



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1013871A3

NUMERO DE DEPOT : 2000/0788

Classif. Internat. : G03F G08G C07C

Date de délivrance le : 05 Novembre 2002

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 14 Décembre 2000 à 15H30 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.
Klybeckstrasse 141, CH-4057 BASEL(SUISSE)

représenté(e)s par : KEUTERICKX Joseph, OFFICE PARETTE (Fred. Maes) S.c.A.,
Avenue Gabrielle Petit 2 - B 7940 BRUGELETTE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : SELS D'IODONIUM EN TANT QUE DONNEURS D'ACIDES LATENTS.

INVENTEUR(S) : Schulz Reinhard, Am Pfarrgarten 5a, 79219 Staufen-Wettelbrunn (DE); Birbaum Jean-Luc, Bruderholzstrasse 17, CH-4102 Binningen (CH); Wolf Jean-Pierre, Chilmweg 6, CH-4464 Maisprach (CH); Ilg Stephan, Moosmattstrasse 93, CH-4304 Giebenach (CH); Yamato Hitoshi, 5-2-22-201, Nakayamasatsukidai, Takarazuka-shi, Hyogo 665-0871 (JP); Asakura Toshikage, 4-8-1-102 Minoo, Minoo-shi Osaka 562-0001 (JP).

PRIORITE(S) 21.12.99 CH CHA 234399

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 05 Novembre 2002
PAR DELEGATION SPECIALE :

GAILLEUX
Conseiller

Sels d'iodonium en tant que donneurs d'acides latents

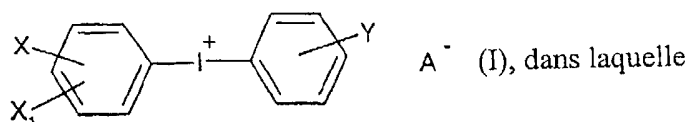
L'invention concerne des sels d'iodonium sélectionnés et leur utilisation comme photoamorceurs.

- 5 Il est connu d'utiliser des sels d'iodonium comme photoamorceurs dans des compositions polymérisables par voie cationique. On peut trouver des descriptions de ce type par exemple dans J.V. Crivello, "*Photoinitiated Cationic Polymerisation*", dans *UV Curing: Science and Technology*, Ed. S. P. Pappas, pages 24-77, Technology Marketing Corporation, Norwalk, Conn. 1980, ISBN n° 0-686-23773-0; J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *Macromolecules*, **10**, 1307 (1977) et J. V. Crivello, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1983, **13**, pages 173-190 et J. V. Crivello, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 37, 4241-4254 (1999). Le document de brevet WO 98/46647 décrit des composés de 4,4'-dialkylphényliodonium contenant au moins un groupe isopropyle dans des compositions photodurcissables.
- 10 Dans *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1997, **17**, pages 2463-2465, on décrit un procédé spécial pour la préparation de triflates et de trifluoroacétates de diaryliodonium à substitution asymétrique, que l'on peut utiliser pour préparer respectivement le triflate et le trifluoroacétate de 4-tert-butylphényl-2'-méthylphényliodonium.

- Les compositions réactives à un rayonnement contenant des sels d'iodonium connues jusqu'ici, disponibles pour des applications techniques, ont un certain nombre d'inconvénients que l'on peut attribuer aux sels d'iodonium utilisés. Par exemple, les sels de diphényliodonium sont peu solubles dans les formulations, ce qui limite leur utilisation en pratique, puisque l'on ne peut utiliser qu'une faible concentration du sel d'iodonium qui risquerait autrement de cristalliser. De plus, les sels de phényliodonium libèrent du benzène en tant que produit de la réaction à la lumière, qui peut migrer à partir du produit ou du revêtement durci (par exemple de l'encre d'imprimerie) dans le substrat, ou qui est libéré dans l'environnement et est très indésirable pour des raisons toxicologiques (par exemple dans l'impression d'emballages alimentaires). Bien que la substitution de l'un des cycles phényle par des substituants alkyle ou alcoxy à chaîne plus longue puisse améliorer la solubilité, il reste l'inconvénient de la formation de benzène. Non seulement les grands substituants réduisent en général la réactivité, mais ils rendent aussi beaucoup plus difficile la manipulation des composés que l'on n'obtient plus sous forme cristalline et que l'on ne peut que difficilement préparer avec la pureté élevée nécessaire en particulier pour l'utilisation dans le domaine de la micro-électronique. On a aussi montré que les sels de phénylaryliodonium, à partir desquels du benzène peut se
- 20
- 25
- 30
- 35

produire à l'exposition, donnent une réaction positive dans le test AMES utilisé pour la détection initiale d'un potentiel mutagène, c'est-à-dire qu'ils sont soupçonnés d'avoir une activité mutagène.

- On a maintenant trouvé que des compositions sensibles à un rayonnement
- 5 comprenant
- (a1) un composé polymérisable ou réticulable par voie cationique ou par catalyse acide, ou
- (a2) un composé dont la solubilité augmente dans un révélateur sous l'effet d'un acide; et
- 10 (b) au moins un sel de diaryliodonium de formule I:



- X est un groupe alkyle ramifié en $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ ou cycloalkyle en $\text{C}_3\text{-C}_8$;
- 15 X_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alkyle ramifié en $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ ou cycloalkyle en $\text{C}_3\text{-C}_8$; à condition que la somme des atomes de carbone de X et X_1 soit d'au moins 4;
- Y est un groupe alkyle linéaire en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, alkyle ramifié en $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ ou cycloalkyle en $\text{C}_3\text{-C}_8$;
- 20 A^- est un anion non nucléophile choisi dans le groupe constitué par $(\text{BF}_4)^-$, $(\text{SbF}_6)^-$, $(\text{PF}_6)^-$, $(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)^-$, alkylsulfonate en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, halogénoalkylsulfonate en $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, arylsulfonate en $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ non substitué, camphosulfonate, (perfluoroalkyl en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)sulfonylméthylure, (perfluoroalkyl en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)sulfonylimide et arylsulfonate en $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ substitué par halogène, NO_2 , alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, halogénoalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ou COOR_1 ; et
- 25 R_1 est un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, phényle, benzyle; ou phényle substitué une ou plusieurs fois par des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ou halogène; à condition que les deux cycles phényle situés sur l'atome d'iode n'aient pas les mêmes substituants;
- 30 présentent un excellent équilibre entre une sensibilité élevée, une bonne stabilité au stockage, une bonne solubilité et une faible tendance à la cristallisation.

Un groupe alkyle linéaire en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ est, par exemple, un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, en $\text{C}_1\text{-C}_8$, en $\text{C}_1\text{-C}_6$ ou en $\text{C}_1\text{-C}_4$. Des exemples de ce groupe comprennent les groupes méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, n-pentyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle,

n-nonyl, n-décyl, n-undécyl, n-dodécyl, n-tétradécyl, n-pentadécyl, n-hexadécyl, n-heptadécyl, n-octadécyl, n-nonadécyl et n-eicosyl. Par exemple, Y est un groupe alkyle en C_1-C_8 , en particulier alkyle en C_1-C_6 , de préférence alkyle en C_1-C_4 , comme, par exemple, un groupe méthyle ou n-butyle. On préfère
5 particulièrement le groupe méthyle.

Un groupe alkyle ramifié en C_3-C_{20} est par exemple un groupe alkyle en C_3-C_{12} , en C_3-C_8 , en C_3-C_6 ou en C_3-C_4 . Des exemples de ces groupes comprennent les groupes propyle ramifié comme le groupe isopropyle, butyle ramifié comme les groupes sec-butyle, isobutyle ou tert-butyle, pentyle ramifié comme les groupes
10 méthylbutyle, 3-méthylbutyle ou 1-méthylbutyle, hexyle ramifié comme les groupes 1-méthylpentyle, 2-méthylpentyle ou 4-méthylpentyle, heptyle ramifié comme les groupes 1-méthylhexyle, 1-éthylpentyle, 4-éthylpentyle, 1-méthylhexyle ou 5-méthylhexyle, octyle ramifié comme les groupes 2,4,4-triméthylpentyle, 2-éthylhexyle ou 1-méthylheptyle, nonyle ramifié, décyle ramifié, undécyle ramifié,
15 dodécyle ramifié, tétradécyle ramifié, pentadécyle ramifié, hexadécyle ramifié, heptadécyle ramifié, octadécyle ramifié, nonadécyle ramifié et eicosyle ramifié. Par exemple, Y est un groupe alkyle ramifié en C_3-C_8 , en particulier un groupe alkyle ramifié en C_3-C_6 , de préférence un groupe alkyle ramifié en C_3-C_4 comme, par exemple, les groupes isopropyle, sec-butyle, isobutyle ou tert-butyle.

20 Un groupe alkyle ramifié en C_4-C_{20} peut avoir les significations précitées avec le nombre correspondant d'atomes de carbone. X est, par exemple, un groupe alkyle en C_4-C_{12} ou en C_4-C_8 , comme un groupe sec-butyle, isobutyle, tert-butyle ou tert-amyle, en particulier isobutyle ou tert-amyle.

Un groupe alkyle en C_1-C_{20} est linéaire ou ramifié et est, par exemple, un
25 groupe alkyle en C_1-C_{12} , en C_1-C_8 , en C_1-C_6 ou en C_1-C_4 . Des exemples de ce groupe comprennent les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, heptyle, 2,4,4-triméthylpentyle, 2-éthylhexyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle, nonadécyle et eicosyle.

30 De la même façon, un groupe alkyle en C_1-C_{12} est linéaire ou ramifié et a les significations précitées avec le nombre correspondant d'atomes de carbone.

Un groupe cycloalkyle en C_3-C_8 est, par exemple, un groupe cyclopropyle, cyclopentyle, cyclohexyle ou cyclooctyle, en particulier cyclopentyle ou cyclohexyle, de préférence cyclohexyle.

35 Un halogène est le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, en particulier le chlore ou le fluor, de préférence le fluor.

Un groupe halogénoalkyle en C_1-C_{20} est un groupe alkyle en C_1-C_{20} substitué une ou plusieurs fois par des atomes d'halogène. La partie alkyle peut être substituée par plusieurs atomes d'halogène identiques ou encore par des atomes d'halogènes différents. Lorsqu'un groupe alkyle en C_1-C_{20} est substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, il y a, par exemple, de 1 à 3 ou de 1 à 2 substituants halogène présents sur la partie alkyle.

Un alkylsulfonate en C_1-C_{20} est RSO_3^- dans lequel R est un groupe alkyle en C_1-C_{20} linéaire ou ramifié tel que décrit ci-dessus. Des exemples comprennent les groupes méthylsulfonate, éthylsulfonate, propylsulfonate, pentylsulfonate et hexylsulfonate.

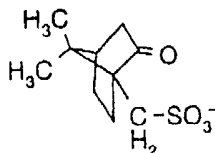
Un halogénoalkylsulfonate en C_2-C_{20} est RSO_3^- dans lequel R est un groupe alkyle en C_2-C_{20} , en C_2-C_{10} , en C_2-C_8 ou en C_4-C_8 halogéné. Des exemples comprennent les groupes $C_2F_5SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$ et $C_8F_{17}SO_3^-$.

Un arylsulfonate en C_6-C_{10} non substitué est RSO_3^- dans lequel R est un groupe aryle en C_6-C_{10} , par exemple phényle ou naphthyle.

Des arylsulfonates substitués par alkyle sont, par exemple, un toluènesulfonate, un 2,4,6-triméthylbenzènesulfonate, un 2,4,6-tris(isopropyl)sulfonate, un 4-tert-butylbenzènesulfonate et un 4-dodécylbenzènesulfonate.

Des arylsulfonates halogénés sont, par exemple, un 4-chlorobenzènesulfonate, un 4-fluorobenzènesulfonate, un 2,4,6-trifluorobenzènesulfonate et un pentafluorobenzènesulfonate.

Le camphosulfonate est



Un groupe alcoxy en C_1-C_{12} désigne un radical linéaire ou ramifié et est, par exemple, un groupe alcoxy en C_1-C_8 , en C_1-C_6 ou en C_1-C_4 . Des exemples comprennent les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, n-butyloxy, sec-butyloxy, isobutyloxy, tert-butyloxy, pentyloxy, hexyloxy, heptyloxy, 2,4,4-triméthylpentyloxy, 2-éthylhexyloxy, octyloxy, nonyloxy, décylxy et dodécylxy, en particulier méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, n-butyloxy, sec-butyloxy, isobutyloxy et tert-butyloxy, de préférence méthoxy.

Un groupe phényle substitué une ou plusieurs fois est substitué une à cinq fois, par exemple substitué une, deux ou trois fois, en particulier une ou deux fois.

L'anion (perfluoroalkyl en C_1-C_{20})sulfonylméthylure est l'anion

$R_a-SO_2-\overset{\text{---}}{\underset{\text{SO}_2-R_c}{C}}-SO_2-R_b$, l'anion (perfluoroalkyl en C_1-C_{20})sulfonylimide est l'anion

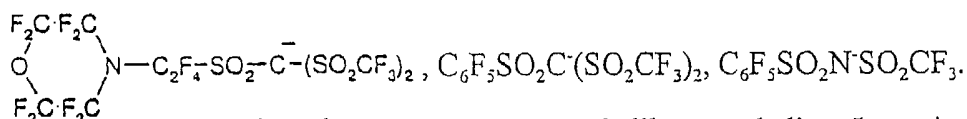
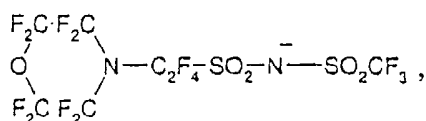
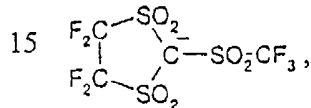
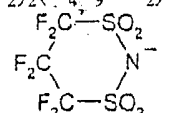
$R_a-SO_2-\overset{\text{---}}{N}-SO_2-R_b$, où R_a , R_b et R_c représentent, indépendamment les uns des autres, un groupe perfluoroalkyle en C_1-C_{20} non substitué ou substitué par $N(R_d)(R_e)$, ou R_a , R_b et R_c sont des groupes phényle substitués par CF_3 ; ou R_a et R_b forment

- 5 ensemble un groupe perfluoroalkylène en C_1-C_6 , qui est éventuellement interrompu par $-O-$; R_d et R_e représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou R_d et R_e forment ensemble un groupe perfluoroalkylène en C_1-C_6 éventuellement interrompu par O ou N(alkyle en C_1-C_{12}). Un groupe perfluoroalkyle est un groupe alkyle entièrement substitué par fluoro, c'est-à-dire que les atomes
10 d'hydrogène sont tous remplacés par fluoro. Il en est de même pour le groupe perfluoroalkylène.

Des exemples de ces anions sont $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(C_4F_9SO_2)_2N^-$, $(C_8F_{17}SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(C_4F_9SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_2(C_4F_9SO_2)C^-$,

$(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$,

$[(3,5-bis(CF_3)-(C_6H_3)SO_2)_2N^-$,



Des anions de ce type sont connus de l'homme de l'art. Les anions et leur préparation sont décrits par exemple dans le document de brevet US 5 554 664.

- 20 La position des radicaux X et Y sur les cycles phényle du sel d'iodonium de formule I est, par exemple, la position 4,4', la position 4,2' ou la position 4,3', en particulier la position 4,4' ou la position 4,2', de préférence la position 4,4'.

- La position des radicaux X, X_1 et Y sur les cycles phényle du sel d'iodonium de formule I est, par exemple, la position 2,4,4', la position 2,4,2' ou la
25 position 2,4,3', en particulier la position 2,4,4' ou la position 2,4,2', de préférence la position 2,4,4'.

- X est un groupe alkyle ramifié en C_3-C_{20} ou cycloalkyle en C_3-C_8 , de préférence alkyle ramifié en C_3-C_8 , cyclohexyle ou cyclopentyle, en particulier alkyle ramifié en C_3-C_4 ou cyclohexyle, par exemple isopropyle, isobutyle, sec-butyle ou
30 tert-butyle.

X_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire en C_1-C_{20} .

alkyle ramifié en C_3-C_{20} ou cycloalkyle en C_3-C_8 , de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire en C_1-C_{10} , alkyle ramifié en C_3-C_8 , en particulier un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ramifié en C_3-C_4 . X_1 est de façon particulièrement préférée un atome d'hydrogène.

- 5 La somme des atomes de carbone des substituants X et X_1 dans les composés selon l'invention est toujours d'au moins 4, c'est-à-dire que cette somme est égale à 4 ou supérieure à 4, par exemple de 4 à 40, de 4 à 20, de 4 à 10, de 4 à 8, de 5 à 40, de 6 à 40, etc.

- Y est un groupe alkyle linéaire en C_1-C_{10} , alkyle ramifié en C_3-C_{10} ou
10 cycloalkyle en C_3-C_8 , de préférence un groupe alkyle linéaire en C_1-C_8 ou alkyle linéaire en C_1-C_6 , alkyle ramifié en C_3-C_8 ou alkyle ramifié en C_3-C_6 , cyclohexyle ou cyclopentyle, par exemple isopropyle ou alkyle linéaire en C_1-C_4 .

- A est un anion non nucléophile, choisi dans le groupe constitué par $(BF_4)^-$,
(SbF_6)⁻, $(PF_6)^-$, $(B(C_6F_5)_4)^-$, alkylsulfonate en C_1-C_{20} , halogénoalkylsulfonate en C_2-
15 C_{20} , arylsulfonate en C_6-C_{10} non substitué, camphosulfonate, (perfluoroalkyl en C_1-
 C_{20})sulfonylméthylure, (perfluoroalkyl en C_1-C_{20})sulfonylimide et arylsulfonate en
 C_6-C_{10} substitué par halogène, NO_2 , alkyle en C_1-C_{12} , halogénoalkyle en C_1-C_{12} ,
alcoxy en C_1-C_{12} ou $COOR_1$; il est choisi par exemple dans le groupe constitué par
(SbF_6)⁻, $(PF_6)^-$, $(B(C_6F_5)_4)^-$, halogénoalkylsulfonate en C_2-C_{20} , camphosulfonate,
20 alkylsulfonate en C_1-C_{12} , phénylsulfonate et p-méthylphénylsulfonate; en particulier
dans le groupe constitué par $(SbF_6)^-$, $(PF_6)^-$, $(B(C_6F_5)_4)^-$ et halogénoalkylsulfonate en
 C_2-C_{20} .

- Un trait caractéristique des composés de formule I selon l'invention est le
fait que les deux cycles phényle se trouvant sur l'atome d'iode ne sont pas substitués
25 de façon identique, c'est-à-dire qu'il s'agit de sels d'iodonium "asymétriques". X ou
 X_1 et Y sont donc différents dans chaque cas. Il faut remarquer aussi que l'un des
cycles phényle est toujours substitué au moins par un groupe alkyle ramifié ou par un
groupe cycloalkyle, le groupe alkyle ramifié X étant au moins alkyle en C_4 lorsque
 X_1 est l'hydrogène. Lorsque X_1 est différent de l'hydrogène, le groupe alkyle ramifié
30 X peut aussi être un alkyle en C_3 . La somme des atomes de carbone des radicaux X et
 X_1 est donc toujours au moins égale à 4. Une autre caractéristique des composés
selon l'invention est le fait que les deux cycles phényle se trouvant sur l'atome d'iode
doivent porter des substituants, de sorte que l'on évite la formation de benzène lors de
la dissociation.

- 35 Les composés selon l'invention présentent un équilibre optimal entre la
réactivité nécessaire pour une gamme très large d'applications (comme celles décrites

ci-dessous et dans les exemples) et une bonne solubilité dans les formulations, et ils évitent la libération de benzène. L'effet toxicologique devrait aussi être relativement faible du fait de la substitution.

Des procédés généraux de préparation de sels d'aryliodonium sont connus de l'homme de l'art et sont décrits dans la littérature. On peut obtenir les composés photoamorceurs de formule I selon l'invention de façon analogue à ces procédés. On peut par exemple préparer des composés de formule I selon les procédés décrits dans les documents de brevet US 4 399 071 et 4 329 300 et DE 2 754 853. On peut par exemple préparer les hexafluorophosphates par échange d'anions à partir de sels simples des composés d'iodonium correspondants (comme les bisulfates). Ces procédés ont été publiés par exemple par Beringer et coll. dans *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 342 (1959). On peut aussi trouver différents procédés de préparation des sels simples précités dans cette référence de la littérature, par exemple la réaction de deux composés aromatiques avec du sulfate d'iodyle dans de l'acide sulfurique, la réaction de deux composés aromatiques avec un iodate dans de l'acide acétique, de l'anhydride acétique, de l'acide sulfurique, la réaction de deux composés aromatiques avec un iodoacylate en présence d'un acide, ou la condensation d'un composé iodoso, d'un iodosodiacétate ou d'un composé iodoxy avec un composé aromatique différent en présence d'un acide.

Dans certains cas, on peut aussi oxyder un iodure d'aryle *in situ*, puis le condenser avec l'autre composé aromatique. Cette variante de la condensation s'effectue par exemple dans de l'acide sulfurique dilué (document de brevet EP 119 068).

On préfère des compositions sensibles à un rayonnement dans lesquelles, dans les composés de formule I, X est un groupe alkyle ramifié en C₄-C₁₂ ou cyclohexyle.

D'autres compositions intéressantes sont celles dans lesquelles, dans les composés de formule I, Y est un groupe alkyle linéaire en C₁-C₆ ou cyclohexyle.

On s'intéresse spécialement à des compositions selon l'invention dans lesquels, dans les composés de formule I, A⁻ est un anion non nucléophile choisi dans le groupe constitué par les anions (PF₆)⁻, (B(C₆F₅)₄)⁻, alkylsulfonate en C₁-C₁₂, halogénoalkylsulfonate en C₂-C₁₂, phénylsulfonate non substitué, camphosulfonate, (perfluoroalkyl en C₁-C₂₀)sulfonylméthylure, (perfluoroalkyl en C₁-C₂₀)sulfonylimide et phénylsulfonate substitué par halogène, NO₂, alkyle en C₁-C₁₂, halogénoalkyle en C₁-C₁₂, alcoxy en C₁-C₁₂ ou COOR₁; A⁻ est en particulier un anion non nucléophile choisi dans le groupe constitué par (PF₆)⁻, (B(C₆F₅)₄)⁻, alkylsulfonate en C₁-C₁₂,

halogénoalkylsulfonate en C_2 - C_{12} , phénylsulfonate non substitué, camphosulfonate, et phénylsulfonate substitué par halogène, NO_2 , alkyle en C_1 - C_{12} , halogénoalkyle en C_1 - C_{12} , alcoxy en C_1 - C_{12} ou $COOR_1$.

On préfère particulièrement les compositions sensibles à un rayonnement
5 dans lesquelles, dans les composés de formule I,

X est un groupe alkyle ramifié en C_4 - C_6 ou cyclohexyle;

X_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ramifié en C_4 - C_6 ;

Y est un groupe alkyle linéaire en C_1 - C_4 , alkyle ramifié en C_3 - C_4 ou cyclohexyle;

10 A^- est un anion non nucléophile choisi dans le groupe constitué par les anions $(PF_6)^-$, camphosulfonate et phénylsulfonate substitué par alkyle en C_1 - C_4 .

D'autres compositions intéressantes sont celles dans lesquelles, dans les composés de formule I,

X est un groupe alkyle ramifié en C_4 - C_6 ou cyclohexyle;

Y est un groupe alkyle linéaire en C_1 - C_4 , alkyle ramifié en C_3 - C_4 ou cyclohexyle;

15 A^- est un anion non nucléophile choisi dans le groupe constitué par les anions $(PF_6)^-$, $(B(C_6F_5)_4)^-$, alkylsulfonate en C_1 - C_{20} , halogénoalkylsulfonate en C_2 - C_{20} , arylsulfonate en C_6 - C_{10} non substitué, camphosulfonate et arylsulfonate en C_6 - C_{10} substitué par halogène, NO_2 , alkyle en C_1 - C_{12} , halogénoalkyle en C_1 - C_{12} , alcoxy en C_1 - C_{12} ou $COOR_1$; et

20 R_1 est un groupe alkyle en C_1 - C_{12} , phényle, benzyle ou phényle substitué une ou plusieurs fois par alkyle en C_1 - C_4 .

Des exemples de composés de formule I appropriés comme constituant
(b) dans les compositions selon l'invention comprennent l'hexafluorophosphate de 4-
isobutylphényl-4'-méthylphényliodonium; le pentafluoroéthylsulfonate de 4-
25 isobutylphényl-4'-méthylphényliodonium; le tosylate de 4-isobutylphényl-4'-
méthylphényliodonium; le nonaflate de 4-isobutylphényl-4'-méthylphényliodonium;
le tosylate de 4-isobutylphényl-4'-méthylphényliodonium; le 4-méthoxyphényl-
sulfonate de 4-isobutylphényl-4'-méthylphényliodonium; le 4-chlorophénylsulfonate
de 4-isobutylphényl-4'-méthylphényliodonium; le 4-fluorophénylsulfonate de 4-
30 isobutylphényl-4'-méthylphényliodonium; le 2,4,6-triméthylphénylsulfonate de 4-
isobutylphényl-4'-méthylphényliodonium; le 2,4,6-(triisopropyl)phénylsulfonate de
4-isobutylphényl-4'-méthylphényliodonium; le 4-dodécylphénylsulfonate de 4-
isobutylphényl-4'-méthylphényliodonium; le campho-10-sulfonate de 4-isobutyl-
phényl-4'-méthylphényliodonium; le tétrakis(pentafluorophényl)borate de 4-
35 isobutylphényl-4'-méthylphényliodonium; l'hexafluorophosphate de 4-(2-méthylbut-
2-yl)phényl-4'-méthylphényliodonium; le pentafluoroéthylsulfonate de 4-(2-

méthylbut-2-yl)phényl-4'-méthylphényliodonium; le tétrakis(pentafluorophényl)-
 borate de 4-(2-méthylbut-2-yl)phényl-4'-méthylphényliodonium; l'hexafluoro-
 phosphate de 4-(2-méthylbut-2-yl)phényl-4'-méthylphényliodonium; le pentafluoro-
 éthylsulfonate de 4-(2-méthylbut-2-yl)phényl-4'-méthylphényliodonium; le nonaflate
 5 de 4-(2-méthylbut-2-yl)phényl-4'-méthylphényliodonium; le 4-trifluorométhyl-
 phénylsulfonate de 4-(2-méthylbut-2-yl)phényl-4'-méthylphényliodonium; le tosylate
 de 4-(2-méthylbut-2-yl)phényl-4'-méthylphényliodonium; le campho-10-sulfonate de
 4-(2-méthylbut-2-yl)phényl-4'-méthylphényliodonium; l'hexafluorophosphate de 4-
 cyclohexyl-4'-méthylphényliodonium; le pentafluoroéthylsulfonate de 4-cyclohexyl-
 10 4'-méthylphényliodonium; le campho-10-sulfonate de 4-cyclohexyl-4'-méthyl-
 phényliodonium; le tétrakis(pentafluorophényl)borate de 4-cyclohexyl-4'-
 méthylphényliodonium; le tosylate de 4-cyclohexyl-4'-méthylphényliodonium;
 l'hexafluorophosphate de 4-tert-butylphényl-4'-méthylphényliodonium; le penta-
 fluoroéthylsulfonate de 4-tert-butylphényl-4'-méthylphényliodonium; le campho-10-
 15 sulfonate de 4-tert-butylphényl-4'-méthylphényliodonium; le tétrakis(pentafluoro-
 phényl)borate de 4-tert-butylphényl-4'-méthylphényliodonium; le 4-chloro-
 phénylsulfonate de 4-tert-butylphényl-4'-méthylphényliodonium; le 4-fluorophényl-
 sulfonate de 4-tert-butylphényl-4'-méthylphényliodonium; le 4-méthoxyphényl-
 sulfonate de 4-tert-butylphényl-4'-méthylphényliodonium; l'hexafluorophosphate de
 20 4-tert-butylphényl-4'-méthylphényliodonium; le nonafluorobutylsulfonate de 4-
 isobutylphényl-4'-méthylphényliodonium; l'hexafluoroantimonate de 4-cyclohexyl-
 4'-méthylphényliodonium; le nonafluorobutylsulfonate de 4-(2-méthylbut-2-
 yl)phényl-4'-méthylphényliodonium; l'hexafluorophosphate de 4-isobutylphényl-2'-
 méthylphényliodonium; l'hexafluorophosphate de 4-isobutylphényl-4'-éthylphényl-
 25 iodonium; l'hexafluorophosphate de 4-(dodécyl ramifié)-4-méthylphényliodonium.

Les composés de formule I, tels que décrits ci-dessus, sont nouveaux, et
 cette invention les concerne donc aussi. Les significations préférées sont aussi celles
 indiquées ci-dessus.

