-metiloxiran-2-il)metil (met)acrilato, alil (met)acrilato, 2-metilalil (met)acrilato, ácido (met)acrílico, (E)-buten-2-il (met)acrilato, (Z)-buten-2-il (met)acrilato, 3-butenil (met)acrilato, 3-metil-3-butenil (met)acrilato, (E)-penten-3-il (met)acrilato, (Z)-penten-3-il (met)acrilato y 3-metil-2-butenil (met)acrilato.

(Unidad repetitiva representada por la fórmula (II))

35 La cadena de bloques (B) contiene además por lo menos una unidad repetitiva representada por la fórmula (II):



En la fórmula (II), R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C3 y R⁵ representa un grupo hidrocarbonado saturado alifático o un grupo hidrocarbonado alicíclico saturado.

40 En la presente invención, los ejemplos del grupo alquilo C1-C3 de R⁴ son los mismos que aquellos anteriormente descritos con respecto a la fórmula (III) que representa la unidad repetitiva que tiene un grupo amino terciario.

En la presente invención, el grupo hidrocarbonado alifático saturado de R⁵ es preferiblemente un grupo alquilo C1-C20.

45 Los ejemplos del grupo alquilo C1-C20 incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo neopentilo, un grupo terc-pentilo, un grupo 2-metilbutilo, un grupo n-hexilo, un grupo isohexilo, un grupo 3-metilpentilo, un grupo etilbutilo, un grupo n-heptilo, un grupo 2-metilhexilo, un grupo n-octilo, un grupo iso-octilo, un

grupo terc-octilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo 3-metilheptilo, un grupo n-nonilo, un grupo isononilo, un grupo 1-metiloctilo, un grupo etilheptilo, un grupo n-decilo, un grupo 1-metilononilo, un grupo n-undecilo, un grupo 1,1-dimetilononilo, un grupo n-dodecilo, un grupo n-tetradecilo, un grupo n-heptadecilo y un grupo n-octadecilo. Entre estos, se prefieren particularmente los grupos alquilo C1-C6.

- 5 Asimismo, en la presente invención, el grupo hidrocarbonado alicíclico saturado significa un grupo hidrocarbonado saturado que tiene una estructura monocíclica o policíclica en cualquier porción dentro del grupo, e incluye un grupo cicloalquilo C3-C20, un grupo alquil C4-C20-cicloalquilo sustituido, un grupo cicloalquil C4-C20-alquilo y un grupo hidrocarbonado cíclico puente saturado C7-C20.

10 Los ejemplos del grupo cicloalquilo C3-C20 incluyen ciclo-propilo, ciclo-butilo, ciclo-pentilo, ciclo-hexilo, ciclo-heptilo, ciclo-octilo, ciclo-decilo, ciclo-tetradecilo y ciclo-octadecilo.

Los ejemplos del grupo alquil C4-C20-cicloalquilo sustituido incluyen 1-metilciclopropilo, 2-etilciclopropilo, 3-metilciclohexilo, 4-metilciclohexilo, 4-etilciclohexilo, 3-etilciclohexilo, 2-metilciclooctilo, 2-metilciclodecilo, 3-metilciclotetradecilo y 3-metilciclooctadecilo.

15 Los ejemplos del grupo cicloalquilo C4-C20 incluyen ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclo-pentilmetilo, ciclohexilmetilo, cicloheptilmetilo, ciclooctilmetilo, ciclo-decilmétilo, ciclo-tetradecilmétilo y ciclo-octadecilmétilo.

Los ejemplos del grupo hidrocarbonado cíclico puente saturado C7-C20 incluyen un grupo triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-8-ilo, un grupo adamantilo, un grupo dicitlopentenilo y un grupo isobornilo.

(Otra unidad repetitiva que puede estar contenida)

20 Los ejemplos de otra unidad repetitiva que puede estar contenida en la cadena de bloques (B) incluyen unidades repetitivas derivadas de un monómero basado en vinilo aromático o un monómero basado en dieno conjugado.

25 Los ejemplos de monómero basado en vinilo aromático incluyen estireno; derivados de estireno tales como o-metil estireno, p-metil estireno, p-t-butil estireno, α-metil estireno, p-t-butoxiestireno, m-t-butoxiestireno, p-(1-etoxi)etireno, 2,4-dimetilestireno, vinilanilina y ácido vinilbenzoico; compuestos heteroarilo tales como 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilquinolina, 4-vinilquinolina, 2-viniltiofeno y 4-viniltiofeno; vinilnaftaleno, vinilantraceno; y esos monómeros se pueden utilizar individualmente o se puede usar una mezcla de dos o más de ellos.

30 Los ejemplos del monómero basado en 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 puede usar una mezcla de dos o más de ellos.

