

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 20000677 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 20000677

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C 309/65 (2006.01)
C07C 309/66 (2006.01)
C07C 309/73 (2006.01)
C07C 309/74 (2006.01)
C07C 381/00 (2006.01)
C07C 251/62 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 23.03.2000

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 23.03.2000

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 30.09.2000

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 14.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

31.03.1999 EP 99810273P 07.04.1999 EP 99810287
30.08.1999 EP 99810779

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Asakura, Toshikage, Minoo-shi, Osaka 562-0001, JAPANI, (JP)
2 • Yamato, Hitoshi, Takarazuka-shi, Hyogo 665-0871, JAPANI, (JP)
3 • Ohwa, Masaki, Kobe City 657, JAPANI, (JP)
4 • Birbaum, Jean-Luc, 4102 Binningen, SVEITSI, (CH)
5 • Dietliker, Kurt, 4123 Allschwil, SVEITSI, (CH)
6 • Tanabe, Junichi, Hyogo 665-0864, JAPANI, (JP)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

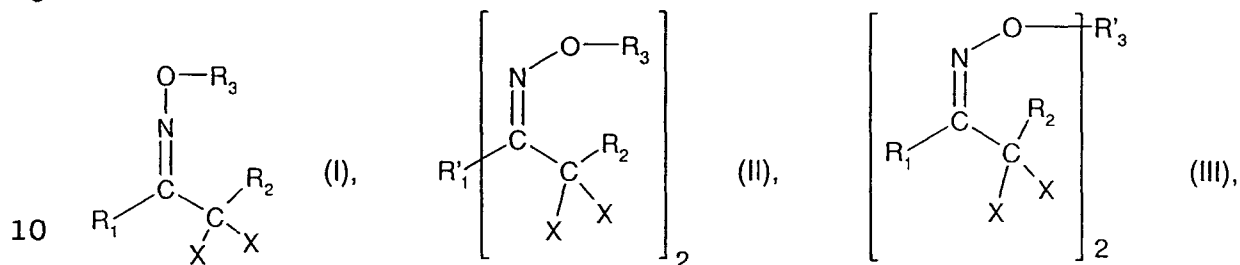
Oksiimijohdannaiset ja niiden käyttö latentteina happoina

Oximderivat och deras användning som latentta syror

(57) Sammandrag

Föreningar med formeln I, II och III

5



15 i vilka R_1 är t.ex. väte, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ -cykloalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -alkenyl, $\text{C}_4\text{-C}_8$ -cykloalkenyl, fenyl, vilken är osubstituerad eller substituerad, naftyl, antracyl eller fenantryl, osubstituerad eller substituerad, en heteroaryl radikal, vilken är osubstituerad eller substituerad; i vilken alla radikaler R_1 , med undantag av väte, kan vara ytterligare substituerad med en grupp som

20 innehåller en -O-C- bindning eller en -O-Si- bindning, vilken spjälks under inverkan av en syra; R'_1 är t.ex. fenylen, naftylen, difenylen eller oxidifenylen, varvid dessa radikaler är osubstituerade eller substituerade, R_2 är halogen eller $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -haloalkyl; R_3 är t.ex. $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -alkylsulfonyl, fenylsulfonyl, naftylsulfonyl, antracylsulfonyl eller fenantrylsulfonyl, varvid dessa grupper är osubstituerade eller substituerade, eller R_3 är t.ex. $\text{C}_2\text{-C}_6$ -haloalkanoyl eller halobensoyl, R'_3 är t.ex. fenylendisulfonyl, naftylendisulfonyl, difenylendisulfonyl, eller oxidifenylen-sulfonyl, varvid dessa radikaler är osubstituerade eller substituerade, X är halogen; är speciellt lämpliga som fotosensitiva syradonorer i kemiskt amplifierade resistformuleringar.

35

Oksiimijohdannaiset ja niiden käyttö latentteina happoina

Keksintö koskee uusia oksiimijohdannaisia, kemiallisesti vahvistettuja valoestopinnoitekoostumuksia, jotka sisältävät sanottuja yhdisteitä, ja yhdisteiden käyttöä latentteina happoina, jotka voidaan aktivoida säteilyttämällä aktiivisella sähkömagneettisella säteilyllä ja elektronisuihkuilla.

10 Julkaisussa US 4,540,598 kuvataan pintapäällystyskoostumuksia, jotka sisältävät valoherkkiä oksiimisulfonaattiyhdisteitä, esim. 4-kloori- α -trifluoriasetofenonioksiimibentseenisulfonaattia ja tavanomaisia hapolla kovetettavia hartseja. Julkaisussa US 4,736,055 kuvataan 2,2,2-
15 trifluori-1-fenyylietanonioksiimi-O-(4-hydroksifenyyli-sulfonaatti) komponenttina polymeerien valmistamiseksi, joita voidaan käyttää hartseina positiivisissa valoestopinnoitteissa. Julkaisuissa US 5,627,011 ja US 5,759,740 kuvataan α -(4-tolueenisulfonyylioksi-imino)-4-metoksi-
20 bentsyyliisyanidin ja α -(4-tolueenisulfonyylioksi-imino)-3-tienyyliisyanidin käyttö latentteina happokatalyytteinä kemiallisesti vahvistetuissa positiivisissa ja negatiivisissa valoestopinnoitteissa aallonpituuksille 340-390 nm, erityisesti elohopean i-viivan (365 nm) säteilyalueen aallonpituuksille. Julkaisussa GB 2306958
25 kuvataan oksiimisulfonaattien käyttö latentteina happodonoreina positiivisissa ja negatiivisissa valoestopinnoitteissa aallonpituuksille 180-600 nm:n, erityisesti niille, jotka ovat yli 390 nm:n säteilyalueella. Julkai-
30 kaisussa US 5,714,625 kuvataan ei-aromaattisia α -(alkyyli-sulfonyylioksi-imino)-1-sykloheksenyyliasetonitriilejä ja α -(alkyyli-sulfonyylioksi-imino)-1-syklopentenyyliasetonitriilejä. Julkaisussa EP 241 423 käytetään oksiimi-sulfonaattiyhdisteitä noin 25 %:n konsentraatiossa valo-
35 latentteina haponkehittiminä ei-kemiallisesti vahvistetuissa positiivisissa estopinnoitteissa. Viitteessä Chemical Abstracts No. 97:144503, 78:97752, Synthesis (1995), 553, kuvataan joitakin fluoriketoksiimisulfo-

naattiyhdisteitä kokeellisina tuotteina synteettisiä tutkimuksia varten.

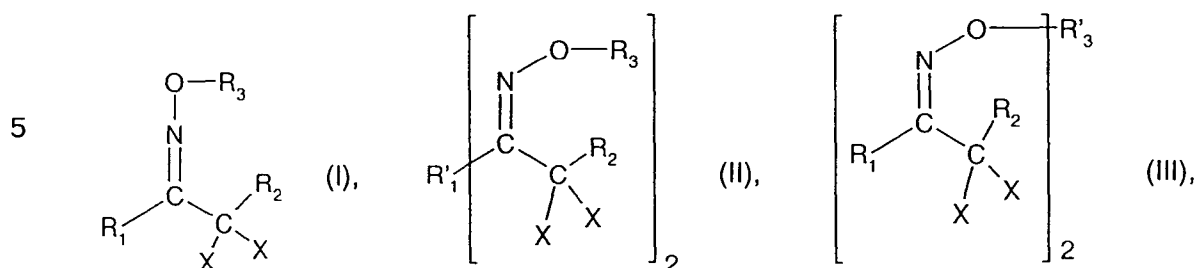
Alalla on tarve reaktiivisista ei-ionisista latenteista happodonoreista, jotka ovat termisesti ja kemiallisesti stabiileja ja joita valolla, UV-säteilyllä, röntgensäteilyllä tai elektronisuihkuilla tapahtuvan aktivoinnin jälkeen voidaan käyttää katalyytteinä erilaisissa happokatalysoiduissa reaktioissa, kuten polykondensaatioreaktioissa, happokatalysoiduissa depolymerointireaktioissa, happokatalysoiduissa elektrofiilisissä substituutioreaktioissa tai suojaryhmien happokatalysoidussa poistoreaktiossa. Erityinen tarve latenteista happokatalyyteistä, joilla on korkea stabiliteetti ja hyvä liukoisuus, on olemassa kemiallisesti vahvistettujen valoestopinnoitteiden alalla.

Yllättäen on nyt todettu että tietyt oksiimijohdannaiset, kuten jäljempänä selitetään, ovat erityisen sopivia katalyyteiksi edellä mainittuja happokatalysoituja reaktioita varten. Keksinnön mukaisten spesifisten yhdisteiden absorptiospektrit ovat säädettävissä elektromagneettisen spektrin laajalla alueella ja ovat erityisen sopivia käytettäväksi syvällä UV-alueella. Keksinnön mukaisia oksiimijohdannaisia sisältävät kemiallisesti vahvistetut valoestopinnoitekoostumukset ovat lämpöstabiileja, jopa korkeissa uunilämpötiloissa, prosessoinnin aikana ja antavat korkean valonopeuden.

Keksintö koskee siten kemiallisesti vahvistettua valoestopinnoitekoostumusta, joka sisältää

(a) yhdistettä, joka kovenee hapon vaikutuksesta tai yhdistettä, jonka liukoisuus kasvaa hapon vaikutuksesta; ja

(b) valoherkkänä happodonorina ainakin yhtä kaavan I, II tai III mukaista yhdistettä



10 joissa

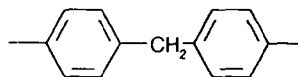
R_1 on vety, substituoimaton C_1 - C_{12} -alkyyli; C_1 - C_{12} -alkyyli, joka on substituoitu C_3 - C_{30} -sykloalkyyllillä; tai R_1 on C_3 - C_{30} -sykloalkyyli, C_1 - C_8 -haloalkyyli, C_2 - C_{12} -alkenylyli; C_4 - C_8 -sykloalkenylyli, C_6 - C_{12} -bisykloalkenylyli, kamforyyli; fenylyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla radikaalilla C_1 - C_{12} -alkyyli, C_1 - C_4 -haloalkyyli, fenylyli- C_1 - C_3 -alkyyli, halogeeni, fenylyli, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , mahdollisesti substituentit OR_4 , SR_7 ja NR_5R_6 muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta fenyylirenkaan muiden substituenttien kanssa tai fenyylirenkaan jonkin hiiliatomin kanssa;

25 tai R_1 on naftyyli, antrasyyli tai fenantryyli, jolloin radikaalit naftyyli, antrasyyli ja fenantryyli ovat substituoimattomia tai substituoituja C_1 - C_6 -alkyyllillä, fenyylillä, ryhmällä OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , jolloin substituentit OR_4 , SR_7 ja NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta naftyyli-, antrasyyli- tai fenantryylirenkaan muiden substituenttien kanssa tai naftyyli-, antrasyyli- tai fenantryylirenkaan jonkin hiiliatomin kanssa;

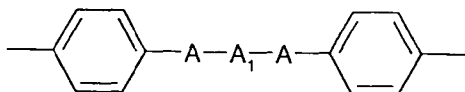
30 tai R_1 on heteroaryyliradikaali, joka on substituoimaton tai substituoitu C_1 - C_6 -alkyyllillä, fenyylillä, ryhmällä OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , jolloin substituentit OR_4 , SR_7 ja NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta

heteroaryylirenkaan muiden substituenttien kanssa tai heteroaryylirenkaan jonkin hiiliatomin kanssa; jolloin kaikki radikaalit R_1 , vetyä lukuun ottamatta, voivat lisäksi olla substituoituja ryhmällä, jossa on -O-
 5 C-sidos tai -O-Si-sidos, joka pilkkoutuu hapon vaikutuksesta;

R'_1 on fenyleeni, naftyleeni,



difenyleeni tai oksidifenyleeni, jolloin nämä radikaalit
 10 ovat substituioimattomia tai substituoituja C_1 - C_{12} -alkyyllillä, tai R'_1 on C_1 - C_{12} -alkyleeni tai



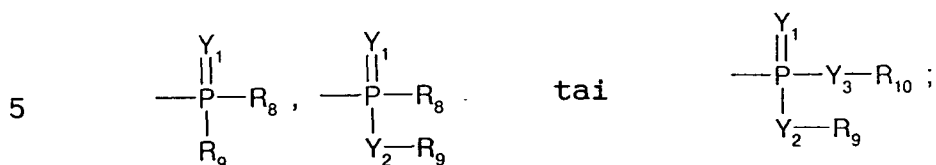
15 A on -O-, -S-, -NR₄, -O-(CO)-, -S(CO)-, NR₄(CO)-, -SO-, -SO₂ tai -OSO₂-;

A₁ on C_1 - C_{12} -alkyleeni tai C_2 - C_{12} -alkyleeni, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O-;

R₂ on halogeeni tai C_1 - C_{10} -haloalkyyli;

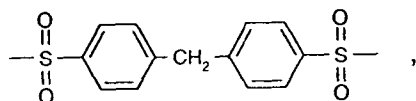
20 R₃ on C_1 - C_{18} -alkyyylisulfonyyli, C_1 - C_{10} -haloalkyyylisulfonyyli, kamforyylisulfonyyli, fenyyli- C_1 - C_3 -alkyyylisulfonyyli, C_3 - C_{12} -sykloalkyyylisulfonyyli, fenyyylisulfonyyli, naftyyylisulfonyyli, antrasyylisulfonyyli tai fenantryylisulfonyyli, jolloin C_3 - C_{12} -sykloalkyyylisulfonyyli-, fenyyli-
 25 C_1 - C_3 -alkyyylisulfonyyli-, fenyyylisulfonyyli-, naftyyylisulfonyyli-, antrasyylisulfonyyli- ja fenantryylisulfonyyliradikaalien ryhmät sykloalkyyli, fenyyli, naftyyli, antrasyyli ja fenantryyli ovat substituioimattomia tai substituoituja yhdellä tai useammalla halogeenilla, C_1 -
 30 C_4 -haloalkyyllillä, CN:llä, NO₂:lla, C_1 - C_{16} -alkyyllillä, fenyyllillä, C_1 - C_4 -alkyyliitiolla, OR₄:llä, COOR₇:llä, C_1 - C_4 -alkyyli-(OC)O:lla, R₇OSO₂:lla ja/tai -NR₅R₆:lla;

tai R_3 on C_2 - C_6 -haloalkanoyyli, halobentsyyli tai ryhmä



Y_1 , Y_2 ja Y_3 ovat toisistaan riippumatta O tai S;

10 R'_3 on fenyleenidisulfonyyli, naftyleenidisulfonyyli,



15 difenyleenidisulfonyyli tai oksidifenyleenidisulfonyyli, jolloin nämä radikaalit ovat substituoimattomia tai substituoituja C_1 - C_{12} -alkyyllillä; tai R'_3 on C_2 - C_{12} -alkyleenidisulfonyyli;

X on halogeeni;

20 R_4 on vety, fenyyli, C_1 - C_{18} -alkyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, NR_5R_6 :lla, C_1 - C_{12} -alkyyლისulfonyyllillä, fenyyლისulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyyllillä;

tai R_4 on C_2 - C_{18} -alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 -

30 C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, NR_5R_6 :lla, C_1 - C_{12} -alkyyლისulfonyyllillä, fenyyლისulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyyllillä;

35 tai R_4 on C_2 - C_{18} -alkanoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 -

C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, NR_5R_6 :lla,

- C_1 - C_{12} -alkyyლისulfonyylillä, fenyyლისulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyylillä; tai R_4 on C_1 - C_{18} -alkyyლისulfonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, NR_5R_6 :lla, C_1 - C_{12} -alkyyლისulfonyylillä, fenyyლისulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyylillä;
- 5 tai R_4 on fenyyლისulfonyyli tai (4-metyylifenyyli)sulfonyyli;
- 10 R_5 ja R_6 ovat toisistaan riippumatta vety tai C_1 - C_{18} -alkyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu OH:lla, C_1 - C_4 -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla,
- 15 fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyylillä, C_1 - C_{12} -alkyyლისulfonyylillä, fenyyლისulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_1 - C_6 -alkanoyylillä;
- 20 tai R_5 ja R_6 ovat C_2 - C_{18} -alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituoimaton tai substituoitu OH:lla, C_1 - C_4 -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyylillä, C_1 - C_{12} -alkyyლისulfonyylillä, fenyyლისulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai
- 25 C_1 - C_6 -alkanoyylillä; tai R_5 ja R_6 ovat C_2 - C_{18} -alkanoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyylillä, C_1 - C_{12} -alkyyლისulfonyylillä, fenyyლისulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai
- 30 C_2 - C_6 -alkanoyylillä; tai R_5 ja R_6 ovat C_1 - C_{18} -alkyyლისulfonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä,
- 35 fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyylillä, C_1 - C_{12} -alkyyლისulfonyylillä, fenyyლისulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyylillä;

- lä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyylillä, C_1 - C_{12} -alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-metyyli-fenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyylillä;
- 5 tai R_5 ja R_6 ovat fenyyli, bentsoyyli, fenyylisulfonyyli, (4-metyylifenyyli)sulfonyyli, naftyylisulfonyyli, ant-rasyylisulfonyyli tai fenantryylisulfonyyli;
- tai R_5 ja R_6 yhdessä typpiätoimin kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, muodostavat 5-, 6- tai 7-jäsenisen renkaan, joka voi olla katkaistu ryhmällä -O- tai -NR₄-;
- 10 R_7 on vety, fenyyli, C_1 - C_{18} -alkyyli, joka on substituoi-maton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksil-la, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikar-bonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, NR₅R₆:lla, C_1 - C_{12} -alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylil-lä,
- 15 (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2 - C_6 -alkano-yyllillä;
- tai R_7 on C_2 - C_{18} -alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituoi-maton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 -
- 20 C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylil-lä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, NR₅R₆:lla, C_1 - C_{12} -alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-me-tyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyylillä;
- tai R_7 on C_2 - C_{18} -alkanoyyli, joka on substituoi-maton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 -
- 25 C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyy-lillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, NR₅R₆:lla, C_1 - C_{12} -alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-me-tyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyylillä;
- tai R_7 on C_1 - C_{18} -alkyylisulfonyyli, joka on substituoi-maton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyy-lillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, NR₅R₆:lla,
- 30 C_1 - C_{12} -alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-me-tyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyylillä;
- 35

tai R_7 on fenyyllisulfonyyli tai (4-metyyllifenyyli)sulfonyyli;
 R_8 , R_9 ja R_{10} ovat toisistaan riippumatta C_1 - C_6 -alkyyli,
 joka on substituoimaton tai substituoitu halogeenilla;
 tai R_8 , R_9 ja R_{10} ovat fenyyli, joka on substituoimaton
 5 tai substituoitu C_1 - C_4 -alkyyllillä tai halogeenilla;
 tai R_9 ja R_{10} yhdessä ovat 1,2-fenyleeni tai C_2 - C_6 -alkylee-
 ni, joka on substituoimaton tai substituoitu C_1 - C_4 -alkyy-
 lillä tai halogeenilla.

10 Kaavojen I, II ja III mukaisille yhdisteille on tunnus-
 omaista, että ne sisältävät ainakin kaksi halogeeniatomia
 oksiminoryhmän vieressä olevassa hiiliatomissa. Yhdisteet
 sisältävät mieluummin kolme halogeeniatomia oksiminoryh-
 män vieressä olevassa hiiliatomissa.

15 C_1 - C_{18} -alkyyli on suora tai haarautunut ja on esimerkiksi
 C_1 - C_8 -, C_1 - C_6 - tai C_1 - C_4 -alkyyli. Esimerkkejä ovat metyyli,
 etyyli, propyyli, isopropyyli, n-butyli, sek.-butyyli,
 isobutyli, tert.-butyyli, pentyyli, heksyyli, heptyyli,
 20 2,4,4-trimetyyllipentyyli, 2-etyyliheksyyli, oktyyli, no-
 nyyli, dekyyli, undekyyli, dodekyyli, tetradekyyli, pen-
 tadekyyli, heksadekyyli, heptadekyyli ja oktadekyyli,
 edullisesti C_1 - C_4 -alkyyli, kuten metyyli, isopropyyli tai
 butyyli.

25 C_1 - C_8 -alkyyli, C_1 - C_6 -alkyyli ja C_1 - C_4 -alkyyli ovat samoin
 suoria tai haarautuneita ja ovat esimerkiksi kuten edellä
 on mainittu aina sopivaan hiiliatomilukumäärään asti.
 Mielenkiintoisia ovat esimerkiksi C_1 - C_8 -alkyyli, erityi-
 30 sesti C_1 - C_6 -alkyyli, mieluummin C_1 - C_4 -alkyyli, kuten me-
 tyyli tai butyyli.

R_1 on esimerkiksi C_2 - C_{12} -, C_4 - C_{12} -, C_8 - C_{12} -, C_4 - C_8 -alkyyli.

35 C_2 - C_{12} -alkyyli, joka on katkaistu yhden tai useamman ker-
 ran ryhmällä -O-, on katkaistu esimerkiksi 1 - 5 kertaa,
 esimerkiksi 1 - 3 kertaa tai kerran tai kaksi kertaa, ei

peräkkäisillä ryhmillä -O-. Muodostuneet rakenneyksiköt ovat siten esimerkiksi: $-O(CH_2)_2OH$, $-O(CH_2)_2OCH_3$, $-O(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_3$, $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$, jossa $y = 1-5$, $-(CH_2CH_2O)_5CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ tai $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$.

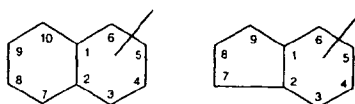
C_3-C_{30} -sykloalkyyli on mono- tai polysyklinen alifaattinen rengas, esimerkiksi mono-, bi- tai trisyklinen alifaattinen rengas, esim. C_3-C_{20} -, C_3-C_{18} -, C_3-C_{12} , C_3-C_{10} -sykloalkyyli. Esimerkkejä monosyklisistä renkaista ovat syklopropyyli, syklobutyyli, syklopentyyli, sykloheksyyli tai sykloheptyyli, erityisesti syklopentyyli ja sykloheksyyli. Esimerkkejä polysyklisistä renkaista ovat perhydroantrasyyli, perhydrofenantryyli, perhydronaftyyli, perhydrofluorenyyli, perhydrokrysenyyli, perhydropi-
kenyyli, adamantyyli, bisyklo[1.1.1]pentyyli, bisyklo[4.2.2]dekyyli, bisyklo[2.2.2]oktyyli, bisykloklo[3.3.2]-dekyyli, bisyklo[4.3.2]undekyyli, bisyklo[4.3.3]dodekyyli, bisyklo[3.3.3]undekyyli, bisyklo[4.3.1]dekyyli, bisyklo-[4.2.1]nonyyli, bisyklo[3.3.1]nonyyli, bisyklo[3.2.1]oktyyli ja vastaavat. Tässä yhteydessä määritelmä C_3-C_{30} -sykloalkyyli kattaa myös "spiro"-sykloalkyyliyhdisteet, esim. spiro[5.2]oktyyli, spiro[5.4]dekyyli, spiro[5.5]undekyyli. Muita esimerkkejä polysyklisistä sykloalkyyli-ryhmistä, jotka ovat keksinnön mukaisten yhdisteiden vastaavien määritelmien kohteena, on lueteltu EP-julkaisussa 878738, sivut 11 ja 12, jossa kaavoihin (1)-(46) on lisättävä sidos "yl"-merkityksen saamiseksi. Alan ammattimies tiedostaa tämän tosiasian. Yleisesti ottaen sykloalifaattiset renkaat voivat muodostaa toistuvia rakenneyksiköitä.

C_2-C_{12} -alkenyyli-*radikaalit* voivat olla mono- tai polytyydyttymättömiä, suoria tai haarautuneita ja ovat esimerkiksi C_2-C_8 -, C_2-C_6 -, tai C_2-C_4 -alkenyyli. Esimerkkejä ovat allyyli, metallyyli, vinyyli, 1,1-dimetyyliallyyli, 1-butenyyli, 3-butenyyli, 2-butenyyli, 1,3-pentadienyyli,

5-heksenylyli tai 7-oktenylyli, erityisesti allyyli tai vinylyli.

C_4 - C_8 -sykloalkenylyli voi sisältää yhden tai useampia kaksoissidoksia ja on esimerkiksi C_4 - C_6 -sykloalkenylyli tai C_6 - C_8 -sykloalkenylyli. Esimerkkejä ovat syklobutenylyli, syklopentenyyli, sykloheksenylyli tai syklo-oktenylyli, erityisesti syklopentenyyli ja sykloheksenylyli, mieluummin syklo-heksenylyli.

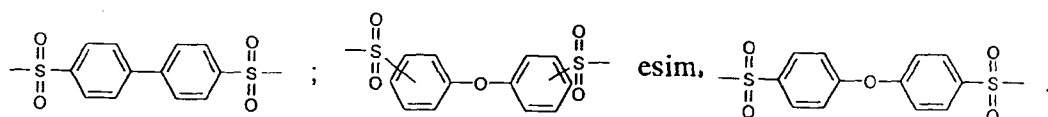
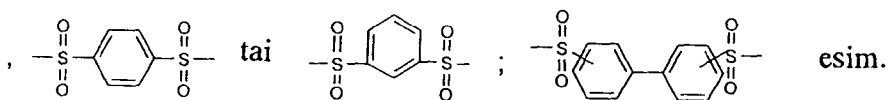
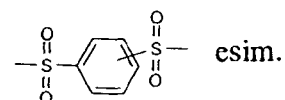
C_6 - C_{12} -bisykloalkenylyli tarkoittaa bisyklistä alkenylyli-ryhmää, jossa voi olla yksi tai useampia kaksoissidoksia ja jossa kaksoissidokset ovat joko samassa renkaassa, mutta voivat olla myös molemmissa renkaissa. Jos bisyklistisessä ryhmässä esiintyy useita kaksoissidoksia, kaksoissidokset ovat konjugoituneet tai konjugoimattomat, edullisesti kaksoissidokset ovat konjugoituneet. Esimerkkejä ovat bisyklo[4.2.4]dodek-3,7-dien-5-yyli, bisyklo[4.2.4]dodek-3-en-5-yyli, bisyklo[4.2.4]dodek-3-en-6-yyli, bisyklo[4.2.3]non-3-en-5-yyli, bisyklo[4.2.3]non-4-en-6-yyli, bisyklo[4.2.3]non-7-en-8-yyli, bisyklo[4.2.3]non-8-en-7-yyli, jolloin esimerkit viittaavat seuraavaan numerointiin:



C_2 - C_{12} -alkyleeni on suora tai haarautunut ja on esimerkiksi C_2 - C_8 -, C_2 - C_6 - tai C_2 - C_4 -alkyleeni. Esimerkkejä ovat etyleeni, propyleeni, butyleeni, pentyleeni, heksyleeni, heptyleeni, oktyleeni, nonyleeni, dekyleeni ja dodekyleeni. Edullinen on C_1 - C_8 -alkyleeni, erityisesti C_1 - C_6 -alkyleeni, edullisimmin C_1 - C_4 -alkyleeni, kuten metyleeni tai butyleeni.

C_2 - C_{12} -alkyleenidisulfonyyli on vastaavasti edellä määriteltä alkyleeniradikaali, joka kummassakin "yl"-osassa sisältää sulfonyyliryhmän. Esimerkkejä ovat
 $-SO_2-(CH_2CH_2)_z-SO_2-$, jossa $z = 1-6$, esim. $-SO_2-CH_2CH_2-SO_2-$
 tai $-SO_2-CH(CH_3)CH_2-SO_2-$.

Fenyleenidisulfonyyli, difenyleenidisulfonyyli ja oksidifenyleenidisulfonyyli sisältävät myös sulfonyyliryhmät "yl"-osassa. Muodostuneet rakenteet ovat siten



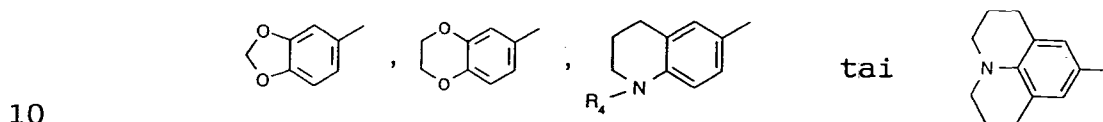
Substituoitu fenyyli sisältää 1 - 5, esimerkiksi yhden, kaksi tai kolme, erityisesti yhden tai kaksi substituenttia fenyyliarenkaan. Substituutio on mieluummin fenyyliarenkaan 4-, 3,4-, 3,5- tai 3,4,5-asemissa.

C_1 - C_{18} -alkyyliaradikaalit ryhmässä C_1 - C_{18} -alkyyliisulfonyyli ovat suoria tai haarautuneita ja tarkoittavat samaa kuin edellä.

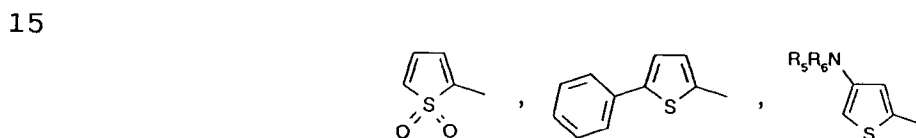
C_3 - C_{30} -sykloalkyyliaradikaalit ryhmässä C_3 - C_{30} -sykloalkyyliisulfonyyli tarkoittavat samaa kuin edellä.

Kun radikaalit naftyyli, fenantryyli, heteroaryyli ja antrasyyli ovat substituoidut yhdellä tai useammalla radikaalilla ne ovat esimerkiksi mono- - pentasubstituoituja, esimerkiksi mono-, di- tai trisubstituoituja, erityisesti mono- tai disubstituoituja.

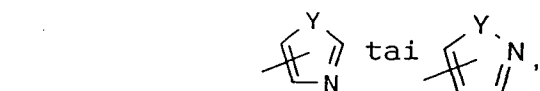
Kun R_1 on fenyylliradikaali, joka on substituoitu ryhmällä OR_4 , NR_5R_6 ja/tai SR_7 ja substituentit OR_4 , NR_5R_6 ja SR_7 muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 tai R_7 kautta fenyyllirenkaan muiden substituenttien kanssa tai fenyyllirenkaan yhden hiiliatomin kanssa, saadaan esimerkiksi seuraavat rakenteet:



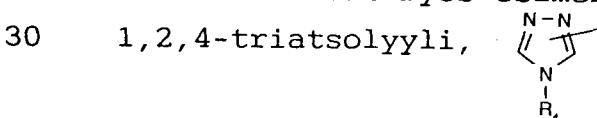
Tässä hakemuksessa sanonta "heteroaryyli" tarkoittaa substituoimatonta tai substituoitua radikaalia, esimerkiksi se on 3-tienyyli, 2-tienyyli,



joissa R_5 ja R_6 ovat kuten edellä on määritetty, tiantrenyyli, isobentsofuranyyli, ksantenyyli, fenoksaantinyyli,

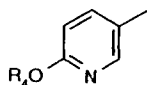


joissa Y on S, O tai NR_4 ja R_4 on kuten edellä on määritetty. Esimerkkejä tällaisista ovat pyratsolyyli, tiatsolyyli, oksatsolyyli, isotiatsolyyli tai isoksatsolyyli. Tällaisia ovat myös esimerkiksi furyyli, pyrrolyyli, 1,2,4-triatsolyyli,

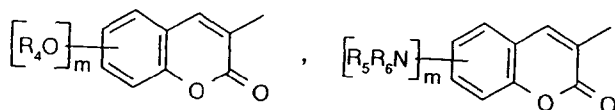


35 tai 5-jäseniset rengasheterosyklit, joissa on fuusioituneena aromaattinen ryhmä, esimerkiksi bentsimidatsolyyli, bentsotienyyli, bentsofuranyyli, bentsoksatsolyyli ja bentsotiatsolyyli.