Les compositions selon l'invention comprennent par exemple comme
 30 constituant (a1) des résines et des composés pouvant être polymérisés par voie
 cationique par des cations alkylés ou arylés ou par des protons. Des exemples
 comprennent des éthers cycliques, en particulier des époxydes et des oxétanes, ainsi
 que des éthers vinyliques et des composés hydroxylés. On peut aussi utiliser des
 composés lactoniques et des thioéthers cycliques, ainsi que des thioéthers vinyliques.
 35 D'autres exemples comprennent des aminoplastes ou des résols phénoliques. Ce sont
 en particulier des résines mélamine, urée, époxy, phénoliques, acryliques, polyester

et alkydes, mais particulièrement des mélanges de résines acryliques, polyester ou alkydes avec une résine mélamine. Elles comprennent aussi des résines de revêtement de surface modifiées comme, par exemple, des résines polyester et alkydes modifiées par des groupes acryliques. Des exemples de types individuels de résines répondant à l'appellation de résines acryliques, polyester et alkydes sont décrits par exemple dans Wagner, Sarx/*Lackkunstharze* (Munich, 1971), pages 86 à 123 et 229 à 238, ou dans *Ullmann/Encyclopädie der techn. Chemie*, 4^{ème} édition, volume 15 (1978), pages 613 à 628 ou *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Editions Chemie, 1991, vol. 18, pp. 360 et suiv., vol. A19, pages 371 et suiv. Le revêtement de surface comprend de préférence une résine amino. Des exemples comprennent des résines mélamine, urée, guanidine et biuret, éthérifiées et non éthérifiées. La catalyse acide est particulièrement importante pour le durcissement de revêtements de surface comprenant des résines amino éthérifiées, par exemple des résines mélamine méthylées ou butylées (N-méthoxyméthyl- ou N-butoxyméthyl-mélamine) ou des glycoluriles méthylés/butylés.

On peut par exemple utiliser tous les époxydes courants comme les résines époxy aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques. Ce sont des composés ayant au moins un, de préférence au moins deux groupes époxy dans la molécule. Des exemples sont les éthers glycidyliques et les éthers β -méthylglycidyliques de diols ou de polyols aliphatiques ou cycloaliphatiques, par exemple ceux de l'éthylèneglycol, du propane-1,2-diol, du propane-1,3-diol, du butane-1,4-diol, du diéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol, de polypropylèneglycol, du glycérol, du triméthylolpropane ou du 1,4-diméthylolcyclohexane ou du 2,2'-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane et de la N,N-bis(2-hydroxyéthyl)aniline; les éthers glycidyliques de di- et polyphénols, par exemple du résorcinol, du 4,4'-dihydroxyphényl-2,2-propane, de novolaques ou du 1,1,2,2-tétrakis(4-hydroxyphényl)éthane. Des exemples comprennent l'éther de phényle et de glycidyle, l'éther de p-tert-butyle et de glycidyle, l'éther de o-crésyle et de glycidyle, l'éther de polytétrahydrofurane et de glycidyle, l'éther de n-butyle et de glycidyle, l'éther de 2-éthylhexyle et de glycidyle, les éthers d'alkyle en $C_{12/15}$ et de glycidyle et l'éther diglycidylique du cyclohexanediméthanol. D'autres exemples comprennent des composés de N-glycidyle, par exemple les composés glycidyliques de l'éthylène-urée, de la 1,3-propylène-urée, de la 5-diméthylhydantoïne ou de la 4,4'-méthylène-5,5'-tétraméthylhydantoïne, ou des composés comme l'isocyanurate de triglycidyle.

D'autres exemples d'éthers glycidyliques comme constituants (a1) utilisés dans les formulations selon l'invention sont, par exemple, des éthers glycidyliques de

polyphénols obtenus par réaction de polyphénols avec un excès d'une chlorhydrine comme, par exemple, l'épichlorhydrine (par exemple des éthers glycidyliques du 2,2-bis(2,3-époxypropoxyphénol)propane). D'autres exemples d'époxydes de type éther glycidylique pouvant être utilisés dans le cadre de la présente invention sont décrits
5 par exemple dans le document de brevet US 3 018 262 et dans "*Handbook of Epoxy Resins*" de Lee et Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967).

Il existe aussi dans le commerce un grand nombre d'époxydes de type éther de glycidyle appropriés comme constituant (a1) comme, par exemple, du méthacrylate de glycidyle, des éthers diglycidyliques du bisphénol A, par exemple
10 ceux que l'on peut se procurer sous les marques EPON 828, EPON 825, EPON 1004 et EPON 1010 (Shell); DER-331, DER-332 et DER-334 (Dow Chemical); les éthers diglycidyliques de 1,4-butanediol de novolaques phénolformaldéhyde, par exemple DEN-431, DEN-438 (Dow Chemical); et des éthers diglycidyliques du résorcinol; les éthers d'alkylglycidyle comme, par exemple, les éthers de (C₈-C₁₀)glycidyle, par
15 exemple HELOXY Modifier 7, des éthers de (C₁₂-C₁₄)glycidyle, par exemple HELOXY Modifier 8, des éthers de butylglycidyle, par exemple HELOXY Modifier 61, des éthers de crésylglycidyle, par exemple HELOXY Modifier 62, des éthers de p-tert-butylphénylglycidyle, par exemple HELOXY Modifier 65, des éthers glycidyliques polyfonctionnels comme des éthers diglycidyliques du 1,4-butanediol,
20 par exemple HELOXY Modifier 67, des éthers diglycidyliques du néopentylglycol, par exemple HELOXY Modifier 68, des éthers diglycidyliques du cyclohexanediméthanol, par exemple HELOXY Modifier 107, des éthers triglycidyliques du triméthyloléthane, par exemple HELOXY Modifier 44, des éthers triglycidyliques du triméthylolpropane, par exemple HELOXY Modifier 48, des
25 éthers polyglycidyliques de polyols aliphatiques, par exemple HELOXY Modifier 84 (tous les éthers glycidyliques de type HELOXY sont fournis par Shell).

D'autres éthers glycidyliques appropriés comprennent des copolymères d'esters acryliques comme, par exemple, des copolymères styrène/méthacrylate de glycidyle ou méthacrylate de méthyle/acrylate de glycidyle. Des exemples
30 comprennent les copolymères styrène/méthacrylate de glycidyle 1:1, méthacrylate de méthyle/acrylate de glycidyle 1:1, méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/méthacrylate de glycidyle 62,5:24:13,5.

Les polymères d'éthers glycidyliques peuvent aussi comprendre, par exemple, d'autres fonctionnalités, à condition que celles-ci n'altèrent pas le
35 durcissement cationique.

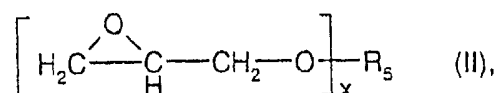
D'autres composés d'éthers de glycidyle appropriés comme constituant

(a1) disponibles dans le commerce chez Ciba Specialty Chemicals sont des résines de type éther glycidyle de novolaques liquides et solides polyfonctionnelles, par exemple PY 307, EPN 1179, EPN 1180, EPN 1182 et ECN 9699.

Il est entendu que l'on peut aussi utiliser comme constituant (a1) des mélanges de différents éthers de glycidyle.

Les éthers de glycidyle (a1) sont, par exemple, des composés de formule

II

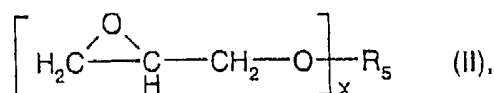


dans laquelle

x est un nombre de 1 à 6; et

R₅ est un radical alkyle ou aryle mono- à hexavalent.

On préfère par exemple des éthers de glycidyle de formule (II)



15

dans laquelle

x est le nombre 1, 2 ou 3; et

lorsque x = 1, R₅ est un groupe phényle non substitué ou substitué par alkyle en C₁-

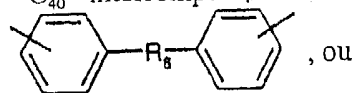
C₁₂, naphthyle, anthracyle, biphenylyle, alkyle en C₁-C₂₀ ou alkyle en C₂-C₂₀

interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, ou

lorsque x = 2, R₅ est un groupe 1,3-phénylène, 1,4-phénylène, cycloalkylène en C₆-

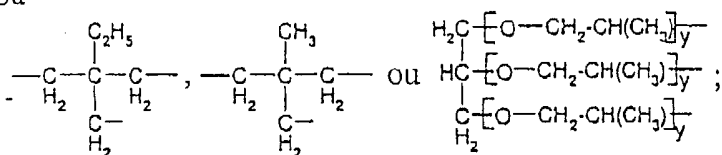
C₁₀, alkylène en C₁-C₄₀ non substitué ou substitué par halogène, alkylène en C₂-

C₄₀ interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, ou un groupe



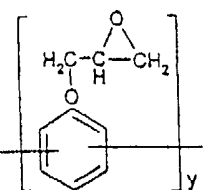
25

lorsque x = 3, R₅ est un radical



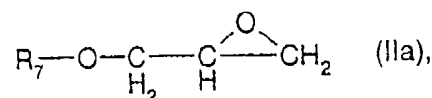
y est un nombre de 1 à 10; et

R₆ est un groupe alkylène en C₁-C₂₀, un atome d'oxygène ou



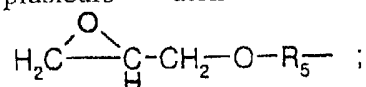
Les éthers de glycidyle (a1) sont par exemple des composés de formule

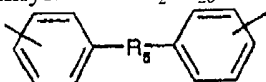
IIa



dans laquelle

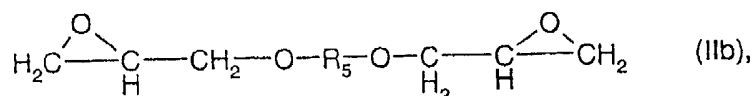
- 5 R_7 est un groupe phényle non substitué ou substitué par alkyle en C_1-C_{12} ; naphthyle, anthracyle; biphenyle; alkyle en C_1-C_{20} ; alkyle en C_2-C_{20} interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène; ou un groupe de formule



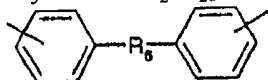
R_5 est un groupe phénylène, alkylène en C_1-C_{20} , alkylène en C_2-C_{20} interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, ou un groupe  ; et

- 10 R_6 est un groupe alkylène en C_1-C_{20} ou un atome d'oxygène.

On préfère des éthers de glycidyle de formule IIb



- 15 dans laquelle

R_5 est un groupe phénylène, alkylène en C_1-C_{20} , alkylène en C_2-C_{20} interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, ou un groupe  ; et

R_6 est un groupe alkylène en C_1-C_{20} ou un atome d'oxygène.

- 20 D'autres exemples du constituant (a1) sont des éthers polyglycidyliques et des éthers poly(β -méthylglycidyliques) pouvant être obtenus par réaction d'un composé contenant aux moins deux groupes hydroxy alcooliques et/ou phénoliques libres par molécule avec l'épichlorhydrine appropriée dans des conditions basiques, ou encore en présence d'un catalyseur acide avec par la suite un traitement basique. On peut aussi utiliser des mélanges de différents polyols.

- 25 On peut préparer ces éthers avec une poly(épichlorhydrine) à partir d'alcools acycliques comme l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et des poly(oxyéthylène)glycols supérieurs, le propane-1,2-diol et des poly(oxypropylène)-glycols, le propane-1,3-diol, le butane-1,4-diol, des poly(oxytétraméthylène)glycols, le pentane-1,5-diol, l'hexane-1,6-diol, l'hexane-2,4,6-triol, le glycérol, le 1,1,1-triméthylolpropane, le pentaérythritol et le sorbitol, à partir d'alcools
- 30 cycloaliphatiques comme le résorcinol, le quinitol, le bis(4-hydroxycyclohexyl)-

méthane, le 2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane et le 1,1-bis(hydroxyméthyl)-cyclohex-3-ène, et à partir d'alcools ayant des cycles aromatiques comme la N,N-bis(2-hydroxyéthyl)aniline et le p,p'-bis(2-hydroxyéthylamino)diphénylméthane. On peut aussi les préparer à partir de phénols monocycliques comme le résorcinol et
 5 l'hydroquinone, et de phénols polycycliques comme le bis(4-hydroxyphényl)méthane, le 4,4'-dihydroxydiphényle, la bis(4-hydroxyphényl)sulfone, le 1,1,2,2-tétrakis(4-hydroxyphényl)éthane, le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane (bisphénol A) et le 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphényl)-propane.

10 D'autres composés hydroxylés appropriés pour la préparation d'éthers polyglycidyliques et d'éthers poly(β -méthylglycidyliques) sont les novolaques pouvant être obtenues par condensation d'aldéhydes comme le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le chloral et le furfural, avec des phénols comme, par exemple, le phénol, l'o-crésol, le m-crésol, le p-crésol, le 3,5-diméthylphénol, le 4-chlorophénol
 15 et le 4-tert-butylphénol.

On peut obtenir des composés de poly(N-glycidyle) par exemple par élimination de chlorure d'hydrogène des produits de réaction de l'épichlorhydrine avec des amines contenant au moins deux atomes d'hydrogène d' amino, comme l'aniline, la n-butylamine, le bis(4-aminophényl)méthane, le bis(4-aminophényl)-
 20 propane, le bis(4-méthylaminophényl)méthane, le bis(4-aminophényl)éther, la bis(4-aminophényl)sulfone et le bis(4-aminophényl)sulfoxyde. D'autres composés de poly(N-glycidyle) appropriés comprennent l'isocyanurate de triglycidyle et des dérivés N,N'-diglycidyliques d'alkylène-urées cycliques comme l'éthylène-urée et la 1,3-propylène-urée, et d'hydantoïnes comme, par exemple, la 5,5-diméthyl-
 25 hydantoïne.

Des composés poly(S-glycidyliques) conviennent aussi. Des exemples comprennent des dérivés di-S-glycidyliques de dithiols comme l'éthane-1,2-dithiol et l'éther de bis(4-mercaptométhylphényle).

On peut aussi prendre en considération comme constituant (a1) des
 30 résines époxy dans lesquelles les groupes glycidyle ou β -méthylglycidyle sont liés à des hétéroatomes de différents types, par exemple le dérivé N,N,O-triglycidyle du 4-aminophénol, l'éther de glycidyle/ester de glycidyle de l'acide salicylique ou de l'acide p-hydroxybenzoïque, la N-glycidyl-N'-(2-glycidyloxypropyl)-5,5-diméthylhydantoïne et le 2-glycidyloxy-1,3-bis(5,5-diméthyl-1-glycidylhydantoïn-3-yl)-
 35 propane.

On préfère des éthers diglycidyliques de bisphénols. Des exemples

comprennent les éthers diglycidyliques du bisphénol A, par exemple l'ARALDIT GY 250 de Ciba Specialty Chemicals, des éthers diglycidyliques du bisphénol F et des éthers diglycidyliques du bisphénol S. On préfère en particulier les éthers diglycidyliques du bisphénol A.

5 D'autres composés glycidyliques ayant une importance technique sont les esters glycidyliques d'acides carboxyliques, en particulier d'acides di- et polycarboxyliques. Des exemples sont les esters glycidyliques de l'acide succinique, de l'acide adipique, de l'acide azélaïque, de l'acide sébacique, de l'acide phtalique, de l'acide téréphtalique, de l'acide tétra- et hexahydrophthalique, de l'acide isophtalique
10 ou de l'acide trimellitique, ou d'acides gras dimérisés.

Des exemples de polyépoxydes différents de composés glycidyliques sont les époxydes du vinylcyclohexane et du dicyclopentadiène, le 3-(3',4'-époxycyclohexyl)-8,9-époxy-2,4-dioxaspiro[5,5]undécane, l'ester 3',4'-époxycyclohexylméthylique de l'acide 3,4-époxycyclohexanecarboxylique (le 3,4-époxycyclohexanecarboxylate de 3',4'-époxycyclohexylméthyle), le diépoxyde de butadiène ou
15 le diépoxyde d'isoprène, des dérivés d'acide linoléique époxydé ou du polybutadiène époxydé.

D'autres composés époxy appropriés sont, par exemple, le monoxyde de limonène, l'huile de soja époxydée, des résines époxy à base de bisphénol A et bisphénol A comme, par exemple, l'Araldit® GY 250 (A), l'Araldit® GY 282 (F),
20 l'Araldit® GY 285 (F) (Ciba Specialty Chemicals) et des siloxanes photodurcissables contenant des groupes époxy.

D'autres constituants (a1) polymérisables ou réticulables par voie cationique appropriés peuvent se trouver aussi par exemple dans les documents de
25 brevet US 3 117 099, 4 299 938 et 4 339 567.

Dans le groupe des époxydes aliphatiques, les époxydes d' α -oléfines monofonctionnels ayant une chaîne ramifiée constituée de 10, 12, 14 ou 16 atomes de carbone sont particulièrement appropriés.

Comme, de nos jours, il existe dans le commerce un grand nombre de
30 composés époxy différents, les propriétés du liant peuvent varier largement. Une variation possible, dépendant par exemple de l'utilisation envisagée de la composition, est l'utilisation de mélanges de différents composés époxy et l'addition d'agents flexibilisants et de diluants réactifs.

On peut diluer les résines époxy avec un solvant pour faciliter leur
35 application, par exemple lorsque l'application s'effectue par pulvérisation, mais on utilise de préférence le composé époxy sans solvant. Les résines visqueuses à solides

à la température ambiante peuvent s'appliquer à chaud.

D'autres composés appropriés comme constituant (a1) sont des éthers vinyliques ordinaires, comme des éthers vinyliques aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques, ainsi que des éthers vinyliques contenant du silicium. Ce sont des composés ayant au moins un, de préférence au moins deux groupes éther vinylique dans la molécule. Des exemples d'éthers vinyliques appropriés à l'utilisation dans les compositions selon l'invention comprennent l'éther divinylque du triéthylèneglycol, l'éther divinylque du 1,4-cyclohexanediméthanol, l'éther de 4-hydroxybutyle et de vinyle, l'éther propénylique du propylèneglycol, l'éther de dodécyle et de vinyle, l'éther de tert-butyle et de vinyle, l'éther de tert-amyle et de vinyle, l'éther de cyclohexyle et de vinyle, l'éther de 2-éthylhexyle et de vinyle, l'éther monovinylque de l'éthylèneglycol, l'éther monovinylque du butanediol, l'éther monovinylque de l'hexanediol, l'éther monovinylque du 1,4-cyclohexanediméthanol, l'éther monovinylque du diéthylèneglycol, l'éther divinylque de l'éthylèneglycol, l'éther butylvinylque de l'éthylèneglycol, l'éther divinylque du butane-1,4-diol, l'éther divinylque de l'hexanediol, l'éther divinylque du diéthylèneglycol, l'éther divinylque du triéthylèneglycol, l'éther méthylvinylque du triéthylèneglycol, l'éther divinylque du tétraéthylèneglycol, l'éther divinylque du pluriol-E-200, l'éther divinylque du polytétrahydrofurane - 290, l'éther trivinylque du triméthylolpropane, l'éther divinylque du dipropylèneglycol, l'éther d'octadécyle et de vinyle, l'ester méthylque de l'acide (4-cyclohexyl-méthylèneoxyéthylène)glutarique et un ester de l'acide (4-butoxyéthène)isophtalique.

Des exemples de composés hydroxylés comprennent des polyesterpolyols comme, par exemple, des polycaprolactones ou des polyesters adipates polyols, des glycols et des polyétherpolyols, de l'huile de ricin, des résines vinyliques et acryliques à fonctions hydroxy, des esters de cellulose comme l'acétate butyrate de cellulose, et des résines phénoxy.

On peut trouver d'autres formulations durcissables par voie cationique par exemple dans le document de brevet EP 119425.

Comme constituant (a1), on préfère des époxydes cycloaliphatiques, ou des époxydes à base de bisphénol A.

En conséquence, l'invention concerne aussi une composition sensible à un rayonnement, dans laquelle le constituant (a1) est au moins un composé choisi dans le groupe des composés époxy cycloaliphatiques, des éthers de glycidyle, des composés d'oxétane, des éthers vinyliques, des résines mélamine réticulables en milieu acide, des composés d'hydroxyméthylène réticulables en milieu acide et des

composés d'alcoxyméthylène réticulables en milieu acide.

Si désiré, la composition selon l'invention peut aussi contenir des constituants polymérisables par voie radicalaire comme des monomères, des oligomères ou des polymères à insaturation éthylénique. Des matériaux appropriés
5 contiennent au moins une double liaison éthylénique et peuvent subir une polymérisation par addition.

Des exemples de monomères appropriés contenant une double liaison éthylénique comprennent des acrylates et des méthacrylates d'alkyle et d'hydroxyalkyle comme le (méth)acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle,
10 d'isopropyle, de butyle, d'hexyle, de 2-éthylhexyle et de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de stéaryle et l'acrylate d'isobornyle. D'autres exemples appropriés comprennent l'acrylonitrile, l'acrylamide, le méthacrylamide, des (méth)acrylamides N-substitués, des esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, des éthers vinyliques comme l'éther d'isobutyle et de vinyle, le styrène, du styrène alkylé et halogéné, la N-
15 vinylpyrrolidone, le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène.

Des exemples de monomères appropriés contenant au moins deux doubles liaisons comprennent le diacrylate de glycérol, le triacrylate de glycérol, le diacrylate de diéthylèneglycol, le diacrylate de diéthylèneglycol, le diméthacrylate de diéthylèneglycol, le diméthacrylate de triéthylèneglycol, le diacrylate de 1,3-
20 propanediol, le diméthacrylate de 1,3-propanediol, le diacrylate de néopentylglycol, de diacrylate d'hexaméthylèneglycol, le diacrylate du bisphénol A, le 4,4'-bis(2-acryloyloxyéthoxy)diphénylpropane, le triacrylate ou tétraacrylate de pentaérythritol, le tétraméthacrylate de pentaérythritol, le triacrylate de triméthylolpropane, le triméthacrylate de 1,2,4-butanetriol, le diacrylate de 1,4-cyclohexanol, l'hexaacrylate
25 de sorbitol, le bis[1-(2-acryloxy)]-p-éthoxyphényldiméthylméthane, le bis[1-(3-acryloxy-2-hydroxy)]-p-propoxyphényldiméthylméthane et le triméthacrylate de trishydroxyméthyl-isocyanurate, les bis-acrylates et bis-méthacrylates de polyéthylèneglycol ayant une masse molaire de 200 à 500, le phtalate de diallyle, le succinate de divinyle, l'adipate de divinyle et le phtalate de divinyle, l'acrylate de
30 vinyle, le divinylbenzène, le phosphate de triallyle, l'isocyanurate de triallyle et l'isocyanurate de tris(2-acryloyléthyle).

Des exemples de composés polyinsaturés de masse molaire plus élevée (oligomères) comprennent des résines époxy acrylées, des polyesters, des polyuréthanes et des polyéthers acrylés ou contenant des groupes éther vinylique ou
35 époxy. D'autres exemples d'oligomères insaturés sont des résines polyester insaturées habituellement préparées à partir d'acide maléique, d'acide phtalique et d'un ou

plusieurs diols, et ayant une masse molaire d'environ 500 à 3 000. On peut aussi utiliser des monomères et des oligomères de type éther vinylique et des oligomères terminés par un maléate, ayant des chaînes principales de type polyester, polyuréthane, polyéther, poly(éther de vinyle) et époxy. Des copolymères d'éthers
5 vinyliques et de monomères fonctionnalisés avec de l'acide maléique, tels que décrits dans le document de brevet WO 90/01512, sont aussi très appropriés. Mais les copolymères de monomères fonctionnalisés avec de l'éther vinylique et de l'acide maléique conviennent aussi. Les oligomères insaturés de ce type peuvent aussi être appelés prépolymères.

10 Des acrylates fonctionnalisés conviennent aussi. Des exemples de monomères appropriés normalement utilisés pour la formation du polymère de base (le squelette) du polymère acrylate ou méthacrylate fonctionnalisé sont les monomères acrylate, méthacrylate, méthacrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, méthacrylate d'éthyle, acrylate de n-butyle, méthacrylate de n-butyle, acrylate
15 d'isobutyle, méthacrylate d'isobutyle, acrylate de 2-éthylhexyle, méthacrylate de 2-éthylhexyle, etc. De plus, des quantités appropriées de monomères fonctionnels sont copolymérisés pendant la polymérisation pour donner les polymères fonctionnels. On obtient des polymères d'acrylate ou de méthacrylate fonctionnalisés par un acide en utilisant des monomères à fonction acide comme l'acide acrylique et l'acide
20 méthacrylique. On obtient des polymères d'acrylate ou de méthacrylate à fonctions hydroxyle à partir de monomères à fonctions hydroxyle comme le méthacrylate de 2-hydroxyméthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle et le méthacrylate de 3,4-dihydroxybutyle. On obtient des polymères d'acrylate ou de méthacrylate à fonctions époxy à partir de monomères à fonctions époxy comme le méthacrylate de glycidyle,
25 le méthacrylate de 2,3-époxybutyle, le méthacrylate de 3,4-époxybutyle, le méthacrylate de 2,3-époxy cyclohexyle, le méthacrylate de 10,11-époxyundécyle, etc. On peut aussi obtenir des polymères à fonctions isocyanate à partir de monomères à fonctions isocyanate comme l'isocyanate de méta-isopropényl- α,α -diméthylbenzyle.

Des composés particulièrement appropriés sont par exemple des esters
30 d'acides carboxyliques mono- ou polyfonctionnels à insaturation éthylénique et de polyols ou de polyépoxydes, et des polymères ayant des groupes à insaturation éthylénique dans la chaîne ou les groupes latéraux, comme des polyesters, des polyamides et des polyuréthanes insaturés et leurs copolymères, des résines alkydes, du polybutadiène et des copolymères de butadiène, du polyisoprène et des
35 copolymères d'isoprène, des polymères et des copolymères ayant des groupes (méth)acryliques dans les chaînes latérales, et des mélanges de plusieurs de ces

polymères.

Des exemples d'acides carboxyliques insaturés mono- ou polyfonctionnels appropriés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide cinnamique, l'acide maléique et l'acide fumarique, et des acides gras insaturés comme l'acide linoléique ou l'acide oléique. On préfère l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

On peut cependant aussi utiliser des mélanges d'acides di- ou polycarboxyliques saturés avec des acides carboxyliques insaturés. Des exemples d'acides di- ou polycarboxyliques saturés appropriés comprennent, par exemple, l'acide tétrachlorophthalique, l'acide tétrabromophthalique, l'anhydride de l'acide phtalique, l'acide adipique, l'acide tétrahydrophthalique, l'acide isophthalique, l'acide téréphthalique, l'acide trimellitique, l'acide heptanedicarboxylique, l'acide sébacique, l'acide dodécanedicarboxylique, l'acide hexahydrophthalique, etc.

Des polyols appropriés sont des polyols aromatiques et en particulier aliphatiques et cycloaliphatiques. Des exemples de polyols aromatiques sont l'hydroquinone, le 4,4'-dihydroxydiphényle, le 2,2-di(4-hydroxyphényl)propane et les novolaques et les résols. Des exemples de polyépoxydes sont ceux qui dérivent des polyols précités, en particulier des polyols aromatiques, et de l'épichlorhydrine. D'autres polyols appropriés sont des polymères et des copolymères contenant des groupes hydroxyle dans la chaîne du polymère ou dans les groupes latéraux, comme le poly(alcool vinylique) et ses copolymères ou les esters hydroxyalkyliques de poly(acide méthacrylique) ou leurs copolymères. D'autres polyols appropriés sont des oligoesters ayant des groupes hydroxyle terminaux.

Des exemples de polyols aliphatiques et cycloaliphatiques sont des alkylènediols ayant de préférence de 2 à 12 atomes de carbone comme l'éthylèneglycol, le 1,2- ou 1,3-propanediol, le 1,2-, 1,3- ou 1,4-butanediol, le pentanediol, l'hexanediol, l'octanediol, le dodécanediol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, des polyéthylèneglycols ayant des masses molaires comprises de préférence entre 200 et 1 500, le 1,3-cyclopentanediol, le 1,2-, 1,3- ou 1,4-cyclohexanediol, le 1,4-dihydroxyméthylcyclohexane, le glycérol, la tris(β -hydroxyéthyl)amine, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le dipentaérythritol et le sorbitol.

Les polyols peuvent être partiellement ou entièrement estérifiés par un acide carboxylique insaturé ou plusieurs acides carboxyliques insaturés différents, les groupes hydroxyle libres dans des esters partiels pouvant être modifiés, par exemple éthérifiés, ou estérifiés par d'autres acides carboxyliques.

Des exemples d'esters sont: le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate de triméthyloléthane, le triméthacrylate de triméthylolpropane, le triméthacrylate de triméthyloléthane, le diméthacrylate de tétraméthylèneglycol, le diméthacrylate de triéthylèneglycol, le diacrylate de tétraéthylèneglycol, le diacrylate de pentaérythritol, le triacrylate de pentaérythritol, le tétraacrylate de pentaérythritol, le diacrylate de dipentaérythritol, le triacrylate de dipentaérythritol, le tétraacrylate de dipentaérythritol, le pentaacrylate de dipentaérythritol, l'hexaacrylate de dipentaérythritol, l'octaacrylate de tripentaérythritol, le diméthacrylate de pentaérythritol, le triméthacrylate de pentaérythritol, le diméthacrylate de dipentaérythritol, le tétraméthacrylate de dipentaérythritol, l'octaméthacrylate de tripentaérythritol, le diitaconate de pentaérythritol, le trisitaconate de dipentaérythritol, le penta-itaconate de dipentaérythritol, l'hexa-itaconate de dipentaérythritol, le diacrylate d'éthylèneglycol, le diacrylate de 1,3-butanediol, le diméthacrylate de 1,3-butanediol, le diitaconate de 1,4-butanediol, le triacrylate de sorbitol, le tétraacrylate de sorbitol, un triacrylate modifié de pentaérythritol, le tétraméthacrylate de sorbitol, le pentaacrylate de sorbitol, l'hexaacrylate de sorbitol, des acrylates et méthacrylates oligoesters, le di- et triacrylate de glycérol, le diacrylate de 1,4-cyclohexane, des bisacrylates et bisméthacrylates de polyéthylèneglycol ayant une masse molaire de 200 à 1 500, et leurs mélanges.