3) Otros artículos

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

35 Una relación entre la cadena de bloques (A) y la cadena de bloques (B) en el copolímero de la presente invención no se limita particularmente, y es 10 a 40:90 a 60 y preferiblemente 15 a 35:85 a 65 en una relación de porcentaje en peso. Asimismo, un contenido de la unidad repetitiva que tiene un grupo ácido en el copolímero es 0,5 a 20% en peso y preferiblemente 1 a 15% en peso.

40 Además, un peso molecular promedio en peso medido por GPC es 1.000 a 200.000. Como agente de dispersión, es preferiblemente 2.000 a 100.000 y más preferiblemente 2.000 a 50.000. Una relación entre un peso molecular promedio en peso y un peso molecular promedio en número medido por GPC es 1,0 a 2,5, y preferiblemente 1,0 a 2,0 particularmente como agente de dispersión.

(2) Método para producir copolímeros

45 Un método para producir el copolímero en bloque de la presente invención no está particularmente limitado, y se puede producir por un método conocido, por ejemplo, polimerizando monómeros a través de polimerización viva para obtener un copolímero en bloque. La polimerización viva puede ser una polimerización de radicales viva o una polimerización aniónica viva, entre las cuales se prefiere la polimerización aniónica viva.

50 Para obtener el copolímero en bloque, los monómeros de la cadena de bloques (A) o (B) se pueden polimerizar, y el resultante se puede polimerizar sucesivamente con monómeros del otro bloque en un copolímero en bloque, o alternativamente, los monómeros de la cadena de bloques (A) y de la cadena de bloques (B) se pueden someter individualmente a reacción para preparar bloques, y los bloques se pueden combinar sucesivamente. Preferiblemente se emplea la polimerización aniónica viva, puesto que una composición y un peso molecular pueden controlarse estrictamente con este método.

En la producción de un copolímero en bloques por la polimerización aniónica viva, la polimerización se puede efectuar, por ejemplo, añadiendo gota a gota un monómero deseado a un disolvente, incluido un aditivo y un iniciador de polimerización. Aquí, con el fin de obtener un polímero de bloques con una secuencia deseada, se produce una reacción añadiendo gota a gota y sucesivamente monómeros de los respectivos bloques como para lograr una secuencia deseada.

Con el fin de polimerizar monómeros de un bloque determinado y posteriormente polimerizar monómeros de un bloque siguiente, después de completar la reacción de polimerización del bloque anterior, se empiezan a añadir gota a gota los monómeros del bloque siguiente. El progreso de una reacción de polimerización se puede verificar detectando una cantidad remanente de los monómeros por cromatografía de gases o cromatografía de líquidos. Asimismo, después de completar la adición gota a gota de los monómeros del bloque anterior, el resultante se puede agitar durante 1 minuto a 1 hora, dependiendo de los tipos de monómeros y disolvente, antes de comenzar la adición gota a gota de los monómeros del bloque siguiente.

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

En general es difícil polimerizar un monómero que tiene una base de amonio cuaternario a través de la polimerización aniónica viva. Por consiguiente, en el caso en que un polímero que comprende la unidad repetitiva que tiene una base de amonio cuaternario sea producido por la polimerización aniónica viva, se polimeriza un monómero utilizado como material para una unidad repetitiva que tiene un grupo amino terciario, y luego el grupo amino terciario puede ser cuaternizado por un método conocido. Los ejemplos de un agente de cuaternización incluyen agentes alquilantes generales de alquil haluros 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 sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo y sulfato de di-n-propilo.

En el caso en que se emplee polimerización de radicales viva para producir el copolímero, la reacción se puede llevar a cabo en el mismo modo como cuando se emplea la polimerización aniónica viva, o después de polimerizar monómeros de un bloque determinado, el polímero resultante se purifica una vez antes de polimerizar un monómero siguiente, de forma tal que el monómero siguiente se puede polimerizar después de extraer un residuo del monómero restante después de la reacción anterior. En el caso en que se prefiera que los monómeros de los respectivos bloques no se mezclen entre sí, el polímero preferiblemente se purifica.

Un iniciador de polimerización aniónica utilizado en la polimerización de monómeros no está particularmente limitado, siempre y cuando sea un agente nucleófilo que tenga una función de iniciar la polimerización de un monómero polimerizable aniónico y, por ejemplo, se puede emplear un compuesto de metal alcalino o metal alcalino orgánico.