Muita esimerkkejä "heteroaryyleistä" ovat pyridyyli, erityisesti 3-pyridyyli

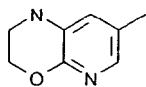


- 5 jossa R_4 tarkoittaa samaa kuin edellä, pyrimidinyyli, pyratsinyyli, 1,3,5-triatsinyyli, 2,4-, 2,2- tai 2,3-diat-sinyyli, indolitsinyyli, isoindolyyli, indolyyli, indat-solyyli, purinyyli, isokinolyyli, kinolyyli, fenoksatsi-nyyli tai fenatsinyyli. Tässä hakemuksessa sanonta
- 10 "heteroaryyli" tarkoittaa myös radikaaleja tioksantyyli, ksantyyli,



15

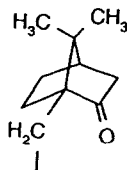
joissa m on 0 tai 1 ja R_4 , R_5 , R_6 tarkoittavat samaa kuin edellä,



- 20 tai antrakinonyyli. Kaikki heteroaryylit voivat sisältää edellä tai vaatimuksessa 1 mainitut substituentit.

Kamforyyli, 10-kamforyyli, ovat kamfor-10-yyli, nimittäin

25



- 30 C_2 - C_6 -alkanoyyli on esimerkiksi asetyyli, propionyyli, butanoyyli tai heksanoyyli, erityisesti asetyyli.

- C_1 - C_4 -alkoksi on esimerkiksi metoksi, etoksi, propoksi ja butoksi, jolloin usemman kuin kaksi hiiliatomia sisältävissä alkoksiryhmissä olevat alkyyli- ja radikaalit voivat
- 35 myös olla haarautuneita.

C_1 - C_4 -alkyyylitio on esimerkiksi metyyylitio, etyyylitio, propyyylitio ja butyyylitio, jolloin useamman kuin kaksi hiiliatomia sisältävissä alkyyylitioryhmissä olevat alkyyyliradikaalit voivat myös olla haarautuneita.

5

C_2 - C_6 -alkoksikarbonyyli on (C_1 - C_5 -alkyyli)-O-C(O)-, jossa C_1 - C_5 -alkyyli tarkoittaa samaa kuin edellä aina sopivaan hiiliatomilukumäärään asti. Esimerkkejä ovat metoksikarbonyyli, etoksikarbonyyli, propoksikarbonyyli, butoksikarbonyyli tai pentyylioksikarbonyyli, jolloin useamman kuin kaksi hiiliatomia sisältävissä alkoksiryhmissä olevat alkyyyliradikaalit voivat myös olla haarautuneita.

10

C_1 - C_{10} -haloalkyyli ja C_1 - C_4 -haloalkyyli ovat C_1 - C_{10} - ja C_1 - C_4 -alkyyli, joka on mono- tai polysubstituoitu halogeenilla, jolloin C_1 - C_{10} - ja C_1 - C_4 -alkyyli ovat esimerkiksi kuten edellä on määritetty. Alkyyyliradikaalissa on esimerkiksi 1 - 3, tai yksi tai kaksi halogeenisubstituenttia. Esimerkkejä ovat kloorimetyyli, trikloorimetyyli, trifluorimetyyli tai 2-bromipropyli, erityisesti trifluorimetyyli tai trikloorimetyyli. Edullinen on C_1 - C_{10} -fluorialkyyli.

20

C_2 - C_6 -haloalkanoyyli on (C_1 - C_5 -haloalkyyli)-C(O)-, jossa C_1 - C_5 -haloalkyyli on kuten edellä on määritetty aina sopivaan hiiliatomilukumäärään asti. Esimerkkejä ovat klooriasetyyli, triklooriasetyyli, trifluoriasetyyli, pentafluoripropionyyli, perfluorioktanoyyli tai 2-bromipropionyyli, erityisesti trifluoriasetyyli tai triklooriasetyyli.

25

30

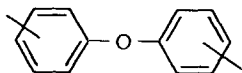
Halobentsoyyli on bentsoyyli, joka on mono- tai polysubstituoitu halogeenilla ja/tai C_1 - C_4 -haloalkyyllillä, jolloin C_1 - C_4 -haloalkyyli on kuten edellä on määritetty. Esimerkkejä ovat pentafluoribentsoyyli, triklooribentsoyyli, trifluorimetyylibentsoyyli, erityisesti pentafluoribentsoyyli.

35

Halogeeni on fluori, kloori, bromi tai jodi, erityisesti kloori tai fluori, erityisesti fluori.

5 Fenyyli- C_1 - C_3 -alkyyli on esimerkiksi bentsyyli, 2-fenyylietyyli, 3-fenyylipropyyli, α -metyyllibentsyyli tai α,α -dimetyyllibentsyyli, erityisesti bentsyyli.

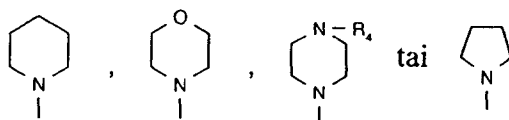
Oksidifenyleeni on



10

Kun R_5 ja R_6 yhdessä typpiä atomin kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, muodostavat 5-, 6- tai 7-jäsenisen renkaan, joka voi olla katkaistu ryhmällä -O- tai NR_4 , saadaan esimerkiksi seuraavat rakenteet:

15



20

Määritelmät C_1 - C_{18} -alkyyli-sulfonyyli, fenyyli- C_1 - C_3 -alkyyli-sulfonyyli, kamforyyli-sulfonyyli, C_1 - C_{10} -haloalkyyli-sulfonyyli tarkoittavat vastaavia edellä yksityiskoh-
 25 taisesti kuvattuja radikaaleja C_1 - C_{18} -alkyyli, fenyyli- C_1 - C_3 -alkyyli, kamforyyli ja C_1 - C_{10} -halo-alkyyli, jotka ovat kytkeytyneet sulfonyyliryhmään ($-SO_2-$). Vastaavasti myös fenyyli-sulfonyyli, naftyyli-sulfonyyli, antrasyyli-sulfonyyli ja fenantryyli-sulfonyyli tarkoittavat sulfonyyli-ryhmään kytkeytyjä vastaavia radikaaleja. R_3 on esimerkiksi C_2 - C_{18} -, C_4 - C_{12} -, C_6 - C_{18} -, C_4 - C_{10} -alkyyli-sulfonyyli.

30

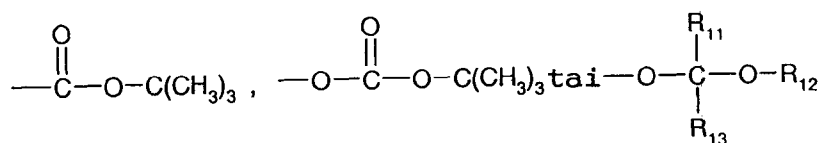
Ryhmät, joissa on hapon vaikutuksesta pilkkoutuva sidos -O-C- tai -O-Si- ja jotka ovat radikaalin R_1 substituentteja, ovat hapolla lohkaistavia ryhmiä jotka lisäävät kaavan I, II tai III tai Ib, IIb tai IIIb (kaavat Ib, IIb ja IIIb esitetään jäljempänä) mukaisten yhdisteiden liu-
 35 koisuutta alkalisisä kehittäessä hapon kanssa tapahtuneen reaktion jälkeen. Tätä efektiä on kuvattu esimerkiksi julkaisussa US 4,883,740.

Esimerkkejä ryhmistä, jotka ovat sopivia radikaalin R_1 substituentteina, ovat esimerkiksi tunnetut ortoesterit, trityyli- ja bentsyyli-ryhmät, karboksyylihappojen tert.-butyyliesterit, fenolien tert.-butyylikarbonaatit tai

5

fenolien silyylieetterit, esim. $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{C}(\text{H}_2)=\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

10



15

joissa R_{11} ja R_{12} ovat toisistaan riippumatta vety, C_1 - C_6 -alkyyli, C_3 - C_8 -sykloalkyyli, fenyyl- C_1 - C_3 -alkyyli, tai R_{11} ja R_{12} yhdessä muodostavat C_2 - C_5 -alkyleenin, ja R_{13} on substituoimaton tai halogeenisubstituoitu C_1 - C_{10} -alkyyli, substituoimaton tai halogeenisubstituoitu C_3 - C_8 -sykloalkyyli tai fenyyl- C_1 - C_3 -alkyyli, tai jos R_{11} ja R_{12} yhdessä eivät ole C_2 - C_5 -alkyleeni, R_{13} ja R_{12} yhdessä voivat olla C_2 - C_5 -alkyleeni, joka voi olla katkaistu -O-atomilla tai -S-atomilla.

25

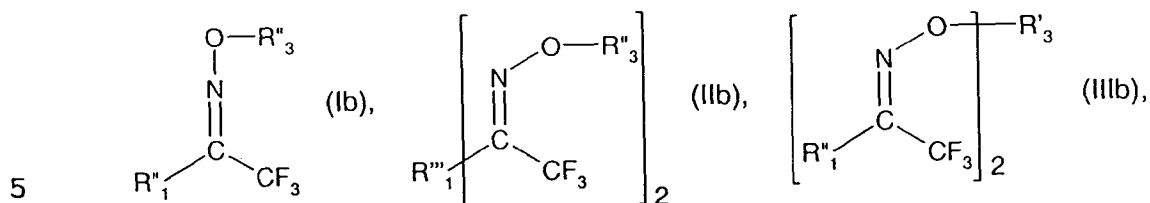
Termit "ja/tai" tai "tai/ja" tarkoittavat vaatimuksissa, että ei vain yksi määritellyistä vaihtoehtoista (substituenteista) voi olla läsnä, vaan myös useat määritellyistä vaihtoehtoista (substituenteista) yhdessä, nimittäin eri vaihtoehtojen (substituenttien) seoksina.

30

Termi "ainakin" tarkoittaa yhtä tai useampaa kuin yksi, esimerkiksi yhtä, kahta tai kolmea, edullisesti yhtä tai kahta.

35

Keksintö koskee myös uusia kaavan Ib, IIb tai IIIb mukaisia yhdisteitä

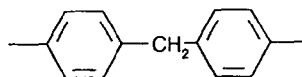


jossa R''_1 on fenyyli, joka on substituimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla ryhmällä, joka on C_1 - C_{12} -alkyyli, fenyyli- C_1 - C_3 -alkyyli, C_1 - C_4 -haloalkyyli, halogeeni, fenyyli, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , jolloin substituentit OR_4 , NR_5R_6 ja SR_7 mahdollisesti muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta fenyyliarenkaan muiden substituenttien tai fenyyliarenkaan yhden hiiliatomin kanssa;

tai R''_1 on naftyyli, antrasyyli tai fenantryyli, joista jokainen on substituimaton tai substituoitu ryhmällä, joka on C_1 - C_6 -alkyyli, fenyyli, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , jolloin substituentit OR_4 , NR_5R_6 ja SR_7 mahdollisesti muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta naftyyli-, antrasyyli- tai fenantryyliarenkaan muiden substituenttien tai naftyyli-, antrasyyli- tai fenantryyliarenkaan yhden hiiliatomin kanssa;

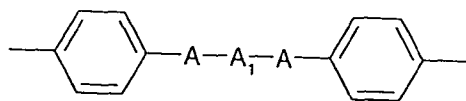
tai R''_1 on heteroaryyliradikaali, joka on substituimaton tai substituoitu ryhmällä, joka on C_1 - C_6 -alkyyli, fenyyli, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , jolloin substituentit OR_4 , NR_5R_6 ja SR_7 mahdollisesti muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta heteroaryyliarenkaan muiden substituenttien tai heteroaryyliarenkaan yhden hiiliatomin kanssa;

R''_1 on fenyleeni, naftyleeni



difenyleeni tai oksidifenyleeni, jolloin nämä radikaalit ovat substituimattomia tai substituoituja C_1 - C_{12} -alkyyllillä;

tai R''_1 on



5

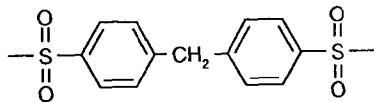
A on -O-, -S-, -NR₄-, -O(CO)-, -S(CO)-, NR₄(CO)-, -SO-, -SO₂- tai -OSO₂-;

A₁ on C₁-C₁₂-alkyleeni tai C₂-C₁₂-alkyleeni, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O-;

10 R''₃ on C₁-C₁₆-alkyyylisulfonyyli, fenyyli-C₁-C₃-alkyyylisulfonyyli, kamforyylisulfonyyli, naftyyylisulfonyyli, trimetyylifenyyylisulfonyyli tai fenyyylisulfonyyli, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla C₂-C₁₆-alkyyylillä, C₁-C₄-alkoksilla, C₁-C₄-haloalkyyylillä ja/tai halogeenilla; ja

15

R'₃ on fenyleenidisulfonyyli, naftyleenidisulfonyyli



20 difenyleenidisulfonyyli tai oksidifenyleenidisulfonyyli, jolloin nämä radikaalit ovat substituoimattomia tai substituoituja C₁-C₁₂-alkyyylillä; tai R'₃ on C₂-C₁₂-alkyleenidisulfonyyli;

25 R₄ on vety, fenyyli, C₁-C₁₂-alkyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyylillä, OH:lla C₁-C₁₂-alkoksilla, C₂-C₁₂-alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, ryhmällä NR₅R₆, C₁-C₁₂-alkyyylisulfonyylillä, fenyyylisulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C₂-C₆-alkanoyylillä;

30

35 tai R₄ on C₂-C₁₂-alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyylillä, OH:lla C₁-C₁₂-alkoksilla, C₂-C₁₂-alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, ryhmällä NR₅R₆, C₁-C₁₂-alkyyylisulfonyylillä, fenyyylisulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C₂-C₆-alkanoyylillä;

- tai R_4 on C_2-C_{12} -alkanoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1-C_{12} -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, ryhmällä NR_5R_6 ,
- 5 C_1-C_{12} -alkyylisulfonyyllillä, fenyylisulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyyllillä; tai R_4 on C_1-C_{12} -alkyylisulfonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1-C_{12} -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksi-
- 10 karbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, ryhmällä NR_5R_6 , C_1-C_{12} -alkyylisulfonyyllillä, fenyylisulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyyllillä;
- tai R_4 on fenyylisulfonyyli tai (4-metyylifenyyli)sulfonyyli;
- 15 R_5 ja R_6 ovat toisistaan riippumatta vety tai C_1-C_{12} -alkyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu OH:lla C_1-C_4 -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä,
- 20 fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyyllillä, C_1-C_{12} -alkyylisulfonyyllillä, fenyyli-sulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_1-C_6 -alkanoyyllillä;
- tai R_5 ja R_6 ovat C_2-C_{12} -alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituoimaton tai substituoitu OH:lla, C_1-C_4 -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyyllillä, C_1-C_{12} -alkyylisulfonyyllillä, fenyylisulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä
- 25 ja/tai C_1-C_6 -alkanoyyllillä;
- tai R_5 ja R_6 ovat C_2-C_{12} -alkanoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1-C_{12} -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksi-
- 30 karbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyyllillä, C_1-C_{12} -alkyylisulfonyyllillä, fenyyli-sulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyyllillä;
- 35 fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyyllillä, C_1-C_{12} -alkyylisulfonyyllillä, fenyyli-sulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyyllillä;

- tai R_5 ja R_6 ovat C_1 - C_{12} -alkyyლისulfonyyli, joka on substituomaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyyllillä, C_1 - C_{12} -alkyyლისulfonyyllillä, fenyyლისulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyyllillä; tai R_5 ja R_6 ovat fenyyლისulfonyyli, (4-metyylifenyyli)-sulfonyyli,
- 10 tai R_5 ja R_6 ovat fenyyli, bentsoyyli, naftyyლისulfonyyli, antrasyyლისulfonyyli tai fenantryლისulfonyyli, tai R_5 ja R_6 yhdessä typpiätoimin kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, muodostavat 5-, 6- tai 7-jäsenisen renkaan, joka mahdollisesti on katkaistu ryhmällä -O- tai - NR_4 -;
- 15 R_7 on vety, fenyyli, C_1 - C_{12} -alkyyli, joka on substituomaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, ryhmällä NR_5R_6 , C_1 - C_{12} -alkyyლისulfonyyllillä, fenyyლისulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyyllillä;
- 20 tai R_7 on C_2 - C_{12} -alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituomaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, ryhmällä NR_5R_6 , C_1 - C_{12} -alkyyლისulfonyyllillä, fenyyლისulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyyllillä;
- 25 tai R_7 on C_2 - C_{12} -alkanoyyli, joka on substituomaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, ryhmällä NR_5R_6 , C_1 - C_{12} -alkyyლისulfonyyllillä, fenyyლისulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyyllillä;
- 30 tai R_7 on C_1 - C_{12} -alkyyლისulfonyyli, joka on substituomaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, ryhmällä NR_5R_6 , C_1 - C_{12} -alkyyლისulfonyyllillä, fenyyლისulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyyllillä;
- 35 tai R_7 on C_1 - C_{12} -alkyyლისulfonyyli, joka on substituomaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikar-

bonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, ryhmällä NR_5R_6 , $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkyyylisulfonyyllillä, fenyyylisulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai $\text{C}_2\text{-C}_6$ -alkanoyyllillä;

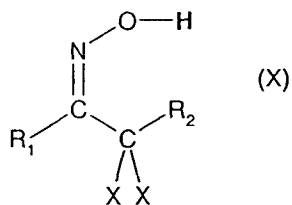
5 tai R_7 on fenyyylisulfonyyli tai (4-metyylifenyyli)sulfonyyli;

edellyttäen, että jos R''_1 on 4-metyylifenyyli tai 4-oktyylifenyyli, niin R''_3 ei ole metaanisulfonyyli.

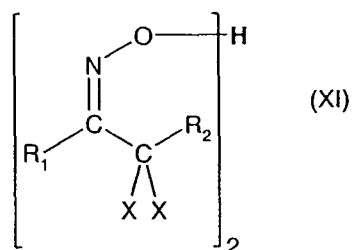
10 Oksiimijohdannaiset (joilla on kaavat I, Ib, II, IIb, III ja IIIb) voidaan yleensä valmistaa kirjallisuudessa tunnettujen menetelmin mukaisesti, esimerkiksi saattamalla kaavan X tai XI mukaiset sopivat vapaat oksiimit (R_3 ja $\text{R}'_3 = \text{H}$) reagoimaan kaavan XV, XVI tai XVII mukaisten

15 haluttujen (esimerkiksi sulfoni-) happohalogenidien kanssa (esim. R_3Cl tai $\text{Cl-R}'_3\text{-Cl}$).

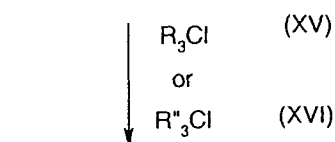
20



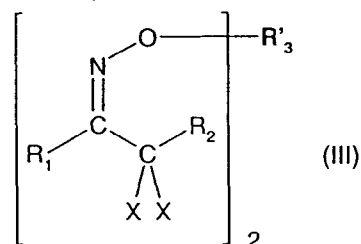
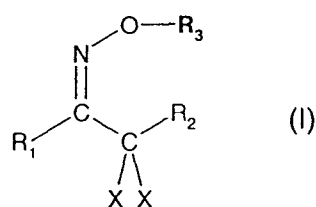
tai



25



30



joissa R_1 , R_2 , R_3 , R'_3 ja X tarkoittavat samaa kuin edellä.

35

Nämä reaktiot suoritetaan yleensä inertissä liuottimessa, kuten esimerkiksi tolueenissa, tetrahydrofuraanissa (THF)

tai dimetyyliformamidissa (DMF), emäksen, esimerkiksi
 tertiäärisen amiinin, kuten trietyyliamiinin läsnäolles-
 sa, tai oksiimin suolan ja halutun happokloridin reak-
 tiolla. Nämä menetelmät on kuvattu esimerkiksi julkaisus-
 5 sa EP 48 615. Oksiimien natriumsuolat voidaan saada esi-
 merkiksi saattamalla sanottu oksiimi reagoimaan natrium-
 alkoholaatin kanssa dimetyyliformamidissa. Tällaiset
 reaktiot ovat alan ammattimiehille hyvin tunnettuja ja ne
 suoritetaan yleensä lämpötiloissa, jotka ovat välillä -15
 10 - + 50 °C, edullisesti 0 - 20 °C.

Lähtöaineina tarvittavat oksiimit voidaan valmistaa eri-
 laisin menetelmin, joita on kuvattu kemian standarditeok-
 sissa (esim. J. March, Advanced Organic Chemistry, 4th
 15 Edition, Wiley Interscience, 1992), tai erityismonografi-
 oissa, esimerkiksi S.R. Sandler & W. Karo, Organic func-
 tional group preparations, Vol. 3, Academic Press.

Yksi mukavimmista menetelmistä on esimerkiksi ketonien
 20 reaktio hydroksyyliamiinin tai sen suolan kanssa, polaa-
 risissa liuottimissa, kuten etanolissa tai vesipitoisessa
 etanolissa. Tässä tapauksessa emäs, kuten natriumase-
 taatti, lisätään reaktioseoksen pH:n säätämiseksi. On
 tunnettua, että reaktionopeus on pH:sta riippuvainen ja
 25 emäs voidaan lisätä alussa tai jatkuvasti reaktion aika-
 na. Emäksisiä liuottimia, kuten pyridiiniä, voidaan myös
 käyttää emäksenä ja/tai liuottimena tai ko-liuottimena.
 Reaktiolämpötila on yleensä seoksen palautuslämpötila,
 tavallisesti noin 60-120 °C.

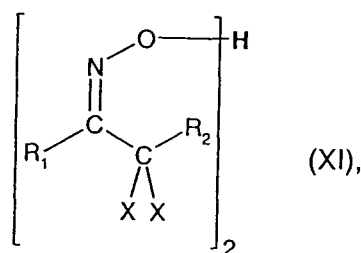
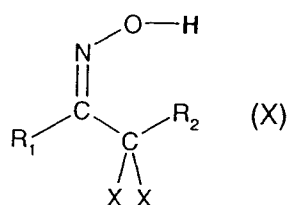
30 Oksiimien toinen mukava synteesi on "aktiivisten" mety-
 leeniryhmien nitrosaatio typpihapokkeen tai alkyylinit-
 riitin avulla. Sekä emäksiset olosuhteet, kuten on selos-
 tettu esimerkiksi julkaisussa Organic Syntheses coll.,
 35 Vol. VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988) s. 199 ja 840,
 ja happamat olosuhteet, kuten on selostettu esimerkiksi
 julkaisussa Organic Syntheses coll. vol. V, s. 32 ja 373,

- coll. vol. III. s. 191 ja 513, coll. vol. II, s. 202, 204 ja 363, ovat sopivia oksiimien valmistamiseksi lähtöaineiksi keksinnön mukaisia yhdisteitä varten. Typpihapoke kehitetään yleensä natriumnitriitistä. Alkyylinitriitti voi olla esimerkiksi metyylinitriitti, etyylinitriitti, iso-propyylinitriitti, butyylinitriitti, isoamyylinitriitti.
- Kuvattu synteesi voi johtaa kaavan I, II ja III tai kaavan Ib, IIb ja IIIb mukaisten yhdisteiden isomeeristen muotojen muodostumiseen. Oksiminoryhmän kaksoissidos voi esiintyä sekä syn (cis, CZ) että anti (trans, CE) muodossa sekä molempien geometrinen isomeerien seoksina. Tässä keksinnössä voidaan käyttää sekä yksittäisiä geometrisiä isomeereja että kahden geometrisen isomeerin mitä tahansa seosta. Keksintö näin ollen kohdistuu kaavan I, II ja III tai kaavan Ib, IIb ja IIIb mukaisten yhdisteiden isomeeristen muotojen seoksiin.
- Voidaan käyttää kaavan I, II ja III tai kaavan Ib, IIb ja IIIb mukaisten yhdisteiden yksittäisiä geometrisiä isomeereja (Z ja E muodot) ja kahden geometrisen isomeerin mitä tahansa seosta, on kuitenkin todettu, että kaavan I, II ja III tai kaavan Ib, IIb ja IIIb mukaiset yhdisteet, joilla on tietty konformaatio (varauksellisesti merkitty Z-muotona) ovat termisesti stabiilimpia kuin toisen konformaation yhdisteet (varauksellisesti merkitty E-muotona). Näin ollen keksinnön mukaisten yhdisteiden edullinen käyttö kohdistuu kaavan I, II ja III tai kaavan Ib, IIb tai IIIb yksittäisen, termisesti stabiilimman isomeerin (varauksellisesti merkitty Z-muotona) käyttöön.
- Lähtöaineina tarvittavien oksiimien synteesi voi johtaa isomeeristen muotojen seoksen muodostumiseen. Yllättäen on todettu, että lähtöaineina tarvittavien oksiimien isomeeristen muotojen seos hapolla käsiteltäessä muuttuu yhdeksi yksittäiseksi isomeeriseksi muodoksi (varauksel-

lisesti merkitty Z-muotona). Käyttämällä lähtöaineena näitä yksittäisen isomeerin (Z-muodon) oksiimeja, saadaan kaavan I, II ja III tai kaavan Ib, IIb ja IIIb mukaiset yhdisteet termisesti stabiilimpana yksittäisenä isomeerina. Näin ollen keksintö koskee myös menetelmää kaavan I, II ja III tai kaavan Ib, IIb ja IIIb mukaisten yhdisteiden termisesti stabiilimman isomeerin syntetisoimiseksi, 1) muuttamalla happokäsittelyllä oksiimien vastaava isomeerinen seos yksittäisen isomeerisen muodon omaaviksi oksiimeiksi, ja 2) saattamalla yksittäisen isomeerisen muodon omaavat oksiimit reagoimaan haluttujen happohalogenidien kanssa.

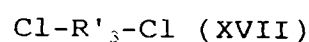
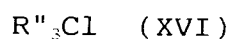
Keksinnön kohteena on näin ollen menetelmä patenttivaatimuksen 1 kaavan I, II tai III mukaisten oksiimiesteriyhdisteiden tai patenttivaatimuksen 10 kaavan Ib, IIb tai IIIb mukaisten oksiimiesteriyhdisteiden termisesti stabiilimman isomeerin spesifiseksi valmistamiseksi, jossa menetelmässä

(1) käsitellään hapolla kaavan X tai XI mukaisten vastaavien vapaiden oksiimiyhdisteiden isomeerista seosta, joka on saatu tavanomaisin menetelmin,



joissa R_1 , R_2 ja X tarkoittavat samaa kuin edellä, ja

(2) näin valmistettu yksittäinen isomeerinen vapaa oksiimiyhdiste saatetaan reagoimaan vastaavien kaavan XV, XVI tai XVII mukaisten happohalogenidien kanssa



joissa R_3 ja R'_3 tarkoittavat samaa kuin edellä ja R''_3 tarkoittaa samaa kuin jäljempänä.

- Oksiimien isomeerien seoksen muuttamisreaktiot halutuksi yksittäiseksi isomeeriksi suoritetaan yleensä inertissä liuottimessa, kuten metyleenikloridissa, etyyliasetaatissa, tolueenissa, tetrahydrofuraanissa tai dimetyyliformamidissa hapon, kuten kloorivetyhapon, rikkihapon, etikkahapon, trifluorietikkahapon tai trifluorimetaanisulfonihapon, läsnäollessa. Tällaiset reaktiot suoritetaan yleensä lämpötilassa, joka on alueella $-15 - +120\text{ }^\circ\text{C}$, edullisesti alueella $0 - 80\text{ }^\circ\text{C}$, ja edullisimmin alueella $5 - 40\text{ }^\circ\text{C}$. Yhdisteet eristetään alan ammattimiehille tunnetuilla menetelmillä, esim. tislamalla, kiteyttämällä, kromatografisilla menetelmillä. Edellä on annettu esimerkkejä tavanomaisista menetelmistä lähtöaineena olevien kaavan X tai XI mukaisten oksiimiyhdisteiden valmistamiseksi.
- Mielenkiintoisia ovat kaavan Ib, IIb ja IIIb mukaiset yhdisteet, joissa R_1 on vety, substituoimaton C_2-C_{12} -alkyyli; C_1-C_{12} -alkyyli, joka on substituoitu C_3-C_{30} -sykloalkyyllillä; tai R_1 on C_2-C_{12} -alkenylyli, C_4-C_6 -sykloalkenylyli, C_6-C_{12} -bisykloalkenylyli tai kamforyyli, tai R_1 on fenyyli, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla radikaalilla $C_{10}-C_{12}$ -alkyyli, C_1-C_4 -haloalkyyli, kloori, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 ja/tai -S-fenyyli, jolloin substituentit OR_4 , SR_7 ja NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta fenyyliarenkaassa olevien muiden substituenttien kanssa tai fenyyliarenkaan yhden hiiliatomin kanssa;
- tai R_1 on 2-naftyyli, antrasyyli tai fenantryyli, jossa radikaalit 2-naftyyli, antrasyyli ja fenantryyli ovat substituoimattomia tai substituoituja radikaalilla C_1-C_6 -alkyyli, fenyyli, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 ja/tai -S-fenyyli, jolloin substituentit OR_4 , SR_7 ja NR_5R_6 mahdollisesti muodos-

tavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta naftyyli-, antrasyyli- tai fenantryyli-renkaassa olevien muiden substituenttien kanssa tai naftyyli-, antrasyyli- tai fenantryylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa;

5

tai R_1 on heteroaryyliradikaali, joka on substituoimaton tai substituoitu radikaalilla C_1 - C_6 -alkyyli, fenyyli, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 ja/tai -S-fenyyli, jolloin substituentit OR_4 , SR_7 ja NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta heteroaryylirenkaassa olevien muiden substituenttien kanssa tai heteroaryylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa;

10

jolloin kaikki radikaalit R_1 , vetyä lukuun ottamatta, voivat lisäksi olla substituoituja ryhmällä, joka sisältää

15

-O-C-sidoksen tai -O-Si-sidoksen, joka lohkeaa hapon vaikutuksesta;

R_4 on fenyyli, C_2 - C_{12} -alkyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_1 - C_{12} -alkyylisulfonyyllillä, fenyylisulfonyyllillä, (4-metyyli-fenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyyllillä,

20

tai R_4 on C_2 - C_{12} -alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_1 - C_{12} -alkyylisulfonyyllillä, fenyylisulfonyyllillä, (4-metyyli-fenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyyllillä;

25

R_7 on C_2 - C_{12} -alkyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu OH:lla ja/tai C_1 - C_4 -alkoksilla;

tai R_7 on C_2 - C_{12} -alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituoimaton tai substituoitu OH:lla ja/tai C_1 - C_4 -alkoksilla, ja muut radikaalit tarkoittavat samaa kuin edellä.