Des composés insaturés polymérisables par voie radicalaire appropriés sont aussi les amides des mêmes acides ou d'autres acides carboxyliques insaturés et de polyamines aromatiques, cycloaliphatiques et aliphatiques ayant de préférence de 2 à 6, en particulier de 2 à 4 groupes amino. Des exemples de ces polyamines sont l'éthylènediamine, la 1,2- ou la 1,3-propylènediamine, la 1,2-, la 1,3- ou la 1,4-butylènediamine, la 1,5-pentylènediamine, la 1,6-hexylènediamine, l'octylènediamine, la dodécylènediamine, le 1,4-diaminocyclohexane, l'isophoronediamine, la phénylènediamine, la bisphénylènediamine, l'éther de di- β -aminoéthyle, la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine et le di(β -aminoéthoxy)- ou di(β -aminopropoxy)éthane. D'autres polyamines appropriées sont des polymères et des copolymères qui peuvent avoir des groupes amino supplémentaires dans la chaîne latérale et des oligoamides ayant des groupes amino terminaux. Des exemples de tels amides insaturés sont: le méthylènebisacrylamide, le 1,6-hexaméthylènebisacrylamide, le bis(méthacrylamidopropoxy)éthane, le méthacrylate de β -méthacrylamidoéthyle et le N-[(β -hydroxyéthoxy)éthyl]acrylamide.

Des polyesters et polyamides insaturés appropriés sont dérivés par exemple de l'acide maléique et de diols ou de diamines. L'acide maléique peut être

partiellement remplacé par d'autres acides dicarboxyliques. On peut les utiliser avec des comonomères à insaturation éthylénique, par exemple du styrène. Les polyesters et polyamides peuvent aussi dériver d'acides dicarboxyliques et de diols ou de diamines à insaturation éthylénique, en particulier de ceux à longue chaîne, par exemple de 6 à 20 atomes de carbone. Des exemples de polyuréthanes sont ceux qui sont composés de diisocyanates saturés ou insaturés et de diols saturés ou insaturés.

Le polybutadiène et le polyisoprène et leurs copolymères sont connus. Des comonomères appropriés comprennent, par exemple, des oléfines comme l'éthylène, le propène, le butène, l'hexène, des (méth)acrylates, l'acrylonitrile, le styrène et le chlorure de vinyle. Des polymères ayant des groupes (méth)acrylate dans la chaîne latérale sont aussi connus. Il peut s'agir par exemple de produits de réaction de résines époxy à base de novolaque avec de l'acide (méth)acrylique; d'homo- ou copolymères d'alcool vinylique ou de leurs dérivés hydroxyalkylés estérifiés avec de l'acide (méth)acrylique; ou d'homo- ou copolymères de (méth)acrylates estérifiés avec des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle.

On peut aussi utiliser des composés qui peuvent être réticulés à la fois par voie radicalaire et par voie cationique. Des composés de ce type contiennent par exemple à la fois un groupe vinyle et un groupe époxy cycloaliphatique. Des exemples sont décrits dans les documents de brevet JP-A-2-289611 et US n° 6 048 953.

On peut aussi utiliser des mélanges de deux ou plusieurs produits polymérisables par voie radicalaire.

On peut aussi ajouter des liants aux compositions selon l'invention, ce qui est particulièrement avantageux lorsque les composés photopolymérisables sont des substances liquides ou visqueuses. La quantité de liant peut être par exemple de 5 à 95 % en masse, de préférence de 10 à 90 % en masse et en particulier de 40 à 90 % en masse par rapport aux matières solides totales. On choisira le liant selon le domaine d'utilisation et les propriétés exigées à cet effet, comme l'aptitude au développement dans des systèmes de solvants aqueux et organiques, l'adhérence aux substrats et la sensibilité à l'oxygène.

Des liants appropriés sont par exemple des polymères ayant une masse molaire d'environ 2 000 à 2 000 000, de préférence de 5 000 à 1 000 000. Des exemples sont des homo- et copolymères d'acrylates et de méthacrylates, par exemple des copolymères de méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide méthacrylique, des poly(méthacrylates d'alkyle), des poly(acrylates d'alkyle); des résines phénoliques, des dérivés de cellulose, comme des esters et des éthers de

cellulose, par exemple l'acétate de cellulose, l'acétate butyrate de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose; le polyvinylbutyral, le polyvinylformal, des polyoléfines, du caoutchouc cyclisé, des polyéthers comme le poly(oxyde d'éthylène), le poly(oxyde de propylène), le polytétrahydrofurane; le polystyrène, le polycarbonate, le polyuréthane, des polyoléfines chlorées, le poly(chlorure de vinyle), des copolymères de chlorure de vinyle/chlorure de vinylidène, des copolymères de chlorure de vinylidène avec de l'acrylonitrile, du méthacrylate de méthyle et de l'acétate de vinyle, le poly(acétate de vinyle), des copolymères (éthylène/acétate de vinyle), des polymères comme le polycaprolactame et le poly(hexaméthylèneadipamide), des polyesters comme le poly(téréphtalate d'éthylèneglycol) et le poly(succinate d'hexaméthylèneglycol); et des polyamides.

On peut aussi utiliser les résines citées ci-dessous sous (C1) comme constituant durcissable par voie radicalaire. Par exemple, les acrylates insaturés ayant des groupes fonctionnels réactifs sont particulièrement intéressants. Le groupe fonctionnel réactif peut être choisi par exemple parmi les groupes hydroxyle, thiol, isocyanate, époxy, anhydride, carboxyle, amino ou amino bloqué. Des exemples d'acrylates insaturés contenant des groupes OH sont les acrylates d'hydroxyéthyle et d'hydroxybutyle, ainsi que les acrylates de glycidyle.

On peut aussi utiliser les composés insaturés en mélange avec des constituants filmogènes non photopolymérisables. Il peut s'agir par exemple de polymères pouvant être séchés par voie physique ou de leurs solutions dans des solvants organiques, comme la nitrocellulose ou l'acétobutyrate de cellulose. Il peut aussi s'agir de résines durcissables par voie chimique ou thermique comme des polyisocyanates, des polyépoxydes ou des résines mélamine. Des huiles siccatives comme l'huile de lin, des résines alkydes modifiées avec de l'huile de lin, l'huile de bois de Chine et l'huile de soja, peuvent aussi être présentes. L'utilisation concomitante de résines thermodurcissables est importante pour l'utilisation dans des systèmes dits hybrides qui sont photopolymérisés dans une première étape et réticulés par post-traitement thermique dans une deuxième étape.

Les compositions durcissables par des rayonnements de la présente invention peuvent donc comprendre aussi:

- (A1) des composés ayant une ou plusieurs doubles liaisons polymérisables par voie radicalaire et contenant en outre au moins un autre groupe fonctionnel réactif dans des réactions d'addition et/ou de condensation (des exemples sont donnés ci-dessus),
- (A2) des composés ayant une ou plusieurs doubles liaisons polymérisables par voie

radicalaire et contenant en outre au moins un autre groupe fonctionnel réactif dans des réactions d'addition et/ou de condensation, l'autre groupe fonctionnel étant complémentaire de l'autre groupe fonctionnel du constituant (A1) ou réactif vis-à-vis de ce groupe,

- 5 (A3) au moins un autre composé monomère, oligomère et/ou polymère ayant au moins un groupe fonctionnel qui est réactif dans des réactions d'addition et/ou de condensation vis-à-vis des groupes fonctionnels du constituant (A1) ou (A2) qui sont présents en plus des doubles liaisons polymérisables par voie radicalaire.

10 Dans tous les cas, le constituant (A2) porte les groupes complémentaires au constituant (A1) ou réactifs vis-à-vis de ce constituant. Différents types de groupes fonctionnels peuvent aussi être présents dans un constituant.

Le constituant (A3) représente un constituant qui contient d'autres groupes fonctionnels réactifs dans des réactions d'addition et/ou de condensation et
15 capables de réagir avec les groupes fonctionnels de (A1) et (A2) présents en plus des doubles liaisons polymérisables par voie radicalaire. Le constituant (A3) ne contient pas de doubles liaisons polymérisables par voie radicalaire.

On peut trouver des exemples de telles combinaisons de (A1), (A2), (A3) dans le document de brevet WO 99/755785.

20 Des exemples de groupes fonctionnels appropriés sont les groupes hydroxyle, isocyanate, époxy, anhydride, carboxyle et amino bloqué. Des exemples sont décrits ci-dessus.

Le constituant thermodurcissable (C) comprend par exemple des constituants de systèmes de laques ou de revêtements thermodurcissables courants
25 dans la technique. Le constituant (C) peut en conséquence comprendre un grand nombre de constituants.

Des exemples du constituant (C) comprennent des oligomères et/ou des polymères dérivés d'acides α,β -insaturés et de leurs dérivés, par exemple des polyacrylates et des polyméthacrylates, des poly(méthacrylates de méthyle) modifiés
30 avec de l'acrylate de butyle pour une meilleure résistance au choc, des polyacrylamides et des polyacrylonitriles; d'autres exemples du constituant (C) sont des uréthanes, des polyuréthanes dérivés d'une part de polyéthers, de polyesters et de polyacrylates ayant des groupes hydroxyle libres, et d'autre part de polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques, et de leurs produits de départ. Le constituant (C)
35 comprend donc, par exemple, des résines acryliques réticulables dérivées d'esters d'acide acrylique substitués, par exemple d'époxyacrylates, d'uréthane-acrylates et de

polyesteracrylates. Des résines alkydes, des résines polyester et des résines acrylate et leurs dérivés réticulés avec des résines mélamine, des résines urée, des isocyanates, des isocyanurates, des polyisocyanates, des polyisocyanurates et des résines époxy, peuvent aussi faire partie du constituant (C).

5 Le constituant (C) est en général, par exemple, un liant filmogène à base d'une résine thermoplastique ou thermodurcissable, en particulier d'une résine thermodurcissable. Des exemples sont des résines alkydes, acryliques, polyester, phénoliques, mélamine, époxy et polyuréthane et leurs mélanges. On peut en trouver des exemples dans, par exemple, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*,
10 5^{ème} édition, vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991.

Le constituant (C) peut aussi être un liant durcissable à froid ou durcissable à chaud, auquel cas l'addition d'un catalyseur de durcissement peut être avantageuse. On peut trouver des catalyseurs appropriés, qui accélèrent le durcissement complet du liant, par exemple dans *Ullmann's Encyclopedia of*
15 *Industrial Chemistry*, 5^{ème} édition, vol. A18, p. 469, Editions VCH, Weinheim 1991.

Des exemples spécifiques de liants appropriés comme constituant (C) sont:

1. des revêtements de surface à base de résines alkydes, acrylates, polyester, époxy ou mélamine réticulables à froid ou à chaud ou des mélanges de ces résines, éventuellement en présence d'un catalyseur de durcissement;
20
2. des revêtements de surface de type polyuréthane à deux constituants à base de résines acrylate, polyester ou polyéther contenant des groupes hydroxyle et d'isocyanates, d'isocyanurates ou de polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques;
- 25 3. des revêtements de surface de type polyuréthane à un constituant à base d'isocyanates, d'isocyanurates ou de polyisocyanates bloqués, qui se débloquent au cours du chauffage; on peut aussi ajouter des résines mélamine dans le cas approprié;
4. des revêtements de surface de type polyuréthane à un constituant à base d'uréthanes ou de polyuréthanes aliphatiques ou aromatiques et de résines acrylate, polyester ou polyéther contenant des groupes hydroxyle;
30
5. des revêtements de surface de type polyuréthane à un constituant à base d'uréthane-acrylates ou de polyuréthane-acrylates aliphatiques ou aromatiques ayant des groupes amine libres dans la structure de l'uréthane et de résines mélamine ou de résines polyéther, éventuellement en présence d'un catalyseur de
35 durcissement;

6. des revêtements de surface à deux constituants à base de (poly)cétimines et d'isocyanates, d'isocyanurates ou de polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques;
7. des revêtements de surface à deux constituants à base de (poly)cétimines et d'une
5 résine acrylate insaturée ou d'une résine polyacétoacétate ou d'un méthacryloamidoglycolate de méthyle;
8. des revêtements de surface à deux constituants à base de polyacrylates et de polyépoxydes contenant des groupes carboxyle ou amino;
9. des revêtements de surface à deux constituants à base de résines acrylate
10 contenant des groupes anhydride et d'un constituant polyhydroxy ou polyamino;
10. des revêtements de surface à deux constituants à base d'anhydrides contenant des groupes acrylate et de polyépoxydes;
11. des revêtements de surface à deux constituants à base de (poly)oxazolines et de résines acrylate contenant des groupes anhydride ou de résines acrylate insaturées
15 ou d'isocyanates, d'isocyanurates ou de polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques;
12. des revêtements de surface à deux constituants à base de polyacrylates insaturés et de polymalonates;
13. des revêtements de surface de type polyacrylate thermoplastique à base de résines
20 acrylate thermoplastiques ou de résines acrylate à réticulation extrinsèque en combinaison avec des résines mélamine éthérifiées;
14. des systèmes de revêtement de surface à base d'uréthane-(méth)acrylates ayant des groupes (méth)acryloyle et des groupes isocyanate libres et d'un ou plusieurs composés réagissant avec les isocyanates, par exemple des polyols libres ou
25 estérifiés. De tels systèmes sont décrits par exemple dans le document de brevet EP 928800.

Des isocyanates bloqués pouvant aussi être utilisés comme constituant (C) sont décrits par exemple dans *Organischer Metallschutz: Entwicklung und Anwendung von Beschichtungsstoffen*, pages 159-160; Editions Vincentz, Hanovre
30 (1993). Ce sont des composés dans lesquels le groupe NCO très réactif est "bloqué" par réaction avec des radicaux spécifiques, par exemple un alcool primaire, un phénol, l'acétate d'éthyle, l' ϵ -caprolactame, le phtalimide, l'imidazole, une oxime ou une amine. L'isocyanate bloqué est stable dans des systèmes liquides, ainsi qu'en présence de groupes hydroxy. Au chauffage, le groupe bloquant (groupe protecteur)
35 s'enlève de nouveau et le groupe NCO est libéré.

On peut utiliser comme constituant (C) des systèmes à un constituant

(1C) et à 2 constituants (2C). Des exemples de ces systèmes sont décrits dans *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5^{ème} édition, vol. A18, *Paints and Coatings*, p. 404-407, Editions VCH, Weinheim (1991).

On peut optimiser la composition par adaptation spécifique, par exemple en faisant varier les rapports liant/réticulant. De telles mesures sont connues de l'homme de l'art et sont courantes dans la technologie du revêtement.

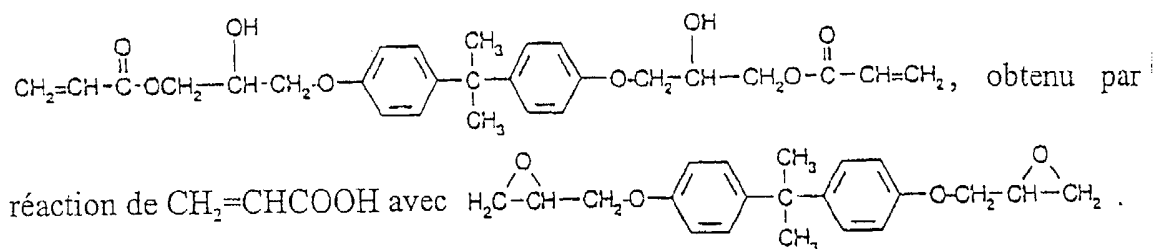
Dans le procédé de durcissement selon l'invention, le constituant (C) est de préférence un mélange à base d'acrylate/mélatamine (et de dérivés de mélatamine), de polyuréthane à deux constituants, de polyuréthane à un constituant, d'époxy/carboxy à deux constituants ou d'époxy/carboxy à un constituant. Des mélanges de ces systèmes sont possibles aussi, par exemple l'addition de mélatamine (ou de ses dérivés) à des polyuréthanes à un constituant.

Le constituant (C) est de préférence un liant à base d'un polyacrylate avec de la mélatamine ou d'un dérivé de mélatamine ou un système à base d'un polyacrylate et/ou d'un polyesterpolyol avec un polyisocyanate ou un polyisocyanurate non bloqué.

Le constituant (C) peut aussi comprendre des composés monomères et/ou oligomères ayant des liaisons insaturées de type éthylénique (prépolymères) qui contiennent en outre un ou plusieurs groupes OH, NH₂, COOH, époxy ou NCO (= C1), capables de réagir avec le liant et/ou l'agent réticulant compris dans le constituant (C). Après l'application et le durcissement thermique, les liaisons insaturées éthyléniques sont transformées en une forme réticulée de masse molaire élevée par exposition à de la lumière UV. Des exemples de tels constituants (C) sont décrits par exemple dans la publication précitée, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5^{ème} édition, vol. A18, pp. 451-453, ou par S. Urano, K. Aoki, N. Tsuboniva et R. Mizuguchi dans *Progress in Organic Coatings* 20 (1992), 471-486, ou par H. Terashima et O. Isozaki dans *JOCCA* 1992 (6), 222.

(C1) peut aussi être, par exemple, un acrylate insaturé contenant des groupes OH, par exemple l'acrylate d'hydroxyéthyle ou d'hydroxybutyle ou un acrylate de glycidyle. Le constituant (C1) peut avoir une structure quelconque désirée (il peut contenir par exemple des unités de polyester, de polyacrylate, de polyéther, etc.) à condition qu'il contienne une double liaison éthylénique et en outre des groupes OH, COOH, NH₂, époxy ou NCO libres.

(C1) peut aussi être obtenu par exemple par réaction d'un oligomère à fonctions époxy avec de l'acide acrylique ou méthacrylique. Un exemple typique d'un oligomère à fonctions OH ayant des doubles liaisons vinyliques est



Un autre procédé possible pour l'obtention du constituant (C1) est, par exemple, la réaction d'un oligomère ne contenant qu'un groupe époxy et ayant un
 5 groupe OH libre à une autre position dans la molécule.

Le rapport des quantités des constituants polymérisables durcissables sous l'effet d'un rayonnement par voie radicalaire au constituant (C) polymérisable par voie thermique dans les formulations réticulables aux UV et par voie thermique n'est pas critique. Les systèmes "à deux durcissements" sont connus de l'homme de
 10 l'art qui sera donc à l'aise avec les rapports de mélange optimaux des constituants réticulables par voie radicalaire et par voie thermique selon l'application désirée. Le rapport peut par exemple être compris entre 5:95 et 95:5, entre 20:80 et 80:20 ou entre 30:70 et 70:30, par exemple entre 40:60 et 60:40.

On peut trouver des exemples de systèmes "à deux durcissements", c'est-à-dire de systèmes comprenant à la fois des constituants durcissant sous l'effet d'un
 15 rayonnement et des constituants thermodurcissables, entre autres dans le document de brevet US 5 922 473, colonnes 6 à 10.

Les formulations selon l'invention peuvent comprendre en outre comme constituant (a1) des compositions de revêtement non aqueuses à base d'une résine
 20 alkyde séchant par oxydation qui contient au moins un, de préférence deux ou plusieurs groupes fonctionnels pouvant subir des réactions de polymérisation ou de polycondensation en présence d'un acide. Des exemples de ces résines sont des résines alkydes à fonctions éther vinylique, des résines alkydes à fonctions acétal, et/ou des résines alkydes à fonctions alcoxysilane, comme celles proposées par
 25 exemple dans le document de brevet WO 99/47617. Ces résines alkydes modifiées peuvent être utilisées seules ou en combinaison avec d'autres résines alkydes. Au moins une partie de la composition de résines alkydes dans le revêtement non aqueux sèche par oxydation par suite de l'incorporation d'un grand nombre de composés aliphatiques insaturés, dont au moins certains sont polyinsaturés.

30 Les formulations contenant ces résines alkydes modifiées comme constituant (a1) peuvent éventuellement contenir, en plus du photoamorceur (b), un agent siccatif oxydant. Des agents siccatis oxydants appropriés sont, par exemple, les sels métalliques d'acides (cyclo)aliphatiques, comme l'acide octanoïque et l'acide

naphténique, les métaux à utiliser étant par exemple le cobalt, le manganèse, le plomb, le zirconium, le calcium, le zinc et des métaux des terres rares. On peut utiliser des mélanges de siccatifs. On préfère des sels de cobalt, de zirconium et de calcium ou leurs mélanges. Les siccatifs (comptés en tant que métaux) sont
5 habituellement utilisés en une quantité de 0,001 à 3 % en masse.

Dans certaines conditions, lorsque l'on utilise des résines alkydes modifiées comme constituant (a1), il peut être avantageux aussi d'utiliser un ou plusieurs photoamorceurs de type oxyde de mono- ou bisacylphosphine en plus du sel de diaryliodonium de formule (I). Des photoamorceurs de type oxyde de mono-
10 ou bisacylphosphine appropriés comprennent, par exemple, des oxydes de monoacylphosphines comme l'oxyde de (2,4,6-triméthylbenzoyl)diphénylphosphine (Lucirin® TPO) ou l'oxyde de (2,4,6-triméthylbenzoyl)phényléthoxyphosphine, ou des photoamorceurs de type oxyde de bisacylphosphine comme l'oxyde de bis(2,6-diméthoxybenzoyl)-2,4,4-triméthylpentylphosphine, l'oxyde de bis(2,6-diméthoxy-
15 benzoyl)-2,2,4-triméthylpentylphosphine, l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)(2,4-dipentyloxyphényl)phosphine et l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine. On utilise avantageusement ces oxydes de monoacyl- et bisacylphosphines en une quantité de 0,5 à 5 %.

Lorsque le constituant (a1) contient des résines alkydes modifiées, on
20 peut aussi utiliser, en plus du photoamorceur (b), un agent siccatif oxydant et des photoamorceurs de type monoacyl- ou bisacylphosphine appropriés.

Les résines alkydes utilisées comme constituant (a1) contiennent un grand nombre de composés aliphatiques insaturés, dont au moins certains sont polyinsaturés. Les composés aliphatiques insaturés utilisés de préférence pour la
25 préparation de ces résines alkydes sont des acides monocarboxyliques aliphatiques insaturés, en particulier des acides monocarboxyliques aliphatiques polyinsaturés.

Des exemples d'acides gras monoinsaturés sont l'acide myristolique, l'acide palmitique, l'acide oléique, l'acide gadoléique, l'acide érucique et l'acide ricinoléique. On utilise de préférence des acides gras contenant des doubles liaisons
30 conjuguées comme l'acide gras d'huile de ricin déshydrogéné, et/ou l'acide gras de bois de Chine. D'autres acides monocarboxyliques appropriés comprennent l'acide tétrahydrobenzoïque et l'acide abiétique hydrogéné ou non hydrogéné et leurs isomères. Si désiré, on peut utiliser l'acide monocarboxylique en question entièrement ou partiellement sous forme d'un triglycéride, par exemple sous forme
35 d'une huile végétale, dans la préparation de la résine alkyde. Si désiré, on peut utiliser des mélanges de deux ou plusieurs de ces acides monocarboxyliques ou de ces

triglycérides, éventuellement en présence d'un ou plusieurs acides monocarboxyliques (cyclo)aliphatiques saturés ou aromatiques, par exemple de l'acide pivalique, de l'acide 2-éthylhexanoïque, de l'acide laurique, de l'acide palmitique, de l'acide stéarique, de l'acide 4-tert-butylbenzoïque, de l'acide cyclopentanecarboxylique, de l'acide naphténnique, de l'acide cyclohexane-
5 carboxylique, de l'acide 2,4-diméthylbenzoïque, de l'acide 2-méthylbenzoïque et de l'acide benzoïque.

Si désiré, on peut aussi incorporer dans la résine alkyde des acides polycarboxyliques comme l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide
10 téréphtalique, l'acide 5-tert-butylisophtalique, l'acide trimellitique, l'acide pyromellitique, l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide 2,2,4-triméthyladipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, des acides gras dimérisés, l'acide cyclopentane-1,2-dicarboxylique, l'acide cyclohexane-1,2-dicarboxylique, l'acide 4-méthylcyclohexane-1,2-dicarboxylique, l'acide tétrahydrophtalique, l'acide endométhylène-
15 cyclohexane-1,2-dicarboxylique, l'acide butane-1,2,3,4-tétracarboxylique, l'acide endoisopropylidèncyclohexane-1,2-dicarboxylique et l'acide cyclohexane-1,2,4,5-tétracarboxylique. Si désiré, on peut utiliser l'acide carboxylique en question sous forme d'anhydride ou sous forme d'ester, par exemple d'un ester d'un alcool de 1 à 4 atomes de carbone.

20 De plus, la résine alkyde peut être composée de composés di- ou polyhydroxylés.

Des exemples de composés dihydroxylés appropriés sont l'éthylèneglycol, le 1,3-propandiol, le 1,6-hexanediol, le 1,12-dodécanediol, le 3-méthyl-1,5-pentanediol, le 2,2,4-triméthyl-1,6-hexanediol, le 2,2-diméthyl-1,3-
25 propanediol et le 2-méthyl-2-cyclohexyl-1,3-propanediol. Des exemples de triols appropriés sont le glycérol, le triméthyloléthane et le triméthylolpropane. Des polyols appropriés contenant plus de 3 groupes hydroxyle sont le pentaérythritol, le sorbitol et des produits éthérifiés des composés en question, comme le ditriméthylolpropane et le di-, tri- et tétra-pentaérythritol. On utilise de préférence des composés ayant 3 à
30 12 atomes de carbone, par exemple le glycérol, le pentaérythritol et/ou le dipentaérythritol.

On peut obtenir les résines alkydes par estérification directe des constituants, certains des constituants ayant éventuellement déjà été transformés en esterdiols ou en polyesterdiols. On peut aussi utiliser les acides gras insaturés sous
35 forme d'huiles siccatives comme l'huile de lin, l'huile de thon, l'huile de ricin déshydrogénée, l'huile de coco et l'huile de coco déshydrogénée. On obtient ensuite

la résine alkyde finale par transestérification avec les autres acides et diols ajoutés. La transestérification s'effectue avantageusement à une température comprise entre 115 et 250°C, éventuellement en présence de solvants comme le toluène et/ou le xylène. La réaction s'effectue avantageusement en présence d'une quantité catalytique
5 d'un catalyseur de transestérification. Des exemples de catalyseurs de transestérification appropriés comprennent des acides, comme l'acide p-toluènesulfonique, des composés basiques comme une amine, ou des composés comme l'oxyde de calcium, l'oxyde de zinc, l'orthotitanate de tétraisopropyle, l'oxyde de dibutylétain et le chlorure de triphénylbenzylphosphonium.

10 Les composés de type éther de vinyle, acétal et/ou alcoxysilane utilisés comme parties du constituant (a1) contiennent de préférence au moins deux groupes éther de vinyle, acétal et/ou alcoxysilane et ont une masse molaire d'au moins 150. On peut obtenir ces composés de type éther de vinyle, acétal et/ou alcoxysilane par exemple par réaction d'un composé éther de vinyle, d'un acétal et/ou d'un
15 alcoxysilane du commerce contenant un groupe éther de vinyle, acétal et/ou alcoxysilane et en outre au maximum un groupe fonctionnel amino, époxy, thiol, isocyanate, acrylique, hydruire ou hydroxyle, avec un composé ayant au moins deux groupes capables de réagir avec un groupe amino, époxy, thiol, isocyanate, acrylique, hydruire ou hydroxyle. Comme exemples, on peut citer des composés ayant au moins
20 deux groupes époxy, isocyanate, hydroxyle et/ou ester ou des composés ayant au moins deux groupes à insaturation éthylénique ou éthynylénique. Comme constituant (a1), on préfère une composition dans laquelle les composés de type éther de vinyle, acétal et/ou alcoxysilane sont liés par covalence à la résine alkyde par addition par l'intermédiaire d'un groupe réactif comme un groupe amino, hydroxyle, thiol,
25 hydruire, époxy et/ou isocyanate. A cet effet, les composés doivent avoir au moins un groupe capable de former un adduit avec les groupes réactifs dans la résine alkyde.

Pour incorporer des groupes éther vinylique dans la résine alkyde, on utilise un composé de vinyloxyalkyle dont le groupe alkyle est substitué par un groupe réactif comme un groupe hydroxyle, amino, époxy ou isocyanate, capable de
30 former un adduit avec un ou plusieurs des groupes réactifs présents dans la résine alkyde.

Comme constituant (a1), on préfère des compositions dans lesquelles le rapport du nombre de groupes siccatifs par oxydation présents dans la résine alkyde au nombre de groupes réactifs en présence d'un acide est compris entre 1/10 et 15/1,
35 en particulier entre 1/3 et 5/1. Au lieu d'une résine alkyde modifiée unique, on peut aussi utiliser plusieurs résines alkydes, l'une des résines alkydes étant modifiée à un

niveau élevé et les autres étant moins modifiées ou n'étant pas modifiées du tout.

Des exemples de composés d'éther vinylique pouvant se lier par covalence à la résine alkyde sont le monoéther vinylique de l'éthylèneglycol, le monoéther vinylique du butanediol, le monoéther vinylique de l'hexanediol, le
5 monoéther vinylique du triéthylèneglycol, le monoéther vinylique du cyclohexanediméthanol, le monoéther vinylique du 2-éthylhexanediol, le monoéther vinylique de polytétrahydrofurane, le monoéther vinylique du tétraéthylèneglycol, le diéther vinylique du triméthylolpropane et l'éther d'aminopropyle et de vinyle.