Los ejemplos del metal alcalino incluyen litio, sodio, potasio y cesio. Los ejemplos del compuesto de metal alcalino incluyen sustancias alquiladas, sustancias aliladas y sustancias ariladas de los metales alcalinos anteriormente mencionados y compuesto de amida y litio. Concretamente, se pueden emplear etil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, t-butil-litio, etil-sodio, litio-bifenilo, litio-naftaleno, litio, trifenilo, sodio-naftaleno, potasio-naftaleno, α -metilestireno-sodio dianión, 1,1-difenilhexil-litio, 1,1-difenil-3-metilpentil-litio, 1,4-dilitio-2-buteno, 1,6-dili-tiohexano, poliestiril-litio, cumil-potasio, dimetilamida de cumil-cesio y litio, dibutilamida de litio, dipropilamida de litio, diisopropilamida de litio, diheptilamida de litio, dihexilamida de litio o dioctilamida de litio. Estos iniciadores de polimerización aniónica se pueden usar individualmente o se puede usar una mezcla de dos o más de ellos.

Un uso del iniciador de polimerización aniónica es en general 0,0001 a 0,2 equivalente y preferiblemente 0,0005 a 0,1 equivalente en base a la cantidad total de monómeros polimerizables aniónicos que se han de utilizar. Cuando se usa un iniciador de polimerización aniónica en una cantidad dentro de este intervalo, se puede producir un polímero deseado de alto rendimiento.

Una temperatura de polimerización empleada en la presente invención no está particularmente limitada siempre y cuando recaiga dentro de un intervalo de temperatura en donde se pueda evitar una reacción colateral o una reacción de terminación y los monómeros puedan consumirse para completar la polimerización, y la polimerización preferiblemente se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de -100°C o superior y un punto de ebullición de un disolvente o inferior. Asimismo, una concentración de monómeros en un disolvente de polimerización no está particularmente limitada, y en general es 1 a 40% en peso y preferiblemente 2 a 15% en peso.

El disolvente de polimerización utilizado en el método de producción de la presente invención no está particularmente limitado, siempre y cuando no esté implicado en la reacción de polimerización y sea compatible con polímeros, y los ejemplos específicos incluyen disolventes polares de compuestos basados en éter tales como éter dietílico, tetrahidrofurano (THF), dioxano y trioxano, y aminas terciarias tales como tetrametiletildiamina y triamida hexametilfosfórica; y disolventes no polares o disolventes poco polares, compuestos hidrocarbonados aromáticos o alicíclicos tales como hexano y tolueno. Estos disolventes se pueden usar individualmente o se pueden usar como una mezcla de dos o más de ellos, como un disolvente mixto. En el método de producción de la presente invención, incluso cuando se utiliza un disolvente no polar o poco polar junto con un disolvente polar, la polimerización se

puede controlar de manera precisa y, por ejemplo, un disolvente no polar o un disolvente poco polar se puede usar en una relación de 5% en volumen o más, 20% en volumen o más o 50% en volumen o más, en base a la cantidad total del disolvente.

5 En la presente invención, se puede utilizar dialquil zinc tal como dietil zinc, dialquil magnesio tal como dibutil magnesio o un metal orgánico tal como trietil aluminio como estabilizador de polimerización o agente purificante para un monómero o un disolvente, si es necesario.

10 En la presente invención, se puede añadir un aditivo tal como una sal de metal alcalino o una sal de metal alcalino térreo al comienzo o durante la polimerización, si es necesario. Los ejemplos de dicho aditivo incluyen sales de ácidos minerales o haluros tales como sulfatos, nitratos y boratos de sodio, potasio, bario y magnesio, y más concretamente, los ejemplos son cloruros, bromuros y yoduros de litio o bario, borato de litio, nitrato de magnesio, cloruro de sodio 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 fluoruro de litio, y se prefiere particularmente el cloruro de litio.

(3) Uso del copolímero de la invención

15 El copolímero de la presente invención es útil no solamente para dispersar diversos pigmentos orgánicos en recubrimientos, tintas de impresión, chorro de tinta, dispersión de pigmento para un filtro de color, sino también para dispersar partículas inorgánicas de óxido de metal, hidróxido de metal, carbonato de metal, sulfato de metal, silicato de metal y nitrato de metal, y para dispersar un pigmento en una dispersión de pigmento utilizada para un filtro de color.

Ejemplos

20 La presente invención será ahora descrita en detalle mediante los Ejemplos, que no limitan el alcance técnico de la invención.

Ejemplo 1

25 Se cargó un matraz de 1000 ml con 518,26 g de tetrahidrofurano (en lo sucesivo algunas veces abreviado como THF), 42,09 g de cloruro de litio (una disolución de THF con una concentración de 4,05% en peso) y 2,06 g de diisopropilamina, y la mezcla resultante se enfrió a -60°C. Luego se añadieron 8,50 g de n-butil-litio (una disolución de hexano con una concentración de 15,36% en peso), y la mezcla resultante se dejó envejecer por 15 minutos.