30

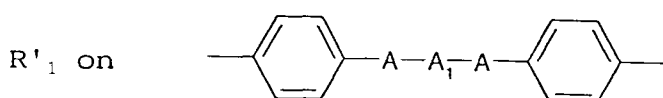
Mielenkiintoisia ovat edelleen kaavan Ib, IIb ja IIIb mukaiset yhdisteet, joissa

35

R_3 on C_2 - C_{18} -alkyylisulfonyyli, C_1 - C_{10} -haloalkyylisulfonyyli, kamforyylisulfonyyli, fenyyli- C_1 - C_3 -alkyylisulfo-

- nyyli, C_3 - C_{12} -sykloalkyyllisulfonyyli, naftyyllisulfonyyli, antrasyyllisulfonyyli tai fenantryyllisulfonyyli, joissa radikaalien C_3 - C_{12} -sykloalkyyllisulfonyyli, fenyyli- C_1 - C_3 -alkyyllisulfonyyli, fenyyllisulfonyyli, naftyyllisulfo-nyyli, antrasyyllisulfonyyli ja fenantryyllisulfonyyli ryhmät sykloalkyyli, naftyyli, antrasyyli ja fenantryyli ovat substituotomia tai substituoituja yhdellä tai useammalla halo-geenillä, C_1 - C_4 -haloalkyyllillä, CN:llä, NO_2 :lla, C_1 - C_{16} -alkyyllillä, fenyyllillä, C_1 - C_4 -alkyyllitiolilla, OR_4 :llä, $COOR_7$:llä, C_1 - C_4 -alkyyli-(OC)O:-lla, R_7OSO_2 :lla ja/tai NR_5R_6 :lla;
- tai R_3 on fenyyli, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla halogeenillä, C_1 - C_4 -haloalkyyllillä, CN:llä, NO_2 :lla, C_2 - C_{16} -alkyyllillä, fenyyllillä, C_1 - C_4 -alkyyllitiolilla, OR_4 :llä, $COOR_7$:llä, R_7OSO_2 :lla ja/tai NR_5R_6 :lla;
- tai R_3 on C_2 - C_6 -haloalkanoyyli tai halobentsoyyli;
- R_4 on fenyyli, C_1 - C_{12} -alkyyli, joka on substituotomaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_1 - C_{12} -alkyyllisulfonyyllillä, fenyyllisulfonyyllillä, (4-metyyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyyllillä; tai R_4 on C_2 - C_{12} -alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituotomaton tai substituutoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_1 - C_{12} -alkyyllisulfonyyllillä, fenyyllisulfonyyllillä, (4-metyyli-fenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyyllillä; ja muut radikaalit ovat kuten edellä on määritelty.

- Erityisen mielenkiintoisia ovat kaavan I, Ib, II, IIb, III tai IIIb mukaiset yhdisteet, joissa
- R_1 on fenyyli, joka on substituotomaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla radikaalilla C_1 - C_{12} -alkyyli, fenyyli- C_1 - C_3 -alkyyli, halogeeni, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , mahdollisesti substituentit OR_4 muodostavat 6-jäsenisen renkaan radikaalien R_4 kautta; tai R_1 on naftyyli tai tienyyli;



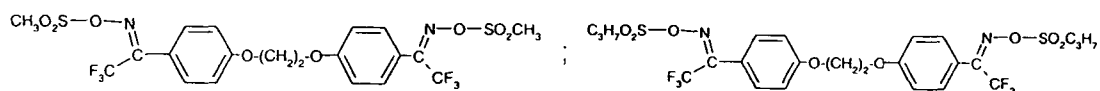
iii) jos R_1 on fenyyli, 4-metyylifenyyli, 4-metoksifenyyli, 4-kloorifenyyli, trifluorimetyyli tai sykloheksyyli ja R_2 ja X ovat molemmat fluori, silloin R_3 ei ole fenyyllisulfonyyli;

5 vi) jos R_1 on fenyyli ja R_2 on pentafluorietyyli ja X on fluori, silloin R_3 ei ole fenyyllisulfonyyli;

Erityisen edullisia ovat 2,2,2-trifluori-1-fenyyli-
 etanonioksiimi-O-metyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-
 10 fenyylietanonioksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaatti);
 2,2,2-trifluori-1-fenyylietanonioksiimi-O-(4-metoksife-
 nyyllisulfonaatti); 2,2,2-trifluori-1-fenyylietanonioksi-
 mi-O-(1-naftyyllisulfonaatti); 2,2,2-trifluori-1-fenyy-
 lietanonioksiimi-O-(2-naftyyllisulfonaatti); 2,2,2-tri-
 15 fluori-1-fenyylietanonioksiimi-O-(2,4,6-trimetyylifenyy-
 llisulfonaatti); 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylifenyyli)-
 etanonioksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaatti); 2,2,2-tri-
 fluori-1-(4-metyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(metyylisul-
 fonaatti); 2,2,2-trifluori-1-(2-metyylifenyyli)etanoni-
 20 oksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaatti); 2,2,2-trifluori-1-
 (2,4-dimetyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(10-kamforyylisul-
 fonaatti); 2,2,2-trifluori-1-(2,4-dimetyylifenyyli)etano-
 nioksiimi-O-(1-naftyyllisulfonaatti); 2,2,2-trifluori-1-
 (2,4-dimetyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(2-naftyyllisul-
 25 fonaatti); 2,2,2-trifluori-1-(2,4,6-trimetyylifenyyli)-
 etanonioksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaatti); 2,2,2-tri-
 fluori-1-(2,4,6-trimetyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(1-
 naftyyllisulfonaatti); 2,2,2-trifluori-1-(2,4,6-trimetyy-
 lifenyyli)etanonioksiimi-O-(2-naftyyllisulfonaatti);
 30 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimi-O-me-
 tyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylitiofenyy-
 li)etanonioksiimi-O-metyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-
 1-(3,4-dimetoksifenyyli)etanonioksiimi-O-metyylisulfo-
 naatti; 2,2,3,3,4,4,4-heptafluori-1-fenyylibutanonioksi-
 35 mi-O-(10-kamforyylisulfonaatti); 2,2,2-trifluori-1-(fe-
 nyyli)etanonioksiimi-O-metyylisulfonaatti; 2,2,2-tri-

fluori-1-(fenyyli)etanonioksiimi-O-10-kamforyylisul-
fonaatti; 2,2,2-trifluori-1-(fenyyli-)etanonioksiimi-O-
(4-metoksifenyyylisulfonaatti); 2,2,2-trifluori-1-(fenyy-
li)etanonioksiimi-O-(1-naftyyli)sulfonaatti; 2,2,2-tri-
5 fluori-1-(fenyyli)etanonioksiimi-O-(2-naftyyli)sulfo-
naatti; 2,2,2-trifluori-1-(fenyyli)etanonioksiimi-O-
(2,4,6-trimetyylifenyyli)sulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-
(4-metyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(10-kamforyyli)sulfo-
naatti; 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylifenyyli)etanonioksii-
10 mi-O-metyyli-sulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-(2-metyyli-
fenyyli)etanonioksiimi-O-(10-kamforyyli)sulfonaatti;
2,2,2-trifluori-1-(2,4-dimetyylifenyyli)etanonioksiimi-O-
(1-naftyyli)sulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-(2,4-dimetyy-
lifenyyli)etanonioksiimi-O-(2-naftyyli)-sulfonaatti;
15 2,2,2-trifluori-1-(2,4,6-trimetyylifenyyli)etanonioksii-
mi-O-(10-kamforyyli)sulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-
(2,4,6-trimetyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(1-naftyyli)-
sulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-(2,4,6-trimetyylifenyyli)-
etanonioksiimi-O-(2-naftyyli)sulfonaatti; 2,2,2-trifluo-
20 ri-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimi-O-metyylisulfonaat-
ti; 2,2,2-trifluori-1-(4-tiometyylifenyyli)etanonioksii-
mi-O-metyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-(3,4-dimetok-
sifenyyli)etanonioksiimi-O-metyylisulfonaatti; 2,2,2-
trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimi-O-(4-metyy-
25 lifenyyli)sulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyy-
li)etanonioksiimi-O-(4-metoksifenyyli)sulfonaatti; 2,2,2-
trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimi-O-(4-dode-
kyyllifenyyli)sulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksi-
fenyyli)etanonioksiimi-O-oktyylisulfonaatti; 2,2,2-tri-
30 fluori-1-(4-tiometyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(4-metok-
sifenyyli)sulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-(4-tiometyyli-
fenyyli)etanonioksiimi-O-(4-dodekyyllifenyyli)sulfonaatti;
2,2,2-trifluori-1-(4-tiometyylifenyyli)etanonioksiimi-O-
oktyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-(4-tiometyylifenyy-
35 li)etanonioksiimi-O-(2-naftyyli)sulfonaatti; 2,2,2-tri-
fluori-1-(2-metyylifenyyli)etanonioksiimi-O-metyylisulfo-
naatti; 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylifenyyli)etanonioksii-

mi-O-fenyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-(4-kloorifenyyli)etanonioksiimi-O-fenyylisulfonaatti; 2,2,3,3,4,4,4-heptafluori-1-(fenyyli)butanonioksiimi-O-(10-kamforyyli)sulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-naftyylietanonioksiimi-O-metyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-2-naftyylietanonioksiimi-O-metyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-[4-bentsyylifenyli]etanonioksiimi-O-metyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-[4-(fenyyli-1,4-dioksabut-1-yyli)fenyyli]etanonioksiimi-O-metyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-naftyylietanonioksiimi-O-propyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-2-naftyylietanonioksiimi-O-propyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-[4-bentsyylifenyli]etanonioksiimi-O-propyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-[4-metyylisulfonylifenyli]etanonioksiimi-O-propyylisulfonaatti; 1,3-bis[1-(4-fenoksifenyyli)-2,2,2-trifluorietanonioksiimi-O-sulfonyyli]fenyyli;



20

2,2,2-trifluori-1-[4-metyylisulfonyylioksifenyyli]etanonioksiimi-O-propyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylikarbonyylioksifenyyli)etanonioksiimi-O-propyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-[6H,7H-5,8-dioksonaft-2-yyli]etanonioksiimi-O-propyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-[4-metoksikarbonyylimetoksifenyyli]etanonioksiimi-O-propyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-[4-(metoksikarbonyyli)-(4-amino-1-oksapent-1-yyli)fenyyli]etanonioksiimi-O-propyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-[3,5-dimetyyli-4-etoksifenyyli]etanonioksiimi-O-propyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-[4-bentsyyli-oksifenyyli]etanonioksiimi-O-propyylisulfonaatti; 2,2,2-trifluori-1-[2-tiofenyyli]etanonioksiimi-O-propyylisulfonaatti ja 2,2,2-trifluori-1-[1-dioksatiofen-2-yyli)]etanonioksiimi-O-propyylisulfonaatti.

On selvää, että metyyllisulfonyyli-, metoksi-, etoksi- tai metyylikarboxyyli-ryhmät voidaan myös korvata pitempiket-
 juisilla alkyylisulfonyyli-, alkoksi- tai alkyyl-karbo-
 nyyli-ryhmillä. Myös oksiimi-O-alkyyli-sulfonaattiryhmien
 5 metyyli- ja propyyli-ryhmät voidaan helposti korvata muil-
 la alkyyliryhmillä.

Kaavojen I, II tai III mukaisia yhdisteitä voidaan käyt-
 tää valoherkkinä happodonoreina valoestopinnoitteissa.
 10 Estopinnoitesysteemit voidaan valmistaa säteilyttämällä
 kuvakohtaisesti systeemejä, jotka sisältävät kaavojen I,
 II tai III mukaisia yhdisteitä, jonka jälkeen suoritetaan
 kehitysvaihe.

15 Kemiallisesti vahvistetulla valoestopinnoitteella tarkoi-
 tetaan estopinnoitekoostumusta, jossa säteilyherkkä kom-
 ponentti tarjoaa katalyyttisen määrän happoa, joka sitten
 katalysoi estopinnoitteen ainakin yhden happoherkän kom-
 ponentin kemiallisen reaktion. Tuloksena on liukoisuus-
 20 eron syntyminen estopinnoitteen säteilytettujen ja ei-
 säteilytettujen alueiden välillä. Tämän prosessin kata-
 lyyttisestä luonteesta johtuen yksi happomolekyyli pystyy
 laukaisemaan reaktioita useissa kohdissa sen diffundoi-
 tuessa reaktiivisen polymeerimatriisin läpi, yhdestä
 25 reaktiokohdasta seuraavaan, niin kauan kun mikään toinen
 reaktio ei estä tai tuhoa sitä. Näin ollen hapon pieni
 konsentraatio on riittävä indusoimaan suuren eron esto-
 pinnoitteen liukoisuudessa valotettujen ja valottamat-
 tomien alueiden välillä. Tämä on syy, miksi tarvitaan
 30 ainoastaan latentin happoyhdisteen pieni konsentraatio.
 Tuloksena on, että voidaan valmistaa estopinnoitteet,
 joilla on suuri kontrasti ja suuri läpinäkyvyys käytetyl-
 lä aallonpituudella optisessa kuvan muodostuksessa, jotka
 estopinnoitteet puolestaan tuottavat jyrkät, vertikaali-
 35 set kuvaprofiilit suurella valoherkkyydellä. Kuitenkin
 tästä katalyyttisestä prosessista johtuen latenttien hap-
 pokatalyyttien täytyy olla kemiallisesti ja termisesti

hyvin stabiileja (niin kauan kun niitä ei säteilytetä), jotta happoa ei kehity estopinnoitteen varastoinnin tai prosessoinnin aikana, joka - useimmissa tapauksissa - vaatii jälkikövetuksen kuumentamisvaiheen katalyyttisen reaktion, joka johtaa liukoisuuseroon, aloittamiseksi tai sen saattamiseksi kokonaan tapahtuvaksi. Latenteilta katalyyteiltä vaaditaan myös hyvää liukoisuutta neste-
 5 mäsissä estopinnoitevalmistuksessa ja kiinteässä estopinnoitekalvossa partikkelien muodostumisen välttämiseksi, mikä häiritsisi näiden estopinnoitteiden käyttöä mikro-
 10 elektronisissa valmistusprosesseissa.

Sitä vastoin positiivisten estopinnoitemateriaalien, jotka eivät perustu kemialliseen vahvistusmekanismiin, täytyy sisältää latentin hapon korkea konsentraatio, koska
 15 juuri latentista haposta valotettaessa kehittyvä happokonsentraatio on se, joka edistää valotettujen alueiden lisääntyntä liukoisuutta alkalisessa kehitteessä. Koska pienellä happokonsentraatiolla on ainoastaan pieni vaikutus tällaisen estopinnoitteen liukenemisnopeuden muutokseen ja koska reaktio tavallisesti suoritetaan ilman tässä kohtaa kuumentamalla suoritettua jälkikövetusta, latentin hapon kemialliseen ja termiseen stabiilisuuteen kohdistuvat vaatimukset ovat vähemmän vaativat kuin ke-
 20 miallisesti vahvistetuilla positiivisilla estopinnoitteilla. Nämä estopinnoitteet vaativat myös paljon suuremman valotusannoksen kehittääkseen tarpeeksi happoa riittävän liukoisuuden saavuttamiseksi alkalisessa kehitteessä valotetuilla alueilla ja ne myös kärsivät suhteellisen alhaisesta optisesta läpinäkyvyydestä (johtuen latentin hapon korkeasta konsentraatiotarpeesta) ja näin ollen niillä on alhaisempi resoluutio ja vinot kuvat. Tästä
 25 syystä estopinnoitekoostumuksilla, jotka perustuvat ei-kemiallisesti vahvistetulle tekniikalle, on huonompi valoherkkyys, resoluutio ja kuvan laatu verrattaessa kemiallisesti vahvistettuihin estopinnoitteisiin.

Edellä esitetystä käy selväksi, että latentin katalyytin kemiallinen ja terminen stabiilisuus on välttämätön kemiallisesti vahvistetulle estopinnoitteelle ja että latentit hapot, jotka voivat toimia ei-kemiallisesti vahvistetussa estopinnoitteessa, eivät välttämättä ole käyttökelpoisia kemiallisesti vahvistettuihin estopinnoitteisiin, johtuen erilaisista vaatimuksista happodifфуusiossa, happovahvuudessa ja termisessä ja kemiallisessa stabiilisuudessa.

10

Edullisia ovat valoestopinnoitekoostumukset, joissa kaavan I, II ja III mukaisissa yhdisteissä R_1 on fenyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu C_1 - C_6 -alkyyylillä, fenyyllillä, OR_4 :llä, SR_7 :llä, -S-fenyyllillä, halogeenilla ja/tai NR_5R_6 :lla, mahdollisesti substituentit OR_4 ja NR_5R_6 muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 ja/tai R_6 kautta fenyylirenkaan muiden substituenttien kanssa tai fenyylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa.

20

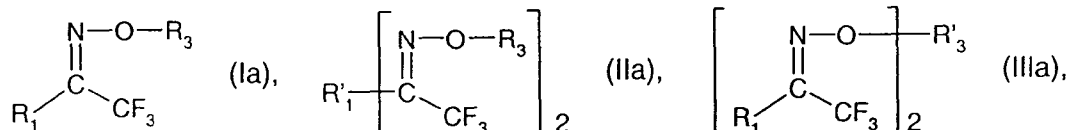
Muita mielenkiintoisia valoestopinnoitekoostumuksia ovat sellaiset, joissa kaavan I, II ja III mukaisissa yhdisteissä R_3 on C_1 - C_{18} -alkyyylisulfonyyli, fenyyli- C_1 - C_3 -alkyyylisulfonyyli, kamforyylisulfonyyli, C_1 - C_{10} -haloalkyyylisulfonyyli, fenyyylisulfonyyli, naftyyylisulfonyyli, antrasyyylisulfonyyli tai fenantryylisulfonyyli, joissa fenyyli- C_1 - C_3 -alkyyylisulfonyyli-, fenyyylisulfonyyli-, naftyyylisulfonyyli-, antrasyyylisulfonyyli- ja fenantryylisulfonyyliradikaalien ryhmät fenyyli, naftyyli, antrasyyli ja fenantryyli ovat substituoimattomia tai substituoituja yhdellä tai useammalla halogeenilla, C_1 - C_4 -haloalkyyylillä, CN :llä, NO_2 :lla, C_1 - C_{16} -alkyyylillä, fenyyllillä, C_1 - C_4 -alkyyylitiolla, OR_4 :llä, $COOR_7$:llä, C_1 - C_4 -alkyyli- OCO :-lla, R_7OSO_2 :-lla ja/tai $-NR_5R_6$:lla.

30

Keksinnön mukaisia edullisia kemiallisesti vahvistettuja valoestopinnoitekoostumuksia ovat sellaiset, jotka sisäl-

tävät kaavan I, II ja III mukaisia yhdisteitä, joissa X ja R₂ ovat molemmat fluori. Tällaisia yhdisteitä ovat kaavan Ia, IIa ja IIIa mukaiset yhdisteet

5



10

joissa R₁, R'₁, R₃ ja R'₃ tarkoittavat samaa kuin edellä.

15

Erityisesti edullisia ovat kemiallisesti vahvistetut valoestopinnoitekoostumukset, jotka sisältävät ainakin yhden kaavan Ia mukaisen yhdisteen, jossa

R₁ on substituoimaton fenyyli tai fenyyli, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla C₁-C₄-alkyyllillä, C₁-C₄-alkoksilla, C₁-C₄-alkyyliitiolla tai halogeenilla;

20

R₃ on C₁-C₁₆-alkyyylisulfonyyli, C₃-C₃₀-sykloalkyyylisulfonyyli, fenyyli-C₁-C₃-alkyyylisulfonyyli, kamforyylisulfonyyli, naftyyylisulfonyyli tai fenyyylisulfonyyli; jollain nämä radikaalit ovat substituoimattomia tai substituoituja C₁-C₁₂-alkyyllillä, C₁-C₄-alkoksilla, C₁-C₄-haloalkyyllillä, C₁-C₄-alkyyliitiolla, NO₂:lla tai halogeenilla.

25

Muissa keksinnön mukaisissa edullisissa koostumuksissa radikaalit R₁, vetyä lukuun ottamatta, ovat substituoituja ryhmällä, jossa on -O-C-sidos tai -O-Si-sidos, joka pilkkoutuu hapon vaikutuksesta.

30

Ero estopinnoitteen liukoisuudessa säteilytettyjen ja säteilyttämättömien alueiden välillä, mikä muodostuu estopinnoitemateriaalin happokatalysoidun reaktion tuloksena estopinnoitteen säteilytyksen aikana tai sen jälkeen, voi olla kahden tyyppistä riippuen mitä muita aineosia estopinnoitteessa on. Jos keksinnön mukaiset koostumukset sisältävät komponentteja, jotka lisäävät koostumuksen

35

liukoisuutta kehitteessä säteilytyksen jälkeen, estopinnoite on positiivinen. Näin ollen keksintö koskee kemiallisesti vahvistettua positiivista valoestopinnoitetta.

5 Toisaalta, jos valmisteen komponentit alentavat koostumuksen liukoisuutta säteilytyksen jälkeen, estopinnoite on negatiivinen. Näin ollen keksintö koskee myös kemiallisesti vahvistettua negatiivista valoestopinnoitetta.

10 Monomeerinen tai polymeerinen yhdiste, joka - valottamattomilla alueilla - alentaa mahdollisesti esiintyvän alkali-
liuukoisen sidehartsin liukenemisnopeutta estopinnoite-
valmistuksessa ja joka on olennaisesti alkaliin liukenema-
ton valottamattomilla alueilla niin, että estopinnoite-
15 kalvo jää valottamattomalle alueelle alkalisisä liuok-
sessa suoritettua kehityksen jälkeen mutta lohkeaa hapon
läsnäollessa tai pystyy ryhmittymään uudelleen molekyy-
linsisäisesti sillä tavoin, että sen reaktiotuote muuttuu
liukenevaksi alkalisisä kehitteessä, tarkoittaa tämän
20 jälkeen liukenemisinhibiittoria.

Keksintö käsittää erityisenä suoritusmuotona kemiallisesti vahvistetun positiivisen alkalissa kehittyvän valoestopinnoitekoostumuksen, joka sisältää

25 (a1) ainakin yhden polymeerin, jossa on happolabiileja ryhmiä, jotka hajoavat hapon läsnäollessa ja lisäävät estopinnoitekalvon liukoisuutta vesipitoisessa alkalisisä kehiteliuoksessa valotetulla alueella, ja
(b) ainakin yhden kaavan I, II tai III mukaisen yhdisteen.
30

Keksinnön eräs toinen suoritusmuoto on kemiallisesti vahvistettu positiivinen alkalissa kehittyvä valoestopinnoitekoostumus, joka sisältää

35 (a2) ainakin yhden monomeerisen tai oligomeerisen liukenemisinhibiittorin, jossa on ainakin yksi happolabiili ryhmä, joka hajoaa hapon läsnäollessa ja lisää liukoi-

suutta vesipitoisessa alkalisessa kehiteliuoksessa, ja ainakin yhden alkaliliukoisen polymeerin, ja
(b) ainakin yhden kaavan I, II tai III mukaisen yhdisteen.

5

Keksinnön eräs toinen spesifinen suoritusmuoto on kemiallisesti vahvistettu alkalissa kehittynvä positiivinen valoestopinnoittekoostumus, joka sisältää

- (a1) ainakin yhden polymeerin, jossa on happolabiileja ryhmiä, jotka hajoavat hapon läsnäollessa ja lisäävät liukoisuutta alkalissa kehittäessä valotetulla alueella;
- (a2) monomeerisen tai oligomeerisen liukenemisinhibiittorin, jossa on ainakin yksi happolabiili ryhmä, joka hajoaa hapon läsnäollessa ja lisää alkalista liukoisuutta valotetulla alueella;
- (3) alkaliliukoisen monomeerisen, oligomeerisen tai polymeerisen yhdisteen konsentraatiossa, joka kuitenkin pitää estopinnoitekalvon valottamattomalla alueella olennaisesti liukenemattomana alkaliseen kehittäeseen, ja
- (4) ainakin yhden kaavan I, II tai III mukaisen yhdisteen.

20

Näin ollen keksintö koskee kemiallisesti vahvistettua valoestopinnoitekoostumusta, joka sisältää

25

(a1) ainakin yhden polymeerin, jossa on happolabiili ryhmä, joka hajoaa hapon läsnäollessa lisäten liukoisuutta vesipitoisessa alkalisessa kehiteliuoksessa ja/tai

(a2) ainakin yhden monomeerisen tai oligomeerisen liukenemisinhibiittorin, jossa on happolabiiliryhmä, joka

30

hajoaa hapon läsnäollessa lisäten liukoisuutta vesipitoisessa alkalisessa kehiteliuoksessa, ja/tai

(a3) ainakin yhden alkaliliukoisen monomeerisen, oligomeerisen tai polymeerisen yhdisteen, ja

35

(b) valoherkkänä happodonorina ainakin yhden kaavan I, II tai III mukaisen yhdisteen.

Koostumukset voivat komponentin (b) lisäksi sisältää muita valoherkkiä happodonoreja ja/tai (c) muita lisäaineita.

- 5 Tällaisia kemiallisesti vahvistettuja positiivisia estopinnoitesysteemejä kuvataan esimerkiksi julkaisuissa E.Reichmanis, F.M.Houlihan, O.Nalamasu, T.X.Neenan, Chem.Mater. 1991,C3,394; tai C.G.Willson, "Introduction to Microlithography, 2nd Ed.; L.S.Thomson, C.G.Willson, M.J.Bowden, Eds., Amer.Chem.Soc., Washington DC, 1994, s. 10 139.

- Sopivia esimerkkejä happolabiileista ryhmistä, jotka ha-
joavat hapon läsnäollessa tuottaen aromaattisia hydroksi-
15 ryhmiä, karboksyyli ryhmiä, ketoryhmiä ja aldehydiryhmiä
ja lisäävät liukoisuutta vesipitoisessa alkalisessa kehi-
teliuoksessa, ovat esimerkiksi alkoksialkyylietteriryh-
mät, tetrahydrofuranyylietteriryhmät, tetrahydropyranyy-
lietteriryhmät, tert.-alkyyliesteriryhmät, trityyliet-
20 teriryhmät, silyylietteriryhmät, alkyylikarbonaattiryh-
mät, kuten esimerkiksi tert.-butyylikarbonyylioksitrityy-
liesteriryhmät, silyyliesteriryhmät, alkoksimetyylieste-
riryhmät, kumyyliesteriryhmät, asetaaliryhmät, ketaani-
ryhmät, tetrahydropyranyyliesteriryhmät, tetrafuranyy-
25 liesteriryhmät, tertiaariset alkyylietteriryhmät, terti-
aariset alkyyliesteriryhmät ja vastaavat.

- Polymeerissa, jossa on funktionaalisia ryhmiä, jotka voi-
vat hajota hapon vaikutuksesta lisäten tätä polymeeriä
30 sisältävän estopinnoitekalvon liukoisuutta alkalisessa
kehittävässä liuoksessa, ja joka voidaan yhdistää keksin-
nön mukaiseen positiiviseen estopinnoitteeseen, voi olla
happolabiileja ryhmiä rungossa ja/tai sen sivuketjuissa,
edullisesti sen sivuketjuissa.

- 35 Happolabiileja ryhmiä sisältävä polymeeri, joka on sopiva
käytettäväksi tässä keksinnössä, voidaan saada analogi-

sella polymeerireaktiolla, jossa alkaliliukoiset ryhmät osittain tai kokonaan muutetaan vastaaviksi happolabiileiksi ryhmiksi, tai suoraan (ko)-polymeroimalla monomeerit, joissa on jo liittyneenä happolabiileja ryhmiä, kuten esimerkiksi esitetään julkaisuissa EP 254 853, EP 878 738, EP 877 293, JP-A-2-25850, JP-A-3-223860 ja JP-A-4-251259.

Polymeerit, joissa on happolabiilit ryhmät liittyneenä polymeerirunkoon, ovat tässä keksinnössä mieluummin polymeerejä, joissa on esimerkiksi silyylieetteri-, asetaali-, ketaali- ja alkoksialkyyliesteriryhmiä (kutsutaan "alhaisen aktivointienergian suojaryhmiksi"), jotka lohkeavat täysin suhteellisen alhaisissa jälkikovetuslämpötiloissa (tavallisesti huoneenlämmön ja 110 °C:n välillä), ja polymeerit, joissa on esimerkiksi tert.-butyyliesteriryhmiä tai tert.-butyylioksikarbonyyli(TBOC)ryhmiä tai muita esteriryhmiä, jotka sisältävät sekundaarisen tai tertiaarisen hiiliatomin esterisidoksen happiatomin vieressä (kutsutaan "korkean aktivointienergian suojaryhmiksi"), jotka tarvitsevat korkeamman kovetuslämpötilan (tavallisesti >110 °C), jotta suojaryhmän poistoreaktio hapon läsnäollessa tapahtuu täysin. Voidaan käyttää myös hybridisysteemejä, joissa yhdessä polymeerissä esiintyy sekä korkean aktivointienergian suojaryhmiä että alhaisen aktivointienergian suojaryhmiä. Vaihtoehtoisesti polymeerien, joista jokaisella on erilainen suojaryhmäkemialue, polymeeriseoksia voidaan käyttää keksinnön mukaisissa valoherkissä positiivisissa estopinnoitekoostumuksissa.

Edullisia polymeereja, joissa on happolabiileja ryhmiä, ovat polymeerit ja ko-polymeerit, jotka sisältävät seuraavia erilaisia monomeerityyppejä:

1) monomeerit, jotka sisältävät happolabiileja ryhmiä, jotka hajoavat hapon läsnäollessa lisäten liukoisuutta vesipitoisessa alkalisessa kehiteliuoksessa, ja

- 2) monomeerit, joissa ei ole happolabiileja ryhmiä eikä ryhmiä, jotka lisäävät alkalista liukoisuutta, ja/tai
 3) monomeerit, jotka lisäävät polymeerin vesipitoista alkalista liukoisuutta.