On peut former des adduits par exemple en faisant réagir les composés
10 éthers vinyliques contenant un groupe hydroxyle ou un groupe amino avec un excès de diisocyanate, et en faisant ensuite réagir cet adduit contenant un groupe isocyanate libre avec les groupes hydroxyle libres de la résine alkyde. On utilise de préférence un procédé dans lequel les groupes hydroxyle libres de la résine alkyde réagissent
15 d'abord avec un excès de polyisocyanate, puis les groupes isocyanate libres réagissent avec un composé éther vinylique contenant un groupe amino ou un groupe hydroxyle. Au lieu d'un diisocyanate, on peut aussi utiliser un diester. La transestérification des groupes hydroxyle présents dans la résine alkyde avec un excès du diester, suivie d'une transestérification ou d'une transamidation des groupes
20 ester restants avec, respectivement, des composés éthers vinyliques à fonction hydroxy ou des composés éthers vinyliques à fonction amino, donne des résines alkydes à fonctions éther vinylique. On peut aussi incorporer des groupes (méth)acrylate dans la résine alkyde pendant la préparation de la résine alkyde, en effectuant la préparation en présence d'un (méth)acrylate à fonctions hydroxy, comme le méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA), et en faisant ensuite réagir, par
25 une réaction de Michael, la résine alkyde ainsi fonctionnalisée avec un composé contenant un groupe éther vinylique et un composé contenant un groupe amino primaire, puis avec, par exemple, un isocyanate, pour obtenir un atome d'azote non basique.

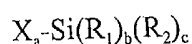
Un exemple d'une telle réaction est décrit par exemple dans le document
30 de brevet WO 99/47617. L'estérification d'un acide gras de ricinine avec le dipentaérythritol, suivie d'une transestérification des groupes hydroxyle libres avec du malonate de diéthyle et de l'éther de 4-hydroxybutyle et de vinyle dans un rapport approprié, donnent une résine alkyde à fonctions éther vinylique appropriée à l'utilisation comme constituant (a1).

35 Pour la préparation de résines alkydes à fonctions acétal, on utilise en général un dialkylacétal fonctionnalisé avec un groupe amino. Des exemples d'acétals

appropriés comprennent le diméthylacétal du 4-aminobutyraldéhyde et le diéthylacétal du 4-aminobutyraldéhyde. On modifie la résine alkyde en ajoutant l'aminocétal monomère à une la résine alkyde fonctionnalisée avec des groupes isocyanate, avec des groupes ester d'un alcool de bas point d'ébullition ou avec des groupes (méth)acrylate. On peut incorporer la résine alkyde modifiée avec des groupes dialkylacétal obtenue dans la composition de revêtement ayant une haute teneur en matières solides et une faible viscosité. La préparation des résines alkydes à fonctions acétal peut aussi s'effectuer par réaction d'un hydroxyacétal avec les groupes carboxyle de la résine alkyde ou par réaction d'un diisocyanate ou d'un diester avec les groupes hydroxyle de la résine alkyde.

Un exemple de ce procédé de préparation est décrit dans le document de brevet WO 99/47617, par exemple l'estérification d'une résine alkyde à fonctions hydroxy avec du malonate de diéthyle, suivie de la transamidation du groupe ester libre avec du diméthylacétal du 4-aminobutyraldéhyde dans un rapport approprié. La résine alkyde modifiée par des groupes acétal obtenue est appropriée comme constituant (a1).

Pour l'incorporation de groupes alcoxysilane dans la résine alkyde, on utilise un siloxane ayant un ou plusieurs groupes réactifs que l'on fait ensuite réagir avec un ou plusieurs des constituants formant la résine alkyde. Ce sont, par exemple, des alcoxysilanes de formule:



dans laquelle

R_1 est un groupe alcoxy ou oxyalkylènealcoxy ou, lorsque X est un atome d'hydrogène, R_1 est un halogène,
 R_2 est un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, et X est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle substitué par un groupe amino, isocyanate, mercapto ou époxy; a est un nombre de 1 à 3, b est un nombre de 1 à 3, c est un nombre de 0 à 2 et $a + b + c = 4$.

R_1 est de préférence un groupe alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone, et R_2 est de préférence un groupe ayant au maximum 18 atomes de carbone.

Des exemples de siloxanes appropriés sont le 3-aminopropyl-triéthoxysilane, un aminosilane modifié avec un éther de polyglycol, le 3-aminopropyl-triméthoxysilane, le 3-aminopropyltris-méthoxyéthoxyéthoxysilane, le 3-aminopropyl-méthyl-diéthoxysilane, le N-2-aminoéthyl-3-aminopropyl-triméthoxysilane, le N-2-aminoéthyl-3-aminopropyl-méthyl-diméthoxy-silane, le N-méthyl-3-aminopropyl-triméthoxysilane, le 3-uréidopropyl-triéthoxysilane, le 3,4,5-dihydro-

imidazol-1-yl-propyltriéthoxysilane, le 3-méthacryloxypropyl-triméthoxysilane, le 3-glycidyloxypropyl-triméthoxysilane, le 3-mercaptopropyl-triméthoxysilane et le 3-mercaptopropyl-méthyl-diméthoxysilane, le triéthoxysilane, le diéthoxyméthylsilane, le diméthoxyméthylsilane, le triméthoxysilane, le trichlorosilane, le triiodosilane, le
5 tribromosilane, le dichlorométhylsilane et le dibromométhylsilane.

On peut modifier la résine alkyde par exemple en insérant un alcoxysilane modifié par des groupes amino dans une résine alkyde modifiée avec un polyisocyanate ou un polyester d'un alcool de bas point d'ébullition. On peut lier des alcoxysilanes à fonctions hydrure directement à la résine alkyde, c'est-à-dire sans la
10 modifier avec une molécule de liaison comme un diisocyanate ou un diester, en ajoutant un composé contenant un groupe hydrure de silyle à un groupe à insaturation éthylénique de la résine alkyde. Cette addition est catalysée par un métal de transition. Dans ce procédé, on utilise de préférence un hydrure de silyle halogéné et, pour terminer la réaction d'addition, on le transforme en un alcoxysilane avec un
15 alcool de bas point d'ébullition. La réaction d'addition s'effectue avantageusement en l'absence de groupes à encombrement stérique et évolue de manière optimale lorsque les groupes à insaturation éthylénique sont des groupes terminaux comme dans le cas, par exemple, d'esters de l'acide 10-undécèncarboxylique.

Des exemples de la préparation de résines alkydes modifiées par des
20 alcoxysilanes sont décrits dans le document de brevet WO 99/47617. L'estérification d'une résine alkyde à fonctions hydroxy avec du malonate de diéthyle, suivie d'une transamidation du groupe ester libre avec du 3-aminopropyltriéthoxysilane dans un rapport approprié donne une résine alkyde modifiée par des groupes alcoxysilane. On peut aussi faire réagir une résine alkyde modifiée par des groupes hydroxy avec un
25 excès de diisocyanate d'isophorone, puis faire réagir les groupes isocyanate libres avec du 3-aminopropyltriéthoxysilane. Les deux résines alkydes modifiées par des groupes alcoxysilane obtenues par les procédés décrits conviennent pour l'utilisation dans le constituant (a1).

Lorsque des constituants polymérisables par voie radicalaire ont été
30 ajoutés à la formulation selon l'invention, il peut être avantageux d'ajouter aussi un photoamorceur de radicaux libres approprié ou un mélange de tels photoamorceurs, par exemple la benzophénone et ses dérivés, l'acétophénone et ses dérivés, par exemple l' α -hydroxycyclohexylphénylcétone ou la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropanone, la 2-hydroxy-1-[3-[4-(2-hydroxy-2-méthylpropionyl)phényl]-
35 1,1,3-triméthylindan-5-yl]-2-méthylpropan-1-one, une α -hydroxy- ou α -amino-acétophénone, comme, par exemple, le (4-méthylthiobenzoyl)-1-méthyl-1-

morpholinoéthane, le (4-morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-diméthylaminopropane, un 4-aroyle-1,3-dioxolane, des éthers alkylés de benzoïne et un cétal de benzile comme, par exemple, le diméthylcétal de benzile, le glyoxalate de phényle et ses dérivés, un oxyde de mono- ou bis-acylphosphine comme, par exemple, l'oxyde de
 5 (2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine, l'oxyde de bis(2,6-diméthoxybenzoyl)-(2,4,4-triméthylpent-1-yl)phosphine, l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine ou l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)(2,4-dipentyloxyphényl)phosphine.

D'autres constituants supplémentaires peuvent être, par exemple, des
 10 constituants à fonctions hydroxy, comme des alcools, des polyesterpolyols, des polyuréthanes contenant des groupes hydroxy, de l'huile de ricin, etc. Des exemples comprennent des polyols aliphatiques et cycloaliphatiques comme des alkylènediols ayant de préférence de 2 à 12 atomes de carbone, par exemple l'éthylèneglycol, le 1,2- ou 1,3-propanediol, le 1,2-, 1,3- ou 1,4-butanediol, le pentanediol, l'hexanediol,
 15 l'octanediol, le dodécanediol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, des polyéthylèneglycols ayant des masses molaires comprises de préférence entre 200 et 1 500, le 1,3-cyclopentanediol, le 1,2-, 1,3- ou 1,4-cyclohexanediol, le 1,4-dihydroxyméthylcyclohexane, le glycérol, la tris(β -hydroxyéthyl)amine, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le dipentaérythritol et le
 20 sorbitol. Les polyols peuvent être partiellement ou totalement estérifiés par un acide carboxylique insaturé ou par différents acides carboxyliques insaturés, les groupes hydroxyle libres des esters partiels pouvant être modifiés, par exemple étherifiés ou estérifiés par d'autres acides carboxyliques. Des exemples d'esters comprennent: le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate de triméthyloléthane, le
 25 triméthacrylate de triméthylolpropane, le triméthacrylate de triméthyloléthane, le diméthacrylate de tétraméthylèneglycol, le diméthacrylate de triéthylèneglycol, le diacrylate de tétraéthylèneglycol, le diacrylate de pentaérythritol, le triacrylate de pentaérythritol, le tétraacrylate de pentaérythritol, le diacrylate de dipentaérythritol, le triacrylate de dipentaérythritol, le tétraacrylate de dipentaérythritol, le
 30 pentaacrylate de dipentaérythritol, l'hexaacrylate de dipentaérythritol, l'octaacrylate de tripentaérythritol, le diméthacrylate de pentaérythritol, le triméthacrylate de pentaérythritol, le diméthacrylate de dipentaérythritol, le tétraméthacrylate de dipentaérythritol, l'octaméthacrylate de tripentaérythritol, le diitaconate de pentaérythritol, le trisitaconate de dipentaérythritol, le penta-itaconate de
 35 dipentaérythritol, l'hexa-itaconate de dipentaérythritol, le diacrylate d'éthylèneglycol, le diacrylate de 1,3-butanediol, le diméthacrylate de 1,3-butanediol, le diitaconate de

1,4-butanediol, le triacrylate de sorbitol, le tétraacrylate de sorbitol, un triacrylate modifié de pentaérythritol, le tétraméthacrylate de sorbitol, le pentaacrylate de sorbitol, l'hexaacrylate de sorbitol, des acrylates et méthacrylates oligoesters, le di- et triacrylate de glycérol, le diacrylate de 1,4-cyclohexane, des bisacrylates et bisméthacrylates de polyéthylèneglycol ayant une masse molaire de 200 à 1 500, ou leurs mélanges.

On peut aussi utiliser les sels d'iodonium de formule I par exemple comme durcisseurs pouvant être activés par la lumière pour des résines contenant des groupes siloxane. Ces résines peuvent par exemple subir une autocondensation par hydrolyse catalysée par un acide ou elles peuvent être réticulées avec un second constituant résinique comme, par exemple, un polyalcool, une résine acrylique ou polyester contenant des groupes hydroxy, un polyvinylacétal partiellement hydrolysé ou un poly(alcool vinylique). Ce type de polycondensation de polysiloxanes est décrit par exemple dans J.J. Lebrun, H. Pode, *Comprehensive Polymer Science*, vol. 5, page 593, Pergamon Press, Oxford, 1989.

Des exemples de composés dont la solubilité augmente dans un révélateur sous l'effet d'un acide (constituant (a2)) comprennent des oligomères, des polymères et des copolymères pouvant être obtenus par copolymérisation, par exemple, des monomères suivants: des (méth)acrylates d'alkyle secondaire ou tertiaire non cyclique ou cyclique comme l'acrylate de tert-butyle, le méthacrylate de tert-butyle, le (méth)acrylate de 3-oxocyclohexyle, le (méth)acrylate de tétrahydropyranylc, le (méth)acrylate de 2-méthyl-2-adamantyle, le (méth)acrylate de cyclohexyle, le (méth)acrylate de norbornyle, le méthacrylate d'isobornyle, un ester de 5-norbornène-2-tert-butyle, le (méth)acrylate de 8-éthyl-8-tricyclodécanylc, des acrylates de (2-tétrahydropyranyl)oxynorbornyle, des méthacrylates de (2-tétrahydropyranyl)oxyméthyltricyclododécane-méthanol, le (méth)acrylate de triméthylsilylc, l'o-/m-/p-(3-oxocyclohexyloxy)styrène, l'o-/m-/p-(1-méthyl-1-phényléthoxy)styrène, l'o-/m-/p-tétrahydropyranyloxystyrène, l'o-/m-/p-adamantyloxystyrène, l'o-/m-/p-cyclohexyloxystyrène, l'o-/m-/p-norbornyloxystyrène, des alcoxycarbonylstyrènes non cycliques ou cycliques comme l'o-/m-/p-tert-butoxycarbonylstyrène, l'o-/m-/p-(3-oxocyclohexyloxy-carbonyl)styrène, l'o-/m-/p-(1-méthyl-1-phényléthoxy-carbonyl)styrène, l'o-/m-/p-tétrahydropyranyloxy-carbonylstyrène, l'o-/m-/p-adamantyloxy-carbonylstyrène, l'o-/m-/p-cyclohexyloxy-carbonylstyrène, l'o-/m-/p-norbornyloxy-carbonylstyrène, des alcoxycarbonyloxystyrènes non cycliques ou cycliques comme l'o-/m-/p-tert-butoxycarbonyloxystyrène, l'o-/m-/p-(3-oxocyclohexyloxy-carbonyloxy)styrène, l'o-/m-/p-(1-méthyl-1-phényléthoxy-carbonyloxy)styrène, l'o-/m-/p-

- tétrahydropyranyloxy-carbonyloxy-styrène, l'o-/m-/p-adamantyloxy-carbonyloxy-styrène, l'o-/m-/p-cyclohexyloxy-carbonyloxy-styrène, l'o-/m-/p-norbornyloxy-carbonyloxy-styrène, des alcoxy-carbonyl-alcoxy-styrènes non cycliques ou cycliques comme l'o-/m-/p-butoxy-carbonyl-méthoxy-styrène, l'o-/m-/p-tert-butoxy-carbonyl-méthoxy-styrène, l'o-/m-/p-(3-oxocyclohexyloxy-carbonyl-méthoxy)-styrène, l'o-/m-/p-(1-méthyl-1-phényléthoxy-carbonyl-méthoxy)-styrène, l'o-/m-/p-tétrahydropyranyloxy-carbonyl-méthoxy-styrène, l'o-/m-/p-adamantyloxy-carbonyl-méthoxy-styrène, l'o-/m-/p-cyclohexyloxy-carbonyl-méthoxy-styrène, l'o-/m-/p-norbornyloxy-carbonyl-méthoxy-styrène, le triméthylsiloxystyrène, le diméthyl(butyl)siloxystyrène, des acétates d'alkyle insaturés comme l'acétate d'isopropényle et ses dérivés, un ester de 5-norbornényl-2-tert-butyle; ainsi que des monomères portant des groupes labiles en milieu acide à faible énergie d'activation comme, par exemple, le p- ou m-(1-méthoxy-1-méthyléthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-méthoxy-1-méthyléthoxy)méthylstyrène, le p- ou m-(1-méthoxy-1-méthylpropoxy)-styrène, le p- ou m-(1-méthoxy-1-méthylpropoxy)méthylstyrène, le p- ou m-(1-méthoxyéthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-méthoxyéthoxy)méthylstyrène, le p- ou m-(1-éthoxy-1-méthyléthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-éthoxy-1-méthyléthoxy)méthylstyrène, le p- ou m-(1-éthoxy-1-méthylpropoxy)-styrène, le p- ou m-(1-éthoxy-1-méthylpropoxy)méthylstyrène, le p- ou m-(1-éthoxyéthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-éthoxyéthoxy)méthylstyrène, le p-(1-éthoxy-phényléthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-n-propoxy-1-méthyléthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-n-propoxy-1-méthyléthoxy)méthylstyrène, le p- ou m-(1-n-propoxyéthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-n-propoxyéthoxy)méthylstyrène, le p- ou m-(1-isopropoxy-1-méthyléthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-isopropoxy-1-méthyléthoxy)méthylstyrène, le p- ou m-(1-isopropoxyéthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-isopropoxyéthoxy)méthylstyrène, le p- ou m-(1-isopropoxy-1-méthylpropoxy)-styrène, le p- ou m-(1-isopropoxy-1-méthylpropoxy)méthylstyrène, le p- ou m-(1-isopropoxypropoxy)-styrène, le p- ou m-(1-isopropoxypropoxy)méthylstyrène, le p- ou m-(1-n-butoxy-1-méthyléthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-n-butoxyéthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-isobutoxy-1-méthyléthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-tert-butoxy-1-méthyléthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-pentyloxy-1-méthyléthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-isoamyloxy-1-méthyléthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-n-hexyloxy-1-méthyléthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-cyclohexyloxy-1-méthyléthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-triméthylsilyloxy-1-méthyléthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-triméthylsilyloxy-1-méthyléthoxy)méthylstyrène, le p- ou m-(1-benzyloxy-1-méthyléthoxy)-styrène, le p- ou m-(1-benzyloxy-1-méthyléthoxy)méthylstyrène. On peut trouver d'autres exemples de polymères ayant des groupes ester d'alcoxyalkyle labiles en milieu acide dans les documents de brevet US

5 225 316 et EP 829 766. Des exemples de polymères ayant des groupes protecteurs acétal sont décrits par exemple dans les documents de brevet US 5 670 299, EP 780 732, US 5 627 006, US 5 558 976, US 5 558 971, US 5 468 589, EP 704 762, EP 762 206, EP 342 498, EP 553 737 et dans *ACS Symp. Ser. 614, Microelectronics Technology*, pp. 35-55 (1995), *J. Photopolymer Sci. Technol.* Vol. 10, n° 4 (1997), pp. 571-578, *J. Photopolymer Sci. Technol.* Vol. 12, n° 4 (1999), pp. 591-599, et dans "Proceedings of SPIE", *Advances in Resist Technology and Processing XVII*, vol. 3999, partie 1, pp. 579-590, 28 février- 1^{er} mars 2000. Les polymères appropriés dans la composition selon l'invention n'y sont cependant pas limités.

10 On peut aussi, dans les cas appropriés, copolymériser les monomères ayant un groupe labile en milieu acide avec d'autres monomères ne portant pas de groupes labiles en milieu acide et polymérisables par voie radicalaire comme, par exemple, le styrène, l'acrylonitrile, le (méth)acrylate de méthyle, l'acide (méth)acrylique, le 4-hydroxystyrène, le 4-acétoxystyrène, le 4-méthoxystyrène, le 4-
15 vinylcyclohexanol, le norbornène, l'éthylnorbornène et l'anhydride maléique, pour établir des propriétés de solubilité et des procédés adhésives spécifiques. On peut aussi n'introduire qu'ultérieurement les groupes labiles en milieu acide dans une réaction de préparation d'analogues de polymères. L'homme de l'art sait aussi que l'on peut modifier le prépolymère de la manière désirée avant une telle réaction de
20 préparation d'analogues de polymères, par exemple par hydrogénation partielle, alkylation partielle, acétylation partielle. Cela signifie qu'il n'est pas nécessaire dans tous les cas de synthétiser le polymère ayant des groupes labiles en milieu acide par copolymérisation à partir de monomères.

On peut aussi introduire une réticulation labile en milieu acide, de la
25 manière décrite par exemple dans H.-T. Schacht, P. Falcigno, N. Muenzel, R. Schulz et A. Medina, *ACS Symp. Ser. 706 (Micro and Nanopatterning Polymers)*, pp. 78-84, 1997; H.-T. Schacht, N. Muenzel, P. Falcigno, H. Holzwarth et J. Schneider, *J. Photopolymer Science and Technology*, 9 (1996), 573-586. Ces systèmes réticulés labiles en milieu acide sont préférés dans des applications comme résists pour des
30 raisons de stabilité thermique. Cette réticulation labile en milieu acide peut aussi être obtenue par réaction de polymères contenant des groupes phénol comme, par exemple, des copolymères de 4-hydroxystyrène, avec des éthers vinyliques di- et polyfonctionnels.

D'autres exemples du constituant (a2) dont la solubilité augmente dans un
35 révélateur basique par réaction avec un acide sont des composés monomères comme, par exemple, des acides carboxyliques et des composés contenant des groupes phénol

dans lesquels les groupes respectifs acide carboxylique ou OH phénolique ont été bloqués par des groupes protecteurs labiles en milieu acide. Un tel blocage labile en milieu acide peut s'effectuer par exemple par transformation du groupe carboxyle en un groupe ester de tert-butyle, un groupe ester de 2-méthyl-2-adamantyle, un groupe ester de 8-éthyl-8-tricyclodécanyle, un groupe ester de tétrahydropyranyle ou quelque
5 autre groupe ester dissociable en milieu acide. On peut bloquer les groupes OH phénoliques par des procédés connus, par exemple en les transformant en groupes tert-butylcarbonate, en éthers de silyle, en groupes acétals et en groupes cétals, se dissociant en milieu acide.

10 L'invention concerne aussi une composition sensible à un rayonnement dans laquelle le constituant (a2) est au moins un composé choisi dans le groupe constitué par des copolymères cycloaliphatiques, des copolymères contenant des groupes 4-hydroxyphényle, des copolymères contenant des groupes anhydride maléique et des copolymères contenant de l'acide acrylique, des esters d'acide
15 acrylique et des esters d'acide méthacrylique, à condition que ces copolymères portent des groupes fonctionnels qui augmentent la solubilité du polymère dans un révélateur basique après réaction avec un acide.

Dans les compositions selon l'invention, on utilise avantageusement le photoamorceur (b) en une quantité de 0,05 à 15 %, par exemple de 0,5 à 10 %, de
20 préférence de 0,1 à 5 %, par rapport à la composition.

On peut utiliser les compositions selon l'invention dans de nombreuses applications, par exemple dans des encres d'imprimerie durcissables sous l'effet d'un rayonnement par voie cationique, dans des produits de revêtement pouvant être pigmentés ou non, durcissables sous l'effet d'un rayonnement par voie cationique, dans des adhésifs,
25 des revêtements et des moulages durcissables sous l'effet d'un rayonnement par voie cationique, y compris des composites renforcés aux fibres de verre et renforcés aux fibres de carbone, et des couches internes et externes de cartes de circuits imprimés.

Les compositions selon l'invention comprennent aussi des adhésifs comme ceux utilisés par exemple pour le doublage par adhésif (doublage de DVD)
30 dans la fabrication de disques DVD, qui sont décrits par exemple dans les documents de brevet WO 99/66506, WO 99/63017, JP 11241055 A2 Heisei, JP 11181391 A2 Heisei, WO 98/31765, ainsi que des adhésifs de stratification durcissables sous l'effet d'un rayonnement pour des emballages flexibles (voir par exemple le document de brevet US 5 328 940), des adhésifs optiques (voir par exemple la demande de brevet
35 allemand DD 225985) et des adhésifs de contact (voir par exemple les documents de brevet US 4 988 741 et EP 115 870).

On utilise avantageusement les compositions selon l'invention dans les cas où on a besoin de revêtements durs, de joints collés, ou de moulages en trois dimensions photopolymérisés dimensionnellement stables (par exemple pour un prototypage rapide) ayant une bonne adhérence à des substrats constitués de papier, de verre, de métaux, de silicium, de polycarbonate, de polymères de type acrylate et d'autres polymères, et qui ne présentent qu'un léger retrait au durcissement.

On préfère aussi une composition telle que décrite ci-dessus, qui comprend, en plus des constituants (a1) ou (a2) et (b), d'autres additifs (c) et/ou des composés sensibilisants (d) et éventuellement d'autres photoamorceurs (e).

Les mélanges photopolymérisables peuvent comprendre différents additifs (c) en plus du photoamorceur. Des exemples comprennent des inhibiteurs thermiques, des stabilisants à la lumière, des azurants optiques, des charges et des pigments, ainsi que des pigments blancs et colorés, des colorants, des agents antistatiques, des agents favorisant l'adhésion, des agents mouillants, des agents favorisant l'écoulement, des lubrifiants, des cires, des agents antiadhésifs, des dispersants, des émulsionnants, des antioxydants, des charges, par exemple du talc, du gypse, de l'acide silicique, du rutile, du noir de carbone, de l'oxyde de zinc, des oxydes de fer, des accélérateurs de réaction, des épaississants, des agents de matité, des antimousses, et d'autres adjuvants ordinaires, par exemple, dans la technologie des peintures et des revêtements.

Les formulations peuvent aussi contenir des colorants et/ou des pigments blancs ou colorés comme additifs supplémentaires (c). Selon l'utilisation désirée, on peut utiliser aussi bien des pigments inorganiques que des pigments organiques. Ces additifs sont connus de l'homme de l'art. Quelques exemples sont les pigments dioxyde de titane, par exemple de type rutile ou anatase, le noir de carbone, l'oxyde de zinc comme le blanc de zinc, les oxydes de fer comme l'oxyde de fer jaune ou l'oxyde de fer rouge, le jaune de chrome, le vert de chrome, le jaune de nickel et titane, le bleu outremer, le bleu de cobalt, le vanadate de bismuth, le jaune de cadmium et le rouge de cadmium. Des exemples de pigments organiques sont des pigments mono- ou bis-azoïques et leurs complexes métalliques, des pigments de type phtalocyanine, des pigments polycycliques comme, par exemple, les pigments de type pérylène, anthraquinone, thioindigo, quinacridone et triphénylméthane, et des pigments de type dicétopyrrolopyrrole, isoindolinone, par exemple tétrachloroisoindolinone, isoindoline, dioxazine, benzimidazolone et quinophtalone.

Les pigments peuvent être utilisés individuellement ou sous forme de mélanges dans les formulations. Selon l'utilisation envisagée, on ajoute les pigments

aux formulations en les quantités habituelles dans la technique, par exemple en une quantité de 1 à 60 % en masse, ou de 10 à 30 % en masse, par rapport à la masse totale.

Les formulations peuvent comprendre aussi, par exemple, des colorants
5 organiques de toute une série de classes. Des exemples comprennent les colorants azoïques, les colorants méthine, les colorants anthraquinoniques et les colorants de type complexe métallique. Les concentrations habituelles sont par exemple de 0,1 à 20 %, en particulier de 1 à 5 % par rapport à la masse totale.

On peut choisir les pigments, les pigments latents ou les colorants ou
10 différents précurseurs colorés de ces pigments et de ces colorants ajoutés de manière qu'ils subissent un changement de coloration en présence de l'acide formé à partir du sel d'iodonium par suite de l'exposition. Les compositions de ce type montrent, par le changement de coloration, qu'elles ont été irradiées et on peut les utiliser par exemple
15 comme indicateurs de doses d'irradiation, par exemple pour des rayonnements UV, des faisceaux d'électrons, des rayons X, etc.

Le choix des additifs va dépendre du domaine d'utilisation en question et des propriétés désirées pour ce domaine. Les additifs (c) décrits ci-dessus sont courants dans la technique et sont en conséquence utilisés en des quantités courantes dans la technique.

20 L'accélération de la photopolymérisation peut aussi s'effectuer par addition d'autres photoamorceurs (additif (d)) qui déplacent ou élargissent la sensibilité spectrale. Ce sont en particulier des composés carbonyle aromatiques comme, par exemple, la benzophénone, la thioxanthone, et en particulier l'isopropylthioxanthone, des dérivés de phénothiazine, des dérivés d'anthraquinone et
25 de 3-acylcoumarine, des terphényles, des styrylcétones, des 3-(aroylméthylène)-thiazolines, la camphoquinone, ainsi que les colorants éosine, rhodamine et érythrosine, et des dérivés d'anthracène comme, par exemple, le 9-méthylantracène, le 9,10-diméthylantracène, le 9,10-diéthoxyanthracène, le 9-méthoxyanthracène, le 9-anthracèneméthanol, en particulier le 9,10-diméthoxy-2-éthylantracène et le 9,10-
30 diéthoxyanthracène. D'autres photosensibilisants sont cités par exemple dans le document de brevet WO 98/47046.

L'invention concerne aussi des compositions sensibles à un rayonnement telles que décrites ci-dessus, contenant, en plus des constituants (a1) ou (a2) et (b), au moins un composé sensibilisant (d), en particulier la benzophénone, la thioxanthone,
35 l'anthracène ou leurs dérivés.

On peut aussi utiliser dans la composition des composés donneurs

d'électrons comme, par exemple, des composés donneurs de type alkyl- et arylamine. Ces composés sont par exemple l'acide 4-diméthylaminobenzoïque, le 4-diméthylaminobenzoate d'éthyle, l'acide 3-diméthylaminobenzoïque, la 4-diméthylaminobenzoïne, le 4-diméthylaminobenzaldéhyde, le 4-diméthylaminobenzonitrile et le 1,2,4-triméthoxybenzène. On utilise de préférence ces composés donneurs à une concentration de 0,01 à 5 %, en particulier à une concentration de 0,05 à 0,50 % par rapport à la formulation.