30 Luego se añadieron gota a gota 44,71 g de 2-(dimetilamino)etil metacrilato (en lo sucesivo algunas veces abreviado como DMMA), y la reacción continuó durante 20 minutos después de la adición gota a gota. Después, la mezcla resultante se sometió a cromatografía de gases (en lo sucesivo abreviada como GC), como para confirmar la desaparición de los monómeros. Una parte de la disolución de reacción así obtenida se usó como muestra para analizar por cromatografía de permeación de gel (en lo sucesivo abreviada como GPC) (fase móvil: THF, estándar PMMA), y se descubrió que tenía un peso molecular (Mw) de 2860 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,15.

35 Después se añadió gota a gota una disolución mixta de 28,05 g de metil metacrilato (en lo sucesivo algunas veces abreviado como MMA), 39,24 g de n-butil metacrilato (en lo sucesivo algunas veces abreviado como nBMA) y 28,03 g de 3-etil-3-oxetanol metacrilato (en lo sucesivo algunas veces abreviado como OXMA) durante 60 minutos, y la reacción continuó durante 30 minutos después de la adición gota a gota. La mezcla resultante se sometió a GC, y después de confirmar así la desaparición de los monómeros, se añadieron 3,22 g de metanol para terminar la reacción.

40 El copolímero entonces obtenido se analizó por GPC (fase móvil: DMF, estándar PMMA), y se confirmó que era un copolímero que tenía un peso molecular (Mw) de 9410, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,17 y una relación de la composición de DMMA-[MMA/nBMA/OXMA] = 32-[20/28/20] (% en peso).

45 La disolución de reacción se diluyó con acetato de etilo, la mezcla resultante se lavó con agua tres veces y el disolvente se separó por destilación. Después de reemplazar el disolvente por acetato de 2-metoxi-1-metiletilo (en lo sucesivo abreviado como PGMEA), se añadió 1-etoxi-2-propanol (en lo sucesivo abreviado como PGME), como para efectuar un ajuste para obtener una disolución de aproximadamente 35% en peso de PGMEA/PGME = 7/3 (p/p). A la disolución así obtenida se le añadió cloruro de bencilo (en lo sucesivo algunas veces abreviado como BzCl) en una cantidad de 0,8 equivalente en base a DMMA, y la reacción se llevó a cabo a 70°C durante 7 horas para causar la cuaternización.

50 Ejemplo 2

Un matraz de 1000 ml se cargó con 535,69 g de THF, 44,41 g de cloruro de litio (una disolución de THF con una concentración de 4,05% en peso) y 2,10 g de diisopropilamina, y la disolución resultante se enfrió a -60°C. Después se añadieron 8,53 g de n-butil-litio (una disolución en hexano con una concentración de 15,36% en peso), y la disolución resultante se dejó envejecer durante 15 minutos.

Después se añadieron gota a gota 45,57 g de DMMA, y la reacción continuó durante 20 minutos después de la adición gota a gota. Luego la disolución resultante se sometió a la GC, como para confirmar la desaparición de los monómeros. Una parte de la disolución de reacción así obtenida se utilizó como muestra para ser analizada por GPC (fase móvil: THF, estándar PMMA), y se descubrió que tenía un peso molecular (Mw) de 3220 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,15.

Después se añadió gota a gota una disolución mixta de 23,83 g de MMA, 39,32 g de nBMA, 25,24 g de OXMA y 12,74 g de 1-etoxietil metacrilato (en lo sucesivo algunas veces denominado EEMA) durante 60 minutos, y la reacción continuó durante 30 minutos después de la adición gota a gota. La disolución resultante se sometió a GC, y después de confirmar así la desaparición de los monómeros, se añadieron 3,28 g de metanol para finalizar la reacción.

El copolímero entonces obtenido se analizó por GPC (fase móvil: THF, estándar PMMA), y se confirmó que era un copolímero que tenía un peso molecular (Mw) de 10720, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,11 y una relación de la composición de DMMA-[MMA/nBMA/OXMA/EEMA] = 31-[16/27/17/9] (% en peso).

La disolución de reacción se diluyó con acetato de etilo, se lavó con agua tres veces, y el disolvente se separó por destilación. Después de reemplazar el disolvente por PGMEA, se añadió agua en la misma cantidad que el polímero, y la disolución resultante se dejó envejecer a 115°C durante 7 horas. El copolímero así obtenido se analizó por GPC (fase móvil: DMF, estándar PMMA), confirmando que era un copolímero que tenía un peso molecular (Mw) de 6510, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,46 y una relación de la composición de DMMA-[MMA/nBMA/OXMA/MA] = 32-[17/28/18/5] (% en peso). Aquí, MA significa ácido metacrílico, que se obtuvo por desprotección de EEMA.