5

Esimerkkejä tyyppin 1) monomeereista ovat:

- ei-sykliset tai sykliset, sekundaariset ja tertiaariset alkyyli(met)akrylaatit, kuten butyyliakrylaatti, mukaan lukien tert.-butyyliakrylaatti, butyylietakrylaatti,
 10 käsittäen t.-butyylietakrylaatin, 3-oksosykloheksyyli(met)akrylaatti, tetrahydropyranyyli(met)akrylaatti, 2-metyyliadamantyyli(met)akrylaatti, sykloheksyyli(met)-akrylaatti, norbornyyli(met)akrylaatti, (2-tetrahydropyranyyli)oksinorbornyylialkoholiakrylaatit, (2-tetrahydropyranyyli)oksimetyylitrisyklododekaanimetanoli-
 15 metakrylaatit, trimetyylisilyylimetyyli(met)akrylaatti, (2-tetrahydropyranyyli)oksinorbornyylialkoholiakrylaatit, (2-tetrahydropyranyyli)oksimetyylitrisyklododekaanimetanolimetakrylaatit, trimetyylisilyylimetyyli(met)akrylaatti, o-/m-/p-(3-oksosykloheksyylioksi)styreeni, o-/m-/p-(1-metyyli-1-fenyylietoksi)styreeni, o-/m-/p-tetrahydropyranyylioksisistyreeni, o-/m-/p-adamantyylioksisistyreeni, o-/m-/p-sykloheksyylioksisistyreeni, o-/m-/p-norbornyylioksisistyreeni, ei-sykliset tai sykliset alkoksikarbonyylistyreenit, kuten o-/m-/p-butoksikarbonyylistyreeni, mukaan lukien p-tert.-butoksikarbonyylistyreeni, o-/m-/p-tetrahydropyranyylioksikarbonyylistyreeni, o-/m-/p-adamantyylioksikarbonyylistyreeni, o-/m-/p-sykloheksyylioksikarbonyylistyreeni, o-/m-/p-norbornyylioksikarbonyylistyreeni, ei-sykliset tai sykliset alkoksikarbonyylistyreenit, kuten o-/m-/p-butoksikarbonyylistyreeni, mukaan lukien p-tert.-butoksikarbonyylioksisistyreeni, o-/m-/p-(3-oksosykloheksyylioksikarbonyylioksi)styreeni, o-/m-/p-(1-metyyli-1-fenyylietoksikarbonyylioksi)-
 25 styreeni, o-/m-/p-tetrahydropyranyylioksikarbonyylioksisistyreeni, o-/m-/p-adamantyylioksikarbonyylioksisistyreeni, o-/m-/p-sykloheksyylioksikarbonyylioksisistyreeni,
 30 o-/m-/p-sykloheksyylioksikarbonyylioksisistyreeni, o-/m-/p-

- norbornyylioksikarbonyylioksistystyreeni, ei-sykliset tai sykliset alkoksikarbonyylialkoksistystyreenit, kuten o-/m-/p-butoksikarbonyylimetoksistystyreeni, p-tert.-butoksikarbonyylimetoksistystyreeni, o-/m-/p-(3-oksosykloheksyylioksikarbonyylimetoksi)styreeni, o-/m-/p-(1-metyyli-1-fenyyliletoksikarbonyylimetoksi)styreeni, o-/m-/p-tetrahydropyranyylioksikarbonyylimetoksistystyreeni, o-/m-/p-adamantyylioksikarbonyylimetoksistystyreeni, o-/m-/p-sykloheksyylioksikarbonyylimetoksistystyreeni, o-/m-/p-norbornyylioksikarbonyylimetoksistystyreeni, trimetyylisiloksistystyreeni, dimetyyli(butyyl)iloksistystyreeni, tyydyttämättömät alkyyliasetaatit, kuten isopentyyliasettaatti ja sen johdannaiset.
- 15 Tyypin 1) monomeerien sisältämiä alhaisen aktivointienergian happolabiileja ryhmiä ovat esimerkiksi p- tai m-(1-metoksi-1-metyyliletoksi)styreeni, p- tai m-(1-metoksi-1-metyyliletoksi)metyylistyreeni, p- tai m-(1-metoksi-1-metyylipropoksi)styreeni, p- tai m-(1-metoksi-1-metyyli-
- 20 propoksi)metyylistyreeni, p- tai m-(1-metoksietoksi)styreeni, p- tai m-(1-metoksietoksi)metyylistyreeni, p- tai m-(1-etoksi-1-metyyliletoksi)styreeni, p- tai m-(1-etoksi-1-metyyliletoksi)metyylistyreeni, p- tai m-(1-etoksi-1-metyylipropoksi)styreeni, p- tai m-(1-etoksi-1-metyyli-
- 25 propoksi)metyylistyreeni, p- tai m-(1-etoksietoksi)styreeni, p- tai m-(1-etoksietoksi)metyylistyreeni, p-(1-etoksifenyylietoksi)styreeni, p- tai m-(1-n-propoksi-1-metyyliletoksi)styreeni, p- tai m-(1-n-propoksi-1-metyyli-
- 30 lietoksi)metyylistyreeni, p- tai m-(1-n-propoksietoksi)styreeni, p- tai m-(1-n-propoksietoksi)metyylistyreeni, p- tai m-(1-isopropoksi-1-metyyliletoksi)styreeni, p- tai m-(1-isopropoksi-1-metyyli-
- 35 propoksi)metyylistyreeni, p- tai m-(1-isopropoksietoksi)metyylistyreeni, p- tai m-(1-isopropoksi-1-metyylipropoksi)styreeni, p- tai m-(1-isopropoksi-1-metyylipropoksi)metyylistyreeni, p- tai m-(1-isopropoksipropoksi)me-

tyylylistyreeni, p- tai m-(1-n-butoksi-1-metyylietoksi)styreeni, p- tai m-(1-n-butoksietoksi)styreeni, p- tai m-(1-isobutoksi-1-metyylietoksi)styreeni, p- tai m-(1-tert.-butoksi-1-metyylietoksi)styreeni, p- tai m-(1-n-pentoksi-1-metyylietoksi)styreeni, p- tai m-(1-isoamyylioksi-1-metyylietoksi)styreeni, p- tai m-(1-n-heksyylioksi-1-metyylietoksi)styreeni, p- tai m-(1-sykloheksyylioksi-1-metyylietoksi)styreeni, p- tai m-(1-trimetyyllisilyylioksi-1-metyylietoksi)styreeni, p- tai m-(1-trimetyyllisilyylioksi-1-metyylietoksi)styreeni, p- tai m-(1-bentsyylioksi-1-metyylietoksi)styreeni, p- tai m-(1-bentsyylioksi-1-metyylietoksi)styreeni, p- tai m-(1-metoksi-1-metyylietoksi)styreeni, p- tai m-(1-metoksi-1-metyylietoksi)styreeni, p- tai m-(1-trimetyyllisilyylioksi-1-metyylietoksi)styreeni, p- tai m-(1-trimetyyllisilyylioksi-1-metyylietoksi)styreeni. Muita esimerkkejä polymeereistä, joissa on alkoksialkyyliesterihappolabiileja ryhmiä, on esitetty julkaisuissa US 5,225,316 ja EP 829 766. Esimerkkejä polymeereista, joissa on asetaalies-toryhmiä, on esitetty julkaisuissa 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 ja niitä on kuvattu julkaisuissa ACS Symp.Ser.614, Micro-electronics Technology, s. 35-55 (1995) ja J.Photopolymer Sci.Technol. Vol.10, No.4 (1997), s. 571-578. Keksinnössä käytetty polymeeri ei rajoitu edellä mainittuihin.

Kun kyseessä on polymeerit, joissa asetaaliryhmät ovat happolabiileina ryhminä, niihin on mahdollista liittää happolabiileja siltoja, esimerkiksi kuten kuvataan julkaisuissa H.-T.Schacht, P.Falcingo, N.Muenzel, R.Schulz ja A.Medina, ACS Symp.Ser. 706 (Micro- and Nanopatterning Polymers), s. 78-94, 1997; H.-T.Schacht, N.Muenzel. P.Falcigno, H.Holzwarth ja J.Schneider, J. Photopolymer Science and Technology, Vol.9. (1996), 573-586. Tämä sil-loitussysteemi on edullinen estopinnoitekuvioiden lämmön-kestävyyden kannalta katsottuna.

Monomeereja, joissa on korkean aktivointienergian vaativat happolabiilit ryhmät, ovat esimerkiksi p-tert.-butoksikarbonyylioksistyreeni, tert.-butyyliakrylaatti, tert.-butyylimetakrylaatti, 2-metyyli-2-adamantyylimetakrylaatti, isobornyylimetakrylaatti.

Esimerkkejä tyyppin 2) komonomeereista ovat:

aromaattiset vinyylimonomeerit, kuten styreeni, α -metyylistyreeni, asetotoksistyreeni, α -metyylinaftyleeni, asenaftyleeni, alisykliset vinyyliyhdisteet, kuten vinylinorbornaani, vinyyliadamantaani, vinyylisykloheksaani, alkyyli(met)akrylaatit, kuten metyylimetakrylaatti, akrylonitriili, vinyylisykloheksaani, vinyylisykloheksanoli, kuten myös maleiinihappoanhydridi.

Esimerkkejä tyyppin 3) mukaisista komonomeereista ovat:

aromaattiset vinyyliyhdisteet, kuten hydroksistyreeni, akryylihappoyhdisteet, kuten metakryylihappo, etyylikarbonyylioksistyreeni ja sen johdannaiset. Näitä polymeereja kuvataan esimerkiksi julkaisuissa 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 ja EP 831 369. Muita esimerkkejä ovat kronotihappo, isokrotonihappo, 3-buteenihappo, akryylihappo, 4-penteenihappo, propiolihappo, 2-butiinihappo, maleiinihappo, fumaarihappo ja asetyleenikarboksylihappo. Tässä keksinnössä käytetty polymeeri ei rajoitu edellä mainittuihin.

Happolabiilien monomeerien pitoisuus polymeerissa voi vaihdella laajasti ja se riippuu muiden komonomeerien määrästä ja suojaamattoman polymeerin alkaliliukoisuudesta. Tavallisesti monomeerien, joissa on happolabiileja ryhmiä, pitoisuus polymeerissa on 5 mooli-%:n ja 60 mooli-%:n välillä. Jos pitoisuus on liian pieni, tuloksena on liian hidas kehitysnopeus ja estopinnoitteen jäämiä valotetuilla alueilla. Jos happolabiilien monomeerien pitoisuus on liian korkea, estopinnoitekuviot ovat

huonosti rajattuja (syövytettyjä) kehityksen jälkeen ja kapeita piirteitä ei voi enää erottaa ja/tai estopinnoite menettää adheesionsa substraattiin kehityksen aikana.

Kopolymeerien, joissa on happolabiileja ryhmiä, molekyy-
 5 lipaino (M_w) on edullisesti noin 3'000:sta noin 200'000:teen, vielä edullisemmin noin 5'000:stä noin 50'000:teen, molekyylimassajakauman ollessa noin 3 tai vähemmän, vielä edullisemmin molekyylimassajakauma on noin 2 tai vähemmän. Ei-fenoliset polymeerit, esim. alkyliakrylaatin,
 10 kuten tert.-butyyliakrylaatin tai tert.-butyylimetakrylaatin, ja alisyklisen vinyylilyhdisteen, kuten vinylynorbornanyylin tai vinyylisykloheksanoliyhdisteen, kopolymeeri voidaan valmistaa tällaisella vapaaradikaalipolymeroinnilla tai muilla tunnetuilla menetelmillä ja
 15 niiden molekyylipaino on sopivasti noin 8'000:sta noin 50'000:teen ja molekyylimassajakauma noin 3 tai vähemmän.

Muita komonomeereja voidaan tarkoituksenmukaisesti lisätä sopivassa määrässä polymeerin lasittumispisteen ja vastaavien seikkojen kontrolloimiseksi.
 20

Keksinnössä voidaan käyttää kahden tai useamman polymeerin, joilla on happolabiilit ryhmät, seosta. Esimerkiksi voidaan käyttää seosta, jossa on polymeeri, jolla on happolabiileja ryhmiä, jotka ovat helposti lohkaistavissa, kuten asetaaliryhmiä tai tetrahydropyranyylioksi-
 25 ryhmä, ja polymeeri, jossa on happolohkaistavia ryhmiä, jotka ovat vähemmän helposti lohkaistavia, kuten esimerkiksi tertiaariset alkyyliesteriryhmät. Myös eri kokoisia hapolla poislohkaistavia ryhmiä voidaan yhdistää sekoittamalla kaksi tai useampi polymeeri, joilla on erilaiset hapolla poislohkaistavat ryhmät, kuten tert.-butyyliesteriryhmä ja 2-metyyliadamantyyli-
 30 ryhmä tai 1-etoksietoksi-ryhmä ja tetrahydropyranyylioksi-ryhmä. Voidaan käyttää myös silloittamattoman hartsin ja silloitetun hartsin seosta. Keksinnössä näiden polymeerien määrä on edullisesti 30 paino-%:sta 99 paino-%:iin, vielä edullisemmin

50 paino-%:sta 98 paino-%:iin laskettuna kaikkien kiinteiden komponenttien kokonaismäärästä. Alkaliliukoinen hartsi tai monomeerinen tai oligomeerinen yhdiste, jolla ei ole happolabiileja ryhmiä, voidaan myös lisätä koostumukseen alkaliliukoisuuden kontrolloimiseksi. Esimerkkejä polymeeriseoksista, joissa polymeereilla on erilaisia happolabiileja ryhmiä, on esitetty julkaisuissa EP 780 732, EP 679 951 ja US 5,817,444.

10 Keksinnössä käytetään mieluummin monomeerisia ja oligomeerisia liukenemisinhibiittoreita (a2).

Tässä keksinnössä käytettävä happolabiilin ryhmän sisältävä monomeerinen tai oligomeerinen liukenemisinhibiittori on yhdiste, jossa molekyylirakentessa on ainakin yksi happolabiili ryhmä, joka hajoo hapon läsnäollessa li-
 15 säten liukoisuutta vesipitoisessa alkalisisä kehittelio-
 oksessa. Esimerkkejä ovat alkoksimetyylieetteriryhmät, tetrahydrofuranyylieetteriryhmät, tetrahydropyranyylieetteriryhmät, alkoksietyylieetteriryhmät, trityylieetteri-
 20 ryyhmät, silyylieetteriryhmät, alkyylikarbonaattiryhmät, trietyyliesteriryhmät, silyyliesteriryhmät, alkoksimetyyliesteriryhmät, vinyylkarbamaattiryhmät, tertiaariset alkyylkarbamaattiryhmät, trityyliaminoryhmät, kumyyliesteriryhmät, asetaaliryhmät, ketaaliryhmät, tetrahydropyranyyliesteriryhmät, tetrafuranyyliesteriryhmät, tertiaariset alkyylieetteriryhmät, tertiaariset alkyyliesteri-
 25 ryhmät ja vastaavat. Keksinnössä käytettävän happohajovan liukenemisinhibiittoriyhdisteen molekyylipaino on 3'000 tai alempi, edullisesti 100-3'000, edullisemmin 200-2'500.

Monomeeristen ja oligomeeristen liukenemisinhibiittoreiden, joissa on happolabiileja ryhmiä, esimerkkejä on kuvattu kaavoilla (I) - (XVI) julkaisussa EP 0 831 369.
 35 Muita sopivia liukenemisinhibiittoreita, joissa on happolabiileja ryhmiä, esitetään julkaisuissa 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-4-123567, JP-A-1-289946, 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 ja japanilaiset patenttihakemukset numerot 3-33229, 3-230790, 3-320438, 4-254157, 4-52732, 4-103215, 4-104542, 4-107885, 4-107889, 4-152195, 4-254157, 4-103215, 4-104542, 4-107885, 4-107889 ja 4-152195.

Koostumus voi sisältää myös polymeerisia liukenemisiinhibiittoreita, esimerkiksi polyasetaaaleja, joita kuvataan esimerkiksi julkaisussa US 5,354,643, tai poly-N,O-asetaaaleja, esimerkiksi sellaisia, joita kuvataan julkaisussa US 5,498,506, joko yhdessä alkaliliukoisen polymeerin kanssa tai yhdessä polymeerin kanssa, jossa on happolabiileja ryhmiä, jotka lisäävät estopinnoitekalvon liukoisuutta kehitteessä valotuksen jälkeen, tai yhdessä molempia tyyppisiä olevien polymeerien kanssa.

Käytettäessä keksinnössä liukenemisiinhibiittoria, jossa on happolabiileja ryhmiä, yhdessä kaavan I, II tai III mukaisten oksiimijohdannaisten, alkaliliukoisen polymeerin ja/tai happolabiileja ryhmiä sisältävän polymeerin kanssa, liukenemisiinhibiittorimäärä on 3-55 paino-%, edullisesti 5-45 paino-%, kaikkein edullisimmin 10-35 paino-% laskettuna valoherkän koostumuksen kaikkien kiinteiden aineiden kokonaismäärästä.

Keksinnössä käytetään edullisesti polymeeriä, joka liukenee vesipitoiseen alkaliseen liuokseen (a3). Esimerkke-

jä näistä polymeereista ovat novolakkahartsit, hydratat
 novolakkahartsit, asetonipyrogallolihartsit, poly(o-hyd-
 roksistystyreeni), poly(m-hydroksistystyreeni), poly(p-hydrok-
 sistystyreeni, hydratat poly(hydroksistystyreeni)t, halogeeni-
 5 tai alkyylisubstituoitunut poly(hydroksistystyreeni)t, hydrok-
 sistystyreeni/N-substituoidut maleimidikopolymeerit, o/p- ja
 m/p-hydroksistystyreenikopolymeerit, osittain o-alkyloidut
 poly(hydroksistystyreeni)t, [esim. o-metyloidut, o-(metok-
 si)etyloidut, o-(1-etoksi)etyloidut, o-2-tetrahydropyra-
 10 nyloidut ja o-(tert.-butoksi)etyloidut poly-
 (hydroksistystyreeni)t, joissa on 5-30 mooli-%:n hydroksyy-
 liryhmäsubstituutio], o-asyloidut poly(hydroksistystyreeni)t
 [esim. o-asetyloidut ja o-(tert.-butoksi)karbonyloidut
 polyhydroksistystyreeni)t, joissa on 5-30 mooli-%:n hydrok-
 15 syyliiryhmäsubstituutio], styreeni/maleiinihappoanhydridi-
 kopolymeerit, styreeni/hydroksistystyreenikopolymeerit, α -
 metyylistystyreeni/hydroksistystyreenikopolymeerit, karboksy-
 loidut metakryylihartsit ja niiden johdannaiset. Muita
 sopivia ovat poly(met)akryylihappo [esim. poly(akryyli-
 20 happo), (met)akryylihappo/(met)akrylaattikopolymeerit
 [esim. akryylihappo/metyyliakrylaattikopolymeerit, met-
 akryylihappo/metyylietakrylaattikopolymeerit tai met-
 akryylihappo/metyylietakrylaatti/tert.-butyylietakry-
 laattikopolymeerit], (met)akryylihappo/alkeenikopolymee-
 25 rit [esim. akryylihappo/eteenikopolymeerit], (met)akryy-
 lihappo/(met)akryyliamidikopolymeerit [esim. akryyli-
 happo/akryyliamidikopolymeerit], (met)akryylihappo/vi-
 nyylidikloridikopolymeerit [esim. akryylihappo/vinyyli-
 kloridikopolymeerit], (met)akryylihappo/vinyyliaasetat-
 30 tikopolymeeri [esim. akryylihappo/vinyyliaasetattikopo-
 lymeerit], maleiinihappo/vinyylieetterikopolymeerit
 [esim. maleiinihappo/metyyli-vinyylieetterikopolymeerit],
 maleiinihappomonoesteri/metyyli-vinyyliesterikopolymeerit
 [esim. maleiinihappomonometyyliesteri/metyyli-vinyyli-
 35 eetterikopolymeerit], maleiinihappo/(met)akryylihappo-
 kopolymeerit [esim. maleiinihappo/akryylihappokopolymee-
 rit tai maleiinihappo/(met)akryylihappokopolymeerit],

maleiinihappo/(met)akrylaattikopolymeerit [esim. maleiinihappo/metyyliakrylaattikopolymeerit], maleiinihappo/vinyylidikloridikopolymeerit, maleiinihappo/vinyyliasetaattikopolymeerit ja maleiinihappo/alkeenikopolymeerit [esim. maleiinihappo/eteenikopolymeerit ja maleiinihappo/1-klooripropeenikopolymeerit]. Kuitenkaan tässä keksinnössä käytettävän alkaliliukoisen polymeerin ei pidä tulkita rajoittuvan edellä esitettyihin esimerkkeihin.

10

Erityisen edullisia alkaliliukoisia polymeereja (a3) ovat novolakkahartsit, poly(o-hydroksistyreeni), poly(m-hydroksistyreeni), poly(p-hydroksistyreeni), vastaavian hydroksistyreenimonomeerien kopolymeerit, esimerkiksi p-vinyylisykloheksanolin, alkyylisubstituoitujen poly(hydroksistyreenien), osittain o- tai m-alkyloitujen ja o- tai m-asyloitujen poly(hydroksistyreenien) kanssa, styreeni/hydroksistyreenikopolymeeri ja α -metyylistyreeni/hydroksistyreenikopolymeerit. Novolakkahartsit saadaan additiokondensoimalla pääasillaisena aineosana yksi tai useampi mainituista monomeereista yhden tai useamman aldehydin kanssa happokatalyytin läsnäollessa.

20

25

Esimerkkejä monomeereista, jotka ovat käyttökelpoisia valmistettaessa alkaliliukoisia hartseja, ovat hydroksyloidut aromaattiset yhdisteet, kuten fenoli, kresolit, t.s. m-kresoli, p-kresoli ja o-kresoli, ksylenolit, esim. 2,5-ksylenoli, 3,5-ksylenoli, 3,4-ksylenoli ja 2,3-ksylenoli, alkoksifenolit, esim. p-metoksifenoli, m-metoksifenoli, 3,5-dimetoksifenoli, 2-metoksi-4-metyylifenoli, m-etoksifenoli, p-etoksifenoli, m-propoksifenoli, p-propoksifenoli, m-butoksifenoli ja p-butoksifenoli, dialkyylifenolit, esim. 2-metyyli-4-isopropyyylifenoli, ja muut hydroksyloidut aromaattiset yhdisteet mukaan lukien m-kloorifenoli, p-kloorifenoli, o-kloorifenoli, dihydroksibifenyylit, bisfenoli A, fenyyllifenoli, resorsinoli ja naftoli. Näitä yhdisteitä voidaan käyttää yksinään tai

30

35

kahden tai usemman yhdisteen seoksena. Novolakkahartsien pääasiallisten monommeerien ei pidä katsoa rajoittuvan edellä mainittuihin esimerkkeihin.

- 5 Esimerkkejä aldehydeistä, joita käytetään polykondensaatiossa fenolisten yhdisteiden kanssa novolakkojen saamiseksi, ovat formaldehydi, p-formaldehydi, asetaldehydi, propionaldehydi, bentsaldehydi, fenyyliasetaldehydi, α -fenyylipropionaldehydi, β -fenyylipropionaldehydi, o-hydroksibentsaldehydi, m-hydroksibentsaldehydi, p-hydroksibentsaldehydi, o-klooribentsaldehydi, m-klooribentsaldehydi, p-klooribentsaldehydi, o-nitrobentsaldehydi, m-nitrobentsaldehydi, o-metyyllibentsaldehydi, m-metyyllibentsaldehydi, p-metyyllibentsaldehydi, p-etyyllibentsaldehydi, 15 p-n-butyylibentsaldehydi, furfuraali, klooriasetaldehydi ja näistä johdetut asetaalit, kuten klooriasetaalialdehydidietyyliasetaaali. Edullinen näistä on formaldehydi.

- 20 Näitä aldehydejä voidaan käyttää yksinään tai kahden tai usemman tällaisen aldehydin yhdistelmänä. Esimerkkejä happokatalyyteistä ovat kloorivetyhappo, rikkihappo, muuraishaishappo, etikkahappo ja oksaalihappo.

- 25 Näin saadun novolakkahartsin massakeskimääräinen molekyyli-paino on tarkoituksenmukaisesti 1'000 - 30'000. Jos sen massakeskimääräinen molekyyli-paino on alhaisempi kuin 1'000, valottamattomilla alueilla kalvon pelkistymisen kehityksen kuluessa muodostuu helposti liian suureksi. Jos sen massakeskimääräinen molekyyli-paino menee yli 30 50'000, kehitysnopeus voi olla liian hidas. Novolakkahartsin erityisen edullinen molekyyli-paino-alue on 2'000 - 20'000.

- 35 Edellä alkaliliukoisina polymeereina, jotka ovat muita kuin novolakkahartseja, esitetyillä poly(hydroksistyreeneillä) ja niiden johdannaisilla ja kopolymeereilla joko-kaisella massakeskimääräinen molekyyli-paino on 2'000 tai

suurempi, edullisesti 4'000 - 200'000, vielä edullisemmin 5'000 - 50'000. Tarkasteltaessa asiaa parannetun lämmönkestävyyden omaavan polymeerikalvon saamisen kannalta, sen massakeskimääräinen molekyylipaino on edullisesti
5 ainakin 5'000 tai suurempi.

Massakeskimääräisellä molekyylipainolla tarkoitetaan tämän keksinnön yhteydessä molekyylipainoa, joka määritetään geelikromatografisesti ja kalibrointi tehdään polystyreenistandardilla.
10

Keksinössä alkaliliukoisia polymeereja voidaan käyttää kahden tai useamman polymeerin seoksena. Käytettäessä seosta, jossa on alkaliliukoinen polymeeri ja polymeeri,
15 jossa on ryhmiä, jotka hapon vaikutuksesta hajoavat lisä-
ten liukoisuutta alkalisisä kehitteliosessa, alkaliliukoisen polymeerin lisäysmäärä on edullisesti korkeintaan 80 paino-%, vielä edullisemmin korkeintaan 60 paino-%, kaikkein edullisimmin korkeintaan 40 paino-% laskettuna
20 valoherkän koostumuksen kokonaismäärästä (liuotin poislukien). Yli 80 paino-%:n määrä ei ole suotava, koska estopinnoitekuvio kärsii huomattavasta pienenemisestä paksuudessa, mistä seuraa huonot kuvat ja alhainen resoluutio.

Käytettäessä alkaliliukoista polymeeria yhdessä liuenemisinhibiittorin kanssa ilman polymeeria, jolla on hapon vaikutuksesta hajoavat ryhmät, mikä lisäisi liukoisuutta alkalisisä kehitysluosessa, alkaliliukoisen polymeerin määrä on edullisesti 40 paino-%:sta 90 paino-%:iin, edullisemmin 50 paino-%:sta 85 paino-%:iin, kaikkein edullisimmin 60 paino-%:sta 80 paino-%:iin. Jos sen määrä on pienempi kuin 40 paino-%, siitä aiheutuu ei-toivottuja seurauksia, kuten alentunut herkkyys. Toisaalta, josa määrä ylittää 90 paino-%:n estopinnoitekuvio kärsii huomattavan menetyksen kalvon paksuudessa, johtaen huoneen resoluutioon ja kuvan toistoon.
25
30
35

Keksinnön mukaisessa positiivisessa estopinnoitteessa kaavan I, II tai III (komponentti (b)) mukaisten oksiimijohdannaisten pitoisuus on mieluummin välillä 0,01 paino-% - 20 paino-% laskettuna valoestopinnoitteen kaikkien kiinteiden komponenttien kokonaismäärästä.

Keksinnön mukaisten oksiimijohdannaisten käyttö kemiallisesti vahvistetuissa systeemeissä, joiden toimintaperiaatteena on suojaryhmän poisto polymeerista, tuottaa yleensä positiivisen estopinnoitteen. Monissa sovellutuksissa positiiviset estopinnoitteet ovat edullisempia kuin negatiiviset estopinnoitteet, erityisesti niiden korkeamman resoluutin takia. Kuitenkin myös negatiivikuvan tuottaminen käyttämällä positiivisen estopinnoitteen mekanisme kiinnostaa, jotta positiivisen estopinnoitteen korkea-asteisen resoluution edut voidaan yhdistää negatiivisen estopinnoitteen ominaisuuksiin. Tämä voidaan tehdä ottamalla käyttöön niin kutsuttu kuvanvaihtovaihe, mikä kuvataan esimerkiksi julkaisussa EP 361 906. Tätä varten kuvakohtaisesti säteilytetty estopinnoitemateriaali käsitellään ennen kehitysvaihetta esimerkiksi kaasumuodossa olevalla emäksellä, jolloin tuotettu happo neutraloituu kuvakohtaisesti. Sen jälkeen suoritetaan toinen säteilytys koko alueen yli ja terminen jälkikäsitteleminen, jonka jälkeen negatiivikuva kehitetään tavanomaiseen tapaan.

Happoherkät komponentit, jotka tuottavat negatiivisen estopinnoitteen, ovat tunnusomaisesti erityisesti yhdisteitä, jotka, kun hapolla (esim. hapolla, joka muodostuu kaavojen I, II tai III mukaisten yhdisteiden säteilytyksen aikana) katalysoitaessa pystyvät silloittumaan itsensä ja/tai koostumuksen yhden tai useamman komponentin kanssa. Tämän tyyppisiä yhdisteitä ovat esimerkiksi tunnetut happokovattuvat hartsit, kuten esimerkiksi akryyli-, polyesteri-, alkydi-, melamiini-, urea-, epoksi- ja fenolihartsit tai näiden seokset. Erityisen sopi-

via ovat aminohartsit, fenoli-hartsit ja epoksi-hartsit. Tämän tyyppiset happokovattuvat hartsit ovat yleisesti tunnettuja ja niitä kuvataan esimerkiksi julkaisussa "Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie" [Ullmanns Encyclopedia of Technical Chemistry], 4th Edition, Vol.15 (1978), s. 613-628. Siltakomponentteja tulisi yleisesti olla konsentraationa, joka on 2 paino-%:sta 40 paino-%:iin, mieluummin 5 paino-%:sta 30 paino-%:iin laskettuna negatiivisen estopinnoitekoostumuksen kiinteiden aineiden kokonaispitoisuudesta.

Täten keksinnön erityisenä suoritusmuotona on kemiallisesti vahvistetut alkalissa kehittyvät negatiiviset valoestopinnoitteet, jotka sisältävät

(a4) alkaliliukoisen hartsin sideaineena

(a5) komponentin, joka hapolla katalysoitaessa silloittuu itsensä ja/tai sideaineen kanssa,

(b) valoherkkänä happodonorina kaavan I, II tai III mukaisen oksiimijohdannaisen.

Koostumus voi komponentin (b) lisäksi sisältää muita valoherkkiä happodonoreita ja/tai (c) muita lisäaineita.

Erityisesti edullisia happokovettuvia hartseja (a5) ovat aminohartsit, kuten eetteröimättömät tai eetteröidyt melamiini-, urea-, guanidiini- tai biureettihartsit, erityisesti metyloidut melamiinihartsit tai butyloidut melamiinihartsit, vastaavat glykoliuriilit ja -uronit. Tässä yhteydessä termillä "hartsit" ymmärretään tarkoitettavan sekä tavanomaisia teknisiä seoksia, jotka yleensä sisältävät myös oligomeereja, että pelkkiä ja erittäin puhtaita yhdisteitä. N-heksa(metoksimetyyli)melamiini ja tetrametoksimetyyliglukoriili ja N,N'-dimetoksimetyyliuroni ovat kaikkein edullisimpia happokovattuvia hartseja.

Kaavan I, II tai III mukaisen yhdisteen konsentraatio negatiivisissa estopinnoitteissa on yleensä 0,1 paino-%:sta 30 paino-%:iin, edullisesti korkeintaan 20 paino-%

laskettuna koostumusten kaikkien kiinteiden aineiden pitoisuudesta. Erityisen edullisesti se on 1-15 paino-%.

Kun on tarkoituksen mukaista negatiiviset koostumukset
 5 voivat sisältää kalvon muodostavan polymeerisen sideai-
 neen (a4). Sideaine on edullisesti alkaliliukoinen feno-
 lihartsia. Tähän tarkoitukseen sopivat hyvin esimerkiksi aset-
 aldehydistä tai furfuraldehydistä, mutta erityisesti for-
 10 maldehydistä, ja fenoli, esimerkiksi substituimaton
 fenoli, mono- tai dikloorisubstituoitu fenoli, kuten p-
 kloorifenoli, fenoli, joka on mono- tai disubstituoitu
 C₁-C₉-alkyyllillä, kuten o-, m- tai p-kresoli, erilaiset
 ksyylenolit, p-tert.-butyyllifenoli, p-nonyyllifeno-
 15 li, p-fenyylifenoli, resorsinoli, bis(4-hydroksifenyyli)-
 metaani tai 2,2-bis(4-hydroksifenyyli)propani. Sopivia
 ovat myös homo- ja kopolymeerit, joiden perustana on
 eteenisesti tyydyttymättömät fenolit, esimerkiksi viny-
 li- ja 1-propenyylisubstituoitujen fenolien homopolyme-
 20 rit, kuten p-vinyylifenoli tai p-(1-propenyylifenoli) tai
 näiden fenolien kopolymeerit yhden tai useamman eteeni-
 sestit tyydyttymättömän aineen (aineiden), esimerkiksi
 styreenien kanssa. Sideaineen määrän tulisi yleensä olla
 30 paino-%:sta 95 paino-%:iin tai mieluummin 40 paino-
 25 %:sta 80 paino-%:iin.

Erityisesti edullinen negatiivinen estopinnoitekoostumus
 sisältää kaavan I, II tai III mukaista oksiimijohdan-
 naista (komponenttia (b)) 0,5 paino-%:sta 15 paino-%:iin,
 sideaineena (komponenttina (a4)) fenolihartsia, esimer-
 30 kiksi jotain edellä mainittua, 40 paino-%:sta 99 paino-
 %:iin, ja silloitusaineena (komponenttina (a5)) melamii-
 nihartsia 0,5 paino-%:sta 30 paino-%:iin, prosentti-
 osuudet on laskettu koostumuksen kiinteiden aineiden
 35 pitoisuudesta. Käyttämällä sideaineena novolakkaa tai
 erityisesti polyvinyylifenolia saadaan negatiivinen esto-
 pinnoite, jolla on erityisen hyvät ominaisuudet.

Oksiimijohdannaisia voidaan käyttää myös haponkehittäjinä, jotka voidaan aktivoida valokemiallisesti, esimerkiksi poly(glysidyyli)metakrylaattien happokatalysoituun silloitukseen negatiivisissa estopinnoitesysteemeissä.

5C Tällaisia silloitusreaktioita kuvaa esimerkiksi Chae *Cet al.* julkaisussa *Pollimo* 1993, 17(3), 292.