D'autres exemples de photosensibilisants (d) sont

1. des thioxanthenes

- la thioxanthone, la 2-isopropylthioxanthone, la 2-chlorothioxanthone, la 2-dodécylthioxanthone, la 2,4-diéthylthioxanthone, la 2,4-diméthylthioxanthone, la 1-méthoxycarbonylthioxanthone, la 2-éthoxycarbonylthioxanthone, la 3-(2-méthoxyéthoxycarbonyl)thioxanthone, la 4-butoxycarbonylthioxanthone, la 3-butoxycarbonyl-7-méthylthioxanthone, la 1-chloro-4-propoxy-thioxanthone, la 1-cyano-3-chlorothioxanthone, la 1-éthoxycarbonyl-3-chlorothioxanthone, la 1-éthoxycarbonyl-3-éthoxythioxanthone, la 1-éthoxycarbonyl-3-aminothioxanthone, la 1-éthoxycarbonyl-3-phénylsulfurylthioxanthone, la 3,4-di[2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxycarbonyl]thioxanthone, la 1-éthoxycarbonyl-3-(1-méthyl-1-morpholinoéthyl)thioxanthone, la 2-méthyl-6-diméthoxyméthylthioxanthone, la 2-méthyl-6-(1,1-diméthoxybenzyl)thioxanthone, la 2-morpholinométhylthioxanthone, la 2-méthyl-6-morpholinométhylthioxanthone, le N-allylthioxanthone-3,4-dicarboximide, le N-octylthioxanthone-3,4-dicarboximide, le N-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)thioxanthone-3,4-dicarboximide, la 1-phénoxythioxanthone, la 6-éthoxycarbonyl-2-méthoxythioxanthone, la 6-éthoxycarbonyl-2-méthylthioxanthone, l'éther de 2-éthylhexyle et de 1,3-diméthyl-2-hydroxy-9H-thioxanthén-9-one, un ester de thioxanthone-2-polyéthylèneglycol, le chlorure de 2-hydroxy-3-(3,4-diméthyl-9-oxo-9H-thioxanthon-2-yloxy)-N,N,N-triméthyl-1-propanaminium;

2. des benzophénones

- la benzophénone, la 4-phénylbenzophénone, la 4-méthoxybenzophénone, la 4,4'-diméthoxybenzophénone, la 4,4'-diméthylbenzophénone, la 4,4'-dichlorobenzophénone, la 4,4'-diméthylaminobenzophénone, la 4,4'-diéthylaminobenzophénone, la 4-méthylbenzophénone, la 2,4,6-triméthylbenzophénone, la 4-(4-méthylthiophényl)benzophénone, la 3,3'-diméthyl-4-méthoxybenzophénone, le benzoylbenzoate de méthyle, la 4-(2-hydroxyéthylthio)benzophénone, la 4-(4-tolylthio)benzophénone, le chlorure de 4-benzoyl-N,N,N-triméthylbenzèneméthanaminium, le chlorure de 2-hydroxy-3-(4-benzoylphénoxy)-N,N,N-triméthyl-1-propanaminium monohydraté, la

4-(13-acryloyl-1,4,7,10,13-pentaoxatridécyl)benzophénone, le chlorure de 4-benzoyl-N,N-diméthyl-N-[2-(1-oxo-2-propényl)oxy]éthylbenzèneméthanaminium;

3. des 3-acylcoumarines

la 3-benzoylcoumarine, la 3-benzoyl-7-méthoxycoumarine, la 3-benzoyl-5,7-di(propoxy)coumarine, la 3-benzoyl-6,8-dichlorocoumarine, la 3-benzoyl-6-chlorocoumarine, la 3,3'-carbonylbis[5,7-di(propoxy)coumarine], la 3,3'-carbonylbis(7-méthoxycoumarine), la 3,3'-carbonylbis(7-diéthylaminocoumarine), la 3-isobutyroylcoumarine, la 3-benzoyl-5,7-diméthoxycoumarine, la 3-benzoyl-5,7-diéthoxycoumarine, la 3-benzoyl-5,7-dibutoxycoumarine, la 3-benzoyl-5,7-di(méthoxyéthoxy)coumarine, la 3-benzoyl-5,7-di(allyloxy)coumarine, la 3-benzoyl-7-diméthylaminocoumarine, la 3-benzoyl-7-diéthylaminocoumarine, la 3-isobutyroyl-7-diméthylaminocoumarine, la 5,7-diméthoxy-3-(1-naphtoyl)coumarine, la 5,7-diméthoxy-3-(1-naphtoyl)coumarine, la 3-benzoylbenzo[f]coumarine, la 7-diéthylamino-3-thiénoylcoumarine, la 3-(4-cyanobenzoyl)-5,7-diméthoxycoumarine;

4. des 3-(aroylméthylène)thiazolines

la 3-méthyl-2-benzoylméthylène-β-naphtothiazoline, la 3-méthyl-2-benzoylméthylènebenzothiazoline, la 3-éthyl-2-propionylméthylène-β-naphtothiazoline;

5. d'autres composés carbonyle

l'acétophénone, la 3-méthoxyacétophénone, la 4-phénylacétophénone, le benzile, le 2-acétylnaphtalène, le 2-naphtaldéhyde, la 9,10-anthraquinone, la 9-fluorénone, la dibenzosubérone, la xanthone, la 2,5-bis(4-diéthylaminobenzylidène)cyclopentanone, des α-(para-diméthylaminobenzylidène)cétones, comme la 2-(4-diméthylaminobenzylidène)indan-1-one ou la 3-(4-diméthylaminophényl)-1-indan-5-ylpropénone, le 2-benzoyl-3-(4-diméthylaminophényl)-2-propènenitrile, le 3-phénylthio-phtalimide, le N-méthyl-3,5-di(éthylthio)phtalimide, le N-méthyl-3,5-di(éthylthio)phtalimide.

Les sensibilisants (d) décrits ci-dessus sont courants dans la technique et sont donc utilisés en des quantités habituelles dans la technique, de préférence à une concentration de 0,05 à 5 %, en particulier à une concentration de 0,1 à 2 % par rapport à la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent comprendre en outre d'autres photoamorceurs (e) comme, par exemple, des photoamorceurs cationiques, des formateurs d'acides sous l'effet de la lumière et des photoamorceurs de radicaux libres comme co-amorceurs, en des quantités de 0,01 à 15 %, de préférence de 0,1 à 5 %.

Des exemples de photoamorceurs cationiques et de formateurs d'acides

sont des sels de phosphonium, des sels de diazonium, des sels de pyridinium, des sels de sulfonium, des sels de ferrocénium, par exemple l'hexafluorophosphate de (η^6 -isopropylbenzène)(η^5 -cyclopentadiényl)fer II Irgacure® 261, des nitrobenzyl-sulfonates, des alkyl- et aryl-N-sulfonyloxyimides et d'autres esters connus d'acides
5 alkylsulfoniques, des esters d'acides halogénoalkylsulfoniques, des 1,2-disulfones, des sulfonates d'oximes, le tosylate de benzoïne, la tolylsulfonyloxy-2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-1-propanone et d'autres β -céto-sulfones connues, des β -sulfonylsulfones, un bis(alkylsulfonyl)diazométhane, le bis(4-tert-butylphényl-sulfonyl)diazométhane, le benzoyl-tosyldiazométhane, des iminosulfonates, des
10 imidosulfonates et des trichlorométhyl-s-triazines, d'autres composés contenant des groupes halogénoalkyle et d'autres composés cités sous (b1).

Des exemples de photoamorceurs par voie radicalaire en tant que co-amorceurs sont des composés carbonyle comme ceux décrits dans le document de brevet US 4 560 709, le 1-benzoylcyclohexanol, le 2-benzoyl-2-propanol, une
15 oligo[2-hydroxy-2-méthyl-1-[4-(1-méthylvinyl)phényl]propanone] et la 2-hydroxy-1-[3-[4-(2-hydroxy-2-méthylpropionyl)phényl]-1,1,3-triméthylindane-5-yl]-2-méthylpropane-1-one.

On peut utiliser les compositions selon l'invention à des fins variées, par exemple comme encres d'imprimerie, comme des encres de sérigraphie, des encres
20 d'impression flexo ou des encres d'impression offset, comme vernis transparents, comme compositions de revêtement de surface colorées, comme compositions de revêtement de surface blanches, par exemple pour du bois ou des métaux, comme composition de revêtement en poudre, comme peintures, entre autres pour du papier, du bois, des métaux ou des matières plastiques, comme peinture durcissant à la
25 lumière du jour pour le marquage d'édifices et de routes, pour des procédés de reproduction photographique, pour des matériaux d'enregistrement holographique, pour des procédés d'enregistrement d'images ou pour la production de plaques d'impression devant être développées avec des solvants organiques ou à l'aide de milieux aqueux basiques, dans la production de masques pour la sérigraphie, comme
30 compositions de remplissage dentaire, comme adhésifs durcissables sous l'effet d'un rayonnement, comme adhésifs de contact, comme revêtements antiadhésifs, comme résines de stratification, comme photorésists, par exemple comme résists de galvanoplastie, résists de gravure ou résists permanents, comme films liquides et films secs, comme diélectriques structurables à la lumière, et comme masques de
35 soudure pour des circuits électroniques, comme résists dans la fabrication de filtres couleur pour tout type d'écran ou pour la production de structures dans la fabrication

d'écrans à plasma et d'écrans électroluminescents, dans la fabrication de commutateurs optiques, de réseaux optiques (réseaux d'interférences), dans le revêtement ou le soudage de composants électroniques, par exemple comme compositions d'isolation électrique, ou comme enrobages pour des fibres optiques, pour le revêtement en continu, comme systèmes indicateurs pour des rayonnements UV, des rayons X et des faisceaux électroniques, et dans la fabrication d'articles en trois dimensions, par exemple pour la stéréolithographie et pour des composites, par exemple des composites renforcés avec des fibres de verre, de carbone ou de graphite. Les compositions conviennent aussi pour la fabrication de lentilles optiques, par exemple de lentilles de contact ou de lentilles de Fresnel, ainsi que pour la fabrication d'appareils ou d'implants médicaux.

Les compositions photodurcissables selon l'invention conviennent, par exemple, comme matériaux de revêtement pour toutes sortes de substrats, par exemple de la laine, des textiles, du papier, des céramiques, du verre, du marbre, des matières plastiques comme du polyester, du poly(téréphtalate d'éthylène), des polyoléfines ou de l'acétate de cellulose, en particulier sous forme de films, et de métaux comme Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg ou Co et GaAs, Si ou SiO₂, sur lesquels on veut appliquer un revêtement ou une image par exposition formant une image, ou sur lesquels on veut appliquer une couche de résist structurée.

Le revêtement des substrats peut s'effectuer par application d'une composition liquide, d'une solution ou d'une suspension sur le substrat. Le choix du solvant et la concentration dépendent principalement de la nature de la composition et du procédé de revêtement. Le solvant devrait être inerte, c'est-à-dire qu'il ne devrait participer à aucune réaction chimique avec les constituants et qu'il devrait pouvoir être éliminé par séchage après l'opération de revêtement.

Des exemples de solvants appropriés sont des cétones, des éthers et des esters comme la méthyléthylcétone, l'isobutylméthylcétone, la cyclopentanone, la cyclohexanone, la 2-heptanone, la méthylamylcétone, la N-méthylpyrrolidone, la γ -butyrolactone, le dioxane, le tétrahydrofurane, le 2-méthoxyéthanol, le 2-éthoxyéthanol, le 1-méthoxy-2-propanol, le 1,2-diméthoxyéthane, l'acétate d'éthyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate de l'éther monométhylique du propylèneglycol, le lactate d'éthyle, le carbonate de propylène et le 3-éthoxypropionate d'éthyle.

Après avoir revêtu le substrat, on élimine en général le solvant par séchage.

On applique uniformément la formulation sur un substrat par des procédés de revêtement connus, par exemple par revêtement par centrifugation,

application à la racle, application au rideau, application au pinceau ou pulvérisation, en particulier par pulvérisation électrostatique et enduction par rouleau inversé, et par revêtement par électrophorèse. On peut aussi appliquer la couche photosensible sur un support flexible temporaire, puis revêtir le substrat final, par exemple une carte de circuit imprimé à couche de cuivre, en transférant la couche par stratification.

La quantité appliquée (épaisseur de couche) et le type de substrat (support de la couche) dépendent du domaine d'utilisation désiré. L'épaisseur de couche est en général comprise entre environ 0,1 μm et plus de 100 μm , de préférence entre 0,5 μm et 50 μm . Dans la fabrication d'articles en trois dimensions, par exemple par stéréolithographie, les dimensions des articles pouvant être obtenues ne sont limitées que par la taille de l'appareil d'exposition.

Les compositions sensibles à un rayonnement selon l'invention sont utilisées par exemple comme résists négatifs ayant une photosensibilité très élevée et pouvant être développés dans un milieu aqueux basique sans gonfler. Elles sont appropriées comme photorésists en électronique, par exemple comme résists de galvanoplastie, résists de gravure, et dans des films liquides et secs, des masques de soudage, comme résists dans la production de filtres couleur pour tout type d'écran, ou pour former des structures dans la fabrication d'écrans à plasma et d'écrans électroluminescents, dans la fabrication de plaques d'impression, par exemple de plaques d'impression offset, dans la fabrication de moules d'impression pour la typographie, l'impression à plat, l'impression en creux ou l'impression flexo, ou de moules de sérigraphie, la production de copies en relief, par exemple pour la production de textes en braille, pour la production de tampons, pour l'utilisation dans la gravure de moulages ou pour l'utilisation comme microrésist dans la fabrication de circuits intégrés. On peut aussi utiliser les compositions comme diélectriques photostructurables, pour encapsuler des matériaux ou comme revêtements isolants dans la fabrication de puces d'ordinateur, de circuits imprimés et d'autres composants électriques ou électroniques. Les supports de couche possibles et les conditions de traitement pour les substrats revêtus varient en conséquence.

On utilise aussi les compositions selon l'invention dans la fabrication de matériaux à une seule couche ou multicouches pour l'enregistrement d'images ou la reproduction d'images (copies, reprographie) qui peuvent être monochromatiques ou polychromatiques. Ils comprennent des matériaux pour la mise en mémoire holographique d'informations, par exemple pour la mise en mémoire d'images holographiques ou de données holographiques en trois dimensions. On peut aussi utiliser ces matériaux dans des systèmes d'essais de couleurs. Dans cette technologie,

on peut aussi utiliser des formulations comprenant des microcapsules et, pour produire l'image, on peut mettre en œuvre une étape thermique après l'étape d'exposition. Ces systèmes et ces technologies et leur utilisation sont décrits par exemple dans le document de brevet US 5 376 459.

5 Pour des enregistrements photographiques d'informations, on utilise par exemple des films de polyester, de l'acétate de cellulose ou des papiers revêtus de plastique; pour des moules d'impression offset, on utilise en particulier de l'aluminium traité; pour la production de circuits imprimés, on utilise des stratifiés revêtus de cuivre; et pour la production de circuits intégrés, on utilise des pastilles de
10 silicium. Les épaisseurs de couche sont en général d'environ 0,5 μm à 10 μm pour les matériaux photographiques et les moules d'impression offset, et de 1,0 μm à environ 100 μm pour les circuits imprimés.

L'invention concerne aussi l'utilisation de composés de formule I comme
15 donneurs d'acide sensibles à un rayonnement dans la fabrication de compositions de revêtement de surface, d'encre d'imprimerie, de plaques d'impression, de compositions dentaires, de résines de stéréolithographie, d'adhésifs, de revêtements antiadhésifs, de filtres couleurs, de matériaux de résist ou de matériaux d'enregistrement d'images.

L'invention concerne aussi un substrat revêtu qui est revêtu sur au moins
20 une surface d'une composition selon l'invention, et un procédé de production d'images en relief dans lequel on applique une composition selon l'invention sur un substrat, puis on l'expose en formant une image.

L'expression "exposition formant une image" comprend l'irradiation à travers un masque contenant une configuration prédéterminée, par exemple une
25 diapositive, un masque métallique, un masque de chrome sur un support transparent, une exposition au moyen d'un rayon laser qui se déplace, par exemple de manière commandée par un ordinateur, sur la surface du substrat revêtu et qui produit ainsi une image, et l'irradiation par des faisceaux électroniques commandés par l'ordinateur. Des images peuvent aussi être produites par interférence entre deux
30 faisceaux ou images, par exemple pour des applications holographiques. On peut aussi utiliser des masques à cristaux liquides qui peuvent être activés pixel par pixel pour produire des images numériques, de la manière décrite par exemple par A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre dans *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997, 107, pp. 275-281 et par K.-P. Nicolay dans *Offset Printing* 1997,
35 6, pp. 34-37.

De la manière déjà indiquée, on peut en particulier utiliser aussi les

composés de formule I comme donneurs d'acides dans des photorésists. On peut obtenir des systèmes de résists par exposition formant une image de formulations comprenant des composés de formule I, suivie d'une étape de développement. Le terme "photorésist" n'est pas limité aux résists chimiquement renforcés décrits de manière plus détaillée ci-dessous, mais comprend tous les matériaux de résist dans lesquels les réactions sont amorcées par la production photochimique d'un acide et qui, dans une étape de développement, entraînent une différence de solubilité entre les régions exposées et les régions non exposées. Par exemple, les résists qui peuvent être traités dans un milieu aqueux de la manière décrite par exemple dans le document de brevet US 5 998 092 et dans *SPIE*, vol. 3999, pp. 569-578 (2000), ainsi que les résists à base d'un réarrangement de Pinacol, de la manière décrite par exemple dans *SPIE*, vol. 3999, pp. 62-73 (2000), sont aussi compris.

En conséquence, l'invention concerne aussi un photorésist comprenant un composé de formule I comme donneur d'acide sensible à un rayonnement.

Par "photorésist chimiquement renforcé", il faut comprendre une formulation de résist dans laquelle le constituant sensible à un rayonnement fournit une quantité catalytique d'acide, qui à son tour catalyse une réaction chimique d'au moins un constituant sensible aux acides du résist. Il en résulte une différence de solubilité des portions irradiées et non irradiées du résist. Du fait de la nature catalytique de ce processus, une molécule d'acide peut amorcer des réactions à de nombreux sites parce qu'elle se diffuse dans la matrice de polymère réactif d'un site de réaction au suivant, à condition qu'elle ne soit pas capturée ni détruite par des réactions secondaires. Par conséquent, même une faible concentration d'acide suffit pour l'obtention de grandes différences de solubilité entre les portions irradiées et non irradiées du résist. Il suffit donc en général de n'ajouter qu'une petite quantité de composé acide latent. Les donneurs d'acides latents doivent toutefois être chimiquement et thermiquement stables jusqu'à l'irradiation. Il faut aussi que les catalyseurs latents soient bien solubles dans la formulation de résist liquide et dans le film de résist solide pour éviter la formation de particules qui auraient un effet défavorable sur l'utilisation des résists dans des opérations de traitement micro-électroniques.

Il est clair d'après les remarques ci-dessus que la stabilité chimique et thermique du donneur d'acide latent est essentielle pour son utilisation dans des photorésists chimiquement renforcés.

La différence de solubilité entre les zones exposées et les zones non exposées du résist, qui résulte de l'effet de la réaction catalysée par un acide, dépend

des autres constituants du résist. Si les compositions selon l'invention comprennent des constituants qui augmentent la solubilité de la composition dans le révélateur après l'irradiation et éventuellement après le post-traitement thermique, ce sont des photorésists positifs.

5 L'invention concerne donc aussi un photorésist positif.

En revanche, si les constituants de la composition abaissent la solubilité dans le révélateur après l'irradiation et éventuellement après le post-traitement thermique, la composition est un photorésist négatif.

L'invention concerne donc aussi un photorésist négatif.

10 On peut trouver une mise au point sur les photorésists chimiquement renforcés par exemple dans H. Ito, *IBM Journal of Research and Development*, vol. 41, n° 1/2, page 69 (1997); H. Ito, *SPIE* vol. 3678, page 2 (1999); pour les résists négatifs, dans: J.M. Shaw et coll., *IBM Journal of Research and Development*, vol. 41, n° 1/2, page 81 (1997).

15 Un composé monomère, oligomère ou polymère qui, dans les portions non exposées, abaisse la solubilité d'un polymère liant soluble en milieu basique également présent dans la formulation de résist, et qui est lui-même insoluble en milieu basique dans les régions non exposées, ce qui fait que le film de résist est conservé dans les portions non exposées après le développement dans une solution
20 basique, mais qui se dissocie en présence d'un acide ou peut se réarranger de manière que le produit réactionnel devienne soluble dans un révélateur basique, est appelé inhibiteur de solubilité dans ce qui suit.

L'invention comprend aussi une composition de photorésist positif chimiquement renforcé pouvant être développée dans un milieu basique, cette
25 composition de photorésist comprenant

(a3) au moins un polymère ayant des groupes labiles en milieu acide qui se décomposent en présence d'un acide et augmentent la solubilité du film de résist des zones exposées dans une solution de révélateur basique, et

(b) au moins un composé de formule I.

30 L'invention comprend aussi une composition de photorésist positif chimiquement renforcé pouvant être développée dans un milieu basique, cette composition de photorésist comprenant

(a4) au moins un inhibiteur de solubilité monomère ou oligomère ayant au moins un
35 groupe labile en milieu acide qui se décompose en présence d'un acide et augmente la solubilité dans des solutions de révélateur aqueuses basiques, et au moins un polymère soluble en milieu basique

(b) au moins un composé de formule I.

L'invention comprend aussi une composition de photorésist positif chimiquement renforcé pouvant être développée dans un milieu basique, cette composition de photorésist comprenant

5 (a3) au moins un polymère ayant des groupes labiles en milieu acide qui se décomposent en présence d'un acide et augmentent la solubilité de la zone exposée dans une solution de révélateur aqueuse basique;

(a4) un inhibiteur de solubilité monomère ou oligomère ayant au moins un groupe labile en milieu acide qui se décompose en présence d'un acide et augmente la solubilité de la zone exposée dans une solution de révélateur aqueuse basique;

10 (a5) un composé monomère, oligomère ou polymère soluble en milieu basique en une concentration qui maintient le film de résist des zones non exposées complètement insoluble dans un révélateur basique; et

(b) au moins un composé de formule I.

15 L'invention comprend aussi une composition de photorésist chimiquement renforcé comprenant

(a3) au moins un polymère ayant des groupes labiles en milieu acide qui se décomposent en présence d'un acide et augmentent la solubilité dans une solution de révélateur aqueuse basique;

20 (a4) au moins un inhibiteur de solubilité monomère ou oligomère ayant un groupe labile en milieu acide qui se décompose en présence d'un acide et augmente la solubilité dans une solution de révélateur aqueuse basique;

(a5) au moins un composé monomère, oligomère ou polymère soluble en milieu basique; et

25 (b) comme donneur d'acide photosensible, au moins un composé de formule I.

Les compositions peuvent contenir, en plus du constituant (b), d'autres donneurs d'acide photosensibles et/ou d'autres additifs (c) et/ou photosensibilisants (d).

30 Des additifs (d) et des photosensibilisants (d) appropriés ont été décrits ci-dessus.

Des systèmes de photorésists positifs chimiquement renforcés de ce type sont décrits, par exemple, dans E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, T. X. Neenan, *Chem. Mater.* 1991, 3, 394; ou dans C. G. Willson, "Introduction to Microlithography", 2^{ème} édition; L. S. Thompson, C. G. Willson, M. J. Bowden, Eds., 35 Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1994, p. 139.

Des exemples appropriés de groupes labiles en milieu acide qui se

décomposent en présence d'un acide et forment des groupes hydroxyle aromatiques, des groupes carboxyle, des groupes céto et des groupes aldéhyde et augmentent la solubilité dans des solutions de révélateur aqueuses basiques comprennent des groupes éther d'alcoxyalkyle, des groupes éther de benzyle, des groupes éther de tétrahydrofuranyle, des groupes éther de tétrahydropyranyle, des groupes ester de tert-alkyle, des groupes ester de 2-méthyl-2-adamantyle, des groupes ester de 8-éthyl-8-tricyclodécanyle, des groupes éther de trityle, des groupes éther de silyle, des groupes carbonate d'alkyle comme, par exemple, des groupes tert-butyloxycarbonyloxy, des groupes ester de trityle, des groupes ester de silyle, des groupes esters d'alcoxyméthyle, des groupes ester de cumyle, des groupes acétal, des groupes cétal, des groupes ester de tétrahydropyranyle, des groupes ester de tétrahydrofuranyle, des groupes éther d'alkyle tertiaire, etc.

Les polymères ayant des groupes fonctionnels qui se décomposent sous l'effet d'un acide pour augmenter la solubilité du film de résist comprenant ce polymère dans une solution de révélateur basique et qui peuvent être ajoutés aux compositions de la présente invention peuvent porter les groupes labiles en milieu acide dans le squelette du polymère et/ou dans les chaînes latérales. Les groupes labiles en milieu acide sont de préférence situés dans les chaînes latérales du polymère.

On peut obtenir des polymères appropriés ayant des groupes labiles en milieu acide par des réactions de formation d'analogues de polymères dans lesquelles on transforme certains ou la totalité des groupes solubles en milieu basique en le groupe labile en milieu acide en question. La préparation directe par (co)polymérisation de monomères contenant déjà les groupes labiles en milieu acide est possible aussi. Des exemples de la préparation ont été publiés dans les documents de brevet EP 254 853, EP 878 738, EP 877 293, JP-A-2-25850, JP-A-3-223860 et JP-A-4-251259.

Dans les polymères contenant par exemple des groupes éther de silyle, acétal, cétal et ester d'alcoxyalkyle (groupes de blocage dits à faible énergie d'activation - groupes protecteurs ayant une faible énergie d'activation), ces groupes protecteurs sont dissociés en présence d'un acide même à des températures relativement basses lors du chauffage après l'exposition (en général entre la température ambiante et 110°C). Les polymères qui portent des groupes ester de tert-butyle, des groupes ester d'adamantyle ou des groupes tert-butyloxycarbonyle (groupes TBOC) ou d'autres groupes ester portant un atome de carbone secondaire ou tertiaire en plus de l'atome d'oxygène de la liaison ester (groupes de blocage dits à

haute énergie d'activation - groupes protecteurs ayant une énergie d'activation élevée) nécessitent en général un chauffage pour la dissociation complète des groupes protecteurs en présence d'un acide après l'exposition. On peut aussi utiliser des systèmes hybrides dans lesquels des groupes protecteurs à énergie d'activation élevée et des groupes protecteurs à faible énergie d'activation sont présents dans le même polymère. On connaît aussi des groupes protecteurs dits "à deux modes de fonctionnement" qui combinent en eux-mêmes une liaison se coupant facilement, par exemple dans un groupe acétal, et une liaison plus difficile à couper, par exemple dans un groupe ester de tert-butyle, de la manière décrite par exemple dans "Proceedings of SPIE", *Advances in Resist Technology and Processing XVII*, vol. 3999, partie 1, pages 579-590, 28 février - 1^{er} mars 2000. On peut aussi utiliser des mélanges de polymères ayant des groupes protecteurs de type chimique différent dans les compositions photosensibles selon l'invention.

Des polymères préférés ayant des groupes protecteurs labiles en milieu acide sont des polymères et des copolymères comprenant les différents types de monomères suivants:

- 1) des monomères contenant des groupes labiles en milieu acide qui se décomposent en présence d'un acide et qui augmentent la solubilité dans une solution de révélateur aqueuse basique, et
- 2) des monomères ne contenant pas de groupes labiles en milieu acide, ni de groupes qui favorisent la solubilité dans une solution basique, et/ou
- 3) des monomères qui favorisent la solubilité du polymère en milieu aqueux basique.

Des exemples de monomères de type 1) sont ceux déjà décrits ci-dessus comme constituant (a2) approprié.

Des exemples de comonomères de type 2) sont: des monomères vinyliques aromatiques comme le styrène, l' α -méthylstyrène, l'acétoxystyrène, l' α -méthylnaphtalène, l'acénaphthalène, des éthers vinyliques comme l'éther d'éthyle et de vinyle et le 3,4-dihydro-2H-pyrane, l'éther de cyclohexyle et de vinyle, des cyclooléfines comme le norbornène, le 2-hydroxy-5-norbornène, le 2-hydroxyéthylcarboxylate de 2-norbornén-5-yle, des composés vinyliques alicycliques comme le vinylnorbornane, le vinyladamantane, le vinylcyclohexane, des (méth)acrylates d'alkyle comme le méthacrylate de méthyle, l'acrylonitrile, le vinylcyclohexanol et l'anhydride maléique.

Des exemples de comonomères de type 3) sont: des composés vinyliques aromatiques comme l'hydroxystyrène, des composés de l'acide acrylique comme

l'acide méthacrylique, l'éthylcarbonyloxystyrène et ses dérivés et des acides cyclooléfiniques comme l'acide 5-norbornène-2-carboxylique. Des polymères de ce type sont décrits par exemple dans les documents de brevet US 5 827 634, US 5 625 020, US 5 492 793, US 5 372 912, EP 660 187, US 5 679 495, EP 813 113 et
5 EP 831 369. D'autres exemples sont l'acide crotonique, l'acide isocrotonique, l'acide 3-buténoïque, l'acide acrylique, l'acide 4-penténoïque, l'acide propionique, l'acide 2-buténoïque, l'acide maléique, l'acide fumarique et l'acide acétylèncarboxylique. Les polymères appropriés dans la composition selon l'invention ne sont cependant pas limités aux exemples donnés ci-dessus.