Después se añadió PGME al copolímero, como para efectuar un ajuste para obtener una disolución de aproximadamente 35% en peso de PGMEA/PGME = 7/3 (p/p). A la disolución así obtenida, se añadió BzCl en una cantidad de 0,8 equivalente en base a DMMA, y la reacción se llevó a cabo a 70°C durante 7 horas para causar la cuaternización.

Ejemplo 3

Se cargó un matraz de 1000 ml con 521,71 g de THF, 46,79 g de cloruro de litio (una disolución de THF con una concentración de 4,05% en peso) y 2,14 g de diisopropilamina, y la disolución resultante se enfrió hasta -60°C. Después se añadieron 8,20 g de n-butil-litio (una disolución en hexano con una concentración de 15,36% en peso), y la mezcla resultante se dejó envejecer durante 15 minutos.

Luego se añadieron gota a gota 44,82 g de DMMA, y la reacción continuó durante 20 minutos después de la adición gota a gota. Luego la reacción resultante se sometió a GC, como para confirmar la desaparición de los monómeros. Una parte de la disolución de reacción así obtenida se usó como muestra para ser analizada por GPC (fase móvil: THF, estándar PMMA), y se descubrió que tenía un peso molecular (Mw) de 3490 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,09.

Después se añadió gota a gota una disolución mixta de 28,50 g de MMA, 39,60 g de nBMA y 28,48 g de alil metacrilato (en lo sucesivo algunas veces abreviado como AMA) durante 60 minutos, y la reacción continuó durante 30 minutos después de la adición gota a gota. La reacción resultante se sometió a GC, y después de confirmar así la desaparición de los monómeros, se añadieron 3,38 g de metanol para terminar la reacción.

El copolímero así obtenido se analizó por GPC (fase móvil: DMF, estándar PMMA), y se confirmó que era un copolímero que tenía un peso molecular (Mw) de 11320, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,16 y una relación de la composición de DMMA-[MMA/nBMA/AMA] = 32-[20/28/20] (% en peso).

La disolución de reacción se diluyó con acetato de etilo, la disolución resultante se lavó con agua tres veces, y el disolvente se separó por destilación. Después de reemplazar el disolvente por PGMEA, se añadió PGME como para efectuar un ajuste para obtener una disolución de aproximadamente 35% en peso de PGMEA/PGME = 7/3 (p/p). A la disolución así obtenida, se añadió BzCl en una cantidad de 0,8 equivalente en base a DMMA, y la reacción se llevó a cabo a 70°C durante 7 horas para causar la cuaternización.

Ejemplo 4

Se cargó un matraz de 1000 ml con 519,56 g de THF, 48,46 g de cloruro de litio (una disolución de THF con una concentración de 4,05% en peso) y 2,11 g de diisopropilamina, y la disolución resultante se enfrió a -60°C. Luego se añadieron 8,47 g de n-butil-litio (una disolución en hexano con una concentración de 15,36% en peso), y la disolución resultante se dejó envejecer durante 15 minutos.

Después se añadieron gota a gota 45,12 g de DMMA y la reacción continuó durante 20 minutos después de la adición gota a gota. Luego la disolución resultante se sometió a GC, como para confirmar la desaparición de los monómeros. Una parte de la disolución de reacción así obtenida se usó como muestra para ser analizada por GPC

(fase móvil: THF, estándar PMMA), y se descubrió que tenía un peso molecular (Mw) de 2800 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,15.

5 Luego se añadió gota a gota una disolución mixta de 23,86 g de MMA, 39,95 g de nBMA, 25,57 g de AMA y 12,78 g de EEMA durante 60 minutos, y la reacción continuó durante 30 minutos después de la adición gota a gota. La disolución resultante se sometió a GC, y después de confirmar así la desaparición de los monómeros, se añadieron 3,22 g de metanol para finalizar la reacción.

El copolímero así obtenido se analizó por GPC (fase móvil: THF, estándar PMMA), y se confirmó que era un copolímero que tenía un peso molecular (Mw) de 10470, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,12 y una relación de la composición de DMMA-[MMA/nBMA/AMA/EEMA] = 31-[16/27/17/9](% en peso).

10 La disolución de reacción se diluyó con acetato de etilo, se lavó con agua tres veces, y el disolvente se separó por destilación. Después de reemplazar el disolvente por PGMEA, se añadió agua en la misma cantidad que el polímero, y la disolución resultante se dejó envejecer a 115°C durante 7 horas. El copolímero así obtenido se analizó por GPC (fase móvil: DMF, estándar PMMA, con una columna modificada), confirmando así que era un copolímero que tenía un peso molecular (Mw) de 6340, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,50 y una relación de la composición de DMMA-[MMA/nBMA/AMA/MA] = 32-[17/28/18/5] (% en peso). Aquí, MA significa lo mismo que se describió anteriormente.