Positiiviset ja negatiiviset estopinnoitekoostumukset voivat sisältää kaavan I, II ja III mukaisen valoherkän happodonoriyhdisteen lisäksi muita valoherkkiä happodonoriyhdisteitä (b1), muita lisäaineita (c), muita valoinitiaattoreita (d) ja/tai herkistimiä (e).

Tästä johtuen keksinnön kohteena ovat myös kemiallisesti vahvistetut estopinnoitekoostumukset, kuten edellä kuvatut, jotka komponenttien (a) ja (b) tai komponenttien (a1), (a2), (3) ja (b) tai komponenttien (a4), (a5) ja (b) lisäksi sisältävät muita lisäaineita (c), muita valoherkkiä happodonoriyhdisteitä (b1), muita valoinitiaattoreita (b) ja/tai herkisteitä (e).

Positiivisessa ja negatiivisessa estopinnoitteessa keksinnön mukaisia oksiimijohdannaisia voidaan käyttää myös yhdessä muiden, tunnettujen valolantenttien happojen (b1), esimerkiksi oniumsuolojen, 6-nitrobentsyydisulfo-naattien, bissulfonyylidiatsometaaniyhdisteiden, syano-ryhmän sisältävien oksiimisulfonaattiyhdisteiden, jne. kanssa. Esimerkkejä tunnetuista valolatenteista hapoista, joita käytetään kemiallisesti vahvistettuihin estopinnoitteisiin, on kuvattu julkaisuissa US 5,731,364, US 5,800,964, EP 704 762, US 5,468,589, US 5,558,971, US 5,558,976 ja erityisesti EP 794 457 ja EP 795 786.

Jos käytetään valolatenttien happojen seosta keksinnön mukaisissa estopinnoitekoostumuksissa, kaavan I, II tai III mukaisten oksiimijohdannaisten painosuhte seoksessa

toiseen valolatenttiin happoon (b1) on mieluummin 1:99 - 99:1.

Esimerkkejä valolatenteista hapoista, jotka ovat sopivia
5 käytettäväksi seoksessa kaavan I, II ja III mukaisten
yhdisteiden kanssa, ovat

(1) oniumsuolayhdisteet, esimerkiksi

jodisuolat, sulfoniumsuolat, fosfoniumsuolat, diatsonium-
suolat, pyridiniumsuolat. Edullisia ovat difenyylijodi-

10 triflaatti, difenyylijodipyreenisulfonaatti, difenyyli-

jodidodekyylibentseenisulfonaatti, trifenyylisulfonium-

triflaatti, trifenyylisulfoniumheksafluoriantimonaatti,

difenyylijodiheksafluoriantimonaatti, trifenyylisulfo-

niumnaftaleenisulfonaatti, (hydroksifenyyli)bentsyyli-

15 metyyllisulfoniumtolueenisulfonaatti ja vastaavat.

Erityisesti edullisia ovat trifenyylisulfoniumtriflaatti,
difenyylijodiheksafluoriantimonaatti.

(2) Halogeenin sisältävät yhdisteet

20 haloalkyyli-ryhmän sisältävät heterosykliset yhdisteet,

haloalkyyli-ryhmän sisältävät hiilivety-yhdisteet ja

vastaavat. Edullisia ovat (trikloorimetyyli)-s-triat-

siinijohdannaiset, kuten fenyyli-bis(trikloorimetyyli)-s-

triatsiini, metoksifenyyli-bis(trikloorimetyyli)-s-triat-

25 siini, naftyyli-bis(trikloorimetyyli)-s-triatsiini ja

vastaavat; 1,1-bis(4-kloorifenyyli)-2,2,2-trikloori-

etaani ja vastaavat.

(3) Sulfoniyhdisteet, esimerkiksi

30 β -ketosulfonit, β -sulfonyylisulfonit ja niiden α -diatso-

johdannaiset ja vastaavat. Edullisia ovat fenasyylifenyy-

lisulfoni, mesityylifenasyylisulfoni, bis(fenyyllisulfo-

nyyli)metaani, bis(fenyyllisulfonyyli)diatsometaani.

35 (4) Sulfonaattiyhdisteet, esimerkiksi

alkyyllisulfonihappoesterit, haloalkyyllisulfonihappoeste-

rit, aryyllisulfonihappoesterit, iminosulfonaatit, imido-

sulfonaatit ja vastaavat. Edullisia imidosulfonaattiyh-
 disteitä ovat esimerkiksi N-(trifluorimetyylisulfonyyli-
 oksi)sukkinimidi, N-(trifluorimetyylisulfonyylioksi)ftaa-
 li-imidi, N-(trifluorimetyylisulfonyylioksi)naftyyli-imi-
 5 di, N-(trifluorimetyylisulfonyylioksi)difenyyylimaleimidi,
 N-(trifluorimetyylisulfonyylioksi)bisyklo[2,2,1]hept-5-
 eeni-2,3-dikarboksimidi, N-(trifluorimetyylisulfonyyliok-
 si)-7-oksabisyklo[2,2,1]hept-5-eeni-2,3-dikarboksimidi,
 N-(trifluorimetyylisulfonyylioksi)-7-oksabisyklo[2,2,1]-
 10 hept-5-eeni-2,3-dikarboksimidi, N-(trifluorimetyylisulfo-
 nyylioksi)bisyklo[2,2,1]heptaani-5,6-oksi-2,3-dikarboks-
 imidi, N-(kamfanyylisulfonyylioksi)sukkinimidi, N-(kam-
 fanyylisulfonyylioksi)ftaali-imidi, N-(kamfanyylisulfo-
 nyylioksi)naftyyli-imidi, N-(kamfanyylisulfonyylioksi)di-
 15 fenyyylimaleimidi, N-(kamfanyylisulfonyylioksi)bisyklo-
 [2,2,1]hept-5-eeni-2,3-dikarboksimidi, N-(kamfanyylisul-
 fonyylioksi)-7-oksabisyklo[2,2,1]hept-5-eeni-2,3-di-
 karboksimidi, N-(kamfanyylisulfonyylioksi)-7-oksabisyk-
 lo[2,2,1]hept-5-eeni-2,3-dikarboksimidi, N-(kamfanyyli-
 20 sulfonyylioksi)bisyklo[2,2,1]heptaani-5,6-oksi-2,3-dikar-
 boksimidi, N-4-(metyylifenyyylisulfonyylioksi)sukkinimidi,
 N-(4-metyylifenyyylisulfonyylioksi)ftaali-imidi, N-(4-me-
 tyylifenyyylisulfonyylioksi)naftyyli-imidi, N-(4-metyyli-
 fenyyylisulfonyylioksi)naftyyli-imidi, N-(4-metyylifenyy-
 25 lisulfonyylioksi)difenyyylimaleimidi, N-(4-metyylifenyy-
 lisulfonyylioksi)bisyklo[2,2,1]hept-5-eeni-2,3-dikarbok-
 samidi, N-(4-metyylifenyyylisulfonyylioksi)-7-oksabisyk-
 lo[2,2,1]hept-5-eeni-2,3-dikarboksimidi, N-(4-metyyli-
 fenyyylisulfonyylioksi)bisyklo[2,2,1]heptaani-5,6-oksi-
 30 2,3-dikarboksimidi, N-(2-trifluorimetyylifenyyylisulfonyy-
 lioksi)sukkinimidi, N-(2-trifluorimetyylifenyyylisulfo-
 nyylioksi)naftyyli-imidi, N-(2-trifluorimetyylifenyyli-
 sulfonyylioksi)difenyyylimaleimidi, N-(2-trifluorimetyy-
 lifenyyylisulfonyylioksi)bisyklo[2,2,1]hept-5-eeni-2,3-di-
 35 karboksimidi, N-(2-trifluorimetyylisulfonyylioksi)-7-oksa-
 bisyklo[2,2,1]hept-5-eeni-2,3-dikarboksamidi, N-(2-tri-

fluorimetyyllifenyyllisulfonyyoksi)bisyklo[2,2,1]heptaani-5,6-oksi-2,3-dikarboksimidi ja vastaavat.

Muita sopivia sulfonaattiyhdisteitä ovat edullisesti esimerkiksi bentoiinitosylaatti, pyrogallolitristriflaatti, pyrogallolometaanisulfonihappotriesteri, nitrobentsyyli-9,10-dietoksiantraseeni-2-sulfonaatti, α -(4-tolueenisulfonyylioksi-imino)bentsyylisyanidi, α -(4-tolueenisulfonyylioksi-imino)-4-metoksibentsyylisyanidi, α -(4-tolueenisulfonyylioksi-imino)-2-tienyyylimetyyllisyanidi, α -(metaanisulfonyylioksi-imino)-1-sykloheksenyyliasetonitriili, α -(butyyllisulfonyylioksi-imino)-1-syklopentenyyliasetonitriili, (4-metyyllisulfonyylioksi-iminosykloheksa-2,5-dienylideeni)fenyyliasetonitriili, (5-metyyllisulfonyylioksi-imino-5H-tiofen-2-ylideeni)fenyyliasetonitriili, (5-metyyllisulfonyylioksi-imino-5H-tiofen-2-ylideeni)-(2-metyyllifenyyli)asetonitriili, (5-metyyllisulfonyylioksi-imino-5H-tiofen-2-ylideeni)-(2-kloorifenyyli)asetonitriili ja vastaavat.

20

Keksinnön mukaisessa säteilyherkässä hartsikoostumuksessa erityisen edullisia sulfonaattiyhdisteitä ovat pyrogallolimetaanisulfonihappotriesterit, N-(trifluorimetyyllisulfonyylioksi)bisyklo[2,2,1]hept-5-eeni-2,3-dikarboksimidi, N-(kamfanyyllisulfonyylioksi)naftyyli-imidi, N-(2-trifluorimetyyllifenyyllisulfonyylioksi)ftaali-imidi, N-(trifluorimetyyllisulfonyylioksi)bisyklo[2,2,1]hept-5-eeni-2,3-dikarboksimidi, N-(kamfanyyllisulfonyylioksi)naftyyli-imidi, N-(2-trifluorimetyyllifenyyllisulfonyylioksi)ftaali-imidi ja vastaavat.

30

(5) Kinonidiatsidiyhdisteet, esimerkiksi polyhydroksiyhdisteiden 1,2-kinonidiatsidisulfonihappoesteriyhdisteet. Edullisia ovat yhdisteet, joissa on 1,2-kinonidiatsidisulfonyyliryhmä, esim. 1,2-bentsokinoniditsidi-4-sulfonyyliryhmä, 1,2-naftokinonidiatsidi-4-sulfonyyliryhmä, 1,2-naftokinonidiatsidi-5-sulfonyyli-

35

ryhmä, 1,2-naftokinonidiatsidi-6-sulfonyyliryhmä tai vastaava. Erityisesti edullisia ovat yhdisteet, joissa on 1,2-naftokinonidiatsidi-4-sulfonyyliryhmä tai 1,2-naftokinonidiatsidi-5-sulfonyyliryhmä. Erityisen sopivia ovat

5 (poly)hydroksifenyyliaryyliketonien, kuten 2,3,4-trihydroksibentsofenonin, 2,4,6-trihydroksibentsofenonin, 2,3,4,4'-tetrahydroksibentsofenonin, 2,2',3,4-tetrahydroksibentsofenonin, 2,3,4,4'-tetrahydroksibentsofenonin, 2,2',4,4'-tetrahydroksibentsofenoni, 2,2',3,4,4'-pentahydroksibentsofenonin, 2,2',3,2,6'-pentahydroksibentsofenonin, 2,3,3',4,4',5'-heksahydroksibentsofenonin, 2,3',4,4',5',6-heksahydroksibentsofenonin ja vastaavien 1,2-kinonidiatsidisulfonihappoesterit, bis[(poly)hydroksifenyyli]alkaanien, kuten bis(4-hydroksifenyyli)etaanin, bis(2,4-dihydroksifenyyli)etaanin, 2,2-bis(4-hydroksifenyyli)propanin, 2,2-bis(2,4-dihydroksifenyyli)propanin, 2,2,-bis(2,3,4-trihydroksifenyyli)propanin ja vastaavien 1,2-kinonidiatsidisulfonihappoesterit, (poly)hydroksifenyylialkaanien, kuten 4,4'-dihydroksitrifenyylimetaanin, 4,4',4"-trihydroksitrifenyylimetaanin, 4,4',5,5'-tetrametyyli-2,2',2"-trihydroksitrifenyylimetaanin, 2,2,5,5'-tetrametyyli-4,4',4"-trihydroksitrifenyylimetaanin, 1,1,1-tris(4-hydroksifenyyli)etaanin, 1,1-bis(4-hydroksifenyyli)-1-fenyylimetaanin, 1,1-bis(4-hydroksifenyyli)-1-(4-[1-(hydroksifenyyli)-1-metyylietyyli]fenyyli)etaanin ja vastaavien 1,2-kinonidiatsidisulfonihappoesterit; (poly)hydroksifenyyliflavaanien, kuten 2,4,4-trimetyyli-2',4',7-trihydroksi-2-fenyli-flavaanin, 2,4,4-trimetyyli,2',4',5',6,7-pentahydroksi-2-fenyli-flavaanin ja vastaavien 1,2-kinonidiatsidisulfonihappoesterit.

10
15
20
25
30

Keksinnön positiivinen ja negatiivinen valoestopinnoitekoostumus voi mahdollisesti sisältää yhden tai useamman alan ammattimiehen tuntemaan lisäaineen (c), joita käytetään yleisesti valoestopinnoitteissa tavanomaisissa määrissä ja joita ovat esimerkiksi väriaineet, pigmentit,

35

pehmentimet, surfaktantit, leviämistä parantavat aineet, kostuttavat aineet, adheesionedistäjät, tioksitrooppiset aineet, väriaineet, täyteaineet, liukoisuutta nopeuttavat aineet, happovahviste, valoherkistimet ja orgaaniset emäksiset yhdisteet.

Esimerkkejä orgaanisista emäksisistä yhdisteistä, joita voidaan käyttää keksinnön estopinnoitekoostumuksessa, ovat yhdisteet, jotka ovat vahvempia emäksiä kuin fenoli, erityisesti ne ovat tyypeä sisältäviä emäksisiä yhdisteitä. Nämä yhdisteet voivat olla ionisia, esimerkiksi tetra-alkyyliammoniumsuoloja, tai ne voivat olla ei ionisia. Edullisia orgaanisia emäksisiä yhdisteitä ovat tyypeä sisältävät emäksiset yhdisteet, joissa on molekyyliä kohti kaksi tai useampi, erilaisen kemiallisen ympäristön omaava typpi-atomi. Erityisesti edullisia ovat yhdisteet, jotka sisältävät sekä ainakin yhden substituoidun tai substituomattoman aminoryhmän että ainakin yhden tyypeä sisältävän rengasrakenteen, ja yhdisteet, joissa on ainakin yksi alkyyliaminoryhmä. Esimerkkejä tällaisista edullisista yhdisteistä ovat guanidiini, aminopyridiini, aminoalkyylipyridiinit, aminopyrrolidiini, indatsoli, imidatsoli, py-ratsoli, pyratsiini, pyrimidiini, puriini, imidatsoliini, pyratsoliini, piperatsiini, aminomorfoliini ja aminoalkyyliamorfoliinit. Sopivia ovat sekä substituomattomat yhdisteet että niiden substituoidut johdannaiset. Edullisia substituentteja ovat amino, aminoalkyyli-ryhmät, alkyyliaminoryhmät, aminoaryyli-ryhmät, ariyliaminoryhmät, alkyyli-ryhmät, alkoksiryhmät, asyyli-ryhmät, asyylioksi-ryhmät, ariyli-ryhmät, ariylioksi-ryhmät, nitro, hydroksi ja syano. Erityisiä esimerkkejä erikoisen edullisista orgaanisista emäksisistä yhdisteistä ovat guanidiini, 1,1-dimetyyli-guanidiini, 1,1,3,3-tetrametyyli-guanidiini, 2-aminopyridiini, 3-aminopyridiini, 4-aminopyridiini, 2-dimetyyliaminopyridiini, 4-dimetyyliaminopyridiini, 2-dietyyliaminopyridiini, 2-(aminometyyli)pyridiini, 2-amino-3-metyyli-pyridiini, 2-amino-4-

metyyliipyridiini, 2-amino-5-metyyliipyridiini, 2-amino-6-metyyliipyridiini, 3-aminoetyyliipyridiini, 4-aminoetyyliipyridiini, 3-aminopyrrolidiini, piperatsiini, N-(2-aminoetyyli)piperatsiini, N-(2-aminoetyyli)piperidiini, 4-amino-2,2,6,6-tetrametyyliipiperidiini, 4-piperidinopiperidiini, 2-iminopiperidiini, 1-(2-aminoetyyli)pyrrolidiini, pyratsoli, 3-amino-5-metyylipyratsoli, 5-amino-3-metyyli-1-p-tolyylipyratsoli, pyratsiini, 2-(aminometyyli)-5-metyylipyratsiini, pyrimidiini, 2,4-diaminopyrimidiini, 4,6-dihydroksipyrimidiini, 2-pyratsoliini, 3-pyratsoliini, N-aminomorfoliini ja N-(2-aminoetyyli)-morfoliini.

Muita esimerkkejä sopivista orgaanisista emäksistä yhdisteistä on esitetty julkaisuissa 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 ja US 5,498,506. Kuitenkaan keksintöön sopivat orgaaniset emäksiset yhdisteet eivät rajoitu edellä mainittuihin.

20

Typpeä sisältäviä emäksisiä yhdisteitä voidaan käyttää yksinään tai niiden kahden tai useamman yhdisteen yhdistelmänä. Typpeä sisältävien emäksisten yhdisteiden lisätty määrä on tavallisesti 0,001 paino-osasta 10 paino-osaan, edullisesti 0,01 paino-osasta 5 paino-osaan valoherkän hartsikoostumuksen 100 paino-osaa kohti (liuotinpoislukien). Jos sen määrä on pienempi kuin 0,001 paino-osaa, keksinnön vaikutuksia ei voida saada. Toisaalta, jos se ylittää 10 paino-osan, tuloksena on alentunut herkkyys ja huonontunut kehittyvyys valottamattomilla osilla.

30

Koostumus voi edelleen sisältää emäksisen orgaanisen yhdisteen, joka hajoo aktiinisäteilytyksessä ("suicide base"), kuten esimerkiksi kuvataan julkaisuissa EP 710 885, US 5,663,035, US 5,595,855, US 5,525,453 ja EP 611 998.

35

Esimerkkejä väriaineista (c), jotka ovat sopivia keksinnön koostumuksiin, ovat öljyliukoiset väriaineet ja emäk-siset väriaineet, esim. Oil Yellow #101, Oil Yellow #103, Oil Pink #312, Oil Green BG, Oil Blue BOS, Oil Blue #603, Oil Black BY, Oil Black BS, Oil Black T-505 (joita kaik-
 5 kia valmistaa Orient Chemical Industries Ltd., Japani), kristallivioletti (Cl 42555), metyyllivioletti (Cl 42535), rodamiini B (Cl 45170B), malakiittivihreä (Cl 42000) ja metyleenisini (Cl 52015).

10

Spektriherkisteitä (e) voidaan myös lisätä valolatentin hapon herkistämiseksi aikaansaamaan absorptiota pidempien aallonpituuksien kuin pitkäaaltoisen ultraviolettivalon alueella, jolloin keksinnön mukainen valoherkkä koostumus
 15 voidaan esimerkiksi tehdä herkäksi i-viiva- tai g-viiva-säteilylle. Esimerkkejä sopivista spektriherkisteistä ovat bentsofenonit, p,p'-tetrametyyllidiaminobentsofenoni, p,p'-tetraetyylietyyliaminobentsofenoni, tioksantoni, 2-klooritioksantoni, antroni, pyreeni, peryleeni, fenotiat-siini, bentsiili, akridiinioranssi, bentsoflaviini, seto-
 20 flaviini T, 9,10-difenyylisantraseeni, 9-fluorenoni, asetofenoni, fenantreeni, 2-nitrofluoreeni, 5-nitroasenaf-teeni, bentsokinoni, 2-kloori-4-nitroaniliini, N-asetyy-li-p-nitroaniliini, p-nitroaniliini, N-asetyyli-4-nitro-
 25 1-naftyyliamiini, pikramidi, antrakiniini, 2-etyylisantra-kinoni, 2-tert.-butyylianttrakinoni, 1,2-bentsantrakinoni, 3-metyyli-1,3-diatsa-1,9-bentsantroni, dibentsaaliaseto-ni, 1,2-naftokinoni, 3-asyylikumariinijohdannaiset, 3,3'-
 30 karbonyyli-bis(5,7-dimetoksikarbonyylikumariini), 3-(aro-yyli-metyyleeni)tiatsoliinit, eosiini, rodamiini, erytro-siini ja koroniini. Sopivat spektriherkisteet eivät kui-tenkaan rajoitu edellä mainittuihin.

Näitä spektriherkisteitä voidaan käyttää myös valoa ab-sorboivina absorboimaan valolähteen säteilemää pitkäaal-toista ultraviolettivaloa. Tällöin valoa absorboiva aine vähentää valon heijastumista substraatista ja heikentää

moniheijastumisvaikutusta estopinnoitekalvon sisällä ja siten pienentää seisovan aallon vaikutusta.

Muita sopivia lisäaineita (c) ovat "happovahvisteet",
 5 jotka ovat yhdisteitä, jotka nopeuttavat hapon muodostu-
 mista tai lisäävät happokonsentraatiota. Tällaisia yhdis-
 teitä voidaan käyttää myös yhdessä keksinnön kaavojen I,
 II tai III mukaisten oksiimijohdannaisten kanssa positii-
 visissa tai negatiivisissa esopinnoitteissa tai kuvan-
 10 muodostumissysteemeissä sekä kaikissa päällystyssovellu-
 tuksissa. Tällaisia happovahvisteita kuvataan esim. jul-
 kaisuissa Arimitsu, K. *Cet al.*, J.Photopolym.Sci.Technol.
 1995, 8, s. 43; Kudo, K. *Cet al.*, J.Photopolym.Sci.Tech-
 nol. 1995, 8, s. 45; Ichimura, K. *Cet al.*, Chem.Letters
 15 1995, s. 551.

Tavallisesti käytettäessä keksinnön mukaista valoherkkää
 koostumusta substraatille, koostumus liuotetaan sopivaan
 liuottimeen. Edullisia esimerkkejä näistä liuottimista
 20 ovat eteenidikloridi, sykloheksanoni, syklopentanoni, 2-
 heptanoni, γ -butyrolaktoni, metyylietyyliketoni, eteeni-
 glykolimonometyylietteri, eteeniglykolimonoetyyliette-
 ri, 2-metoksietyyliasettaatti, 2-etoksietyyliasettaatti, 2-
 etoksietanoli, dietyyliglykolidimetyylietteri, eteeni-
 glykolimonoetyylietteriasetaatti, propeeniglykolimonome-
 25 tyylietteri, propeeniglykolimonometyylietteriasetaatti,
 tolueeni, etyyliasettaatti, metyyliilaktaatti, etyyliilak-
 taatti, metyylietoksipropionaatti, etyylietoksipropio-
 naatti, metyyliipyruvaatti, etyyliipyruvaatti, propyyliipy-
 30 ruvaatti, N,N-dimetyyliformamidi, dimetyylisulfoksidi, N-
 metyylipyrrolidoni ja tetrahydrofuraani. Näitä liuottimia
 voidaan käyttää yksinään tai seoksina. Edullisia esi-
 merkkejä liuottimista ovat esterit, kuten 2-metoksietyy-
 liasettaatti, eteeniglykolimonoetyylietteriasetaatti,
 35 propeeniglykolimonometyylietteriasetaatti, metyylietok-
 sipropionaatti, etyylietoksipropionaatti ja etyyliilak-
 taatti. Tällaisten liuottimien käyttö on edullista, koska

keksinnön kaavojen I, II ja III mukaiset oksiimijohdannaiset sopivat hyvin yhteen niiden kanssa ja niillä on parempi liukoisuus näihin liuottimiin.

- 5 Surfaktantti voidaan lisätä liuottimeen. Esimerkkejä sopivista surfaktanteista ovat ei-ioniset surfaktantit, kuten polyoksieteenialkyylietterit, esim. polyoksieteenilauryylieetteri, polyoksieteenistearyylieetteri, polyoksieteeniasetyylieetteri ja polyoksieteenioleyylieetteri;
- 10 polyoksieteenialkyyliaryylieetterit, esim. polyoksieteenioktyylifenolieetteri ja polyoksieteeninonyylifenolieetteri; polyoksieteeni/polyoksipropeeni-möhkälepolymeerit, sorbitaani/rasvahappoesterit, esim. sorbitaanimonolauraatti, sorbitaanimonopalmitaatti, sorbitaanimonostearaatti, sorbitaanimono-oleaatti, sorbitaanitrioleaatti; fluorikemialliset surfaktantit, kuten F-top EF301, EF303 ja EF352 (valmistaja New Akita Chemical Company, Japani). Megafac F171 ja F17.3 (valmistaja Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Japani), Fluorad FC430 ja FC431 (valmistaja Sumitomo 3M Ltd., Japani), Asahi Guard AG710 ja Surflon S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105 ja SC106 (valmistaja Asahi Grass Col., Ltd., Japani); organosiloksaanipolymeeri KP341 (valmistaja Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Japani) ja akryyli- tai metakryyli(ko)polymeerit
- 25 Poly-flow Now.71 ja NO.95 (valmistaja Kyoeisha Chemical Co., Ltd., Japani). Surfaktantin lisätty määrä on tavallisesti 2 paino-osaa tai vähemmän, edullisesti 0,5 paino-osaa keksinnön mukaisen koostumuksen kiinteiden komponenttien 100 paino-osaa kohti.

- 30 Liuos levitetään kauttaaltaan substraatille tunnetuilla pinnoitusmenetelmillä, esimerkiksi kehuupinnoittamalla, upottamalla, kaavinteräpäällä, verholakkaus-
- 35 tekniikoilla, harjaamalla, ruiskuttamalla ja käänteistepäällä. On myös mahdollista levittää valoherkkä kerros väliaikaiselle, joustavalle pohjalle ja sen jäl-

keen pinnoittaa lopullinen substraatti siirtämällä pinnoite (laminoimalla).

5 Käytetty määrä (pinnoitteen paksuus) ja substraatin luonne (pinnoitettava substraatti) riippuvat halutusta sovellutus-
alasta. Pinnoitepaksuuden raja-arvot voivat yleisesti olla alueella noin 0,01 μm - yli 100 μm .

10 Pinnoittamisen jälkeen liuotin tavallisesti poistetaan kuumentamalla, jolloin substraatille jää valoestopinnoitekerros. Kuivauslämpötilan tulee tietysti olla alhaisempi kuin lämpötilan, jossa estopinnoitteen tietyt komponentit saattavat reagoida tai hajota. Yleensä kuivauslämpötilat ovat 60 °C:sta 160 °C:seen.

15 Sen jälkeen estopinnoitepäälylystystä säteilytetään kuva-
kohtaisesti. Ilmaisuu "kuvakohtainen säteilytys" tarkoittaa säteilytystä edeltä käsin määritellyssä kuviossa käyttäen aktiivisäteilystä, t.s. sekä säteilytystä maskin
20 läpi, joka sisältää edeltä käsin määritellyn kuvion, esimerkiksi diapositiivin, kromimaskin tai optisen laitteen hiusristin (a reticle), ja säteilytystä käyttäen lasersä-
dettä tai elektronisuihkua, joka kirjoittaa suoraan estopinnoitepinnalle, esimerkiksi tietokoneohjauksella ja
25 täten tuottaa kuvan. Toinen tapa tuottaa kuvio on kahden säteen tai kuvan interferenssi, jota käytetään esimerkiksi holografisissa sovellutuksissa. On mahdollista käyttää myös maskeja, jotka valmistetaan nestekiteistä, jotka voidaan varustaa osoitteella pikseli pikseliltä digitaalikuvi-
30 vrien muodostamiseksi, kuten kuvaavat esimerkiksi A.Bertsch, J.Y.Jezequel, J.C.Andre julkaisussa Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, s. 275-281 ja K.P.Nicolay julkaisussa Offset Printing 1997, 6, s. 34-37.

35 Säteilytyksen, ja tarvittaessa lämpökäsittelyn, jälkeen koostumuksen säteilytetyt puolet (positiivisten estopin-

noitteiden ollessa kyseessä) tai säteilyttämättömät puolet (negatiivisten estopinnoitteiden tapauksessa) poistetaan sinänsä tunnetulla tavalla käyttäen kehitettä.

- 5 Katalyyttisen reaktion nopeuttamiseksi ja riittävän ero-
avaisuuden kehittymiseksi liukoisuudessa estopinnoite-
päälysteen säteilytettyjen ja säteilyttämättömien aluei-
den välillä kehitteeseen, pinnoitetta on edullista kuu-
mentaen ennen sen kehittämistä. Kuumentaminen voidaan
10 suorittaa tai aloittaa myös säteilytyksen aikana. Käyte-
tyt lämpötilat ovat edullisesti 60-160 °C. Käytetty aika
riippuu kuumennusmenetelmästä ja tarvittaessa optimiajan
voi alan ammattimies helposti määrittää muutamalla ru-
tiinikokeella. Yleensä aika on muutamasta sekunnista use-
15 aan minuuttiin. Esimerkiksi aika, joka on 10-300 sekunt-
tia, on erityisen sopiva käytettäessä sähkölevyä ja 1-30
minuuttia käytettäessä konvektiouunia. Keksinnön mukais-
ten latenttien happodonorien kannalta on tärkeätä, että
ne ovat pysyviä säteilyttämättömissä kohdissa näissä pro-
20 sessioloissa.

- Sen jälkeen pinnoite kehitetään, pinnoitteen osat, jotka
säteilytyksen jälkeen ovat liukenevampia kehitteeseen,
poistetaan. Tarvittaessa työkappaleen vähäinen ravistelu,
25 pinnoitteen varovainen harjaus kehitekylvyssä tai ruis-
kuskehitys voivat nopeuttaa tätä menetelmävaihetta.
Vesipitoisia alkalisia kehitteitä, jotka ovat tavanomai-
sia estopinnoiteteknologiassa, voidaan esimerkiksi käyt-
tää kehitykseen. Tällaisia kehitteitä ovat esimerkiksi
30 natrium- tai kaliumhydroksidi, vastaavat karbonaatit,
vetykarbonaatit, silikaatit tai metasilikaatit, mutta
edullisia ovat metallivapaat emäkset, kuten ammoniakki
tai amiinit, esimerkiksi etyyliamiini, n-propyyliamiini,
dietyyliamiini, di-n-propyyliamiini, trietyyliamiini,
35 metyyliidietyyliamiini, alkanoliamiinit, esimerkiksi
dimetyylietanoliamiini, trietanoliamiini, kvaternaariset
ammoniumhydroksidit, esimerkiksi tetrametyyliammonium-

hydroksidi tai tetraetyyliammoniumhydroksidi. Kehitel-
liuokset ovat yleensä korkeintaan 0,5 N mutta tavallises-
ti ne laimennetaan sopivalla tavalla ennen käyttöä.

- Esimerkiksi liuokset, joiden normaalisuus on noin 0,1 -
5 0,3, ovat hyvin sopivia. Kehitteen valinta riippuu valo-
kovettuvan pintapäällysteen luonteesta, erityisesti käy-
tetyn sideaineen luonteesta tai muodostuvista foto-
lyysisituotteista. Vesipitoiset kehiteliuokset voivat tar-
vittaessa sisältää suhteellisen pieniä määriä kostuttavia
10 aineita ja/tai orgaanisia liuottimia. Tyypillisiä or-
gaanisia liuottimia, joita voidaan lisätä kehitenestei-
siin, ovat esimerkiksi sykloheksanoni, 2-etoksietanoli,
tolueeni, asetoni, isopropanoli ja myös kahden tai use-
amman tällaisen liuottimen seokset. Tyypillinen vesipi-
15 toinen/orgaaninen kehitessysteemi perustuu seokseen
ButylcellosolveTM/vesi.