10 La teneur en monomère labile en milieu acide du polymère peut varier dans de larges limites et dépend de la teneur en autres comonomères et de la solubilité en milieu basique du polymère protégé. En général, la teneur en monomères ayant des groupes labiles en milieu acide du polymère est de 5 à 60 % en mol.

15 Les copolymères ayant des groupes labiles en milieu acide ont de préférence une M_w d'environ 3 000 à environ 200 000, en particulier d'environ 5 000 à environ 50 000 et une distribution des masses molaires d'environ 3 au plus, de préférence d'environ 2 au plus. Des polymères non phénoliques, par exemple un copolymère d'un acrylate d'alkyle comme, par exemple, l'acrylate de tert-butyle ou le
20 méthacrylate de tert-butyle, et d'un composé vinyle alicyclique comme un composé de vinylnorbornanyle ou de vinylcyclohexanol, peuvent être obtenus par polymérisation radicalaire ou d'autres procédés connus, et ont avantageusement une valeur de M_w d'environ 8 000 à environ 50 000, et une distribution des masses molaires d'environ 3 au plus.

25 On peut ajouter avantageusement d'autres comonomères en une quantité appropriée pour, par exemple, ajuster la température de transition vitreuse ou analogue.

Dans la présente invention, on peut aussi utiliser des mélanges de deux ou plusieurs polymères ayant des groupes labiles en milieu acide. On peut utiliser par
30 exemple un mélange de polymères ayant des groupes labiles en milieu acide qui se dissocient très facilement, comme des groupes acétal ou des groupes tétrahydropyranyloxy, et d'un polymère ayant des groupes labiles en milieu acide qui se dissocient moins facilement comme, par exemple, des groupes ester d'alkyle tertiaire. On peut aussi utiliser des groupes labiles en milieu acide de différente taille
35 en mélangeant deux ou plusieurs polymères ayant différents groupes labiles en milieu acide comme, par exemple, un groupe ester de tert-butyle et un groupe 2-

méthyladamantyle ou un groupe 1-éthoxyéthoxy et un groupe tétrahydropyranyloxy. On peut aussi utiliser un mélange d'une résine non réticulée et d'une résine réticulée.

Selon l'invention, la proportion de tels polymères est de préférence d'environ 30 à 99 % en masse, en particulier de 50 à 98 % en masse, par rapport à la teneur en matières solides. On peut aussi introduire dans la composition une résine soluble en milieu basique ou un composé monomère ou oligomère soluble en milieu basique sans groupes labiles en milieu acide, par exemple pour ajuster la solubilité en milieu basique. On peut trouver des exemples de mélanges de polymères ayant différents groupes labiles en milieu acide par exemple dans les documents de brevet
10 EP 780 732, EP 679 951 et US 5 817 444.

On utilise de préférence des inhibiteurs de solubilité monomères et oligomères (a4) dans la composition selon l'invention.

Des inhibiteurs de solubilité (a4) monomères ou oligomères dans la composition selon l'invention sont des composés ayant au moins un groupe labile en milieu acide qui se dissocie en présence d'un acide et augmente la solubilité dans une solution de révélateur aqueuse basique. Des exemples comprennent des groupes éther d'alcoxyméthyle, des groupes de tétrahydrofuranyle, des groupes éther de tétrahydropyryle, des groupes éther d'alcoxyéthyle, des groupes éther de trityle, des groupes éther de silyle, des groupes carbonate d'alkyle, des groupes ester de trityle, des groupes ester de silyle, des groupes ester d'alcoxyméthyle, des groupes carbamate de vinyle, des groupes carbamate d'alkyle tertiaire, des groupes tritylamino, des groupes ester de cumyle, des groupes acétal, des groupes cétal, des groupes ester de tétrahydropyranyle, des groupes ester de tétrahydrofuranyle, des groupes éther d'alkyle tertiaire, des ester d'alkyle tertiaire, etc. La masse molaire des inhibiteurs de solubilité dissociables en milieu acide appropriés dans la présente invention est
20 d'environ 3 000 au plus, en particulier d'environ 100 à 3 000, de préférence d'environ 200 à 2 500.

Des exemples d'inhibiteurs de solubilité monomères et oligomères ayant des groupes labiles en milieu acide sont décrits, par exemple, en tant que composés ayant les formules (I) à (XVI) dans le document de brevet EP 831 369. D'autres exemples appropriés de ces composés sont donnés dans les documents de brevet US 5 356 752, US 5 037 721, US 5 015 554, JP-A-1-289946, JP-A-1-289947, JP-A-2-2560, JP-A-3-128959, JP-A-3-158855, JP-A-3-179353, JP-A-3-191351, JP-A-3-200251, JP-A-3-200252, JP-A-3-200253, JP-A-3-200254, JP-A-3-200255, JP-A-3-259149, JP-A-3-279958, JP-A-3-279959, JP-A-4-1650, JP-A-4-1651, JP-A-11260, JP-A-4-12356, JP-A-4-12357, et dans les demandes de brevets japonais n° 3-33229,
30 35

3-230790, 3-320438, 4-254157, 4-52732, 4-103215, 4-104542, 4-107885, 4-107889 et 4-152195. Des composés comme le cholate de tert-butyle, le désoxycholate de tert-butyle et des dimères de glutarate cholate de tert-butyle (voir, par exemple, *SPIE* vol. 3999, p. 127 (2000)), sont particulièrement appropriés pour des résists dans la gamme
5 des UV de courte longueur d'onde.

La composition selon l'invention peut aussi comprendre des inhibiteurs de solubilité polymères, par exemple des polyacétals, tels que ceux décrits dans le document de brevet US 5 354 643, ou des poly-N,O-acétals, tels que ceux décrits dans le document de brevet US 5 498 506, en combinaison avec un polymère soluble
10 en milieu basique, et en combinaison aussi avec un polymère ayant des groupes labiles en milieu acide qui augmentent la solubilité du film de résist dans le révélateur après l'exposition, ou en combinaison avec les deux types de polymères décrits.

Dans les compositions selon l'invention, la teneur en inhibiteur de solubilité est d'environ 3 à 55 % en masse, en particulier d'environ 5 à 45 % en masse, de préférence de 10 à 35 % en masse par rapport à la teneur en matières solides, lorsque les inhibiteurs de solubilité ayant des groupes labiles en milieu acide sont utilisés en combinaison avec des polymères solubles en milieu basique et/ou des polymères ayant des groupes labiles en milieu acide.
15

On utilise de préférence des polymères solubles (a5) dans les compositions selon l'invention en une solution aqueuse basique. Des exemples comprennent des résines novolaques, des résines novolaques hydrogénées, des résines d'acétonepyrogallol, du poly(o-hydroxystyrène), du poly(m-hydroxystyrène), du poly(p-hydroxystyrène), des poly(hydroxystyrènes) hydrogénés, des
20 poly(hydroxystyrènes) halogénés ou alkylés, des copolymères hydroxystyrène/maléimide N-substitué, des copolymères d'o-/p- et m-/p-hydroxystyrène, des poly(hydroxystyrènes) partiellement O-alkylés [par exemple des poly(hydroxystyrènes) O-substitués par méthyle, 1-méthoxyéthyle, 1-éthoxyéthyle, 2-tétrahydropyranyle et (tert-butoxycarbonyl)méthyle ayant une proportion de
25 substitution d'environ 5 à 30 % en mol de groupes hydroxyle], des poly(hydroxystyrènes) O-acylés [par exemple des poly(hydroxystyrènes) O-substitués par acétyle et tert-butoxycarbonyl, ayant une proportion de substitution d'environ 5 à 30 % en mol de groupes hydroxyle], des copolymères styrène/
30 anhydride maléique, des copolymères styrène/hydroxystyrène, des copolymères α -méthylstyrène/hydroxystyrène, des résines méthacryliques carboxylées, et leurs dérivés. D'autres polymères appropriés sont un poly(acide (méth)acrylique) [par
35

exemple du poly(acide acrylique)], des copolymères acide (méth)acrylique/
(méth)acrylate [par exemple des copolymères acide acrylique/acrylate de méthyle,
des copolymères acide méthacrylique/méthacrylate de méthyle ou des copolymères
acide méthacrylique/méthacrylate de méthyle/méthacrylate de tert-butyle], des
5 copolymères acide (méth)acrylique/alcène [par exemple des copolymères acide
acrylique/éthylène], des copolymères acide (méth)acrylique/(méth)acrylamide [par
exemple des copolymères acide acrylique/acrylamide], des copolymères acide
(méth)acrylique/chlorure de vinyle [par exemple des copolymères acide
acrylique/chlorure de vinyle], des copolymères acide (méth)acrylique/acétate de
10 vinyle [par exemple des copolymères acide acrylique/acétate de vinyle], des
copolymères acide maléique/éther de vinyle [par exemple des copolymères acide
maléique/éther de méthyle et vinyle], des copolymères monoester de l'acide
maléique/éther de méthyle et vinyle [par exemple des copolymères monoester
méthylique de l'acide maléique/éther de méthyle et vinyle], des copolymères acide
15 maléique/acide (méth)acrylique [par exemple des copolymères acide maléique/acide
acrylique ou des copolymères acide maléique/acide méthacrylique], des copolymères
acide maléique/acide (méth)acrylate [par exemple des copolymères acide
maléique/acrylate de méthyle], des copolymères acide maléique/chlorure de vinyle,
des copolymères acide maléique/acétate de vinyle et des copolymères acide
20 maléique/alcène [par exemple des copolymères acide maléique/éthylène et des
copolymères acide maléique/1-chloropropène]. Les polymères appropriés pour les
compositions selon l'invention ne sont cependant en aucune façon limités aux
exemples donnés ci-dessus.

Comme polymères solubles en milieu basique (a5), on préfère
25 particulièrement les résines novolaques, le poly(m-hydroxystyrène), le poly(p-
hydroxystyrène), des copolymères des monomères hydroxystyrène correspondants,
par exemple avec du p-vinylcyclohexanol, des poly(hydroxystyrènes) alkylés, des
poly(hydroxystyrènes) partiellement o- ou m-alkylés et o- ou m-acylés, des
copolymères styrène/hydroxystyrène et des copolymères α -méthylstyrène/hydroxy-
30 styrène. On peut obtenir les composés de novolaques par exemple par des réactions
de condensation - addition d'un ou plusieurs monomères comme constituants
principaux avec un ou plusieurs aldéhydes en présence d'un catalyseur acide.

Des exemples de monomères appropriés pour la préparation de résines
solubles en milieu basique sont des composés aromatiques hydroxylés comme le
35 phénol, des crésols, à savoir le m-crésol, le p-crésol et l'o-crésol, des diméthylphénols
(xylénols), par exemple le 2,5-diméthylphénol, le 3,5-diméthylphénol, le 3,4-

diméthylphénol et le 2,3-diméthylphénol, des alcoxyphénols, par exemple le p-méthoxyphénol, le m-méthoxyphénol, le 3,5-diméthoxyphénol, le 2-méthoxy-4-méthylphénol, le m-éthoxyphénol, le p-éthoxyphénol, le m-propoxyphénol, le p-propoxyphénol, le m-butoxyphénol et le p-butoxyphénol, des dialkylphénols, par exemple le 2-méthyl-4-isopropylphénol, et d'autres composés aromatiques hydroxylés comprenant le m-chlorophénol, le p-chlorophénol, l'o-chlorophénol, le dihydroxybiphényle, le bisphénol A, le phénylphénol et le résorcinol. On peut utiliser ces composés isolément ou dans des mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux. Les monomères pour des résines novolaques ne sont pas limités aux exemples cités ci-dessus.

Des exemples appropriés d'aldéhydes pour la polycondensation avec des composés phénoliques dans la préparation de novolaques sont le formaldéhyde, le p-formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le benzaldéhyde, le phénylacétaldéhyde, l' α -phénylpropionaldéhyde, le β -phénylpropionaldéhyde, l'o-hydroxybenzaldéhyde, le m-hydroxybenzaldéhyde, le p-hydroxybenzaldéhyde, l'o-chlorobenzaldéhyde, le m-chlorobenzaldéhyde, le p-chlorobenzaldéhyde, l'o-nitrobenzaldéhyde, le m-nitrobenzaldéhyde, l'o-méthylbenzaldéhyde, le m-méthylbenzaldéhyde, le p-méthylbenzaldéhyde, le p-éthylbenzaldéhyde, le p-n-butylbenzaldéhyde, le furfural, le chloroacétaldéhyde et des acétals qui en dérivent, comme le diéthylacétal du chloroacétaldéhyde. On préfère le formaldéhyde.

On peut utiliser ces aldéhydes isolément ou en une combinaison de deux ou plusieurs d'entre eux. Des exemples de catalyseurs acides appropriés comprennent l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide formique, l'acide acétique et l'acide oxalique.

La masse molaire moyenne des novolaques obtenues est avantageusement comprise entre environ 1 000 et 30 000, de préférence entre environ 2 000 et 20 000.

Les poly(hydroxystyrènes) et leurs dérivés et copolymères, tels que décrits ci-dessus en tant que polymères solubles en milieu basique (autres que les résines novolaques) ont avantageusement des masses molaires moyennes d'environ 2 000 au moins, en particulier de 4 000 à 200 000, de préférence de 5 000 à 50 000. Lorsque l'on veut produire un film ayant une résistance à la chaleur améliorée, la masse molaire moyenne est avantageusement d'au moins 5 000.

Dans le contexte de la présente invention, l'expression "masse molaire moyenne" s'entend comme la masse molaire déterminée par chromatographie par perméation de gel (étalonnée avec du polystyrène de référence).

Dans les compositions selon l'invention, on peut utiliser les polymères solubles en milieu basique sous forme de mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux.

La proportion de polymère soluble en milieu basique va avantageusement jusqu'à 80 % en masse, en particulier jusqu'à 60 % en masse, de préférence jusqu'à 40 % en masse par rapport à la teneur en matières solides de la formulation (c'est-à-dire sans le solvant), lorsque l'on utilise un mélange d'un polymère soluble en milieu basique et d'un polymère contenant des groupes qui se décomposent sous l'action d'un acide pour augmenter la solubilité dans une solution de révélateur basique.

Lorsque l'on utilise un polymère soluble en milieu basique avec un inhibiteur de solubilité, sans polymère ayant des groupes qui se décomposent sous l'action d'un acide, la proportion de polymère soluble en milieu basique est avantageusement de 40 à 90 % en masse, en particulier de 50 à 85 % en masse, de préférence de 60 à 80 % en masse.

La proportion de composés de formule I (constituant (b)) dans la formulation de résist positif est avantageusement d'environ 0,01 à 20 % en masse par rapport à la teneur en matières solides du photorésist.

L'utilisation des sels d'iodonium de formule I dans des systèmes chimiquement renforcés basés sur le principe de l'élimination de groupes protecteurs d'un polymère donne normalement un résist positif. Les résists positifs sont préférés aux résists négatifs dans de nombreuses applications, en particulier à cause de leur meilleure définition. Il y a cependant aussi un intérêt dans la production d'images négatives à l'aide du mécanisme de résist positif, pour combiner les avantages de la bonne définition du résist positif et les propriétés d'un résist négatif. On effectue cela par exemple en introduisant une étape dite d'inversion de l'image, de la manière décrite par exemple dans le document de brevet EP 361 906. A cet effet, on traite le matériau résist, après l'exposition formant une image, par exemple avec une base gazeuse, avant le développement, l'acide formé étant neutralisé en formant une image. On expose ensuite tout le résist et on le soumet à un traitement thermique, et on développe l'image négative de la manière habituelle.

Des constituants sensibles aux acides formant des résists négatifs sont en général des composés qui peuvent subir une réaction de réticulation avec eux-mêmes et/ou avec un ou plusieurs autres constituants de la composition, lorsqu'ils sont catalysés par un acide (par exemple par l'acide formé par l'exposition des composés de formule I selon l'invention). Des composés de ce type sont, par exemple, les résines durcissables en milieu acide connues, comme des résines acrylate, polyester, alkydes, mélamine, urée, époxy et phénoliques ou leurs mélanges. Les résines amino,

les résines phénoliques et les résines époxy sont particulièrement appropriées. Les résines durcissables en milieu acide de ce type sont généralement connues et sont décrites par exemple dans "*Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie*" 4^{ème} édition, vol. 15 (1978), pp. 613-628. Les constituants réticulants devraient
5 avantageusement être présents à une concentration d'environ 2 à 40 % en masse, de préférence de 5 à 30 % en masse, par rapport à la teneur en matières solides de la formulation de résist négatif.

L'invention comprend donc aussi un photorésist négatif chimiquement renforcé pouvant être développé dans un milieu basique, ce photorésist négatif
10 comprenant:

- (a6) une résine soluble en milieu basique comme constituant réticulant,
- (a7) un constituant qui subit une réaction de réticulation avec lui-même et/ou avec le constituant réticulant sous l'effet d'un acide, et
- (b) un composé de formule I comme donneur d'acide photosensible.

15 En plus du constituant (b), la composition peut comprendre d'autres donneurs d'acides photosensibles et/ou d'autres additifs (c), et des photosensibilisants (d). Des constituants (c) et (d) appropriés ont été décrits ci-dessus.

Comme constituant (a7), on prend en considération les composés indiqués ci-dessus dans la description du constituant (a1).

20 Des résines durcissables en milieu acide (a7) particulièrement préférées sont des résines amino comme des résines mélamine, urée, guanidine ou biuret non étherifiées ou étherifiées, en particulier des résines mélamine méthylées ou des résines mélamine butylées, des glycoluriles appropriés (tétrahydroimidazo[4,5-d]imidazole-2,5-(1H,3H)-diones) et des urones. Dans ce contexte, le terme "résine"
25 désigne à la fois des mélanges techniques courants qui comprennent en général aussi des oligomères, et des composés purs et de haute pureté.

La N-hexa(méthoxyméthyl)mélamine et le tétraméthoxyméthylglucorile, et la N,N'-diméthoxyméthylurone sont les résines durcissables en milieu acide préférées.

30 La concentration du composé de formule I dans le résist négatif est avantageusement d'environ 0,1 à 30 % en masse, en particulier jusqu'à 20 % en masse, de préférence de 1 à 15 % en masse par rapport à la teneur totale en matières solides de la composition.

Les compositions de résist négatif peuvent éventuellement comprendre
35 un agent réticulant polymère filmogène (liant) (a6). Ce sera de préférence une résine phénolique soluble en milieu basique. Des produits très appropriés à cet effet sont,

par exemple, des novolaques dérivées d'un aldéhyde, par exemple de l'acétaldéhyde ou du furfuraldéhyde, en particulier du formaldéhyde, et d'un phénol, par exemple du phénol non substitué, d'un phénol mono- ou disubstitué par le chlore, comme le p-chlorophénol, d'un phénol mono- ou disubstitué par des groupes alkyle en C₁-C₉, par exemple l'o-, le m- ou le p-crésol, les différents xylénols, le p-tert-butylphénol, ou le p-nonylphénol, du p-phénylphénol, du résorcinol, du bis(4-hydroxyphényl)méthane ou du 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane. Des homo- et copolymères à base de phénols à insaturation éthylénique, par exemple des homopolymères de phénols substitués par des groupes vinyle et 1-propényle comme le p-vinylphénol ou le p-(1-propényl)phénol ou des copolymères de ces phénols avec un ou plusieurs composés à insaturation éthylénique, par exemple des styrènes, conviennent aussi. La proportion d'agent réticulant est en général comprise entre environ 30 et 95 % en masse, en particulier entre 40 et 80 % en masse.

Une formulation de résist négatif particulièrement préférée comprend de 0,5 à 15 % en masse d'un composé de formule I (constituant (b)), de 40 à 99 % en masse d'une résine phénolique comme agent réticulant (constituant (a6)), et de 0,5 à 30 % en masse d'une résine mélamine (constituant (a7)), les pourcentages étant relatifs à la teneur totale en matières solides de la formulation.

On peut aussi utiliser les composés de formule I comme donneurs d'acides pouvant être activés par voie photochimique pour la réticulation par exemple de (méth)acrylates de poly(glycidyle) dans des systèmes de résists négatifs. De telles réactions de réticulation sont décrites par exemple par Chae et coll. dans *Pollimo* 1993; 17(3), 292.

Les formulations de photorésists positifs et négatifs peuvent comprendre, en plus du constituant (b), d'autres donneurs d'acides photosensibles (b1), d'autres additifs (c), des sensibilisants (d) et/ou d'autres photoamorceurs (e).

L'invention concerne donc aussi des compositions de résists chimiquement renforcés, telles que décrites ci-dessus, qui comprennent, en plus des constituants (a1) ou (a2) et (b), ou des constituants (a3), (a4), (a5) et (b), ou des constituants (a6), (a7) et (b), d'autres additifs (c), d'autres donneurs d'acides photosensibles (b1), d'autres photoamorceurs (e) et/ou des photosensibilisants (d).

Les composés de formule I peuvent être utilisés dans les compositions selon l'invention en combinaison avec d'autres donneurs d'acides photolatents connus (b1) comme, par exemple, d'autres sels d'onium, des 6-nitrobenzylsulfonates, des composés de bis-sulfonyldiazométhane, des sulfonates d'oximes, etc. On trouvera des exemples d'acides photolatents connus pour des photorésists chimiquement renforcés

par exemple dans les documents de brevet US 5 731 364, US 5 800 964, EP 704 762, US 5 468 589, US 5 558 971, US 5 558 976 et en particulier EP 794 457 et EP 795 786.

Lorsque l'on utilise des mélanges de composés de formule I (b) avec d'autres acides photolatents (b1), le rapport de (b) à (b1) est par exemple de 1:99 à 99:1.

Des exemples d'acides photolatents (b1) appropriés comprennent:

- (1) des composés de sels d'onium, par exemple d'autres sels d'iodonium, des sels de sulfonium, des sels de phosphonium, des sels de diazonium, des sels de pyridinium.
 10 On préfère le triflate de diphényliodonium, le pyrènesulfonate de diphényliodonium, le dodécylphénylsulfonate de diphényliodonium, le triflate de triphénylsulfonium, l'hexafluoroantimonate de triphénylsulfonium, l'hexafluoroantimonate de diphényliodonium, le naphthalènesulfonate de triphénylsulfonium, le toluylsulfonate d'(hydroxyphényl)benzylméthylsulfonium, etc..
- 15 (2) des composés halogénés, par exemple des composés hétérocycliques contenant des groupes halogénoalkyle, des composés hydrocarbonés contenant des groupes halogénoalkyle, etc. On préfère des dérivés de (trichlorométhyl)-s-triazine, comme la phénylbis(trichlorométhyl)-s-triazine, la méthoxyphénylbis(trichlorométhyl)-s-triazine, la naphtylbis(trichlorométhyl)-s-triazine, etc.; le 1,1-bis(4-chlorophényl)-
 20 2,2,2-trichloroéthane, etc.;
- (3) des composés de sulfones, par exemple des β -céto-sulfones, β -sulfonylsulfones et leurs dérivés α -diaz, etc. On préfère la phénacylphénylsulfone, la mésitylphénacylsulfone, le bis(phénylsulfonyl)méthane, le bis(phénylsulfonyl)diazométhane.
- 25 (4) des composés de sulfonates, par exemple des esters d'acides alkylsulfoniques, des esters d'acides halogénoalkylsulfoniques, des esters d'acides arylsulfoniques, des iminosulfonates, des imidosulfonates, etc. On préfère des imidosulfonates, par exemple le N-(trifluorométhylsulfonyloxy)succinimide, le N-(trifluorométhylsulfonyloxy)phtalimide, le N-(trifluorométhylsulfonyloxy)naphtylimide, le N-(trifluorométhylsulfonyloxy)-
 30 (trifluorométhylsulfonyloxy)diphénylmaléimide, le N-(trifluorométhylsulfonyloxy)-bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2,3-dicarboximide, le N-(trifluorométhylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2,3-dicarboximide, le N-(trifluorométhylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2,3-dicarboximide, le N-(trifluorométhylsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]heptane-5,6-oxy-2,3-dicarboximide, le N-(camphanylsulfonyloxy)succinimide, le N-(camphanylsulfonyloxy)phtalimide, le N-(camphanylsulfonyloxy)naphtylimide, le N-(camphanylsulfonyloxy)diphénylmaléimide, le N-
 35

(camphanylsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2,3-dicarboximide, le N-(camphanylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2,3-dicarboximide, le N-(camphanylsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]heptane-5,6-oxy-2,3-dicarboximide, le N-(4-méthylphénylsulfonyloxy)succinimide, le N-(4-méthylphénylsulfonyloxy)-phtalimide, le N-(4-méthylphénylsulfonyloxy)naphtylimide, le N-(4-méthylphénylsulfonyloxy)naphtylimide, le N-(4-méthylphénylsulfonyloxy)diphénylmaléimide, le N-(4-méthylphénylsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2,3-dicarboximide, le N-(4-méthylphénylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2,3-dicarboximide, le N-(4-méthylphénylsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]heptane-5,6-oxy-2,3-dicarboximide, le N-(2-trifluorométhylphénylsulfonyloxy)succinimide, le N-(2-trifluorométhylphénylsulfonyloxy)naphtylimide, le N-(2-trifluorométhylphénylsulfonyloxy)diphénylmaléimide, le N-(2-trifluorométhylphénylsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2,3-dicarboximide, le N-(2-trifluorométhylphénylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2,3-dicarboximide, le N-(2-trifluorométhylphénylsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]heptane-5,6-oxy-2,3-dicarboximide, etc.

D'autres composés de sulfonates appropriés sont, par exemple, le tosylate de benzoïne, le trisulfate de pyrogallol, un triester de l'acide pyrogallolméthanesulfonique, le 9,10-diéthoxyanthracyl-2-sulfonate de nitrobenzyle, le cyanure d' α -(4-toluènesulfonyloxyimino)benzyle, le cyanure d' α -(4-toluènesulfonyloxyimino)-4-méthoxybenzyle, le cyanure d' α -(4-toluènesulfonyloxyimino)-2-thiényméthyle, l' α -(méthylsulfonyloxyimino)-1-cyclohexénylacétonitrile, l' α -(butylsulfonyloxyimino)-1-cyclopenténylacétonitrile, le (4-méthylsulfonyloxyiminocyclohexa-2,5-diénylidène)phénylacétonitrile, le (5-méthylsulfonyloxyimino-5H-thiophén-2-ylidène)phénylacétonitrile, le (5-méthylsulfonyloxyimino-5H-thiophén-2-ylidène)-(2-méthylphényl)acétonitrile, le (5-méthylsulfonyloxyimino-5H-thiophén-2-ylidène)-(2-chlorophényl)acétonitrile, etc.

Dans les compositions selon l'invention, on accorde une préférence spéciale aux composés de sulfonates comme un triester de l'acide pyrogallolméthanesulfonique, le N-(trifluorométhylsulfonyloxy)bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2,3-dicarboximide, le N-(camphanylsulfonyloxy)naphtylimide, le N-(2-trifluorométhylphénylsulfonyloxy)phtalimide, etc.

(5) des composés de quinonediazide, par exemple des esters de l'acide 1,2-quinonediazidesulfonique et de composés polyhydroxylés. On préfère des composés ayant un groupe 1,2-quinonediazidesulfonyle, par exemple un groupe 1,2-benzoquinonediazide-4-sulfonyle, un groupe 1,2-naphtoquinonediazide-4-sulfonyle, un groupe 1,2-naphtoquinonediazide-5-sulfonyle, un groupe 1,2-naphtoquinone-

diazide-6-sulfonyle, etc. On accorde une préférence spéciale aux composés ayant un groupe 1,2-naphtoquinonediazide-4-sulfonyle ou un groupe 1,2-naphtoquinone-diazide-5-sulfonyle. Des composés particulièrement appropriés sont des esters de l'acide 1,2-quinonediazidesulphonique avec des (poly)hydroxyphénylarylcétones, comme la 2,3,4-trihydroxybenzophénone, la 2,4,6-trihydroxybenzophénone, la 2,3,4,4'-tétrahydroxybenzophénone, la 2,2',3,4-tétrahydroxybenzophénone, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone, la 2,2',3,4,4'-pentahydroxybenzophénone, la 2,2',3,2,6'-pentahydroxybenzophénone, la 2,3,3',4,4',5'-hexahydroxybenzophénone, la 2,3',4,4',5',6-hexahydroxybenzophénone, etc.; des esters de l'acide 1,2-quinonediazidesulphonique avec des bis[(poly)-hydroxyphényl]alcanes, comme le bis(4-hydroxyphényl)éthane, le bis(2,4-dihydroxyphényl)éthane, le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane, le 2,2-bis(2,4-dihydroxyphényl)propane, le 2,2-bis(2,3,4-trihydroxyphényl)propane, etc.; des esters de l'acide 1,2-quinonediazidesulphonique avec des (poly)hydroxyphénylalcanes comme le 4,4'-dihydroxytriphénylméthane, le 4,4',4"-trihydroxytriphénylméthane, le 4,4',5,5'-tétraméthyl-2,2',2"-trihydroxytriphénylméthane, le 2,2,5,5'-tétraméthyl-4,4',4"-trihydroxytriphénylméthane, le 1,1,1-tris(4-hydroxyphényl)éthane, le 1,1-bis(4-hydroxyphényl)-1-phényléthane, le 1,1-bis(4-hydroxyphényl)-1-(4-[1-(hydroxyphényl)-1-méthyléthyl]phényl)éthane, etc.; des esters de l'acide 1,2-quinonediazidesulphonique avec des (poly)hydroxyphénylflavanes comme le 2,4,4-triméthyl-2',4',7-trihydroxy-2-phénylflavane, le 2,4,4-triméthyl-2',4',5',6,7-pentahydroxy-2-phénylflavane, etc.