15 Después se añadió PGME al copolímero como para efectuar ajustes para obtener una disolución de aproximadamente 35% en peso de PGMEA/PGME = 7/3 (p/p). A la disolución así obtenida, se le añadió BzCl en una cantidad de 0,8 equivalente basado en DMMA, y la reacción se llevó a cabo a 70°C durante 7 horas para causar la cuaternización.

Ejemplo 5

25 Se cargó un matraz de 1000 ml con 521,03 g de THF, 48,20 g de cloruro de litio (una disolución de THF con una concentración de 3,59% en peso) y 2,11 g de diisopropilamina, y la disolución resultante se enfrió a -60°C. Luego se añadieron 8,67 g de n-butil-litio (una disolución en hexano con una concentración de 15,36% en peso), y la disolución resultante se dejó envejecer durante 15 minutos.

30 Después se añadieron 44,75 g de DMMA en porciones, y la reacción continuó durante 20 minutos después de la adición gota a gota. Luego la disolución resultante se sometió a GC, como para confirmar la desaparición de los monómeros. Una parte de la disolución de reacción obtenida se usó como muestra para analizar por GPC (fase móvil: THF, estándar PMMA), y se descubrió que tenía un peso molecular (Mw) de 3060 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,09.

Después, se añadió gota a gota una disolución mixta de 27,80 g de MMA, 39,31 g de nBMA y 28,15 g de metacrilato de tetrahidrofurfurilo (en lo sucesivo algunas veces abreviado como THFMA) durante 60 minutos, y la reacción continuó durante 30 minutos después de la adición gota a gota. La disolución resultante se sometió a GC, y después de confirmar así la desaparición de los monómeros, se añadieron 3,29 g de metanol para finalizar la reacción.

35 El copolímero así obtenido se analizó por GPC (fase móvil: DMF, estándar PMMA), y se confirmó que era un copolímero que tenía un peso molecular (Mw) de 9020, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,12 y una relación de la composición de DMMA-[MMA/nBMA/THFMA] = 32-[20/28/20] (% en peso).

40 La disolución de reacción se diluyó con acetato de etilo, la disolución resultante se lavó con agua tres veces y el disolvente se separó por destilación. Después de reemplazar el disolvente por PGMEA, se añadió PGME como para efectuar ajustes para obtener una disolución de aproximadamente 35% en peso de PGMEA/PGME = 7/3 (p/p). A la disolución así obtenida, se le añadió BzCl en una cantidad de 0,8 equivalente basado en DMMA, y la reacción se llevó a cabo a 70°C durante 7 horas para causar la cuaternización.

[Ejemplo comparativo 1]

45 Se cargó un matraz de 1000 ml con 560,41 g de THF, 11,32 g de cloruro de litio (una disolución de THF con una concentración de 3,63% en peso) y 3,27 g de difeniletieno, y la disolución resultante se enfrió hasta -60°C. Después se añadieron 7,28 g de n-butil-litio (una disolución en hexano con una concentración de 15,36% en peso), y la disolución resultante se dejó envejecer durante 15 minutos.

50 Después se añadió gota a gota una disolución mixta de 33,69 g de MMA, 15,80 g de nBMA, 8,66 g de monometacrilato de polietilenglicol (PME-200, fabricado por NOF Corporation) (en lo sucesivo algunas veces abreviado como PEGMA) y 23,15 g de AMA durante 60 minutos, y la reacción continuó durante 20 minutos después de la adición gota a gota. Luego la disolución resultante se sometió a GC, como para confirmar la desaparición de los monómeros. Una parte de la disolución de reacción así obtenida se usó como muestra para analizar por GPC (fase móvil: DMF, estándar PMMA), y se descubrió que tenía un peso molecular (Mw) de 7300 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,08.

Luego se añadieron gota a gota 40,30 g de DMMA, y la reacción continuó durante 30 minutos después de la adición gota a gota. La disolución resultante se sometió a GC, y después de confirmar así la desaparición de los monómeros, se añadieron 3,65 g de metanol para finalizar la reacción.

- 5 El copolímero así obtenido se analizó por GPC (fase móvil: DMF, estándar PMMA), y se confirmó que era un copolímero que tenía un peso molecular (Mw) de 9430, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,10 y una relación de la composición de DMMA-[MMA/nBMA/PEGMA/AMA] = 33-[28/13/7/19] (% en peso).