Keksintö koskee myös menetelmää valoestopinnoitteen val-
mistamiseksi, jossa menetelmässä

- 20 (1) edellä kuvattu koostumus levitetään substraatille,
(2) koostumus jälkikäsitellään kuumentamalla lämpötilois-
sa, jotka ovat välillä 60 °C ja 160 °C;
(3) säteilytetään kuvakohtaisesti valolla, jonka aallon-
pituus on välillä 150 nm ja 1500 nm;
25 (4) mahdollisesti jälkikövetetään kuumentamalla koostu-
musta lämpötiloissa, jotka ovat 60-160 °C, ja
(5) kehitetään liuottimella tai vesipitoisella alkalisel-
la kehitteellä.

- 30 Edullinen on menetelmä, jossa kuvakohtainen säteilytys
suoritetaan monokromaattisella tai polykromaattisella
säteilyllä aallonpituusalueella 190 nm:stä 450 nm:iin,
erityisesti alueella 190-260 nm.

- 35 Keksinnön mukaisilla valoestopinnoitteille on erinomaiset
litografiset ominaisuudet, erityisesti suuri herkkyyys ja
suuri estopinnoiteläpinäkyvyys kuvanmuodostussäteilylle.

Keksinnön mukaisen koostumuksen mahdollisia käyttöaloja ovat seuraavat: käyttö valoestopinnoitteina elektronii-
 kassa, kuten syövytysestopinnoitteina, galvanointiesto-
 pinnoitteina tai juottoestopinnoitteina, painettujen pii-
 5 rilevyjen tai ohutkalvotransistoriestopinnoitteen (TFT-
 estopinnoite) valmistus, painolaattojen, kuten seripai-
 nantalaattojen tai silkipainantamallien valmistus, käyt-
 tö muottien syövytyksessä stereolitografia- tai hologra-
 fitekniikoissa. Pinnoitettavat substraatit ja valmis-
 10 tusolosuhteet vaihtelevat sovellutuksen mukaan.

Keksinnön mukaiset koostumukset ovat myös erittäin sopi-
 via pinnoitekoostumuksia kaikenlaisille substraateille,
 mukaan lukien puu, tekstiilit, paperi, keramiikka, lasi,
 15 muovit, kuten polyesterit, polyeteenitereftalaatti, poly-
 olefiinit tai selluloosa-asetaatti, erityisesti kalvojen
 muodossa ja erityisesti ne sopivat pinnoitteeksi metal-
 leille, kuten Ni:lle, Fe:lle, Zn:lle, Mg:lle, Co:lle tai
 erityisesti Cu:lle ja Al:lle ja myös Si:lle, piioxideil-
 20 le tai nitrideille, joille kuva on tarkoitus saada kuva-
 kohtaisesti säteilyttämällä.

Keksintö koskee myös kaavan Ib, IIb tai IIIb mukaisten
 yhdisteiden käyttöä valolatentteina happodonoreina koos-
 25 tumuksissa, jotka voidaan silloittaa hapon vaikutuksella,
 ja/tai liukoisuutta edistävinä aineina, joissa liukoisuus
 kasvaa hapon vaikutuksesta.

Keksinnön kohteena on edelleen menetelmä yhdisteiden,
 30 jotka voidaan silloittaa hapon vaikutuksella, silloitta-
 miseksi, jossa menetelmässä kaavan Ib, IIb ja/tai IIIb
 mukainen yhdiste lisätään edellä mainittuihin yhdistei-
 siin ja säteilytetään kuvakohtaisesti tai koko alueen yli
 valolla, jonka aallonpituus on 150-1500 nm.

35 Keksintö koskee myös kaavojen Ib, IIb ja IIIb mukaisten
 yhdisteiden käyttöä valoherkkinä happodonoreina pinta-

päällysteiden, painomusteiden, painolevyjen, hammaskoostumusten, värisuodattimien, estopinnoitteiden tai kuvantaltiointimateriaalien tai holograafisten kuvien kuvantaltiointimateriaalien valmistuksessa sekä menetelmää

5 pintapäällysteiden, painomusteiden, painolevyjen, hammaskoostumusten, värisuodattimien, estopinnoitteiden tai kuvantaltiointimateriaalien tai holograafisten kuvien rekisteröimiseksi tarkoitettujen kuvantaltiointimateriaalien valmistamiseksi.

10

Keksinnön kohteena on myös kaavojen I, II tai III mukais-
ten yhdisteiden käyttö valoherkkinä happodonoreina vä-
risuodattimien tai kemiallisesti vahvistettujen estopin-
noitemateriaalien valmistuksessa.

15

Kuten edellä jo mainittiin valosilloittuvissa koostumuk-
sissa oksiimijohdannaiset toimivat latentteina kovetuska-
talyytteinä, valolla säteilytettäessä ne vapauttavat hap-
poa, joka katalysoi silloitusreaktiota. Lisäksi hapon

20 vapauttaminen säteilyllä voi katalysoida esimerkiksi so-
pivien happoherkkien suojaryhmien poistoa polymeeriraken-
teesta tai happoherkkiä ryhmiä polymeerirungossa sisäl-
tävien polymeerien poislohkeamista. Muita sopivia käyttö-
tarkoituksia ovat esimerkiksi värinvaihtosysteemit, jotka

25 perustuvat pH-arvon muuttumiseen, tai esimerkiksi happo-
herkillä suojaryhmillä suojatun pigmentin liukoisuuden
muuttumiseen.

Keksinnön mukaisia oksiimijohdannaisia voidaan käyttää
myös niin kutsuttujen "tulostettujen" ("print-out") kuvi-
en tuottamiseksi, kun yhdistettä käytetään yhdessä väri-
aineen kanssa, joka muuttaa väriä, kun pH-muuttuu, kuten
kuvataan esim. julkaisuissa JP Hei 4 328,552-A tai US
5,237,059. Tällaisia värinvaihtosysteemejä voidaan käyt-
35 tää julkaisun EP 199 672 mukaan myös tarkkailuvalmis-
teina, jotka ovat herkkiä lämmölle tai säteilylle.

Värin vaihtumisen lisäksi liukenevien pigmenttimolekyylien (kuten kuvataan esim. julkaisuissa EP 648 770, EP 648 817 ja EP 742 255) happokatalysoidun suojauksen poiston aikana on mahdollista myös saostaa pigmenttikiteet; tätä
 5 voidaan käyttää värisuodattimien valmistuksessa, kuten kuvataan esim. julkaisussa EP 654 711, tai voidaan tulos-
 taa kuvia ja käyttää indikaattorisovellutuksia latentin pigmenttiprekursorin värin erotessa saostettujen pigment-
 tikiteiden väristä.

10

Koostumuksia, joissa käytetään pH-herkkiä väriaineita tai latentteja pigmenttejä yhdessä oksiimijohdannaisten kans-
 sa, voidaan käyttää elektromegneettisen säteilyn, kuten
 15 gammasäteilyn, elektronisuihkujen, UV- valon tai näkyvän
 valon tai yksinkertaisten kertakäyttöisten säteilyn an-
 nosmittareiden indikaattoreina. Tällaiset annosmittarit
 ovat mielenkiintoisia erityisesti valolla, joka on ih-
 missilmin näkymätöntä, kuten UV- ja IR-valo.

20

Lopuksi oksiimijohdannaiset, jotka ovat vesipitoiseen
 alkaliseen kehitteeseen huonosti liukenevia, voidaan
 tehdä kehitteeseen liukeneviksi käyttämällä valoindu-
 soitua muuttamista vapaaksi hapoksi, jolloin tuloksena
 on, että niitä voidaan käyttää liukoisuutta lisäävinä
 25 aineina yhdessä sopivien kalvon muodostavien hartsi-
 en kanssa.

30

Hartseja, jotka voidaan silloittaa happokatalyyysillä ja
 sen mukaisesti kaavan I, II tai III mukaisilla valolaten-
 teilla hapoilla, erityisesti keksinnön kaavan Ib tai IIb
 mukaisilla yhdisteillä, ovat esimerkiksi polyfunktioaa-
 listen alkoholien tai hydroksiryhmän sisältävien akryyli-
 ja polyesterihartsien seokset tai osittain hydrolysoidut
 polyvinyyliasetaalit tai polyvinyylialkoholit yhdessä
 35 polyfunktionaalisten asetaalijohdannaisten kanssa.

35

Tietyissä olosuhteissa esimerkiksi asetaalifunktionali-

soitujen hartsien happokatalysoitu itsekondensaatio on myös mahdollinen.

- Sopivia happokovettuvia hartseja ovat yleensä kaikki
- 5 hartsit, joiden kovettumista voidaan jouduttaa happokatalyyteillä, kuten aminomuovit tai fenoliresolihartsit. Näitä hartseja ovat esimerkiksi melamiini, urea, epoksi, fenoli-, akryyli-, polyesteri- ja alkydihartsit, mutta erityisesti akryyli-, polyesteri- tai alkydihartsien
- 10 seokset melamiinihartsin kanssa. Edelleen tällaisia ovat modifioidut pintapäällystyshartsit, kuten akryylimodifioidut polyesteri- ja alkydihartsit. Esimerkkejä hartsien yksittäisistä tyypeistä, joita kuvaavat ilmaisut akryyli-, polyesteri- ja alkydihartsit, on esitetty esimerkiksi julkaisuissa Wagner, Sarx, Lackkunstharze (Munich,
- 15 1971), s. 86-123 ja s. 229-238, tai Ullmann, Encyclopädie der techn.Chemie, 4th Ed., Vol.15 (1978), s. 613-628 tai Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, Vol. 18, s. 360 ff, Vol. A19, s. 371 ff.
- 20
- Pinnoitussovellutuksissa pintapäällyste sisältää edullisesti aminohartsin. Esimerkkejä näistä ovat eetteröidyt tai eetteröimättömät melamiini-, urea-, guanidiini tai biureettihartsit. Happokatalyysi on erityisen tärkeä kovettaessa pintapäällysteitä, jotka sisältävät eetteröityjä aminohartseja, kuten metyloituja tai butyloituja melamiinihartseja (N-metoksimetyyli- tai N-butoksimetyylimelaniini) tai metyloituja/butyloituja glykoliuriileja. Esimerkkejä muista hartsikoostumuksista ovat polyfunktio-
- 25 naalisten alkoholien seokset tai hydroksiryhmän sisältävät akryyli- ja polyesterihartsit tai osittan hydrolysoitu polyvinyyliasetaatti tai polyvinyylialkoholi yhdessä polyfunktionaalisten dihydropropanyylijohdannaisten, kuten 3,4-dihydro-2H-pyraani-2-karboksyylihapon, kanssa.
- 30
- Polysiloksaanit voidaan myös silloittaa käyttämällä happokatalyysia. Nämä siloksaaniryhmän sisältävät hartsit voidaan esimerkiksi joko happokatalysoidulla hydrolyysil-
- 35

la itsekondensoida tai ne voidaan silloittaa hartsin toisen komponentin, kuten polyfunktionaalisen alkoholin, hydroksiryhmän sisältävän akryyli- tai polyesterihartsin, osittain hydrolysoidan polyvinyyliasetaalin tai polyvinyylialkoholin, kanssa. Polysiloksaanien tämän tyyppinen polykondensaatio kuvataan esimerkiksi julkaisussa J.J. Lebrun, H.Pode, Comprehensive Polymer Science, Vol.5, s. 593, Pergamon Press, Oxford, 1989. Muita kationisesti polymeroituvia materiaaleja, jotka ovat sopivia pintapäällysteiden valmistukseen, ovat eteenisesti tyydyttymättömät yhdisteet, jotka ovat polymeroitavissa kationisella mekanismilla, kuten vinyylietterit, esimerkiksi metyyllivinyylietteri, isobutyylivinyylietteri, trimetylolipropaanitriovinyylietteri, eteeniglykolidivinyylietteri, sykliset vinyylietterit, esimerkiksi 3,4-dihydro-2-formyyli-2H-pyraani (dimeerinen akroleiini) tai 2-hydroksimetyyli-3,4-dihydro-2-H-pyranin 3,4-dihydro-2H-pyraani-2-karboksylihappoesteri, vinyyliesterit, kuten vinyyliasetaatti ja vinyylistearaatti, mono- tai diolefiinit, kuten metyylistyreeni, N-vinyylipyrrolidoni tai N-vinyylikarbatsoli.

Tiettyihin tarkoitukseen käytetään hartsiseoksia, joissa on polymeroituvia tyydyttymättömiä ryhmiä sisältävät monomeeriset tai oligomeeriset aineosat. Tällaiset pintapäällysteet voidaan myös kovettaa käyttämällä kaavan I, II tai III mukaisia yhdisteitä. Tässä prosessissa voidaan lisäksi käyttää radikaaleja polymerointi-initiaattoreita tai valoinitiaattoreita. Ensiksi mainittu panee alulle tyydyttymättömien ryhmien polymeroitumisen kuumennuskäsittelyssä, viimeksi mainittu UV-säteilytyssä.

Keksintö koskee myös koostumusta, joka sisältää (a) yhdisteen, joka kovettuu hapon vaikutuksesta, tai yhdisteen, jonka liukoisuus lisääntyy hapon vaikutuksesta; ja

(b) valoherkkänä happodonorina ainakin yhden edellä kuvattun kaavan Ib, IIb tai IIIb mukaisen yhdisteen.

5 Kaavojen I, II tai III tai vastaavasti Ib, IIb tai IIIb mukaisia yhdistettä lisätään tavallisesti koostumuksiin määränä, joka on 0,1 paino-%:sta 30 paino-%:iin, esimerkiksi 0,5 paino-%:sta 10 paino-%:iin, erityisesti 1-5 paino-%.

10 Keksinnön mukaisesti kaavan I, Ib, II, IIb, III tai IIIb mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää yhdessä muiden valoherkkien happodonoriyhdisteiden (b1), muiden valoinitiaattoreiden (d), herkisteiden (e) ja/tai lisäaineiden (c) kanssa. Sopivia valoherkkiä happodonoriyhdisteitä (b1),
15 herkisteitä (e) ja lisäaineita (c) on kuvattu edellä.

Esimerkkejä lisävaloinitiaattoreista (d) ovat radikaali-valoinitiaattorit, kuten bentsofenonien luokkaan kuuluvat, asetofenonijohdannaiset, kuten hydroksisykloalkyyli-fenyyliketoni, dialkoksiasetofenoni, hydroksi- tai amino-asetofenoni, 4-aryyli-1,3-dioksolaanit, bentsoinialkyyli-
20 lieetterit ja bentsiiliketaalit, monoasyylifosfiinioksidit, bisasyylifosfiinioksidit tai titanoseenit. Esimerkkejä erityisen sopivista lisävaloinitiaattoreista ovat:
25 1-(4-dodekyylibentsoyyli)-1-hydroksi-1-metyylietaani, 1-(4-isopropyylibentsoyyli)-1-hydroksi-1-metyylietaani, 1-bentsoyyli-1-hydroksi-1-metyylietaani, 1-[4-(2-hydroksietoksi)bentsoyyli]-1-hydroksi-1-metyylietaani, 1-[4-(akryloyylioksietoksi)bentsoyyli]-1-hydroksi-1-metyylietaani, difenyyliketoni, fenyyli-1-hydroksisykloheksyyliketoni, (4-morfolinobentsoyyli)-1-bentsyyli-1-dimetyyliaminopropaani, 1-(3,4-dimetoksifenyyli)-2-bentsyyli-2-dimetyyliaminobutan-1-oni, (4-metyylitiobentsoyyli)-1-metyyli-1-morfolinoetaani, bentsiilidimetyyliketalaali, bis(syklopentadienyli)-bis(2,6-difluori-3-pyrryyli-fenyyli)ti-
30 taani, trimetyylibentsoyylidifenyylifosfiinioksidi, bis(2,6-dimetoksibentsoyyli)-(2,4,4-trimetyylipentyy-

li)fosfiinioksidi, bis(2,4,6-trimetyyllibentsoyyli)-2,4-dipentyylioksifenyyllifosfiinioksidi tai bis(2,4,6-trimetyyllibentsoyyli)fenyyllifosfiinioksidi. Muita sopivia lisävaloinitiaattoreita on esitetty julkaisussa US

5 4,950,581, kappaleen 20 riviltä 35 kappaleen 21 riville 35. Muita esimerkkejä ovat trihalometyyliatriatsiinijohdannaiset tai heksa-aryyllibisimidatsolyyliyhdisteet. Edelleen esimerkkejä lisävaloinitiaattoreista ovat boraattiyhdisteet, kuten kuvataan esimerkiksi julkaisuissa
10 US 4,772,530, EP 775 706, GB 2,307,474, GB 2,307,473 ja GB 2,304,472. Boraattiyhdisteitä käytetään mieluummin yhdessä elektroniakseptoriyhdisteiden, kuten esimerkiksi väriainekationien tai tioksantonijohdannaisten, kanssa.

15 Muita esimerkkejä lisävaloinitiaattoreista ovat peroksidiyhdisteet, esim. bentsoyyliperoksidi (muita sopivia peroksiedejä esitetään julkaisussa US 4,950,581, kappale 19, rivit 17-25), tai kationiset valoinitiaattorit, kuten aromaattiset sulfonium- tai jodisuolat, kuten sellaiset,
20 joita kuvataan julkaisun US 4,950,581, kappaleen 18 riviltä 60 kappaleen 19 riville 10, tai syklopentadienyyliareenirauta(II)kompleksisuolat, esimerkiksi (η^6 -isopropyylibentseeni)(η^5 -syklopentadienyyli)rauta(II)heksafluorifosfaatti.

25 Pintapäällysteet voiva olla pintapäällystehartsin liuoksia tai dispersioita orgaanisessa liuottimessa tai vedessä mutta ne voivat myös olla liuottimettomia. Erityisen mielenkiintoisia ovat pintapäällysteet, joilla on alhainen liuotinpitoisuus, niin sanotut "high solids" pintapäällysteet, ja jauhepäällystekoostumukset. Pintapäällysteet voivat olla kirkkaita lakkoja, joita käytetään esimerkiksi autoteollisuudessa viimeistelylakkoina monikerroksisille pinnoitteille. Ne voivat myös sisältää pigmenttejä ja/tai täyteaineita, jotka voivat olla epäorgaanisia tai orgaanisia yhdisteitä, ja metallijauheita
30 metallivaikutuksen omaavissa viimeistelyaineissa.
35

Pintapäällysteet voivat myös sisältää suhteellisen pieniä määriä erityisiä lisäaineita, jotka ovat yleisiä pintapäällystysteknologiassa, esimerkiksi leviämistä parantavia aineita, tioksotrooppisia aineita, tasoitusaineita, 5 vaahdonestoaineita, kostuttavia aineita, adheesion edistäjiä, valostabilisaattoreita, antioksidantteja tai herkisteitä.

UV-absorbentteja, kuten hydroksifenyylibentsotriatsoli-, 10 hydroksifenyylibentsofenoni-, oksaalihappoamidi- tai hydroksifenyyli-s-triatsiinityyppejä yhdisteitä voidaan lisätä keksinnön mukaisesti koostumuksiin valostabilisatoreina. Voidaan käyttää yksittäisiä yhdisteitä tai näiden yhdisteiden seoksia yhdessä tai ilman steerisesti 15 estyneiden amiinien (HALS) lisäystä.

Esimerkkejä tällaisista UV-absorbenteista ja valostabilisaattoreista ovat:

1. (2-(2'-hydroksifenyyli)bentsotriatsoli, kuten 2-(2'-hydroksi-5'-metyylibenzyli)bentsotriatsoli, 2-(3',5'-di-tert.-butyyli-2'-hydroksifenyyli)bentsotriatsoli, 2-(5'-tert.-butyyli-2'-hydroksifenyyli)bentsotriatsoli, 2-(2'-hydroksi-5'-(1,1,3,3-tetrametylibenzyli)fenyyli)bentsotriatsoli, 2-(3',5'-di-tert.-butyyli-2'-hydroksifenyyli)- 20 5-klooribentsotriatsoli, 2-(3'-tert.-butyyli-2'-hydroksi-5'-metyylibenzyli)-5-klooribentsotriatsoli, 2-(3'-sek.-butyyli-5'-tert.-butyyli-2'-hydroksifenyyli)bentsotriatsoli, 2-(2'-hydroksi-4'-oktyyloksifenyyli)bentsotriatsoli, 2-(3',5'-di-tert.-amyyli-2'-hydroksifenyyli)bentso- 25 triatsoli, 2-(3',5'-bis(a,a-dimetylibentsyyli)-2'-hydroksifenyyli)bentsotriatsoli, 2-(3'-tert.-butyyli-2'-hydroksi-5'-(2-oktyyloksikarbonyylietyyli)fenyyli)-5-klooribentsotriatsolin, 2-(3'-tert.-butyyli-5'-[2-(2-etyyliheksyylioksi)karbonyylietyyli]-2'-hydroksifenyyli)-5- 30 klooribentsotriatsolin, 2-(3'-tert.-butyyli-2'-hydroksi-5'-(2-metoksikarbonyylietyyli)fenyyli)-5-klooribentsotriatsolin, 2-(3'-tert.-butyyli-2'-hydroksi-5'-(2-metoksi-

karbonyylietyyli)fenyyli)bentsotriatsolin, 2-(3'-tert.-butyyli-2'-hydroksi-5'-(2-oktyylioksikarbonyylietyyli)-fenyyli)bentsotriatsolin, 2-(3'-tert.-butyyli-5'-[2-(2-etyyliheksyylioksi)karbonyylietyyli]-2'-hydroksifenyyli)-
 5 bentsotriatsolin, 2-(3'-dodekyyli-2'-hydroksi-5'-metyyli-fenyyli)bentsotriatsolin ja 2-(3'-tert.-butyyli-2'-hydroksi-5'-(2-iso-oktyylioksikarbonyylietyyli)fenyylibentsotriatsolin seos, 2,2'-meteeni-bis[4-(1,1,3,3-tetrametyyllibutyyli)-6-bentsotriatsol-2-yylifenoli], 2-[3'-
 10 tert.-butyyli-5'-(2-metoksikarbonyylietyyli)-2'-hydroksifenyyli]bentsotriatsolin vaihtoesteröintituote polyeteeniglykoli 300:n kanssa; $[R-CH_2CH_2COO(CH_2)_3]_2-$, jossa R on 3'-tert.-butyyli-4'-hydroksi-5'-2H-bentsotriatsol-2-yyli-fenyyli.

15

2. 2-hydroksibentsofenonit, kuten 4-hydroksi-, 4-metoksi-, 4-oktyylioksi-, 4-dekyylioksi-, 4-dodekyylioksi-, 4-bentsyylioksi-, 4,2',4'-trihydroksi- tai 2'-hydroksi-4,4'-dimetoksijohdannainen.

20

3. Substituoimattomien tai substituoitujen bentsoehappojen esterit, kuten 4-tert.-butyylifenyylisalisylaatti, fenyylisalisylaatti, oktyylifenyylisalisylaatti, dibentsoyyliresorsinoli, bis(4-tert.-butyylibentsoyyli)resorsinoli, bentsoyylireorsorsinoli, 3,5-di-tert.-butyyli-4-hydroksibentsoehapon 2,4-di-tert.-butyylifenyyliesteri, 3,5-di-tert.-butyyli-4-hydroksibentsoehapon heksadekyyliesteri, 3,5-di-tert.-butyyli-4-hydroksibentsoehapon oktadekyyliesteri, 3,5-di-tert.-butyyli-4-hydroksibentsoehapon
 25 2-metyyli-4,6-di-tert.-butyylifenyyliesteri.

30

4. Akrylaatit, kuten syano-b,b-difenyyliaakryylihapon etyyliesteri tai iso-oktyylisteri, karbometoksikanelihapon metyyliesteri, syano-b-metyyli-p-metoksikanelihapon metyyliesteri tai butyyliesteri, karbometoksi-p-metoksikanelihapon metyyliesteri, N-(b-karbometoksi-b-syano-vinyyli)-2-metyyli-indoliini.

35

5. Steerisesti estyneet amiinit, kuten bis(2,2,6,6-tetrametyylipiperidyyli)sebakaatti, bis(2,2,6,6-tetrametyylipiperidyyli)sukkinaatti, bis(1,2,2,6,6-pentametyyli)sebakaatti, n-butylyli-3,5-di-tert.-butylyli-4-hydroksibentsyylimalonihapon bis(1,2,2,6,6-pentametyylipiperidyyli)esteri, 1-hydroksietylyli-2,2,6,6-tetrametyyli-4-hydroksipiperidiini ja meripihkahapon kondensaatiotuote, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyyli-4-piperidyyli)heksameteenidiamiinin ja 4-tert.-oktyyliamino-2,6-dikloori-1,3,5-s-triatsiinin kondensaatiotuote, tris(2,2,6,6-tetrametyyli-4-piperidyyli)nitrilotriasettaatti, tetrakis(2,2,6,6-tetrametyyli-4-piperidyyli)-1,2,3,4-butaanitetrakaaatti, 1,1'-(1,2-etaanidiyyli)bis(3,3,5,5-tetrametyylipiperatsinoni), 4-bentsoylyli-2,2,6,6-tetrametyylipiperidiini, 4-stearyylioksi-2,2,6,6-tetrametyylipiperidiini, bis(1,2,2,6,6-pentametyylipiperidyyli)-2-n-butylyli-2-(2-hydroksi-3,5-di-tert.-butyylibentsylyli)malonaatti, 3-n-oktyyli-7,7,9,9-tetrametyyli-1,3,8-triatsaspiro[4.5]dekaani-2,4-dioni, bis(1-oktyylioksi-2,2,6,6-tetrametyylipiperidyyli)sebakaatti, bis(1-oktyylioksi-2,2,6,6-tetrametyylipiperidyyli)sukkinaatti, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyyli-4-piperidyyli)heksameteenidiamiinin ja 4-morfolino-2,6-dikloori-1,3,5-triatsiinin kondensaatiotuote, 2-kloori-4,6-di(4-n-butyyliaamino-2,2,6,6-tetrametyylipiperidyyli)-1,3,5-triatsiinin ja 1,2-bis(3-aminopropyyliaamino)-etaanin kondensaatiotuote, 2-kloori-4,6-di(4-n-butyyliaamino-1,2,2,6,6-pentametyylipiperidyyli)-1,3,5-triatsiinin ja 1,2-bis(3-aminopropyyliaamino)etaanin kondensaatiotuote, 8-asetylyli-3-dodekylyli-7,7,9,9-tetrametyyli-1,3,8-triatsaspiro[4.5]dekaani-2,4-dioni, 3-dodekylyli-1-(2,2,6,6-tetrametyyli-4-piperidyyli)pyrrolidiini-2,5-dioni, 3-dodekylyli-1-(1,2,2,6,6-pentametyyli-4-piperidyyli)pyrrolidiini-2,5-dioni.
6. Oksaalihappodiamidit, kuten 4,4'-dioktyylioksioksanilidi, 2,2'-dietoksioksanilidi, 2,2'-di-oktyylioksi-5,5'-di-tert.-butylylioksanilidi, 2,2'-didodekyylioksi-

5,5'-di-tert.-butyylioksanilidi, 2-etoksi-2'-etyylioksanilidi, N,N'-bis(3-dimetyyliaminopropyyli)oksaaliamidi, 2-etoksi-5-tert.-butyyli-2'-etyylioksanilidi ja sen seos 2-etoksi-2'-etyyli-5,4'-di-tert.butyylioksanilidin kanssa, o- ja p-metoksi- ja o- ja p-etoksidisubstituoitujen oksanilidien seokset.

7. 2-(2-hydroksifenyyli)-1,3,5-triatsiinit, kuten 2,4,6-tris(2-hydroksi-4-oktyylioksifenyyli)-1,3,5-triatsiini, 2-(2-hydroksi-4-oktyylioksifenyyli)-4,6-bis(2,4-dimetyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini, 2-(2,4-dihydroksifenyyli)-4,6-bis(2,4-dimetyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini, 2,4-bis(2-hydroksi-4-propyylioksifenyyli)-6-(2,4-dimetyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini, 2-(2-hydroksi-4-oktyylioksifenyyli)-4,6-bis(4-metyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini, 2-(2-hydroksi-4-dodekyylioksifenyyli)-4,6-bis(2,4-dimetyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini, 2-[2-hydroksi-4-(2-hydroksi-3-butylioksi)propyylioksi]fenyyli)-4,6-bis(2,4-dimetyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini, 2-[2-hydroksi-4-(2-hydroksi-3-oktyylioksi)propyylioksi]fenyyli)-4,6-bis(2,4-dimetyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini, 2-[4-dodekyyli-/tridekyylioksi(2-hydroksipropyyli)oksi-2-hydroksifenyyli]-4,6-bis(2,4-dimetyylifenyyli)-1,3,5-triatsiini.

8. Fosfiitit ja fosfoniitit, kuten trifenyylifosfiitti, difenyylialkyylifosfiitit, fenyylialkyylifosfiitit, tris(nonyylifenyyli)fosfiitti, trilaurylifosfiitti, trioktadekyylifosfiitti, distearyylipentaerytritolidifosfiitti, tris(2,4-di-tert.-butyyli)fosfiitti, diisodekyylipentaerytritolidifosfiitti, bis(2,4-di-tert.-butyyli)fosfiitti, bis(2,4-di-tert.-butyyli-4-metyylifenyyli)pentaerytritolidifosfiitti, bis(2,4-di-tert.-butyyli-6-metyylifenyyli)pentaerytritolidifosfiitti, bis(2,4,6-tri-tert.-butyyli)fosfiitti, bis(2,4,6-tri-tert.-butyyli)pentaerytritolidifosfiitti, tristearyyliorbitolitrifosfiitti, tetrakis(2,4-di-tert.-butyyli)fosfiitti, 4,4'-difenyleeni-

fosfoniitti, 6-iso-oktyylioksi-2,4,8,10-tera-tert.-butyyli-12H-dibentso[d,g]-1,3,2,dioksafosfosiini, 6-fluori-2,4,8,10-tetra-tert.-butyyli-12-metyylidibentso[d,g]-1,3,2-dioksafosfosiini, bis(2,4-di-tert.-butyyli-6-metyylifenyyli)fosfiitti, bis(2,4-di-tert.-butyyli-6-metyylifenyyli)etyylifosfiitti.

Tällaisia valostabilisaattoreita voidaan lisätä myös viereiseen pintapäällystekerrokseen, josta ne vähitellen uuttuvat suojattavaan polttolakkakerrokseen. Viereinen pintapäällystekerros voi olla välittömästi polttolakkakerroksen alla tai se voi olla polttolakkakerroksen päällä oleva viimeistelylakka.

Hartsiin on mahdollista lisätä myös esimerkiksi valoherkisteitä, jotka siirtävät tai lisäävät spektriherkyyttä niin, että säteilyaikaa voidaan pienentää ja/tai voidaan käyttää muita valolähteitä. Esimerkkejä valoherkisteistä ovat aromaattiset ketonit tai aromaattiset aldehydit (kuten kuvaan esimerkiksi julkaisussa US 4,017,652), 3-asyyliikumariinit (joita kuvataan esimerkiksi julkaisuissa US 4,366,228, EP 738 928, EP 22 188), ketokumariinit (joita kuvataan esim. julkaisuissa US 5,534,633, EP 538 997, JP 8272095-A), styryyliikumariinit (kuten kuvataan esim. julkaisussa EP 624 580), 3-(aroyylimeteeni)tiatsoliinit, tioksanitonit, kondensoituneet aromaattiset yhdisteet, kuten peryleeni, aromaattiset amiinit (kuten kuvataan esimerkiksi julkaisuissa US 4,069,954 tai WO 96/ 41237) tai kationiset ja emäksiset väriaineet (kuten esitetään esimerkiksi julkaisussa US 4,026,705), esimerkiksi eosiini-, rodaniini- ja erytrosiiniväriaineet, sekä myös väriaineet ja pigmentit, joita esitetään esimerkiksi julkaisuissa JP 8320551-A, EP 747 771, JP 7036179-A, EP 619 520, JP 6161109-A, JP 6043641, JP 6035198-A, WO 93/15440, EP 568 993, JP 5005005-A, JP 5027432-A, JP 5301910-A, JP 4014083, JP 4294148-A, EP 359 431, EP 103 294, US

4,282,309, EP 39 025, EP 5 274 EP 727 713, EP 726 497 tai DE 2027467.