D'autres additifs (c) appropriés sont ceux décrits ci-dessus.

D'autres exemples de composés organiques basiques pouvant être utilisés dans les compositions de résist selon la présente invention sont des composés qui sont des bases plus fortes que le phénol, en particulier des bases azotées. Ces composés peuvent être ioniques, comme des sels de tétraalkylammonium, ou non ioniques. On préfère des bases azotées ayant, par molécule, deux ou plusieurs atomes d'azote dans des environnements chimiques différents. On préfère particulièrement des composés comprenant au moins un groupe amino substitué ou non substitué et au moins une structure cyclique azotée, ainsi que des composés ayant au moins un groupe alkylamino. Des exemples comprennent la guanidine, une aminopyridine, des aminoalkylpyridines, une aminopyrrolidine, l'indazole, l'imidazole, le pyrazole, la pyrazine, la pyrimidine, la purine, l'imidazoline, la pyrazoline, la pipérazine, l'aminomorpholine et des aminoalkylmorpholines. Leurs dérivés non substitués et substitués conviennent. Des substituants préférés sont les groupes amino, les groupes aminoalkyle, les groupes alkylamino, les groupes aminoaryle, les groupes arylamino,

les groupes alkyle, les groupes alcoxy, les groupes acyle, les groupes acyloxy, les groupes aryle, les groupes aryloxy, et les groupes nitro, hydroxy et cyano. Des exemples spécifiques de composés basiques particulièrement préférés sont la guanidine, la 1,1-diméthylguanidine, la 1,1,3,3-tétraméthylguanidine, la 2-amino-
5 pyridine, la 3-aminopyridine, la 4-aminopyridine, la 2-diméthylaminopyridine, la 4-diméthylaminopyridine, la 2-diéthylaminopyridine, la 2-(aminométhyl)pyridine, la 2-amino-3-méthylpyridine, la 2-amino-4-méthylpyridine, la 2-amino-5-méthylpyridine, la 2-amino-6-méthylpyridine, la 3-aminoéthylpyridine, la 4-aminoéthylpyridine, la 3-aminopyrrolidine, la pipérazine, la N-(2-aminoéthyl)pipérazine, la N-(2-
10 aminoéthyl)pipéridine, la 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, la 4-pipéridino-pipéridine, la 2-iminopipéridine, la 1-(2-aminoéthyl)pyrrolidine, le pyrazole, le 3-amino-5-méthylpyrazole, le 5-amino-3-méthyl-1-p-tolylpyrazole, la pyrazine, la 2-(aminométhyl)-5-méthylpyrazine, la pyrimidine, la 2,4-diaminopyrimidine, la 4,6-dihydroxypyrimidine, la 2-pyrazoline, la 3-pyrazoline, la N-aminomorpholine et la
15 N-(2-aminoéthyl)morpholine.

On peut trouver d'autres exemples dans les documents de brevet DE 4 408 318, US 5 609 989, US 5 556 734, EP 762 207, DE 4 306 069, EP 611 998, EP 813 113, EP 611 998 et US 5 498 506. Les composés basiques appropriés pour les compositions selon l'invention ne sont cependant pas limités à ceux décrits ci-dessus.

20 On peut utiliser les composés basiques azotés isolément ou en une combinaison de deux ou plusieurs d'entre eux. La proportion de ces composés est en général d'environ 0,001 à 10 parties en masse, en particulier de 0,01 à 5 parties en masse, pour 100 parties en masse de la composition photosensible selon l'invention (sans le solvant).

25 La composition peut aussi comprendre un composé basique organique qui se décompose sous l'effet d'un rayonnement actinique ("base suicide") comme ceux décrits, par exemple dans les documents de brevet EP 710 885, US 5 663 035, US 5 595 855, US 5 525 453 et EP 611 998.

Des exemples appropriés de colorants (c) sont ceux cités ci-dessus, ainsi
30 que des colorants solubles dans des huiles et des colorants basiques, par exemple le jaune Oil Yellow #101, le jaune Oil Yellow #103, le rose Oil Pink #312, le vert Oil Green BG, le bleu Oil Blue BOS, le bleu Oil Blue #603, le noir Oil Black BY, le noir Oil Black BS, le noir Oil Black T-505 (tous fournis par Orient Chemical Industries Ltd., Japon), le violet cristal (CI 42555), le violet de méthyle (CI 42535), la
35 rhodamine B (CI 45170B), le vert de malachite (CI 42000) et le bleu de méthylène (CI 52015).

Des exemples de sensibilisants (d) sont ceux décrits ci-dessus et sont, par exemple, la p,p'-tétraméthylldiaminobenzophénone, la p,p'-tétraéthyléthylamino-benzophénone, l'anthrone, le pyrène, le pérylène, la phénothiazine, le benzile, l'orange d'acridine, la benzoflavine, la cétoflavine T, le 9,10-diphénylanthracène, la
 5 9-fluorénone, le phénanthrène, l'acétophénone, le 2-nitrofluorène, le 5-nitroacénaphène, la benzoquinone, la 2-chloro-4-nitroaniline, la N-acétyl-p-nitroaniline, la p-nitroaniline, la N-acétyl-4-nitro-1-naphtylamine, le picramide, l'anthraquinone, la 2-éthylantraquinone, la 2-tert-butylantraquinone, la 1,2-benzanthraquinone, la 3-méthyl-1,3-diaza-1,9-benzanthrone, la dibenzalacétone, la
 10 1,2-naphtoquinone, des dérivés de 3-acylcoumarine, la 3,3'-carbonylbis(5,7-diméthoxycarbonylcoumarine), des 3-(aroylméthylène)thiazolines, l'éosine, la rhodamine, l'érythrosine et le coronène.

Les sensibilisants appropriés ne sont toutefois pas limités à ces exemples.

On peut aussi utiliser des sensibilisants de ce type comme
 15 photoabsorbants pour l'absorption de rayons UV spécifiques émis par des sources de lumière. Dans ce cas, le photoabsorbant réduit la réflexion de la lumière à partir du substrat et abaisse l'effet d'une réflexion multiple dans le film de résist. Cela réduit l'effet des ondes stationnaires.

D'autres additifs (c) appropriés sont des amplificateurs d'acides, des
 20 composés qui accélèrent la formation d'acide ou augmentent la concentration d'acide. Ces composés peuvent être utilisés dans les compositions de résist selon l'invention, mais ils peuvent aussi être avantageux dans d'autres applications des compositions selon l'invention, comme dans des revêtements. Des exemples de tels composés sont décrits par Arimitsu, K. et coll. dans *J. Photopolym. Sci. Technol.* 1995, 8, p. 43 et
 25 suiv.; par Kudo, K. et coll. dans *J. Photopolym. Sci. Technol.* 1995, 8, p. 45 et suiv.; par W. Huang et coll. dans *SPIE* vol. 3999, pp. 591-597 (2000) et par Ichimura, K. et coll. dans *Chem. Letters* 1995, p. 551 et suiv.

Normalement, on dissout les compositions selon l'invention dans un solvant approprié avant de les appliquer sur le substrat. Des exemples de ces solvants
 30 comprennent le dichlorure d'éthylène, la cyclohexanone, la cyclopentanone, la 2-heptanone, la γ -butyrolactone, la méthyléthylcétone, l'éther monométhylque de l'éthylèneglycol, l'éther monoéthylque de l'éthylèneglycol, l'acétate de 2-méthoxyéthyle, l'acétate de 2-éthoxyéthyle, le 2-éthoxyéthanol, l'éther diméthylque du diéthylglycol, l'acétate de l'éther monoéthylque de l'éthylèneglycol, l'éther
 35 monométhylque du propylèneglycol, l'acétate de l'éther monométhylque du propylèneglycol, le toluène, l'acétate d'éthyle, le lactate de méthyle, le lactate

d'éthyle, le méthoxypropionate de méthyle, l'éthoxypropionate d'éthyle, le pyruvate de méthyle, le pyruvate d'éthyle, le pyruvate de propyle, le N,N-diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone et le tétrahydrofurane. On peut utiliser ces solvants isolément ou en combinaison. Des exemples préférés sont des esters
5 comme l'acétate de 2-méthoxyéthyle, l'acétate de l'éther monoéthylique de l'éthylèneglycol, l'acétate de l'éther monométhylique du propylèneglycol, le méthoxypropionate de méthyle, l'éthoxypropionate d'éthyle et le lactate d'éthyle.

On peut ajouter un agent tensioactif au solvant. Des exemples d'agents tensioactifs appropriés sont des agents tensioactifs non ioniques comme des éthers
10 alkyliques de polyoxyéthylène, par exemple un éther laurylique de polyoxyéthylène, un éther stéarylique de polyoxyéthylène, un éther cétylique de polyoxyéthylène et un éther oléylique de polyoxyéthylène; des éthers alkylaryliques de polyoxyéthylène, par exemple un éther d'octylphénol de polyoxyéthylène et un éther de nonylphénol de polyoxyéthylène; des copolymères à blocs de polyoxyéthylène/polyoxypropylène,
15 des esters d'acides gras du sorbitol, par exemple le monolaurate de sorbitol, le monopalmitate de sorbitol, le monostéarate de sorbitol, le monooléate de sorbitol, le trioléate de sorbitol; des agents tensioactifs fluorochimiques, comme le F-top EF301, EF303 et EF352 (New Akita Chemical Company, Japon), le Megafac F171 et F17.3 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Japon), le Fluorad FC 430 et FC431 (Sumitomo
20 #M Ltd., Japon), l'Asahi Guard AG710 et le Surflon S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105 et SC106 (Asahi Glass Co., Ltd., Japon); le polymère organosiloxane KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Japon); et les (co)polymères acryliques et méthacryliques Poly-flow Now.75 et NO.95 (Kyoisha Chemical Co., Ltd., Japon). La proportion d'agent tensioactif dans la composition est en général d'environ 2
25 parties en masse au plus, par exemple d'au plus 0,1 partie en masse, pour 100 parties en masse de matières solides contenues dans la composition. Les agents tensioactifs peuvent être utilisés individuellement ou en combinaison.

On applique uniformément la solution de la composition selon l'invention sur un substrat par des procédés généralement bien connus, déjà décrits
30 ci-dessus. Des épaisseurs de couche appropriées ont aussi été déjà indiquées ci-dessus.

Après le revêtement, on élimine habituellement le solvant par chauffage et une couche du photorésist reste sur le substrat. Les températures de séchage doivent bien sûr être inférieures aux températures auxquelles des constituants de la
35 formulation de résist peuvent se décomposer ou réagir. Les températures de séchage varient normalement dans un intervalle d'environ 60 à 160°C.

L'exposition des substrats revêtus a déjà été décrite ci-dessus.

Après l'exposition et, si nécessaire après le traitement thermique, on élimine les sites exposés de la composition (dans le cas du résist positif) ou les sites non exposés de la composition (dans le cas du résist négatif) à l'aide d'un révélateur, de manière généralement connue de l'homme de l'art.

Pour accélérer la réaction catalytique et ainsi assurer le développement d'une différence de solubilité suffisante entre les zones exposées et les zones non exposées du revêtement de résist, on chauffe de préférence le résist avant le développement. On peut aussi procéder à un chauffage pendant l'exposition. On utilise en général des températures de 60 à 160°C. La durée optimale du chauffage dépend de la méthode de chauffage utilisée et peut être déterminée par l'homme de l'art par des expériences simples. Elle est normalement comprise entre quelques secondes et quelques minutes, par exemple entre 10 et 300 secondes lorsque l'on utilise une plaque chauffante, et, par exemple, de 1 à 30 minutes lorsque l'on utilise une étuve à circulation d'air.

On effectue ensuite le développement, pendant lequel les portions du revêtement solubles dans le révélateur sont éliminées. Si nécessaire, on peut accélérer l'étape de développement en agitant doucement l'échantillon, en brossant avec précaution le revêtement dans le bain de révélateur ou en effectuant le développement dans un appareil de développement par pulvérisation. On peut utiliser à cet effet les révélateurs liquides aqueux basiques ordinaires dans la technique. Des exemples comprennent l'hydroxyde de sodium et de potassium, les carbonates hydrogénocarbonates, silicates et métasilicates correspondants, des bases non métalliques comme des composés d'ammonium ou des amines comme l'éthylamine, la n-propylamine, la diéthylamine, la di-n-propylamine, la triéthylamine, la méthyldiéthylamine, des alcanolamines, par exemple la diméthyléthanolamine, la triéthanolamine, des hydroxydes d'ammonium quaternaire, par exemple l'hydroxyde de tétraméthylammonium ou l'hydroxyde de tétraéthylammonium. Les solutions de révélateurs ont normalement une concentration allant jusqu'à 0,5 N, mais elles sont généralement diluées de manière appropriée avant l'emploi. Des solvants ayant une normalité d'environ 0,1 à 0,3 sont par exemple très appropriés. Le choix du révélateur va dépendre de la nature du revêtement photodurcissable, en particulier de la nature de l'agent réticulant ou des produits de photolyse obtenus. Les solutions aqueuses de révélateur peuvent aussi comprendre, si nécessaire, de petites quantités d'agents mouillants et/ou de solvants organiques. Des exemples de solvants organiques typiques pouvant être ajoutés aux solutions de révélateur comprennent la

cyclohexanone, le 2-éthoxyéthanol, le toluène, l'acétone, l'isopropanol et des mélanges de deux ou plusieurs de ces solvants. Un système de révélateur aqueux/organique typique est un système à base de Butylcellosolve®/eau.

- L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'un photorésist
- 5 selon lequel
- (1) on applique une composition telle que décrite ci-dessus sur un substrat;
 - (2) on chauffe la composition à une température de 60°C à 160°C;
 - (3) on effectue une exposition formant une image à de la lumière d'une longueur d'onde de 150 nm à 1 500 nm;
 - 10 (4) on chauffe éventuellement la composition à des températures de 60°C à 160°C; et
 - (5) on développe ensuite avec un solvant ou avec un révélateur aqueux basique.

On peut utiliser les compositions de photorésist sur tous les types de substrat et avec toutes les techniques d'irradiation connus de l'homme de l'art. On peut utiliser par exemple des substrats semi-conducteurs comme le silicium, l'arséniure de gallium, le germanium, l'antimoniure d'indium; des substrats revêtus de couches d'oxyde ou de nitrure comme du dioxyde de silicium, du nitrure de silicium, du nitrure de titane, des siloxanes, et des substrats métalliques et des substrats revêtus de métaux comme l'aluminium, le cuivre, le tungstène, etc. Le substrat peut aussi être revêtu de matériaux polymères, par exemple de revêtements organiques antireflets, de couches isolantes et de revêtements diélectriques constitués de matériaux polymères.

15

20

On peut irradier la couche de photorésist par toutes les techniques habituelles, comme l'écriture directe, c'est-à-dire avec un rayon laser ou une lithographie par projection dans un mode de reproduction pas à pas ou de balayage, ou par impression par contact à travers un masque.

25

Dans le cas de la lithographie par projection, on peut choisir un grand nombre de conditions optiques, comme un rayonnement cohérent, partiellement cohérent ou incohérent. Cela comprend des techniques d'irradiation non axiales, par exemple une illumination annulaire et une irradiation quadripolaire dans laquelle le rayonnement ne peut passer qu'à travers certaines régions de la lentille, à l'exclusion du centre de la lentille.

30

Le masque utilisé pour la production de la configuration peut être un masque dur ou un masque flexible. Le masque peut comprendre des configurations transparentes, semi-transparentes et opaques. Les dimensions de la configuration peuvent comprendre aussi des configurations qui sont au niveau ou au-dessous de la limite de définition de l'optique de projection et sont disposées sur le masque d'une

35

certaine manière pour modifier l'image aérienne, l'intensité et la modulation de phase du rayonnement après son passage à travers le masque. Cela comprend des masques à variation de phase et des masques à variation de phase en demi-teinte.

On peut utiliser le procédé de formation d'une image sur la composition
5 de photorésist pour produire des configurations d'une géométrie et d'une forme quelconques désirées, par exemple des traits denses et isolés, des trous de contact, des canaux, des incisions, des points, etc.

On préfère un procédé dans lequel l'exposition formant une image s'effectue par un rayonnement monochromatique ou polychromatique dans la gamme
10 de longueurs d'onde de 190 à 450 nm, en particulier de 190 à 260 nm.

L'invention concerne aussi l'utilisation de composés de formule I tels que décrits ci-dessus comme donneurs d'acides photolatents dans la polymérisation ou la réticulation de composés polymérisables ou réticulables par voie cationique ou par catalyse acide ou pour augmenter la solubilité de composés dont la solubilité
15 augmente dans un révélateur sous l'effet d'un acide, ainsi qu'un procédé de photopolymérisation ou de réticulation de composés polymérisables ou réticulables par voie cationique ou par catalyse acide sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique, ce procédé comprenant l'utilisation d'un composé de formule I comme donneur d'acide photolent.

20 L'exposition aux UV pour la libération de l'acide s'effectue en général avec une lumière de longueur d'onde comprise entre 157 et 600 nm. Un rayonnement approprié est présent par exemple dans la lumière solaire ou dans une lumière émise par des sources de lumière artificielle. On peut utiliser un grand nombre de types très variables de sources lumineuses. Des sources ponctuelles et des émetteurs
25 planiformes (tapis de lampes) conviennent. Des exemples comprennent: des lampes à arc de carbone, des lampes à arc de xénon, des lampes à mercure moyenne pression, haute pression et basse pression, dopées dans le cas approprié avec des halogénures métalliques (lampes à halogénure métallique), des lampes à vapeur de métal excitées par des micro-ondes, des lampes à excimère, des tubes fluorescents superactiniques,
30 des lampes fluorescentes, des lampes à incandescence à argon, des lampes-éclairs, des lampes photographiques à faisceau large, des faisceaux électroniques et des rayons X.

La distance entre la lampe et le substrat à exposer peut varier selon l'utilisation envisagée et le type et la puissance de la lampe, et peut être par exemple
35 de 2 cm à 150 cm. Des sources de lumière laser, par exemple des lasers à excimère, conviennent aussi. On peut aussi utiliser des lasers dans le domaine visible.

Les exemples suivants illustrent l'invention de manière plus détaillée. Comme dans le reste de la description et dans les revendications, les quantités indiquées en parties ou en pourcentages se rapportent à la masse, sauf indication contraire. Lorsque des radicaux alkyle ou alcoxy ayant plus de 3 atomes de carbone sont indiqués dans les exemples sans référence à leur forme isomère, les indications se réfèrent aux isomères n correspondants.

Exemple 1

Préparation de l'hexafluorophosphate de (4-isobutylphényl)-p-tolyliodonium

On introduit 45,22 g (0,21 mol) de 4-iodotoluène dans 326 g d'acide sulfurique à 75 % dans un ballon de 750 ml muni d'un condenseur à reflux, d'un thermomètre, d'un agitateur et d'une amenée d'azote. On ajoute ensuite 29,2 g (0,22 mol) d'isobutylbenzène, et on refroidit le mélange hétérogène à 10°C. On ajoute par portions 94,7 g (0,41 mol) de peroxodisulfate d'ammonium de façon que la température ne dépasse pas 15°C. On agite le mélange réactionnel à la température ambiante pendant 5 heures. On ajoute ensuite le mélange réactionnel, en l'espace de 40 minutes, à 5-10°C, à une suspension bien agitée de 38,18 g (0,21 mol) d'hexafluorophosphate de potassium dans 600 ml d'eau et 500 ml d'acétate d'éthyle. On maintient le mélange à la température ambiante pendant 1,5 heure, et on sépare les phases. On lave la phase organique avec de l'eau et de l'hydrogénocarbonate de sodium à 5 %, et on élimine le solvant sous vide. On obtient 89 g (0,18 mol; 86 %) d'hexafluorophosphate de p-isobuténylphényl-p-tolyliodonium sous forme d'une résine brunâtre. On purifie encore le produit par chromatographie (dichlorométhane : éthanol 95:5 sur du SiO₂) ou par recristallisation dans du chloroforme/hexane.

Un échantillon analytiquement pur a les propriétés physiques suivantes: poudre blanche, point de fusion (Tf) : 90-92°C. Le spectre de RMN de ¹H (CDCl₃) présente des signaux de déplacement aux valeurs δ suivantes [ppm]: 7,9 (4H, m, ArH), 7,23 (4H, m, ArH), 2,45 (2H, d, J=6,2Hz, CH₂), 1,81 (1H, m, CH(CH₃)₂), 0,85 (6H, d, J=6,2Hz, 2 CH₃).

Analyse élémentaire: calculé pour C₁₇H₂₀F₆IP (496,21)

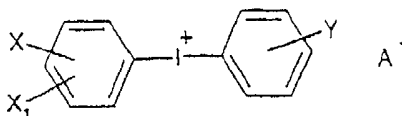
	C [%]	H [%]	F [%]	P [%]
Calculé:	41,15	4,06	22,97	6,24
Trouvé:	41,15	4,19	22,82	5,95

Exemples 2-13

On prépare les composés des exemples 2 à 13 de manière analogue au procédé décrit dans l'exemple 1, à partir des composés aromatiques substitués de façon appropriée. Les structures et les caractéristiques physiques sont présentées dans

le tableau 1.

Tableau 1



Ex.	X/X ₁	Y	A	Propriétés physiques	Analyse élémentaire		
					Calculé [%]	Trouvé [%]	
					C	H	F
2	4-C(CH ₃) ₃ /H	4-CH ₃	PF ₆	poudre blanche, Tf 105-108°C	41,15 41,27	4,06 4,23	22,97 22,81
3	4-C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅ /H	4-CH ₃	PF ₆	poudre blanchâtre, Tf 94-98°C	42,37 42,73	4,35 4,59	22,34 20,44
4	4-cyclohexyle /H	4-CH ₃	PF ₆	résine brune vitreuse	43,70 46,41	4,25 4,66	21,83 19,84
5	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ /H	2-CH ₃	PF ₆	poudre blanchâtre, Tf 120°C	41,15 40,99	4,06 4,00	22,97 22,80
6	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ /H	3-CH ₃	PF ₆	résine brune vitreuse	41,15 41,66	4,06 3,87	22,97 22,64
7	4-C(CH ₃) ₃ /H	3-CH ₃	PF ₆	cristaux jaunes, Tf 104-106°C	41,15 41,53	4,06 4,27	22,97 22,07
8	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ /H	4-C ₂ H ₅	PF ₆	résine brune vitreuse	42,37 43,02	4,35 4,32	22,34 21,70
9	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ /H	4-CH ₃	SbF ₆	huile visqueuse	34,79 34,75	3,43 3,47	19,42 19,29
10	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ /H	4-CH(CH ₃) ₂	PF ₆	résine jaune	43,53 43,55	4,61 4,77	21,74 20,63
11	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ /H	4-CH ₃	4-CH ₃ -PhSO ₃	résine brune vitreuse	55,18 54,75	5,21 5,43	- -
12	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ /H	4-CH ₃	(±)-campho-sulfonate	résine brune vitreuse	55,67 55,71	6,06 6,21	- -
13	4-CH(CH ₃) ₂ / 2-CH(CH ₃) ₂	4-CH ₃	PF ₆	poudre beige Tf 137-141°C	43,53 43,68	4,61 4,71	21,74 21,24

Exemple 14

Nonaflate de (4-méthylphényl)(4'-isobutylphényl)iodonium

On met 4,5 g de nonaflate de potassium en suspension dans 15 ml d'eau.

- 05 On ajoute à la suspension 4,93 g de l'hydrogénosulfate de (4-méthylphényl)(4'-isobutylphényl)iodonium brut dissous dans 10 ml de méthanol. On agite le mélange pendant 1 heure à la température ambiante. On ajoute 15 ml de chlorure de méthylène à la solution et on agite pendant une nuit à la température ambiante. On extrait le produit avec du chlorure de méthylène et on lave la phase organique avec

de l'eau, on la sèche sur du MgSO_4 et on la concentre. On purifie le résidu par chromatographie éclair sur du gel de silice avec du chlorure de méthylène et de l'éthanol (95:5) comme éluant, pour obtenir 2,46 g (3,8 mmol; 34 %) de nonaflate de (4-méthylphényl)(4'-isobutylphényl)iodonium sous forme d'une résine brune. La structure est confirmée par le spectre de RMN de ^1H (CDCl_3): δ [ppm]: 0,88 (d, 6H), 1,84 (m, 1H), 2,41 (s, 3H), 2,50 (d, 2H), 7,21-7,26 (m, 4H), 7,84 (d, 4H).

Analyse élémentaire: calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{F}_9\text{SI}$

	C [%]	H [%]	F [%]
Calculé:	38,78	3,10	26,29
10 Trouvé:	38,80	3,09	26,17

Exemple 15

Photodurcissement d'une composition de résine époxy pigmentée avec un pigment blanc

On prépare une formulation photodurcissable en mélangeant les constituants suivants:

- 36,0 parties d'une résine époxy de type bisphénol A (Araldit® GY 250, de Vantico),
- 14,4 parties d'éther triglycidyle du triméthylolpropane (Grinolit® V51-31, de Emschemie)
- 20 9,6 parties d'éther d'alkyle en $\text{C}_{12/14}$ et de glycidyle (Grinolit Epoxid® 8, de Emschemie), et
- 40,0 parties de dioxyde de titane de type rutile (R-TC2®, de Tioxide).

On chauffe la formulation à 50°C et on mélange uniformément en agitant pendant 20 minutes en présence de billes de verre comme auxiliaire. On ajoute 1,5 % du composé de l'exemple 1 et 0,5 % d'un mélange de 2-isopropylthioxanthone et de 4-isopropylthioxanthone (Quantacure® ITX) et on les dissout dans la formulation en agitant. On applique la formulation, en une épaisseur de couche de 12 μm , sur une feuille d'aluminium brossé et on l'irradie dans un appareil d'exposition (de Fördertechnik) avec une lampe M à fusion (120 W/cm). A cet effet, on fait passer l'échantillon sous la lampe sur une bande transporteuse se déplaçant à une vitesse de 10 m/mn. On obtient une surface complètement durcie, non collante. On mesure le brillant de la surface à un angle d'incidence de 60° et on trouve une valeur de 97.

Exemple 16

La technique est analogue à celle de l'exemple 15, mais on utilise le composé de l'exemple 7 à la place du composé de l'exemple 1. On obtient une surface complètement durcie, non collante. On mesure le brillant de la surface à un angle

d'incidence de 60° et on trouve une valeur de 96.

Exemple 17

Détermination de la réactivité de photoréticulation dans une composition d'époxy durcissable par voie cationique

- 5 On prépare une composition en dissolvant
 30,0 parties d'une novolaque d'époxycrésol (Araldit® ECN 9699, Vantico)
 10,0 parties de 3,4-époxycyclohexanecarboxylate de 3,4-époxycyclohexyl-
 méthyle (Araldit® CY 179, Vantico)
 dans 60 parties d'acétate de l'éther méthylique du propylèneglycol (PGMEA).
- 10 On ajoute à cette solution 1,6 partie d'un sel d'iodonium et 0,4 partie d'un
 mélange de 2-isopropylthioxanthone et de 4-isopropylthioxanthone (Quantacure®
 ITX), que l'on dissout dans la formulation en agitant.
- On applique la composition par revêtement par centrifugation, à l'aide
 d'un appareil Convac Spincoater à 500 tours/mn pendant 30 secondes, sur une feuille
 15 d'aluminium anodisé de 0,5 mm d'épaisseur, puis on sèche à 110°C sur une plaque
 chauffante pendant 60 secondes pour former un film solide de 5 µm d'épaisseur. On
 expose ensuite le film sur le substrat d'aluminium pendant 100 secondes dans un
 appareil d'exposition par contact Süss MJB 55 avec une lampe à mercure haute
 pression à travers un masque de transmission d'une gamme de gris de quartz à 15
 20 échelons ("Photoresist Multi Density Step Tablet") à l'aide du procédé par contact,
 puis on le chauffe sur une plaque chauffante pendant 120 secondes à 140°C, et on le
 développe ensuite pendant 30 secondes dans de l'acétate d'éther méthylique du
 propylèneglycol (PGMEA), puis on le rince pendant 10 secondes avec du 2-propanol
 et on le sèche enfin par soufflage d'air comprimé. On détermine ensuite la valeur de
 25 transmission la plus faible à laquelle le film se trouvant sous la zone de transmission
 correspondante du masque ne s'est pas dissous. Cette valeur caractérise la réactivité
 de réticulation et donc la photosensibilité du photoamorceur utilisé, la composition
 étant la même par ailleurs, ainsi que les conditions de l'opération. Comme on calcule
 l'énergie d'exposition par la formule suivante:
- 30 **Energie d'exposition [mJ/cm²] = transmission × temps d'exposition [s] ×**
intensité du rayonnement [mW/cm²],
 la dose minimale d'exposition nécessaire pour une réticulation totale
 (photosensibilité), avec le même temps d'exposition et une intensité de rayonnement
 constante, est directement proportionnelle à la valeur de transmission minimale à
 35 laquelle le film est encore suffisamment réticulé pour ne pas se dissoudre dans le
 révélateur. L'intensité du rayonnement a dans tous les essais une valeur constante de

7,1 mW/cm², déterminée à l'aide d'une sonde OAI 400 et d'un mesureur de puissance OAI.