- 10 La disolución de reacción se diluyó con acetato de etilo, la disolución resultante se lavó con agua tres veces y el disolvente se separó por destilación. Después de reemplazar el disolvente por PGMEA, se añadió PGME como para efectuar ajustes para obtener una disolución de aproximadamente 35% en peso de PGMEA/PGME = 7/3 (p/p). A la disolución así obtenida, se le añadió BzCl en una cantidad de 0,8 equivalente en base a DMMA, y la reacción se llevó a cabo a 70°C durante 7 horas para causar la cuaternización.

[Ejemplo comparativo 2]

- 15 Se cargó un matraz de 1000 ml con 617,82 g de THF, 12,44 g de cloruro de litio (una disolución de THF con una concentración de 3,63% en peso) y 3,39 g de difeniletieno, y la disolución resultante se enfrió hasta -60°C. Después se añadieron 7,82 g de n-butil-litio (una disolución en hexano con una concentración de 15,36% en peso), y la disolución resultante se dejó envejecer durante 15 minutos.

Después se añadió gota a gota una disolución mixta de 40,24 g de MMA, 18,70 g de nBMA, 10,17 g de PEGMA y 27,30 g de OXMA durante 60 minutos, y la reacción continuó durante 20 minutos después de la adición gota a gota.

- 20 Luego la disolución resultante se sometió a GC, como para confirmar la desaparición de los monómeros. Una parte de la disolución de reacción así obtenida se usó como muestra para analizar por GPC (fase móvil: DMF, estándar PMMA), y se descubrió que tenía un peso molecular (Mw) de 5870 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,06.

- 25 Luego se añadieron gota a gota 47,38 g de DMMA, y la reacción continuó durante 30 minutos después de la adición gota a gota. La mezcla resultante se sometió a GC, y después de confirmar así la desaparición de los monómeros, se añadieron 3,86 g de metanol para finalizar la reacción.

El copolímero así obtenido se analizó por GPC (fase móvil: DMF, estándar PMMA), y se confirmó que era un copolímero que tenía un peso molecular (Mw) de 7640, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,07 y una relación de la composición de DMMA-[MMA/nBMA/PEGMA/OXMA] = 33-[28/13/7/19] (% en peso).

- 30 La disolución de reacción se diluyó con acetato de etilo, la mezcla resultante se lavó con agua tres veces, y el disolvente se separó por destilación. Después de reemplazar el disolvente por PGMEA, se añadió PGME, como para efectuar ajustes para obtener una disolución de aproximadamente 35% en peso de PGMEA/PGME = 7/3 (p/p). A la disolución entonces obtenida, se le añadió BzCl en una cantidad de 0,8 equivalente en base a DMMA, y la reacción se llevó a cabo a 70°C durante 7 horas para causar la cuaternización.

[Ejemplo comparativo 3]

- 35 Se cargó un matraz de 1000 ml con 626,56 g de THF, 10,26 g de cloruro de litio (una disolución de THF con una concentración de 3,63% en peso) y 3,23 g de difeniletieno, y la disolución resultante se enfrió hasta -60°C. Después se añadieron 6,95 g de n-butil-litio (una disolución en hexano con una concentración de 15,36% en peso), y la disolución resultante se dejó envejecer durante 10 minutos.

- 40 Después se añadió gota a gota una disolución mixta de 26,52 g de MMA y 62,13 g de nBMA durante 30 minutos, y la reacción continuó durante 15 minutos después de la adición gota a gota. Luego la disolución resultante se sometió a GC, como para confirmar la desaparición de los monómeros. Una parte de la reacción así obtenida se usó como muestra para analizar por GPC (fase móvil: DMF, estándar PMMA), y se descubrió que tenía un peso molecular (Mw) de 3840 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,04.

- 45 Luego se añadieron gota a gota 42,19 g de DMMA, y la reacción continuó por 30 minutos después de la adición gota a gota. La disolución resultante se sometió a GC, y después de confirmar de este modo la desaparición de los monómeros, se añadieron 3,79 g de metanol para finalizar la reacción.

El copolímero así obtenido se analizó por GPC (fase móvil: DMF, estándar PMMA), y se confirmó que era un copolímero que tenía un peso molecular (Mw) de 5770, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,08 y una relación de la composición de DMMA-[MMA/nBMA] = 32— [20/48] (% en peso).

- 50 La disolución de reacción se diluyó con acetato de etilo, se lavó con agua tres veces, y el disolvente se separó por destilación. Después de reemplazar el disolvente por PGMEA, se añadió PGME como para efectuar ajustes para obtener una disolución de aproximadamente 35% en peso de PGMEA/PGME = 7/3 (p/p). A la disolución así obtenida

se le añadió BzCl en una cantidad de 0,8 equivalente en base a DMMA, y la reacción se llevó a cabo a 70°C durante 7 horas para causar la cuaternización.