5 Muita tavanomaisia lisäaineita ovat - aiotusta käytöstä riippuen- optiset kirkasteet, täyteaineet (fillerit), pigmentit, väriaineet, kostuttavat aineet tai leviämistä parantavat aineet ja adheesio edistäjät.

10 Paksujen ja pigmentoitujen pinnoitteiden kovattamiseksi sopii mikrolasihelmien tai jauhemaisen lasikuidun lisääminen, kuten kuvataan julkaisussa US 5,013,768.

15 Oksiimijohdannaisia voidaan käyttää myös esimerkiksi hybridisysteemeissä. Nämä systeemit perustuvat valmistuksiin, jotka on kahdella erilaisella reaktiomekanismilla täysin kovetettuja. Esimerkkejä näistä ovat systeemit, jotka sisältävät komponentteja, jotka pystyvät läpikäymään happokatalysoidun silloitusreaktion tai polyme-
 20 rointireaktion mutta jotka sisältävät myös muita komponentteja, jotka silloittuvat toisella mekanismilla. Esimerkkejä toisesta mekanismista ovat radikaalitäyskovetus, oksidatiivinen silloitus tai kosteuden alkuun panema silloitus. Tämä toinen kovetusmekanismi voidaan saattaa alkuun puhtaasti termisesti, tarvittaessa käyttäen mukana
 25 sopivaa katalyyttiä, tai myös valon avulla käyttäen toista valoinitiaattoria. Sopivia lisävaloinitiaattoreita on kuvattu edellä.

30 Jos koostumus sisältää radikaalisti silloittuvan komponentin, kovetusprosessia, erityisesti koostumusten, jotka ovat pigmentoituja (esimerkiksi titaanidioksilla), voidaan auttaa lisäämällä komponentti, joka on radikaali-
 35 muodostaja termisissä olosuhteissa, kuten atsoyhdiste, esimerkiksi 2,2'-atsobis(4-metoksi-2,4-dimetyyllivale-ronitriili), triatsiini, diatsosulfidi, pentatsadieeni tai peroksiyhdiste, kuten esimerkiksi hydroperoksidi tai peroksikarbonaatti, esimerkiksi tert.-butyylihydroperok-

sidi, kuten kuvataan esimerkiksi julkaisussa EP 245 639. Redoksi-initiaattorien, kuten kobolttisuolojen, lisääminen tekee mahdolliseksi sen, että kovattumista voidaan edesauttaa oksidatiivisella silloituksella, jonka aikaan-

5 saa ilman happi.

Pintapäällystykseen voidaan käyttää jotain alalla tavomaista menetelmää, esimerkiksi ruiskutusta, maalausta tai upotusta. Sopivia pintapäällysteitä käytettäessä on

10 mahdollista käyttää myös sähköistä sovellutusta, esimerkiksi anodielektroforeettista saostusta. Kuivaamisen jälkeen pintapäällystekalvo säteilytetään. Sen jälkeen, tarvittaessa, pintapäällystekalvo kovetetaan täysin lämpökäsittelyllä.

15 Kaavojen I, II tai III mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää myös yhdistelmistä tehtyihin kovetusmuotteihin. Yhdistelmä muodostuu itsekantavasta matriisimateriaalista, esimerkiksi lasikuitukankaasta, joka on kyllästetty valokovattuvalalla valmisteella.

20

Julkaisusta EP 592 139 tunnetaan, että oksiimijohdannaisia voidaan käyttää haponkehittiminä, jotka voidaan aktiivoida valolla koostumuksissa, jotka ovat sopivia pintakäsittelyyn ja lasi-, alumiini- ja teräspintojen puhdistukseen. Tällaisten yhdisteiden käyttö organosilaanisysteemeissä johtaa koostumukseen, joilla on merkittävästi parempi varastointikestävyys kuin sellaisilla, jotka valmistetaan käyttäen vapaata happoa. Kaavan I, II tai III mukaiset yhdisteet soveltuvat myös tähän sovellutukseen.

25

30

Keksinnön mukaisia oksiimijohdannaisia voidaan käyttää myös muodostamaan polymeereja, jotka läpikäyvät happoindusoidun siirtymisen tilaan, jossa niillä on valolito-

35 grafiassa vaaditut ominaisuudet. Esimerkiksi oksiimijohdannaisia voidaan käyttää muodostamaan kuvioita konjugoiduista emissiivisistä polymeereista, kuten kuvataan

- julkaisussa M.L.Renak; C.Bazan; D.Roitman; Advanced materials 1997, 9, 392. Tällaisia kuvioita muodostavia emissiivisiä polymeereja voidaan käyttää valmistettaessa mikroskalaarisia kuvioituja valoa emittoivia diodeja (Light Emitting Diodes = LED), joita voidaan käyttää valmistettaessa näyttöjä ja tiedontallennusvälineitä. Samalla tavalla polyimidien prekursoreja (esim. polyimidiprekursoreja, joissa on happamat, labiilit suojaryhmät, jotka muuttavat liukoisuutta kehitteessä) voidaan säteilyttää kuvioitujen polyimidikerrosten muodostamiseksi, jotka kerrokset voivat toimia suojaavana pinnoitteena, eristyskerroksina ja puskurikerroksina mikrosirujen ja painettujen piirilevyjen valmistuksessa.
- Keksinnön mukaisia valmisteita voidaan käyttää myös suojapinnoitteina, valokuvautuvina eristekerroksina ja eristeinä, kun niitä käytetään muodostettaessa painettuja piirilevyjä sekventiaalisesti jännityspuskurikerroksina integroitujen piirilevyjen valmistuksessa.
- Tiedetään, että konjugoidut polymeerit, kuten esim. polyaniliinit, voidaan muuttaa puolijohtavasta tilasta johtavaan tilaan protonisaostuksella. Keksinnön mukaisia ok-siimijohdannaisia voidaan käyttää kuvakohtaisiin säteilytyskoostumuksiin, jotka sisältävät tällaisia konjugoituja polymeereja, johtavien rakenteiden (valotetut alueet) muodostamiseksi, jotka on upotettu eristävään materiaaliin (valottamattomat alueet). Näitä materiaaleja voidaan käyttää kytkevinä ja johtavina osina sähkö- ja elektronilaitteiden tuotannossa.
- Sopivia säteilylähteitä koostumuksille, jotka sisältävät kaavan I, II tai III mukaisia yhdisteitä, ovat säteilylähteet, jotka lähettävät säteilyä, jonka aallonpituus on noin 150-1500, esimerkiksi 180-1000, tai edullisesti 190-700 nanometria, sekä elektronisuihkusäteily ja suurienerginen elektromagneettinen säteily, kuten röntgensäteet.

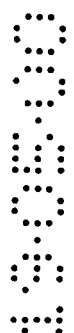
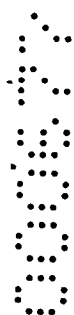
Sekä pistemäiset lähteet että monimuotoiset valonheittimet (lamppumatot) ovat sopivia. Esimerkkejä ovat: hiili-kaarilamput, ksenonkaarilamput, keski-, korkea- ja matalapaine-elohopealamput, mahdollisesti yhdessä metallihalogenidien kanssa (metallihalogenidilamput), mikroaaltostimuloidut metallihöyrylamput, virityslaserlamput, superaktiniiniloisteputket, loistelamput, argonhehkulamput, elektronisalamavalot, valokuvausvalonheittimet, elektronisuihkut ja röntgensuihkut, jotka muodostetaan synkrotroneilla tai laserplasmalla. Säteilylähteen ja säteilytettävän keksinnön mukaisen substraatin välinen matka voi vaihdella esimerkiksi 2 cm:stä 150 cm:iin, aiotun käytön ja säteilylähteen tyyppin ja/tai tehon mukaan. Sopivia säteilylähteitä ovat erityisesti elohopeahöyrylamput, erityisesti elohopean keski- ja korkeapainelamput, joiden säteilyn emissiokirjoviivoista haluttaessa muut aallonpituudet voidaan suodattaa pois. Näin tapahtuu erityisesti, kun kyseessä on suhteellisen lyhytaaltainen säteily. On kuitenkin mahdollista käyttää myös alhaisen energian lamppuja (esimerkiksi loisteputkia), jotka pysyvät emittoimaan sopivalla aallonpituudella. Esimerkki tällaisesta on Philips TL03 lamppu. Toisen tyyppinen säteilylähde, jota voidaan käyttää, on valoa emittoivat diodit (LED), jotka emittoivat eri aallonpituuksilla läpi koko spektrin ja joita voidaan käyttää joko pienellä aaltalueella emittoivana lähteenä tai laajempaa aaltalue (valkoinen valo) lähteenä. Sopivia ovat myös lasersäteilylähteet, esimerkiksi virityslaserit, kuten Kr-F-laserit säteilytykseen 248 nm:llä, Ar-F-laserit 193 nm:llä tai F₂-laser 157 nm:llä. Voidaan käyttää myös näkyvän alueen ja infrapuna-alueen lasereita. Erityisesti edullinen on elohopea i-, h- ja g-viivojen säteily aallonpituuksilla 365, 405 ja 436 nm. Sopiva lasersädelähde on esimerkiksi argonionilaser, joka emittoi säteilyä aallonpituuksilla 454, 458, 466, 472, 478, 488 ja 514 nanometriä. Nd-YAG-laserit emittoivat valoa 1064 nm:llä ja sen toista tai kolmatta yliaaltoa (532 nm ja vastaavasti 355

- nm)voidaan myös käyttää. Sopiva on myös esimerkiksi he-
 lium/kadmiumlaser, jonka emissio on 442 nm:llä, tai lase-
 rit, jotka emittoivat UV-alueella. Tämän tyyppisellä sä-
 teilyllä ei ole ehdottaman olennaista käyttää valomaskia
 5 valopolymeerisen pinnoitteen yhteydessä positiivisen tai
 negatiivisen estopinnoitteen muodostamiseksi, kontrolloi-
 tu lasersäde voi suoraan kirjoittaa pinnoitteelle. Tässä
 tarkoituksessa keksinnön mukaisten materiaalien suuresta
 herkkyydestä on erityisesti hyötyä, koska ne mahdollista-
 10 vat korkeat kirjoitusnopeudet suhteellisen alhaisilla in-
 tensiteeteillä. Säteilytettäessä, koostumuksen oksiimi-
 johdannaiset pintapäällysteen säteilytetyillä alueilla
 hajoavat muodostaen happoa.
- 15 Päinvastoin kuin tavanomaisessa UV-kovetuksessa, jossa
 käytetään korkeaintensiteettistä säteilyä, keksinnön mu-
 kaisilla yhdisteillä aktivointi saavutetaan suhteellisen
 alhaisen intensiteetin omaavan säteilyn vaikutuksella.
 Tällaista säteilyä on esimerkiksi päivänvalo (auriongonva-
 20 lo) ja päivänvaloon verrattavat säteilylähteet. Auringon-
 valo eroaa spektrikoostumuksessa ja intensiteetissä kei-
 notekoisten säteilylähteiden, joita tavallisesti käyte-
 tään UV-kovetuksessa, valosta. Keksinnön mukaisten yhdis-
 teiden absorptio-ominaisuudet sopivat myös valotukseen
 25 sekä auringonvalolla että säteilyn luonnollisella läh-
 teellä tapahtuvaan kovetukseen. Päivänvaloa vastaavilla
 keinotekoisilla valolähteillä, joita voidaan käyttää kek-
 sinnön mukaisten yhdisteiden aktivoimiseksi, ymmärretään
 tarkoitettavan alhaisen intensiteetin projektoreja, kuten
 30 tiettyjä loistelamppuja, esimerkiksi Philips TL05, eri-
 tyisloistelamppu tai Philips TL09 erityisloistelamppu.
 Lamput, joissa on suuri päivänvalopitoisuus ja päivänvalo
 itsessään pystyvät erityisesti kovettamaan pintapäällys-
 tekerroksen pinnan tyydyttävästi tarttumattomaksi. Tässä
 35 tapauksessa kalliit kovetuslaitteet ovat tarpeettomia ja
 koostumuksia voidaan käyttää erityisesti ulkona tapahtu-
 viin viimeistelyihin. Kovettaminen päivänvalolla tai päi-

vänvaloa vastaavilla valolähteillä on energiaa säästävä menetelmä ja estää haihtuvien orgaanisten komponenttien siirtymisen ulkopuolella oleviin sovellutuksiin. Päinvas-
toin, kuin kuljetushihnamenetelmä, joka on sopivia lit-
5 teille komponenteille, päivänvalokovetusta voidaan käyt-
tää ulkona tapahtuviin viimeistelyihin staattisilla tai
kiinnitetyillä esineillä ja rakenteilla.

10 Kovetettava pintapäällyste voidaan altistaa suoraan au-
ringonvalolle tai päivänvaloa vastaavilla valolähteille.
Kovettuminen voi kuitenkin tapahtua myös läpinäkyvän ker-
roksen (esim. lasiruudun tai muovikalvon) takana.

15 Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä yksityis-
kohtaisemmin. Osat ja prosentit ovat, kuten selityksen
loppuosassa ja vaatimuksissa, paino-osia ja -prosentteja,
ellei toisin mainita. Kun viitataan yli kolme hiiliatomia
sisältäviin alkyyli-radikaaleihin, erityisiä isomeerejä
mainitsematta, tarkoitetaan joka tapauksessa n-isomeere-
20 jä.



Esimerkki 1: 2,2,2-trifluori-1-fenyylietanonioksiimi-O-metyylisulfonaatti

1.1: 2,2,2,-trifluori-1-fenyylietanonioksiimi

5 25 g (0,144 moolia) 2,2,2-trifluori-1-fenyylietanonia liuotetaan 40 ml:aan etanolia 80 °C:ssa. Liuokseen lisätään tipoittain 10,5 g (0,151 moolia) hydroksyyliammoniumkloridia ja 20,1 g (0,245 moolia) natriumasetaattia liuotettuna 20 ml:aan vettä. Reaktioseosta keitetään palautusjäähdyttämällä yön yli, jonka jälkeen liuotin tislataan pois pyöröhaihduttimessa. Jäännös kaadetaan veteen, valkoinen sakka huuhdotaan vedellä ja kuivataan tyhjiössä, saadaan 24,4 g 2,2,2,-trifluori-1-fenyylietanonioksiimia. Raakatuote käytetään puhdistamattomana seuraavassa vaiheessa.

1.2: 2,2,2-trifluori-1-fenyylietanonioksiimi-O-metyylisulfonaatti

20 2,0 g (10,6 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-fenyylietanonioksiimia liuotetaan 40 ml:aan tetrahydrofuraania (THF) ja jäähdytetään jäähauteessa. Tähän liuokseen lisätään 1,3 g (11,7 mmoolia) metyyllisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoittain 1,6 g (15,9 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 5 tuntia, kaadetaan jääve-

25 teen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO₄:llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan saostamalla uudelleen metanolilla ja vedellä, saadaan 2,3 g (8,6 mmoolia; 81 %) 2,2,2-trifluori-1-fenyylietanonioksiimi-O-(meta-

30 taanisulfonaattia) valkoisena kiinteänä aineena, jonka sulamispiste (sp) 51-64 °C. Rakenne varmistetaan ¹H-NMR-spektrillä (CDCl₃). δ(ppm): 3,26 (s, 3H), 7,47-7,63 (m, 5H).

Esimerkki 2: 2,2,2-trifluori-1-fenyylietanonioksiimi-
O-(10-kamforyylisulfonaatti)

2,0 g (10,6 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-fenyylietanoniok-
5 siimia (valmistettu esimerkissä 1.1 kuvatulla tavalla)
liuotetaan 40 ml:aan THF:ää ja jäähdytetään jäähauteessa.
Liuokseen lisätään 2,9 g (11,6 mmoolia) 10-kamforyylisul-
fonyylikloridia, jonka jälkeen tipoittain 1,6 g (15,9
mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0
10 °C:ssa 2,5 tuntia, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyy-
liasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suola-
liuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jään-
nös puhdistetaan pikakromatografisesti piihappogeelillä
15 eluointiaineena etyyliasetaatti ja heksaani (1:9), saa-
daan 2,2 g (5,5 mmoolia; 52 %) 2,2,2-trifluori-1-fenyyli-
etanonioksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaattia) vaalean-
keltaisena nesteenä. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-
spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 0,92 (s, 3H), 1,14(Z)/1,18(E)
(s, 3H), 1,40-1,50 (m, 1H), 1,66-1,75 (m, 1H), 1,92-2,19
20 (m, 3H), 2,34-2,55 (m, 2H), 3,28(E)/3,33(Z) (d, 1H),
3,87(Z)/3,97(E) (d, 1H), 7,48-7,65 (m, 5H). ^1H -NMR-spektri
paljastaa, että tuote on Z- ja E-isomeerien seos suhtees-
sa 9:1. Signaalit on varauksellisesti merkitty E- ja Z-
isomeereille.

25 Esimerkki 3: 2,2,2-trifluori-1-fenyylietanonioksiimi-O-
(4-metoksifenyyylisulfonaatti)

2,0 g (10,6 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-fenyylietanoniok-
30 siimia (valmistettu esimerkissä 1.1 kuvatulla tavalla)
liuotetaan 40 ml:aan THF:ää ja jäähdytetään jäähauteessa.
Liuokseen lisätään 2,4 g (11,7 mmoolia) 4-metoksifenyyli-
sulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoittain 1,6 g (15,9
mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0
35 °C:ssa 5 tuntia, kaadetaan jääveteen ja uu- tetaan etyy-
liasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedel- lä ja
suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan.

Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan metanolista, saadaan 2,3 g (6,5 mmoolia; 61 %) 2,2,2-trifluori-1-fenyyl戒etanonioksiimi-O-(4-metoksifenyyylisulfonaattia) valkoisena kiinteänä aineena, sp 69-73 °C. Rakenne varmistetaan ¹H-NMR-spektrillä (CDCl₃). δ(ppm): 3,92 (s,3H), 7,05 (d,2H), 7,38-7,58 (m,5H), 7,95 (d,2H).

Esimerkki 4: 2,2,2-trifluori-1-fenyyl戒etanonioksiimi-O-(1-naftyyylisulfonaatti)

10

2,0 g (10,6 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-fenyyl戒etanonioksiimia (valmistettu esimerkissä 1.1 kuvatulla tavalla) liuotetaan 40 ml:aan THF:ää ja jäädytetään jäähauteessa. Liuokseen lisätään 2,6 g (11,6 mmoolia) 1-naftyyylisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoittain 1,6 g (15,9 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 4 tuntia, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO₄:llä ja konsentroidaan.

20

Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan asetonista ja vedestä, saadaan 3,7 g (9,8 mmoolia; 92 %) 2,2,2-trifluori-1-fenyyl戒etanonioksiimi-O-(1-naftyyylisulfonaattia) valkoisena kiinteänä aineena, sp 96-104 °C. Rakenne varmistetaan ¹H-NMR-spektrillä (CDCl₃). δ(ppm): 7,23-7,38 (m,2H), 7,43-7,85 (m,6H), 7,95-8,05 (m,1H), 8,18-8,27 (m,1H), 8,37-8,83 (m,2H).

25

Esimerkki 5: 2,2,2-trifluori-1-fenyyl戒etanonioksiimi-O-(2-naftyyylisulfonaatti)

30

2,0 g (10,6 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-fenyyl戒etanonioksiimia (valmistettu esimerkissä 1.1 kuvatulla tavalla) liuotetaan 40 ml:aan THF:ää ja jäädytetään jäähauteella. Liuokseen lisätään 2,6 g (11,6 mmoolia) 2-naftyyylisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoittain 1,6 g (15,9 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 4 tuntia, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyy-

35

liasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan.

Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan metanolista, saadaan 2,8 g (7,4 mmoolia; 70 %) 2,2,2-trifluori-1-

- 5 fenyylietanonioksiimi-O-(2-naftyyylisulfonaatti) valkoisena kiinteänä aineena, sp 117-120 °C. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 7,37-7,58 (m, 5H), 7,64-7,78 (m, 2H), 7,92-8,09 (m, 4H), 8,63 (s, 1H).

- 10 Esimerkki 6: 2,2,2-trifluori-1-fenyylietanonioksiimi-O-(2,4,6-trimetyylifenyyylisulfonaatti)

2,0 g (10,6 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-fenyylietanonioksiimia (valmistettu esimerkissä 1.1 kuvatulla tavalla)

- 15 liuotetaan 40 ml:aan THF:ää ja jäähdytetään jäähauteessa. Liuokseen lisätään 2,5 g (11,6 mmoolia) 2,4,6-trimetyylifenyyylisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoitain 1,6 g (15,9 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 4,5 tuntia, kaadetaan jääveteen ja uutetaan
- 20 etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan.

Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan metanolista ja vedestä, saadaan 3,2 g (8,6 mmoolia; 81 %) 2,2,2-trifluori-1-fenyylietanonioksiimi-O-(2,4,6-trimetyylifenyyylisulfonaatti) valkoisena kiinteänä aineena, sp 90-103 °C. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3).

$\delta(\text{ppm})$: 2,34(E)/2,36(Z)(s, 3H), 2,60(Z)/2,68(E) (s, 6H), 7,00 (m, 2H), 7,40 (s, 2H), 7,47-7,58 (m, 3H). ^1H -NMR paljastaa, että tuote on Z- ja E-isomeerien 4:1-seos. Signaalit on varauksellisesti esitetty E- ja Z-konformaatioille.

Esimerkki 7: 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaatti)

7.1: 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylifenyyli)etanoni

50,0 g (0,543 moolia) tolueenia ja 66,3 g (0,543 moolia) 4-dimetyyliaminopyridiiniä sekoitetaan 700 ml:ssa CH_2Cl_2 :ta ja jäädytetään jäähauteessa. Lisätään tipoittain 114,0 g (0,543 moolia) trifluoriasetanhydridiä, jonka jälkeen 167 g (1,25 moolia) AlCl_3 :a annoksittain. Reaktioseosta sekoitetaan huoneenlämmössä yön yli, kaadetaan jääveteen ja uutetaan CH_2Cl_2 :lla. Orgaaninen faasi pestään vedellä, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös tislataan 90 °C/15 mmHg, saadaan 49,5 g tuotetta värittömänä nesteenä.

7.2: 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylifenyyli)etanonioksiimi 49,5 g (0,263 moolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylifenyyli)etanonia liuotetaan 250 ml:aan etanolia 80 °C:ssa. Liuokseen lisätään tipoittain 19,2 g (0,276 moolia) hydroksyyliammoniumkloridia ja 36,7 g (0,447 moolia) natriumasetaattia liuotettuna 125 ml:aan vettä. Reaktioseosta keitetään palautusjäähdyttäen 3,5 tuntia. Seos kaadetaan jääveteen, saadaan valkoinen kiinteä aine. Suodattamalla saadaan 39,2 g 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylifenyyli)etanonioksiimia valkoisena kiinteänä aineena, sp 54-68 °C. Raakatuote käytetään puhdistamattomana edelleen seuraavassa vaiheessa.

7.3: 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaatti) 3,0 g (14,8 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylifenyyli)etanonioksiimia liuotetaan 30 ml:aan THF:ää ja jäädytetään jäähauteella. Liuokseen lisätään 4,1 g (16,2 mmoolia) 10-kamforyylisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoittain 2,3 g (22,2 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 90 minuuttia, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan pikakromatografiesti piihappogeelillä eluointiaineena etyyliasetaatti ja heksaani (1:9), saadaan 3,2 g (7,7 mmoolia; 52 %) 2,2,2-

trifluori-1-(4-metyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaattia) värittömänä nesteenä. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 0,92 (s, 3H), 1,14(Z)/1,18(E) (s, 3H), 1,42-1,50 (m, 1H), 1,64-1,74 (m, 1H), 1,93-2,18 (m, 3H), 2,35-2,56 (m, 5H), 3,28(E)/3,33(Z) (d, 1H), 3,87(Z)/3,94(E) (d, 1H), 7,27-7,32 (m, 2H), 7,43(Z)/7,53(E) (d, 2H). ^1H -NMR paljastaa, että tuote on Z- ja E-isomeerien 4:1-seos. Signaalit on varauksellisesti merkitty E- ja Z-konformaatioille.

Esimerkki 8: 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(metyylisulfonaatti)

3,0 g (14,8 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylifenyyli)etanonioksiimia (valmistettu esimerkissä 7.2 kuvatulla tavalla) liuotetaan 30 ml:aan THF:ää ja jäähdytetään jäähauteella. Liuokseen lisätään 1,9 g (16,2 mmoolia) metyyllisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoitetaan 2,3 g (22,2 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 4 tuntia, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan pikakromatografisesti piihappogee-lillä eluointiaineena etyyliasetaatti ja heksaani (15:85), saadaan 2,6 g (9,2 mmoolia; 62 %) 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(metyylisulfonaattia) valkoisena kiinteänä aineena, sp 56-67 °C. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 2,42 (s, 3H), 3,27 (s, 3H), 7,26-7,53 (m, 4H).

Esimerkki 9: 2,2,2-trifluori-1-(2-metyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaatti)

9.1: 2,2,2-trifluori-1-(2-metyylifenyyli)etanoni Grignard-reagenssi valmistetaan 25,0 g:sta (0,146 moolia) 2-bromitolueeni ja 4,3 g:sta (0,175 moolia) magnesiumia 100 ml:ssa dietyylieetteriä. Grignard-reagenssi lisätään

tipoitettain liuokseen, jossa on 22,8 g (0,161 moolia) etyyli-trifluoriasetaattia 120 ml:ssa dietyylieetteriä -78 °C:ssa. Reaktioseoksen annetaan lämmitä huoneenlämpöön ja sitä sekoitetaan vielä yksi tunti. Sen jälkeen

5 seokseen lisätään 300 ml vesipitoista NH_4Cl :ää ja 100 ml 1 N HCl :ää. Vesifaasi poistetaan, orgaaninen faasi pestään vesipitoisella NH_4Cl :llä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan pikakromatografisesti piihappogeelillä

10 eluointiaineena heksaani, saadaan 6,3 g 2,2,2-trifluori-1-(2-metyylifenyyli)etanonia värittömänä nesteenä.

9.2: 2,2,2-trifluori-1-(2-metyylifenyyli)etanonioksiimi 3,7 g (0,020 moolia) 2,2,2-trifluori-1-(2-metyylifenyyli)etanonia liuotetaan 20 ml:ssa etanolia 80 °C:ssa.

15 Liuokseen lisätään tipoitettain 1,4 g (0,020 moolia) hydroksyyliammoniumkloridia ja 2,7 g (0,033 moolia) natriumasetaattia liuotettuna 10 ml:aan vettä. Reaktioseosta keitetään palautusjäähdyttään 5 tuntia, kaadetaan jääveten ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan, saadaan 2,7 g 2,2,2-trifluori-1-(2-metyylifenyyli)etanonioksiimia valkoisena kiinteänä aineena. Raakatuote käytetään puhdistamattomana

20 seuraavassa vaiheessa.

9.3: 2,2,2-trifluori-1-(2-metyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaatti) 1,2 g (5,9 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(2-metyylifenyyli)etanonioksiimia liuotetaan 30 ml:aan THF:ää ja jäähdytetään jäähauteella. Liuokseen lisätään 1,6 g (6,5 mmoolia) 10-kamforyylisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoitettain 0,90 g (8,9 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 3 tuntia, jonka jälkeen se kaadetaan jääveten ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan pikakromatografi-

30

35

- sesti piihappogeelillä eluointiaineena etyyliasetaatti ja heksaani (1:9), saadaan 1,2 g (2,9 mmooli, 49 %) 2,2,2-trifluori-1-(2-metyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaattia) värittömänä nesteenä. Rakenne varmistetaan $^1\text{H-NMR}$:llä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 0,92 (s,3H), 1,12(Z)/1,18(E) (s,3H), 1,38-1,50 (m,1H), 1,55-1,75 (m,1H), 1,90-2,18 (m,3H), 2,28-2,53 (m,5H), 3,25-3,38 (m,1H), 3,84(Z)/3,90(E) (d,1H), 7,15-7,46 (m,4H). $^1\text{H-NMR}$ paljastaa, että tuote on Z- ja E-isomeerien 7:3-seos.
- 10 Signaalit on varauksellisesti merkitty E- ja Z-konformaatioille.

Esimerkki 10: 2,2,2-trifluori-1-(2,4-dimetyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaatti)

15

- 10.1: 2,2,2-trifluori-1-(2,4-dimetyylifenyyli)etanoni 30,4 g (0,286 moolia) m-ksyleeniä ja 34,9 g (0,286 moolia) 4-dimetyyliaminopyridiiniä sekoitetaan 400 ml:ssa CH_2Cl_2 :ta ja jäähdytetään jäähauteella. Liuokseen lisätään 87,6 g (0,657 moolia) AlCl_3 :a, jonka jälkeen tipoit-
 20 tain 60 g (0,286 moolia) trifluoriasetanhydridiä. Reaktioseosta sekoitetaan huoneenlämmössä yön yli, kaadetaan jääveteen ja uutetaan CH_2Cl_2 :lla. Orgaaninen faasi pestään vedellä, vesipitoisella NaHCO_3 :lla ja
 25 suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös tislataan 100 °C/15 mmHg, saadaan 12,6 g raakatuotetta värittömänä nesteenä. Tämä raakatuote käytetään puhdistamattomana seuraavassa vaiheessa.

30

- 10.2: 2,2,2-trifluori-1-(2,4-dimetyylifenyyli)etanonioksiimi 12,6 g (0,062 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(2,6-dimetyylifenyyli)etanonia liuotetaan 30 ml:aan etanolia 80 °C:ssa. Liuokseen lisätään tipoittain 4,6 g (0,066 moolia) hydroksyyliammoniumkloridia ja 8,7 g (0,106 moolia) natriumasetaattia liuotettuna 15 ml:aan vettä. Reaktioseosta keitetään palautusjäähdyttäen yön yli, saadaan valkoinen

35

sakka. Seos kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä, vesipitoisella NH_4Cl :llä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan, saadaan 11,9 g raakaa 2,2,2-trifluori-1-(2,4-dimetyylifenyyli)etanonioksiimia värittömänä neste-
 5 teenä. Raakatuote käytetään puhdistamattomana seuraavassa reaktiovaiheessa.