Comme l'exposition dans l'appareil d'exposition par contact Süss se distingue par le fait que, pendant l'irradiation, il n'y a virtuellement pas de chaleur qui agit sur le substrat, l'activation thermique de la réticulation des époxy par les cations produits par photochimie peut se produire, indépendamment de l'irradiation, d'une manière très reproductible dans une étape de chauffage ultérieure sur une plaque chauffante à température contrôlée. La température de chauffage et le temps étant constants, on peut attribuer directement les différences de l'échelon de transmission mesuré auquel le film ne se sépare pas encore du substrat par dissolution dans le révélateur à la différence de photosensibilité ou de photoréactivité des sels d'iodonium ou des sensibilisants utilisés.

On peut donc utiliser directement la valeur de transmission comme mesure relative de l'énergie d'exposition nécessaire. Une valeur faible correspond à une photoréactivité élevée (photosensibilité élevée) et une valeur élevée correspond à une faible photoréactivité (faible photosensibilité) du photoamorceur (sel d'iodonium) ou du système sensibilisant utilisé.

Les valeurs de transmission minimale nécessaire pour la réticulation ainsi déterminées sont données pour des exemples des sels d'iodonium selon l'invention dans le tableau 2 et pour des exemples comparatifs dans le tableau 2a, dans la colonne "Exemple 17".

Exemple 18

Détermination de la réactivité de réticulation dans une composition de résine mélamine-résine phénolique durcissable par catalyse acide

On prépare une composition en dissolvant

- 18,0 parties de poly(4-hydroxystyrène (VP 8000, Nisso)
- 8,3 parties de résine hexaméthoxyméthylmélamine (Cymel® 301, Dyno Cyanamid)
- 1,2 partie d'un photoamorceur de type sel d'iodonium selon l'invention, et
- 0,3 partie d'un mélange de 2-isopropylthioxanthone et de 4-isopropylthioxanthone (Quantacure® ITX)

dans 72,2 parties d'acétate de l'éther méthylique du propylèneglycol (PGMEA), et on l'applique de façon analogue à l'exemple 17. L'épaisseur de couche de cette composition, après revêtement par centrifugation et séchage de la couche, est de 5 µm. Avant le développement, on effectue une cuisson de post-exposition à 140°C sur une plaque chauffante pendant une durée de 120 secondes. On développe la

couche pendant 60 secondes dans une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 2,38 %, on rince dans de l'eau pendant 10 secondes et on sèche par soufflage d'air comprimé. On effectue la détermination des valeurs de transmission minimales nécessaires pour la réticulation de la manière décrite dans l'exemple 17. Les résultats sont aussi donnés dans le tableau 2 pour les composés selon l'invention et dans le tableau 2a pour les exemples comparatifs, à chaque fois dans la colonne "Exemple 18".

Les compositions selon l'invention présentent une photosensibilité élevée (valeurs de transmission minimales faibles) pour une réticulation totale efficace, aussi bien dans le durcissement d'époxy et le durcissement de la résine mélamine catalysé par un acide, et ne produisent pas de benzène dangereux pour la santé pendant l'exposition.

Tableau 2

On a utilisé dans chaque cas 4 % du photoamorceur selon l'invention et 1 % de Quantacure® ITX.

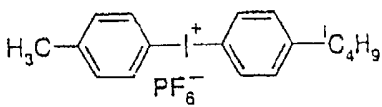
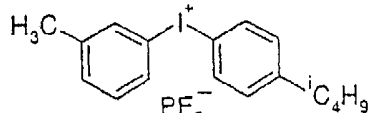
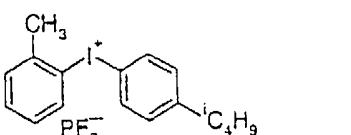
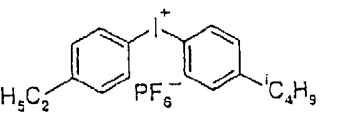
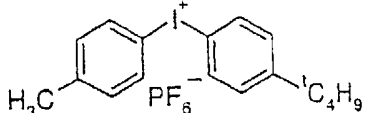
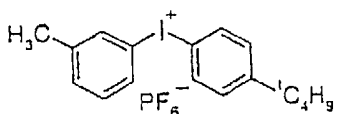
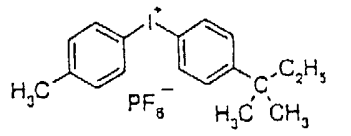
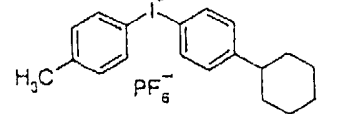
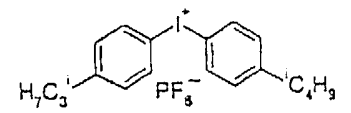
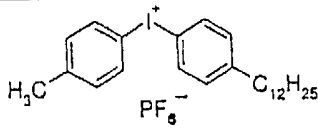
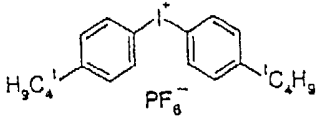
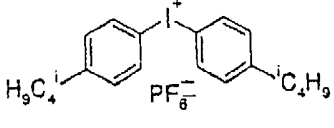
Photoamorceur de l'exemple	Dose d'exposition relative minimale [% de transmission]	
	Exemple 17	Exemple 18
1 	12	10
6 	14	5
5 	12	5
8 	22	5
2 	14	20
7 	12	5
3 	20	5
4 	22	14
10 	25	14

Tableau 2a

Exemples comparatifs utilisant des sels d'iodonium ne faisant pas partie de l'invention

- 5 On a utilisé dans chaque cas 4 % du photoamorceur selon l'invention et 1 % de Quantacure® ITX.

Exemple comparatif	Formule	Dose d'exposition relative minimale [% de transmission]	
		Exemple 17	Exemple 18
A		40	40
B		25	40
C		30	50

10 Exemple 19

De façon analogue à l'exemple 17, on prépare une formulation avec de l'hexafluoroantimonate de (4-isobutylphényl)-p-tolyliodonium de l'exemple 9 au lieu du sel d'iodonium de l'exemple 1. On effectue l'application et l'évaluation de la manière décrite dans l'exemple 17. La transmission minimale nécessaire pour la

15 réticulation n'est que de 1 %.

Exemple 20

De façon analogue à l'exemple 17, on prépare une formulation avec le sel d'iodonium de l'exemple 1, mais en remplaçant complètement le mélange de sensibilisants de 2-isopropylthioxanthone et de 4-isopropylthioxanthone

20 (Quantacure® ITX) par la même quantité (1 partie) de 1-chloro-4-propoxythioxanthène-9-one (Quantacure® CPTX). On effectue l'application et l'évaluation de la manière décrite dans l'exemple 17. La transmission minimale mesurée nécessaire pour la réticulation est de 12 %.

Exemple 21

De façon analogue à l'exemple 17, on prépare une formulation avec le sel d'iodonium de l'exemple 1, mais en remplaçant complètement le mélange de sensibilisants de 2-isopropylthioxanthone et de 4-isopropylthioxanthone (Quantacure® ITX) par la même quantité (1 partie) de 3,3'-carbonylbis(7-diméthylaminocoumarine). On effectue l'application et l'évaluation de la manière décrite dans l'exemple 17. La transmission minimale mesurée nécessaire pour la

Exemple 22

De façon analogue à l'exemple 17, on prépare une formulation avec le sel d'iodonium de l'exemple 1, mais en remplaçant complètement le mélange de sensibilisants de 2-isopropylthioxanthone et de 4-isopropylthioxanthone (Quantacure® ITX) par la même quantité (1 partie) de 9,10-diméthoxy-2-éthylanthracène (Aldrich). On effectue l'application et l'évaluation de la manière décrite dans l'exemple 17. La transmission mesurée nécessaire pour la réticulation est de 5 %.

Exemple 23

Vernis clair cationique à base d'une huile de soja époxydée

On ajoute 2 % de photoamorceur de type sel d'iodonium à des portions de 100 parties d'huile de soja époxydée (Edenol D 81, Cognis).

On applique les mélanges sur des panneaux de particules revêtus de mélamine à l'aide d'une lame de 100 µm, et on les irradie sous 2 lampes à mercure moyenne pression de 120 W/cm à une vitesse de bande de 3 × 5 m/mn. Les amorceurs utilisés et les résultats du durcissement sont donnés dans les tableaux 3 (amorceur selon l'invention) et 3a (sels d'iodonium ne faisant pas partie de l'invention) ci-dessous.

Tableau 3

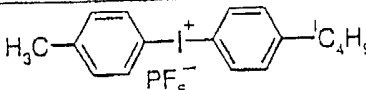
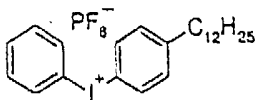
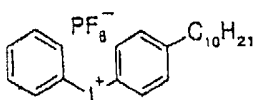
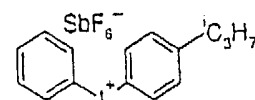
Photoamorceur de l'exemple	Observations après l'irradiation
1 	Film bien durci

Tableau 3a

Exemples comparatifs utilisant des sels d'iodonium ne faisant pas partie de l'invention

Photoamorceur	Observations après l'irradiation
D 	Pas de durcissement
E 	Pas de durcissement
F 	Pas de durcissement

5

Exemple 24

On prépare une formulation d'encre bleue pour l'impression flexo en triturant intimement:

73,2 parties de Cyracure® UVR-6105 (carboxylate de 3,4-époxy cyclohexyl-méthyle, Union Carbide)

10,5 parties de Cyracure® UVR-6000 (3-éthyl-3-hydroxyméthyl oxétane, Union Carbide)

5,3 parties de TONE® 0301 (ε-caprolactone-triol, Union Carbide)

0,5 partie de BYK® 307 (copolymère de polyéther-diméthylpolysiloxane modifié, Byk)

10,5 parties d'Irgalit Blue® GLO (phtalocyanine cuivre, Ciba Specialty Chemicals)

et en plus 6 % d'hexafluorophosphate de (4-isobutylphényl)-p-tolyliodonium (composé de l'exemple 1) et 0,5 % d'un mélange de 2-isopropylthioxanthone et de 4-isopropylthioxanthone (Quantacure® ITX).

On applique l'encre d'imprimerie cationique, en une épaisseur de couche de 4 µm, sur une feuille d'aluminium à l'aide d'une coucheuse à lame en K et on la durcit dans un appareil d'exposition IST équipé d'une lampe à mercure moyenne pression de 120 W/cm. On chauffe ensuite le substrat imprimé dans une étuve à 100°C pendant 5 minutes et on détermine la solidité de la surface à l'essuyage et la résistance de la couche d'encre d'imprimerie durcie par le nombre d'essais de doubles frottements avec de la cellulose imprégnée de méthyléthylcétone auquel l'encre d'imprimerie ne s'enlève pas.

Dans le cas présent, à une vitesse de durcissement de 100 m/mn, l'encre d'imprimerie est solide à l'essuyage et résiste à 12 essais de doubles frottements avec la méthyléthylcétone.

Exemple 25

5 On prépare et on essaie une formulation d'encre pour l'impression flexo de façon analogue à l'exemple 24, mais on remplace le photoamorceur de l'exemple 1 par de l'hexafluorophosphate de (4-isobutylphényl)-p-éthylphényliodonium (composé de l'exemple 8).

10 A une vitesse de durcissement de 20 m/mn, l'encre d'imprimerie est solide à l'essuyage et résiste à plus de 50 essais de doubles frottements avec la méthyléthylcétone.

Exemple 26

15 On prépare et on essaie une formulation d'encre pour l'impression flexo de façon analogue à l'exemple 24, mais on remplace le photoamorceur de l'exemple 1 par de l'hexafluorophosphate de (4-tert-butylphényl)-p-tolyliodonium (composé de l'exemple 2).

A une vitesse de durcissement de 70 m/mn, l'encre d'imprimerie est solide à l'essuyage et résiste à 43 essais de doubles frottements avec la méthyléthylcétone.

20 Exemple 27

On prépare et on essaie une formulation d'encre pour l'impression flexo de façon analogue à l'exemple 24, mais on remplace le photoamorceur de l'exemple 1 par de l'hexafluorophosphate de 4-[(2-méthylbutyl)phényl]-p-tolyliodonium (composé de l'exemple 3).

25 A une vitesse de durcissement de 20 m/mn, l'encre d'imprimerie est solide à l'essuyage et résiste à 48 essais de doubles frottements avec la méthyléthylcétone.

Comparaison avec le composé B

30 On prépare et on essaie une formulation d'encre pour l'impression flexo de façon analogue à l'exemple 24, mais on remplace le photoamorceur de l'exemple 1 selon l'invention par de l'hexafluorophosphate de di(4-tert-butylphényl)iodonium (B).

35 Même à une vitesse de durcissement réduite de 5 m/mn, l'encre d'imprimerie n'est toujours pas solide à l'essuyage et ne résiste pas à 1 seul essai de doubles frottements avec la méthyléthylcétone.

Comparaison avec le composé C

On prépare et on essaie une formulation d'encre pour l'impression flexo de façon analogue à l'exemple 24, mais on remplace le photoamorceur de l'exemple 1 selon l'invention par de l'hexafluorophosphate de di(4-isobutylphényl)iodonium (C).

L'encre d'imprimerie n'est pas solide à l'essuyage jusqu'à une vitesse de durcissement de 20 m/mn et résiste à 9 essais de doubles frottements avec la méthyléthylcétone.

Comparaison avec le composé E

On prépare et on essaie une formulation d'encre pour l'impression flexo de façon analogue à l'exemple 24, mais on remplace le photoamorceur de l'exemple 1 selon l'invention par de l'hexafluorophosphate de n-décylphényl-phényliodonium (E).

L'encre d'imprimerie n'est pas solide à l'essuyage jusqu'à une vitesse de durcissement de 30 m/mn et résiste à 2 essais de doubles frottements avec la méthyléthylcétone.

Exemple 28

Photorésist positif

On prépare une composition en dissolvant 37,5 parties de poly(4-tétrahydropyranyloxystyrène)-co-(4-hydroxystyrène) avec une proportion de 31 % en mol de 4-tétrahydropyranyloxystyrène et une proportion de 69 % en mol de 4-hydroxystyrène dans 120 parties d'acétate d'éther méthylique du propylèneglycol (PGMEA), et en dissolvant ensuite l'un des sels d'iodonium cités ci-dessous, dans chaque cas à une concentration de 2,0 % par rapport à la quantité de polymère présent, et on l'applique, de façon analogue à l'exemple 17, en une épaisseur de couche de 1 μm , sur une feuille d'aluminium par revêtement par centrifugation à 2 000 tours/mn. Après un séchage de 60 secondes sur une plaque chauffante à 110°C, on effectue de façon analogue à l'exemple 17 une exposition à travers un masque de chrome multidensité à l'aide du procédé par contact avec une lampe à mercure haute pression et un appareil d'exposition aux UV pénétrants Oriel Type 7800 pendant 120 secondes. L'intensité du rayonnement, mesurée avec une sonde de mesure OAI 220, est de 1,4 mW/cm², et de 2,3 mW/cm² avec une sonde de mesure OAI 400. Avant le développement, on effectue une cuisson de post-exposition à 100°C sur une plaque chauffante pendant 60 secondes. On développe la couche pendant 60 secondes dans une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 2,38 %, on rince dans l'eau pendant 10 secondes et on sèche par soufflage d'air comprimé. On effectue la détermination de la dose d'exposition relative minimale de la manière décrite dans l'exemple 17, mais, dans ce cas, on a déterminé la première zone de transmission à

laquelle le résist positif était totalement éliminé dans le révélateur.

On a obtenu les résultats suivants:

a) hexafluorophosphate de (4-isobutylphényl)-p-tolyliodonium, composé de l'exemple 1, comme sel d'iodonium:

5 La valeur de transmission minimale à laquelle le résist est complètement développé est de 16 %, correspondant à une énergie d'exposition de 26,9 mJ/cm² lorsque l'on utilise une sonde OAI 220.

b) hexafluorophosphate de (4-isobutylphényl)-m-tolyliodonium, composé de l'exemple 6, comme sel d'iodonium:

10 La valeur de transmission minimale à laquelle le résist est complètement développé est aussi de 16 %, correspondant à une énergie d'exposition de 26,9 mJ/cm² lorsque l'on utilise une sonde OAI 220.

c) p-tosylate de (4-isobutylphényl)-p-tolyliodonium, composé de l'exemple 11, comme sel d'iodonium:

15 La valeur de transmission minimale à laquelle le résist est complètement développé est aussi de 16 %, correspondant à une énergie d'exposition de 26,9 mJ/cm² lorsque l'on utilise une sonde OAI 220.

Exemple 29

Photorésist positif chimiquement amplifié

20 On prépare une formulation de photorésist positif chimiquement amplifié en mélangeant les constituants suivants:

100,00 parties d'un liant résine (copolymère de 22 % en mol de styrène, 69 % en mol de p-hydroxystyrène et 9 % en mol d'acrylate de t-butyle, ayant une masse molaire de 9850; Maruzen® MARUKA LYN CUR

25 PHS/STY/TBA, fourni par Maruzen Oil Company, Japon)

0,48 partie d'un agent nivellant (FC-430, fourni par 3M)

475,00 parties d'acétate de l'éther méthylique de propylèneglycol (PGMEA) (fourni par Tokyo Kasei, Japon)

4,0 parties du photogénérateur d'acide de l'exemple 14.

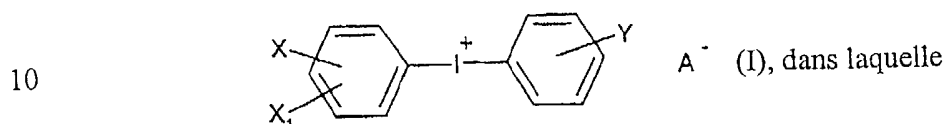
30 On applique la formulation de résist par revêtement par centrifugation sur une pastille de silicium traitée avec de l'hexaméthyltriméthylsilane à 3 000 tours/mn pendant 45 secondes et on la cuit doucement pendant 90 secondes à 140°C sur une plaque chaude pour obtenir une épaisseur de film de 800 nm. On expose ensuite le film de résist à un rayonnement UV d'une longueur d'onde de 254 nm à travers un
35 filtre d'interférences à bande étroite et un masque de quartz multidensité en utilisant une lampe à mercure haute pression d'Ushio, UXM-501MD, et un aligneur de

- masque Canon PLA-521. Après l'exposition, on cuit les échantillons pendant 90 secondes à 140°C sur une plaque chaude et on les développe. On mesure l'intensité de l'exposition avec un appareil Unimeter UIT-150 d'Ushio. On détermine la dose d'élimination (E_0), qui est la dose juste suffisante pour éliminer complètement le film
- 5 de résist avec un développement par immersion pendant 60 secondes dans un révélateur aqueux contenant 1,79 % d'hydroxyde de tétraméthylammonium, à partir de la courbe de contraste mesurée. La dose d'élimination (E_0) est de 0,68 mJ/cm².

REVENDICATIONS

1. Composition sensible à un rayonnement, comprenant

- (a1) un composé polymérisable ou réticulable par voie cationique ou par catalyse
 5 acide, ou
 (a2) un composé dont la solubilité augmente dans un révélateur sous l'effet d'un
 acide; et
 (b) au moins un sel de diaryliodonium de formule I:



- X est un groupe alkyle ramifié en C₃-C₂₀ ou cycloalkyle en C₃-C₈;
 X₁ est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire en C₁-C₂₀, alkyle ramifié
 en C₃-C₂₀ ou cycloalkyle en C₃-C₈; à condition que la somme des atomes de
 15 carbone de X et X₁ soit d'au moins 4;
 Y est un groupe alkyle linéaire en C₁-C₁₀, alkyle ramifié en C₃-C₁₀ ou cycloalkyle
 en C₃-C₈;
 A⁻ est un anion non nucléophile choisi dans le groupe constitué par (BF₄)⁻, (SbF₆)⁻,
 (PF₆)⁻, (B(C₆F₅)₄)⁻, alkylsulfonate en C₁-C₂₀, halogénoalkylsulfonate en C₂-C₂₀,
 20 arylsulfonate en C₆-C₁₀ non substitué, camphosulfonate, (perfluoroalkyl en C₁-
 C₂₀)sulfonylméthylure, (perfluoroalkyl en C₁-C₂₀)sulfonylimide et arylsulfonate
 en C₆-C₁₀ substitué par halogène, NO₂, alkyle en C₁-C₁₂, halogénoalkyle en C₁-
 C₁₂, alcoxy en C₁-C₁₂ ou COOR₁; et
 R₁ est un groupe alkyle en C₁-C₂₀, phényle, benzyle; ou phényle substitué une ou
 25 plusieurs fois par des groupes alkyle en C₁-C₁₂, alcoxy en C₁-C₁₂ ou halogène;
 à condition que les deux cycles phényle situés sur l'atome d'iode n'aient pas les
 mêmes substituants.

2. Composition sensible à un rayonnement selon la revendication 1, dans
 laquelle, dans les composés de formule I, X est un groupe alkyle ramifié en C₄-C₁₂ ou
 30 cyclohexyle.

3. Composition sensible à un rayonnement selon la revendication 1, dans
 laquelle, dans les composés de formule I, X est un groupe alkyle linéaire en C₁-C₆ ou
 cyclohexyle.

4. Composition sensible à un rayonnement selon la revendication 1, dans

laquelle, dans les composés de formule I, A^- est un anion non nucléophile choisi dans le groupe constitué par $(PF_6)^-$, $(B(C_6F_5)_4)^-$, alkylsulfonate en C_1-C_{12} , halogénoalkylsulfonate en C_2-C_{12} , phénylsulfonate non substitué, camphosulfonate, (perfluoroalkyl en C_1-C_{20})sulfonylméthylure, (perfluoroalkyl en C_1-C_{20})sulfonylimide
 5 et phénylsulfonate substitué par halogène, NO_2 , alkyle en C_1-C_{12} , halogénoalkyle en C_1-C_{12} , alcoxy en C_1-C_{12} ou $COOR_1$.

5. Composition sensible à un rayonnement selon la revendication 1, dans laquelle, dans les composés de formule I

- X est un groupe alkyle ramifié en C_4-C_6 ou cyclohexyle;
 10 X_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ramifié en C_4-C_6 ;
 Y est un groupe alkyle linéaire en C_1-C_4 , alkyle ramifié en C_3-C_4 ou cyclohexyle;
 A^- est un anion non nucléophile choisi dans le groupe constitué par les anions $(PF_6)^-$, camphosulfonate et phénylsulfonate substitué par alkyle en C_1-C_4 .

6. Composition sensible à un rayonnement selon la revendication 1, dans
 15 laquelle le constituant (a1) est au moins un composé choisi dans le groupe constitué par des composés époxy cycloaliphatiques, des éthers de glycidyle, des composés d'oxétane, des éthers de vinyle, des résines mélamine réticulables en milieu acide, des composés d'hydroxyméthylène réticulables en milieu acide et des composés d'alcoxyméthylène réticulables en milieu acide.

7. Composition sensible à un rayonnement selon la revendication 1, dans
 20 laquelle le constituant (a2) est au moins un composé choisi dans le groupe constitué par des copolymères cycloaliphatiques, des copolymères contenant le groupe 4-hydroxyphényle, des copolymères contenant de l'anhydride maléique et des copolymères contenant de l'acide acrylique, un ester de l'acide acrylique et un ester
 25 de l'acide méthacrylique, à condition que ces copolymères portent des groupes fonctionnels augmentant la solubilité du polymère dans un révélateur basique après la réaction avec un acide.

8. Composition sensible à un rayonnement selon la revendication 1, contenant, en plus des constituants (a1) ou (a2) et (b), au moins un composé
 30 sensibilisant (d), en particulier la benzophénone, la thioxanthone, l'anthracène ou leurs dérivés.

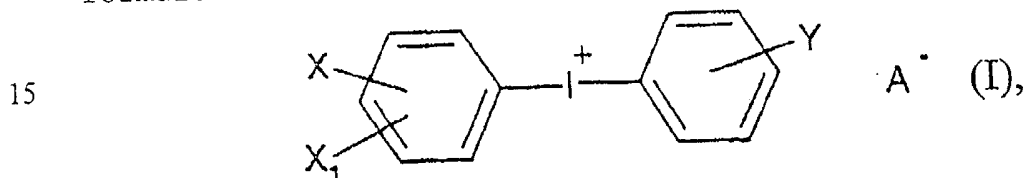
9. Utilisation d'un composé de formule I selon la revendication 1 comme donneur d'acide photolatent dans la polymérisation ou la réticulation de composés polymérisables ou réticulables par voie cationique ou par catalyse acide ou pour
 35 augmenter la solubilité de composés dont la solubilité augmente dans un révélateur sous l'effet d'un acide.

10. Procédé de photopolymérisation ou de réticulation de composés polymérisables ou réticulables par voie cationique ou par catalyse acide sous l'action d'un rayonnement électromagnétique ou d'un faisceau électronique, ce procédé utilisant un composé de formule I selon la revendication 1 comme donneur d'acide photolatent.
11. Substrat revêtu, qui est revêtu sur au moins une surface par une composition selon la revendication 1.
12. Procédé de production d'images en relief, selon lequel on applique une composition selon la revendication 1 sur un substrat, puis on l'expose en formant une image.
13. Photorésist comprenant un composé de formule I comme donneur d'acide sensible à un rayonnement.
14. Photorésist selon la revendication 13, le photorésist étant un résist négatif.
15. Photorésist selon la revendication 13, le photorésist étant un résist positif.
16. Photorésist selon la revendication 13, le photorésist étant un résist chimiquement renforcé.
17. Utilisation d'un composé de formule I comme donneur d'acide sensible à un rayonnement dans la fabrication de compositions de revêtement de surfaces, de compositions de revêtement en poudre, d'encre d'imprimerie, de plaques d'impression, de compositions dentaires, de résines de stéréolithographie, d'adhésifs, de revêtements antiadhésifs, de filtres couleurs, de matériaux de résist ou de matériaux d'enregistrement d'images.
18. Procédé selon la revendication 10, pour la fabrication de compositions de revêtement de surfaces, de compositions de revêtement en poudre, d'encre d'imprimerie, de plaques d'impression, de compositions dentaires, de résines de stéréolithographie, d'adhésifs, de revêtements antiadhésifs, de filtres couleurs, de matériaux de résist ou de matériaux d'enregistrement d'images.
19. Composé de formule I selon la revendication 1.

ABREGE

5 « SELS D'IODONIUM EN TANT QUE DONNEURS D'ACIDES LATENTS »

Compositions sensibles à un rayonnement, comprenant
 (a1) un composé polymérisable ou réticulable par voie
 10 cationique ou par catalyse acide, ou (a2) un composé dont
 la solubilité augmente dans un révélateur sous l'effet
 d'un acide ; et (b) au moins un sel de diaryliodonium de
 formule I :



dans laquelle
 X est alkyle ramifié en C₃-C₂₀ ou cycloalkyle en C₃-C₈ ; X₁
 20 est H ou alkyle linéaire en C₁-C₂₀, alkyle ramifié en C₃-
 C₂₀ ou cycloalkyle en C₃-C₈ ; Y est alkyle linéaire en C₁-
 C₁₀, alkyle ramifié en C₃-C₁₀ ou cycloalkyle en C₃-C₈ ; A
 est choisi parmi (BF₄)⁻, (SbF₆)⁻, (PF₆)⁻, (B(C₆F₅)₄)⁻,
 alkylsulfonate en C₁-C₂₀, halogénoalkylsulfonate en C₂-C₂₀,
 25 arylsulfonate en C₆-C₁₀ non substitué, camphosulfonate,
 (perfluoroalkyl en C₁-C₂₀) sulfonylméthylure,
 (perfluoroalkyl en C₁-C₂₀) sulfonylimide et arylsulfonate
 en C₆-C₁₀ substitué par halogène, NO₂, alkylé en C₁-C₁₂,
 halogénoalkyle en C₁-C₁₂, alcoxy en C₁-C₁₂ ou COOR₁,
 30 R₁ étant alkyle en C₁-C₂₀, phényle, benzyle ; ou phényle
 substitué par alkyle en C₁-C₁₂, alcoxy en C₁-C₁₂ ou
 halogène ; et les deux phényles sur l'atome d'iode
 n'ayant pas les mêmes substituants.

35 Pas de dessin.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 8084
BE 20000788

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
D,X	FR 2 762 001 A (RHONE POULENC CHIMIE) 16 octobre 1998 (1998-10-16) * page 18; revendications; exemples 4,7 *	19	C07C25/18 C07C17/00 C08G59/68 G03F7/029
P,X	DE 100 00 985 A (NAMICS CORP) 13 juillet 2000 (2000-07-13) * page 4, ligne 57 - ligne 60 *	19	
D,A	CRIVELLO, JAMES V.: "The discovery and development of onium salt cationic photoinitiators" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY (1999), 37(23), 4241-4254, XP002201386 * le document en entier *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			C07C C08G G03F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 juin 2002		Bonnevalle, E	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X: particulièrement pertinent à lui seul Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire		T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons &: membre de la même famille, document correspondant	

1
EPO FORM 1503 03 82 (2004.08)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 8084
BE 20000788

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

06-06-2002

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2762001 A	16-10-1998	FR 2762001 A1	16-10-1998
		AU 7435498 A	11-11-1998
		EP 0973808 A1	26-01-2000
		WO 9846647 A1	22-10-1998
		JP 2000510516 T	15-08-2000
		US 6291540 B1	18-09-2001
DE 10000985 A	13-07-2000	DE 10000985 A1	13-07-2000
		JP 2000264955 A	26-09-2000