(Preparación de agentes que dispersan pigmento)

5 Las disoluciones de copolímero obtenidas en los Ejemplos 1 a 5 y en los Ejemplos comparativos 1 a 3 se utilizaron cada una como agentes dispersantes de pigmentos para preparar dispersiones de pigmento de la siguiente manera.

10 Se preparó una dispersión de pigmento mezclando y dispersando durante 12 horas con un molino de bolas, 15 partes en masa de C. I. Pigmento Rojo 177 utilizados como pigmentos, 11,5 partes en masa de la disolución de uno cualquiera de los copolímeros obtenidos en los Ejemplos 1 a 5 y en los Ejemplos comparativos 1 a 3 utilizados como el agente dispersante de pigmento, 55 partes en masa de propilenglicol monometil éter acetato y 18,5 partes en masa de dietilenglicol metiléter utilizados como disolventes.

15 Como resultado, las dispersiones de pigmento preparadas usando la disolución de los copolímeros obtenidos en los Ejemplos 1 a 5 demostraron un color rojo brillante, e incluso después de que se mantuvieron a 40°C por 1 semana, exhibieron valores de viscosidad equivalentes a aquellos alcanzados inmediatamente después de la preparación. Por otra parte, si bien la dispersión de pigmento preparada usando el copolímero obtenido en los Ejemplos comparativos 1 a 3 demostró un color rojo brillante, después de que se mantuvo a 40°C por 1 semana, su valor de viscosidad aumentó en 30% en comparación con aquel alcanzado inmediatamente después de la preparación.

Aplicabilidad industrial

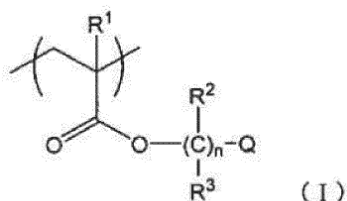
20 El copolímero de la presente invención es bueno en dispersabilidad de pigmento, y se puede usar como, por ejemplo, un agente para dispersión de pigmentos para un filtro de color utilizado en la fabricación de un filtro de color óptico.

REIVINDICACIONES

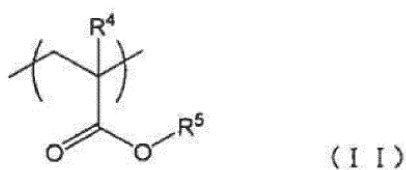
1. Un copolímero que consiste en:

5 una cadena de bloques (A) que consiste en por lo menos una unidad repetitiva seleccionada del grupo que consiste en una unidad repetitiva que tiene un grupo amino terciario y una unidad repetitiva que tiene una base de amonio cuaternario; y

una cadena de bloques (B) que consiste en un copolímero aleatorio que comprende una unidad repetitiva representada por la fórmula (I):

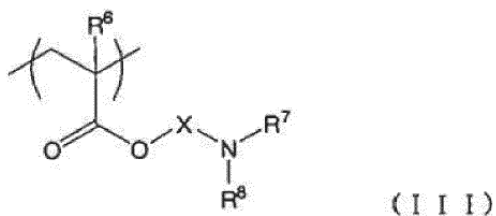


10 en donde R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C3, R² y R³ representan cada uno en forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C6, Q representa un grupo heterocíclico saturado que contiene oxígeno que opcionalmente tiene un grupo alquilo como sustituyente o un grupo alqueno C2-C20, y n representa un número entero de 0 a 6 y una unidad repetitiva representada por la fórmula (II):



15 en donde R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C3 y R⁵ representa un grupo hidrocarbonado alifático saturado o un grupo hidrocarbonado alicíclico saturado, en donde una relación de copolimerización de la unidad repetitiva representada por la fórmula (II) es 90% en peso o más en la cadena de bloques (B) excluyendo la unidad repetitiva representada por la fórmula (I).

20 2. El copolímero según la reivindicación 1, en donde por lo menos una unidad repetitiva seleccionada del grupo que consiste en una unidad repetitiva que tiene un grupo amino terciario y una unidad repetitiva que tiene una base de amonio cuaternario es una unidad repetitiva representada por la fórmula (III):



25 en donde R⁶ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C3, R⁷ y R⁸ representan cada uno en forma independiente un grupo alquilo C1-C6 o un grupo aril C6-C10-alquilo C1-C6, y X representa un grupo alqueno C1-C10 o un grupo alqueno C1-C10-O-alqueno C1-C10.

3. El copolímero según la reivindicación 1 o 2, en donde el copolímero tiene una relación (Mw/Mn) de peso molecular promedio en peso (Mw) a peso molecular promedio en número (Mn) de 1,01 a 2,00.

30 4. El copolímero según una cualquiera de las reivindicación 1 a 3, en donde el copolímero tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 2000 a 50000.