10.3: 2,2,2-trifluori-1-(2,4-dimetyylifenyyli)etanoni-
 10 oksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaatti)
 2,0 g (9,2 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(2,4-dimetyyli-
 fenyyli)etanonioksiimia liuotetaan 20 ml:aan THF:ää ja
 jäähdytetään jäähauteella. Liuokseen lisätään 2,5 g (10,1
 mmoolia) 10-kamforyylisulfonyylikloridia, jonka jälkeen
 15 tipoitain 1,4 g (13,8 mmoolia) trietyyliamiinia. Reak-
 tioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 50 minuuttia, kaadetaan
 jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi
 pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä
 ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan pikakro-
 20 matografisesti pihappogeelillä eluointiaineena etyy-
 liasetaatti ja heksaani (3:7), saadaan 2,2 g (5,0 mmoo-
 lia; 54 %) 2,2,2-trifluori-1-(2,4-dimetyylifenyyli)eta-
 nonioksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaattia) värittömänä
 nesteenä. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3).
 25 $\delta(\text{ppm})$: 0,92 (s, 3H), 1,12(Z)/1,18(E) (s, 3H), 1,38-1,50
 (m, 1H), 1,54-1,80 (m, 1H), 1,90-2,58 (m, 11H), 3,25-3,38
 (m, 1H), 3,83(Z)/ 3,88(E) (d, 1H), 7,03-7,28 (m, 3H). ^1H -NMR
 paljastaa, että tuote on Z- ja E-isomeerien 3:2-seos.
 Signaalit on varauksellisesti merkitty E- ja Z-konformaatioille.
 30

Esimerkki 11: 2,2,2-trifluori-1-(2,4-dimetyylifenyyli)-
 etanonioksiimi-O-(1-naftyyylisulfonaatti)

35 2,0 g (9,2 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(2,4-dimetyyli-
 fenyyli)etanonioksiimia (valmistettu esimerkissä 10.2
 esitetyllä tavalla) liuotetaan 30 ml:aan THF:ää ja jääh-

dytetään jäähauteella. Liuokseen lisätään 2,3 g (10,1 mmoolia) 1-naftyyylisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoittain 1,4 g (13,8 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 60 minuuttia, jonka jälkeen se kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan pikakromatografisesti piihappogeelillä eluointiaineena etyyliasetaatti ja heksaani (3:7), saadaan 3,0 g (7,3 mmooli; 80 %) 2,2,2-trifluori-1-(2,4-dimetyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(1-naftyyylisulfonaattia) valkoisena kiinteänä aineena, sp 85-124 °C. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR:spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 1,71(E)/2,03(Z) (s, 3H), 2,28(E)/2,39(Z) (s, 3H), 6,77-7,13 (m, 3H), 7,54-7,78 (m, 3H), 7,95-8,03 (m, 1H), 8,15-8,23 (m, 1H), 8,35-8,70 (m, 2H). ^1H -NMR paljastaa, että tuote on Z- ja E-isomeerien 7:3-seos. Signaalit on varauksellisesti merkitty E- ja Z-konformaatioille.

Esimerkki 12: 2,2,2-trifluori-1-(2,4-dimetyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(2-naftyyylisulfonaatti)

2,0 g (9,2 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(2,4-dimetyylifenyyli)etanonioksiimia (valmistettu esimerkissä 10.2 esitetyllä tavalla) liuotetaan 30 ml:aan THF:ää ja jäähdytetään jäähauteella. Liuokseen lisätään 2,3 g (10,1 mmoolia) 2-naftyyylisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoittain 1,4 g (13,8 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 60 minuuttia, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan pikakromatografisesti piihappogeelillä eluointiaineena etyyliasetaatti ja heksaani (3:7), saadaan 2,1 g (5,3 mmoolia, 57 %) 2,2,2-trifluori-1-(2,4-dimetyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(2-naftyyylisulfonaattia) värittömänä nesteenä. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 2,05(E)/

2,10(Z) (s,3H), 2,31(E)/2,35(Z) (s,3H), 6,92-7,13 (m,3H), 7,61-7,77 (m,2H), 7,88-8,08 (m,4H), 8,61 (s,1H). ¹H-NMR paljastaa, että tuote on Z- ja E-isomeerien 7:3-seos. Signaalit on varauksellisesti merkitty E- ja Z-konformaatioille.

Esimerkki 13: 2,2,2-trifluori-1-(2,4,6-trimetyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaatti)

- 10 13.1: 2,2,2-trifluori-1-(2,4,6-trimetyylifenyyli)etanoni 50,0 g (0,416 moolia) mesityleeniä ja 50,8 g (0,416 moolia) 4-dimetyyliaminopyridiiniä sekoitetaan 600 ml:ssa CH₂Cl₂:ta ja jäähdytetään jäähauteessa. Liuokseen lisätään tipoittain 87,4 g (0,416 moolia)
- 15 trifluoriasetanhydridiä, jonka jälkeen 128 g (0,957 moolia) AlCl₃:a annoksittain. Reaktioseosta sekoitetaan huoneenlämmössä yön yli, kaadetaan jääveteen ja uutetaan CH₂Cl₂:lla. Orgaaninen faasi pestään vedellä, kuivataan MgSO₄:llä ja konsentroidaan. Jäännös tislataan 100 °C/1
- 20 mmHg, saadaan 44,6 g raakatuotetta värittömänä nesteenä. Tuote käytetään puhdistamattomana seuraavassa vaiheessa.

13.2: 2,2,2-trifluori-1-(2,4,6-trimetyylifenyyli)etanonioksiimi

- 25 6,3 g (0,029 moolia) 2,2,2-trifluori-1-(2,4,6-trimetyylifenyyli)etanonia liuotetaan 30 ml:aan etanolia 80 °C:ssa. Liuokseen lisätään tipoittain 2,0 g (0,029 moolia) hydroksyyliammoniumkloridia ja 4,1 g (0,050 moolia) natriumasetaatia liuotettuna 15 ml:aan vettä. Reaktioseosta keitetään palautusjäähdyttäen yön yli, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään suolaliuksella, kuivataan MgSO₄:llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan 20 ml:sta heksaania, saadaan 1,9 g 2,2,2-trifluori-1-(2,4,6-trimetyylifenyyli)etanonioksiimia valkoisina kiteinä, sp 119-125 °C.

13.3: 2,2,2-trifluori-1-(2,4,6-trimetyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaatti)

1,8 g (7,8 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(2,4,6-trimetyylifenyyli)etanonioksiimia liuotetaan 20 ml:aan THF:ää ja
 5 jäähdytetään jäähauteella. Liuokseen lisätään 2,2 g (8,6 mmoolia) 10-kamforyylisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoit-
 10 tain 1,2 g (11,7 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 50 minuuttia, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi
 15 pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO₄:llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan pikakromatografi-
 sestä pihappogeelillä eluointiaineena etyyliasetaatti ja heksaani (1:4), saadaan 3,4 g (7,6 mmoolia; 97 %) 2,2,2-
 trifluori-1-(2,4,6-trimetyylifenyyli)etanonioksiimi-O-
 20 (10-kamforyylisulfonaattia) värittömänä nesteenä. Rakenne varmistetaan ¹H-NMR-spektrillä (CDCl₃). δ(ppm): 0,92
 (s,3H), 1,14 (s,3H), 1,40-1,49 (m,1H), 1,65-1,75 (m,1H),
 1,93-2,47 (m,14H), 3,35 (d,1H), 3,84 (d,1H), 7,12 (s,2H).

Esimerkki 14: 2,2,2-trifluori-1-(2,4,6-trimetyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(1-naftyyylisulfonaatti)

2,0 g (8,7 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(2,4,6-trimetyylifenyyli)etanonioksiimia (valmistettu esimerkissä 13.2
 25 kuvatulla tavalla) liuotetaan 40 ml:aan THF:ää ja jäähdytetään jäähauteessa. Liuokseen lisätään 2,2 g (9,5 mmoolia)
 1-naftyyylisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoit-
 30 tain 1,3 g (13,0 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 150 minuuttia, kaadetaan jääveteen
 ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO₄:llä ja kon-
 35 sentroidaan. Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan 5 ml:sta metanolia, saadaan 1,5 g (3,6 mmoolia; 41 %)
 2,2,2-trifluori-1-(2,4,6-trimetyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(1-naftyyylisulfonaattia) valkoisena kiinteänä aineena,
 sp 137-145 °C. Rakenne varmistetaan ¹H-NMR-spektrillä

(CDCl₃). δ (ppm): 1,88-2,39 (m, 9H), 6,49-7,12 (m, 2H), 7,56-7,72 (m, 3H), 8,00 (t, 1H), 8,22 (d, 1H), 8,37-8,54 (m, 2H).

5 Esimerkki 15: 2,2,2-trifluori-1-(2,4,6-trimetyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(2-naftyyylisulfonaatti)

2,0 g (8,7 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(2,4,6-trimetyyli-
fenyyli)etanonioksiimia (valmistettu esimerkissä 13.2
10 esitetyllä tavalla) liuotetaan 50 ml:aan THF:ää ja jäähd-
dytetään jäähauteella. Liuokseen lisätään 2,2 g (9,5
mmoolia) 2-naftyyylisulfonyylikloridia, jonka jälkeen
tipoittain 1,4 g (14,3 mmoolia) trietyyliamiinia. Reak-
tioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 210 minuuttia, kaadetaan
15 jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi
pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO₄:llä
ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä
uudestaan heksaanista ja etyyliasetaattiliuoksesta (9:1),
saa- daan 1,5 g (3,6 mmoolia; 41 %) 2,2,2-trifluori-1-
20 (2,4,6-trimetyylifenyyli)etanonioksiimi-O-(2-naftyy-
ylisulfonaattia) valkoisena kiinteänä aineena, sp 106-113
°C.

Rakenne varmistetaan ¹H-NMR-spektrillä (CDCl₃). δ (ppm):
2,21 (s, 3H), 2,30 (s, 6H), 7,01 (s, 2H), 7,63-7,76 (m, 2H),
25 7,96 (t, 2H), 8,03 (d, 2H), 8,62 (s, 1H).

Esimerkki 16: 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etano-
nioksiimi-O-metyylisulfonaatti

16.1: 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanoni
29,0 g (0,268 moolia) anisolia ja 32,8 g (0,268 moolia)
4-dimetyyliaminopyridiiniä sekoitetaan 300 ml:ssa CH₂Cl₂:
ta ja jäähdtytetään jäähauteella. Liuokseen lisätään
tipoittain 56,3 g (0,268 moolia) trifluoriasetanhydridiä,
35 jonka jälkeen 82,2 g (0,616 moolia) AlCl₃:a annoksittain.
Reaktioseosta sekoitetaan huoneenlämmössä yön yli, kaade-
taan jääveteen ja uutetaan CH₂Cl₂:lla. Orgaaninen faasi

pestään vedellä, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan pikakromatografisesti piihappogee-
lillä etyyliasetaatilla ja heksaanilla (5:95), saadaan
37,8 g tuotetta ruskehtavana nesteenä.

5

16.2: 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimi
37,2 g (0,182 moolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyy-
li)etanonia liuotetaan 150 ml:aan etanolia 80 °C:ssa.
Liuokseen lisätään tipoittain 13,3 g (0,191 moolia)
10 hydroksyyliammoniumkloridia ja 25,4 g (0,309 moolia)
natriumasetaattia liuotettuna 75 ml:aan vettä. Reak-
tioseosta keitetään palautusjäähdyttään 4 tuntia. Seos
kaadetaan jääveteen, sakka suodatetaan, saadaan 30,0 g
2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimia
15 vaaleankeltaisena kiinteänä aineena. Raakatuote käytetään
puhdistamattomana seuraavassa reaktiovaiheessa.

16.3: 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimi-
O-(metyylisulfonaatti)
20 6,5 g (30,0 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyy-
li)etanonioksiimia liuotetaan 25 ml:aan THF:ää ja jääh-
dytetään jäähauteessa. Liuokseen lisätään 3,8 g (33,0
mmoolia) metaanisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoit-
tain 4,6 g (45,0 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta
25 sekoitetaan 0 °C:ssa 5 tuntia, kaadetaan jääveteen ja
uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään ve-
dellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsent-
roidaan. Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan 15
ml:sta etanolia, saadaan 5,9 g (20,0 mmoolia; 67 %)
30 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimi-O-
(metyylisulfonaattia) valkoisena kiinteänä aineena, sp
47-51 °C. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3).
 δ (ppm): 3,27 (s, 3H), 3,88 (s, 3H), 7,00 (d, 2H), 7,55
(d, 2H).

35

Esimerkki 17: 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylitiofenyyli)-
etanonioksiimi-O-metyylisulfonaatti

- 17.1: 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylitiofenyyli)etanoni
50,0 g (0,403 moolia) tioanisolia ja 49,2 g (0,403 moolia) 4-dimetyyliaminopyridiiniä sekoitetaan 500 ml:ssa CH_2Cl_2 :ta ja jäähdytetään jäähauteessa. Liuokseen
5 lisätään tipoittain 84,6 g (0,403 moolia) trifluoriasetanhydridiä, jonka jälkeen 123,0 g (0,926 moolia) AlCl_3 :a annoksittain. Reaktioseosta sekoitetaan huoneenlämmössä yön yli, kaadetaan jääveteen ja uutetaan CH_2Cl_2 :lla. Orgaaninen faasi pestään vedellä, kuivataan
10 MgSO_4 :lla ja konsentroidaan, saadaan 50,0 g 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylitiofenyyli)-etanonia keltaisena kiinteänä aineena. Raakatuote käytetään puhdistamattomana seuraavassa reaktiovaiheessa.
- 15 17.2: 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylitiofenyyli)etanonioksiimi
49,3 g (0,224 moolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylitiofenyyli)etanonia liuotetaan 250 ml:aan etanolia 80 °C:ssa. Liuokseen lisätään tipoittain 16,3 g (0,235
20 moolia) hydroksyyliammoniumkloridia ja 31,2 g (0,381 moolia) natriumasetaattia liuotettuna 125 ml:aan vettä. Reaktioseosta keitetään palautusjäähdyttäen 6,5 tuntia ja se kaadetaan jääveteen. Suodattamalla sakka saadaan 51,1 g 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylitiofenyyli)etanonioksiimi
25 keltaisena kiinteänä aineena. Raakatuote käytetään puhdistamattomana seuraavassa reaktiovaiheessa.
- 30 17.3: 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylitiofenyyli)etanonioksiimi-O-(metyylisulfonaatti)
5,9 g (25,0 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylitiofenyyli)etanonioksiimia liuotetaan 30 ml:aan THF:ää ja jäähdytetään jäähauteella. Liuokseen lisätään 3,2 g (28,0 mmoolia) metyyliisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoit-
35 tain 3,8 g (38,0 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 5 tuntia, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja kon-

sentroidaan. Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan 30 ml:sta etanolia, saadaan 3,9 g (12,4 mmoolia; 50 %) 2,2,2-trifluori-1-(4-metyylitiofenyyli)etanonioksiimi-O-(metyylisulfonaattia) vaaleankeltaisena kiinteänä aineena, sp 87-90 °C. Rakenne varmistetaan ¹H-NMR-spektrillä (CDCl₃). δ(ppm): 2,52 (s,3H), 3,26 (s,3H), 7,31 (d,2H), 7,47 (d,2H).

Esimerkki 18: 2,2,2-trifluori-1-(3,4-dimetoksifenyyli)etanonioksiimi-O-metyylisulfonaatti

18.1: 2,2,2-trifluori-1-(3,4,-dimetoksifenyyli)etanoni 13,8 g (0,10 moolia) 1,2-dimetoksibentseeniä ja 12,2 g (0,10 moolia) 4-dimetyyliaminopyridiiniä sekoitetaan 75 ml:ssa CH₂Cl₂:ta ja jäähdytetään jäähauteessa. Liuokseen lisätään tipoittain 21,0 g (0,10 moolia) trifluoriasetanhydridiä, jonka jälkeen 32,0 g (0,24 moolia) AlCl₃:a annoksittain. Reaktioseosta sekoitetaan huoneenlämmössä yön yli, kaadetaan jääveteen ja uutetaan CH₂Cl₂:lla. Orgaaninen faasi pestään vedellä, kuivataan MgSO₄:llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan pikakromatografisesti piihappogeelillä etyyliasetaatilla ja heksaanilla (1:9), saadaan 2,9 g tuotetta valkoisena kiinteänä aineena.

18.2: 2,2,2-trifluori-1-(3,4-dimetoksifenyyli)etanonioksiimi 2,9 g (9,7 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(3,4-dimetoksifenyyli)etanonia liuotetaan 12 ml:aan etanolia 80 °C:ssa. Liuokseen lisätään tipoittain 0,83 g (12,0 mmoolia) hydroksyyliammoniumkloridia ja 1,2 g (15,0 mmoolia) natriumasetaattia liuotettuna 6 ml:aan vettä. Reaktioseosta keitetään palautusjäähdyttäen 7,5 tuntia, kaadetaan jääveteen ja uutetaan eetterillä. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO₄:llä ja konsentroidaan, saadaan 2,3 g 2,2,2-trifluori-1-(3,4-

di-metoksifenyyli)etanonioksiimia. Raakatuote käytetään puhdistamattomana seuraavassa reaktiovaiheessa.

- 5 18.3: 2,2,2-trifluori-1-(3,4-dimetoksifenyyli)etanoni-
oksiimi-O-metyylisulfonaatti
2,3 g (9,0 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(3,4-dimetoksi-
fenyyli)etanonioksiimia liuotetaan 20 ml:aan THF:ää ja
jäähdytetään jäähauteessa. Liuokseen lisätään 1,2 g (10,0
mmoolia) metyylisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoit-
10 tain 1,5 g (15,0 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta
sekoitetaan 0 °C:ssa 5 tuntia, kaadetaan jääveteen ja
uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään
vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja kon-
sentroidaan. Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan
15 15 ml:sta etanolia, saadaan 2,2 g (6,7 mmoolia; 74 %)
2,2,2-trifluori-1-(3,4-dimetoksifenyyli)etanonioksiimi-O-
(metyylisulfonaattia) valkoisena kiinteänä aineena, sp
105-107 °C. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä
(CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 3,27 (s, 3H), 3,91 (s, 3H), 3,95 (s, 3H),
20 6,96 (d, 1H), 7,05 (s, 1H), 7,20 (d, 1H).

Esimerkki 19: 2,2,3,3,4,4,4-heptafluori-1-fenyyli-butanonioksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaatti)

- 25 19.1: 2,2,3,3,4,4,4-heptafluori-1-fenyyli-butanonioksiimi
10 g (0,037 moolia) 2,2,3,3,4,4,4-heptafluori-1-fenyyli-
butanonia liuotetaan 30 ml:aan etanolia 80 °C:ssa. Liuok-
seen lisätään tipoittain 2,6 g (0,038 moolia) hydroksyy-
liammoniumkloridia ja 5,1 g (0,062 moolia) natriumase-
30 taattia liuotettuna 15 ml:aan vettä. Reaktioseosta keite-
tään palautusjäähdyttäen 6 tuntia. Seos kaadetaan jääve-
teen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi
pestään suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsent-
roidaan. Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan 5
35 ml:sta heksaania, saadaan 4,7 g 2,2,3,3,3,4,4,4-hepta-
fluori-1-fenyylibutanonioksiimia valkoisena kiinteänä
aineena, sp 57-60 °C.

19.2: 2,2,3,3,4,4,4-heptafluori-1-fenyylibutanonioksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaatti)

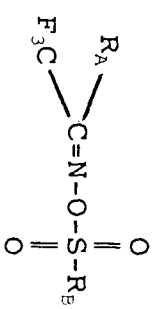
2,0 g (10,6 mmoolia) 2,2,3,3,4,4,4-heptafluori-1-fenyylibutanonioksiimia liuotetaan 40 ml:aan THF:ää ja jäähdytetään jäähauteessa. Liuokseen lisätään 2,9 g (11,6 mmoolia) 10-kamforyylisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoitain 1,6 g (16,0 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 4,5 tuntia, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO₄:llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan pikakromatografisesti piihappogeelillä eluointiaineena etyyliasetaatti ja heksaani (1:9), saadaan 2,3 g (4,6 mmoolia; 43 %) 2,2,3,3,4,4,4-heptafluori-1-fenyylibutanonioksiimi-O-(10-kamforyylisulfonaattia) vaaleankeltaisena nesteenä. Rakenne varmistetaan ¹H-NMR-spektrillä (CDCl₃). δ(ppm): 0,92 (s,3H), 1,12(Z)/1,18(E) (s,3H), 1,40-1,50 (m,1H), 1,66-1,73 (m,1H), 1,92-2,18 (m,3H), 2,31-2,54 (m,2H), 3,28(Z)/3,33(E) (d,1H), 3,83(Z)/3,93(E) (d,1H), 7,37-7,63 (m,5H). ¹H-NMR paljastaa, että tuote on Z- ja E-isomeerien 3:2-seos. Signaalit on varauksellisesti merkitty E- ja Z-konformaatioille.

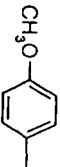
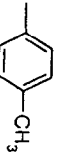
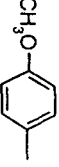
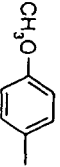
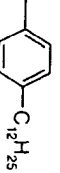
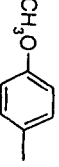
25 Esimerkit 20-36:

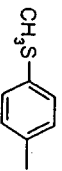
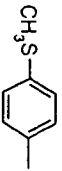
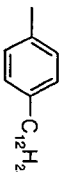
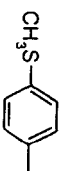
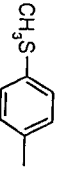
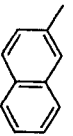
Esimerkkien 20-36 yhdisteet saadaan esimerkissä 1.2 kuvatun menetelmän mukaisesti käyttämällä vastaavia lähtöaineita. Rakenteet ja fysikaaliset arvot on esitetty taulukossa 1.

30

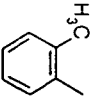
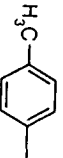
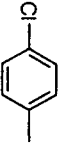
Taulukko 1



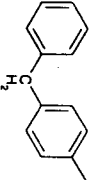
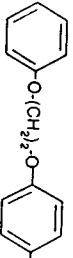
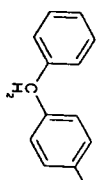
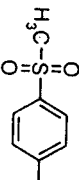
Esim.	Rakenne		Puhdistus	Olomuoto: sp (°C) / 1H-NMR [δ (ppm)]
20			uudelleenkietey- tys etanolista	valkoinen kiinteä, 112-115/ 2,48 (s, 3H), 3,87 (s, 3H), 6,97 (d, 2H), 7,38 (d, 2H), 7,46 (d, 2H), 7,90 (d, 2H)
21			uudelleenkietey- tys metanolista	valkoinen kiinteä, 94-97/ 3,85 (s, 3H), 3,90 (s, 3H), 6,97 (d, 2H), 7,03 (d, 2H), 7,46 (d, 2H), 7,95 (d, 2H)
22			kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 95:5)	vaaaleankeltainen neste/ 0,73-1,79 (m, 23H), 2,48-2,85 (m, 2H), 3,85 (s, 3H), 6,97 (d, 2H), 7,30-7,39 (m, 2H), 7,45 (d, 2H), 7,88-7,95 (m, 2H)
23		-C ₈ H ₁₇	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 9:1)	vaaaleankeltainen neste/ 0,87 (t, 3H), 1,21-1,52 (m, 10H), 1,82-1,92 (m, 2H), 3,39 (t, 2H), 3,37 (s, 3H), 6,99 (d, 2H), 7,54 (d, 2H)

Esim.	Rakenne		Puhdistus	Olomuoto: sp (°C) / ¹ H-NMR [δ (ppm)]
24			uudelleenkiteytys heksaani/etyyliasetaatista	valkoinen kiinteä, 85-86/2,51(s,3H),3,91(s,3H),7,04(d,2H),7,28(d,2H),7,37(d,2H),7,95(d,2H)
25			kromatografia (heksaani:etyyliasetatti = 95:5)	keltainen neste/0,75-1,78 (m,23H),2,52 (E) (s,3H),2,54-2,85 (m,2H),7,02-7,43 (m,6H),7,88-7,95 (m,2H)
26		-C ₈ H ₁₇	kromatografia (heksaani:etyyliasetatti = 95:5)	valkoinen kiinteä, 40-41/0,82 (t,3H),1,13-1,31 (m,8H),1,33-1,43 (m,2H),1,74-1,84 (m,2H),2,45 (s,3H),3,33 (t,2H),7,24 (d,2H),7,38 (d,2H)
27			uudelleenkiteytys toluenista	valkoinen kiinteä, 122-128/2,52 (s,3H),7,28 (d,2H),7,37 (d,2H),7,65-7,77 (m,2H),7,92-8,07 (m,4H),8,62 (s,1H)



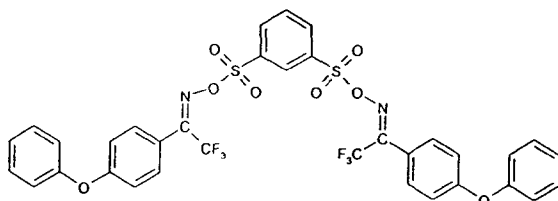
Esim.	Rakenne		Puhdistus	Olomuoto: sp (°C) / ¹ H-NMR [δ (ppm)]
R _A	R _B			
28		-CH ₃	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 4:1)	valkoinen kiinteä, 58-60/ 2,19 (E)/2,38 (Z) (s,3H), 3,25 (s,3H), 7,17-7,47 (m,4H), Z:E = 1:1
29		-C ₆ H ₅	uudelleenkitey- tys etanolista	valkoinen kiinteä, 63-75/ 2,40 (s,3H), 7,20-7,35 (m,4H), 7,53-7,76 (m,3H), 8,03 (d,2H)
30		-C ₆ H ₅	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 9:1)	valkoinen kiinteä, 68-76/ 7,33-7,78 (m,7H), 7,97-8,08 (m,2H)
31	α- ja β-naftyylin seos	-CH ₃	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 5:1)	ruskehtavan keltainen kiin- teä, 55-57/ 3,25/3,27/3,30 (s,3H), 7,47- 8,05 (m,7H); α-, β-, E-, Z-isomeerien seos



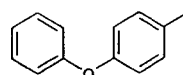
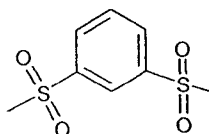
Esim.	Rakenne		Puhdistus	Olmuto: sp (°C) / ¹ H-NMR [δ (ppm)]
	R _A	R _B		
32		-CH ₃	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 5:1)	keltainen öljy/ 3,24 (s,3H), 4,04 (s,2H), 7,19 (m, 9H)
33		-CH ₃	kromatografia CH ₂ Cl ₂	valkoinen kiinteä, 92-96/ 3,24 (s,3H), 4,31-4,40 (m,4H), 6,92-7,07 (m,5H), 7,28-7,33 (m, 2H), 7,51-7,61 (m,2H)
34	α- ja β-naftyylin seos	-C ₃ H ₇	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 5:1)	keltainen öljy/ 1,11 (t,3H), 1,99 (m,2H), 3,39 (t, 2H), 7,44-8,02 (m,7H); α-, β-, E-, Z-isomeerien seos
35		-C ₃ H ₇	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 5:1)	keltainen öljy/ 1,08 (t,3H), 1,90 (m,2H), 3,39 (t, 2H), 7,19-7,43 (m,9H)
36		-C ₃ H ₇	saostus C ₂ H ₅ OH/H ₂ O:11a	valkoinen kiinteä, 130

Esimerkki 37:

5



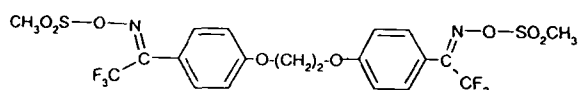
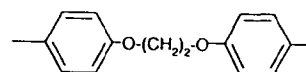
10

Kaavan III mukainen yhdiste, R_1 on R_2 on F, R_3' on

Esimerkin 37 yhdiste valmistetaan saattamalla 2 moolia
 15 vastaavaa oksiimia reagoimaan yhden moolin kanssa vastaa-
 vaa dikloridia esimerkissä 1.2 kuvatun menetelmän mukai-
 sesti. Yhdiste on valkoinen kiinteä aine, jonka sulamis-
 piste on 111-112 °C. ^1H -NMR-arvot (ppm): 7,00-7,13
 (m, 8H), 7,20-7,28 (m, 2H), 7,38-7,48 (m, 8H), 7,87 (t, 1H),
 20 8,36 (d, 2H), 8,63 (s, 1H).

Esimerkki 38:

25

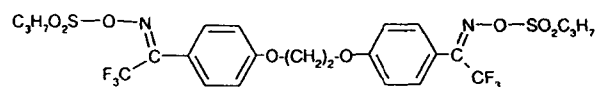
Kaavan II mukainen yhdiste, R_1' on R_2 on F, R_3 on $-\text{SO}_2\text{CH}_3$

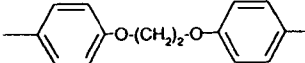
30

Esimerkin 38 yhdiste valmistetaan saattamalla 1 mooli
 vastaavaa bisoksiimia reagoimaan 2 moolin kanssa vastaa-
 vaa kloridia esimerkissä 1.2 kuvatun menetelmän mukaises-
 ti. Yhdiste eristetään kromatografisesti heksaani:etyyli-
 35 asetaatilla (5:1) ja se on vaaleankeltainen neste. ^1H -
 NMR-arvot (ppm): 3,25/3,27 (s, 6H), 4,43 (s, 4H), 7,02-7,08
 (m, 4H), 7,53-7,62 (m, 4H).

Esimerkki 39:

5



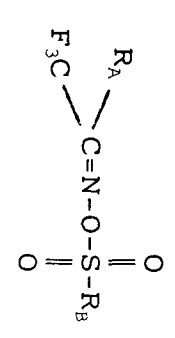
10 Kaavan II mukainen yhdiste, R_1' on ,
 R_2 on F, R_3 on $-\text{SO}_2\text{C}_3\text{H}_7$

15 Esimerkin 39 yhdiste valmistetaan esimerkissä 38 kuvatulla tavalla. Yhdiste eristetään kromatografisesti heksaani:etyyliasetaatilla (5:1) ja se on oranssi neste. ^1H -
 NMR-arvot (ppm): 1,12 (t, 6H), 1,88-2,02 (m, 4H), 3,34-3,43 (m, 4H), 4,43 (s, 4H), 7,00-7,07 (m, 4H), 7,51-7,61 (m, 4H).

Esimerkit 40-74:

20 Esimerkkien 40-74 yhdisteet saadaan esimerkissä 1.2 kuvatus menetelmän mukaisesti, käyttämällä vastaavia lähtöaineita. Rakenteet ja fysikaaliset arvot on esitetty taulukossa 2.

LAOUMARKO, Z.

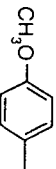
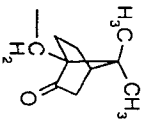
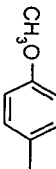
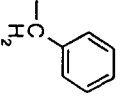
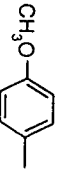
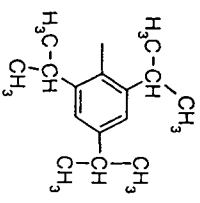
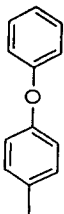
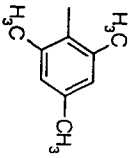
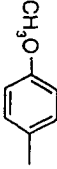
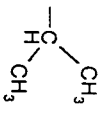
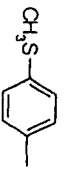


Number of children

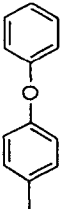
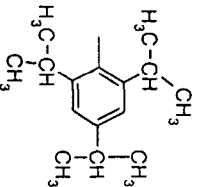
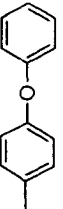
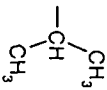
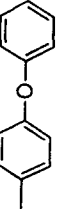
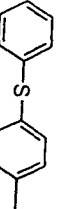
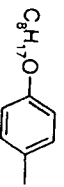
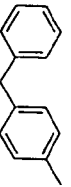
Number of families

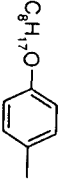
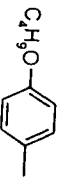
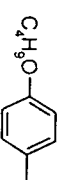
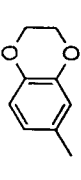
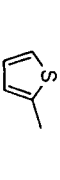
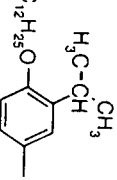
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

Esim.	R _a	Rakenne	R _b	Puhdistus	Olomuoto: sp (°C) / ¹H-NMR [δ (ppm)]
45				kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 3:1)	väritön neste/ 0,93 (s, 3H), 1,14 (s, 3H), 1,40- 1,49 (m, 1H), 1,68-1,77 (m, 1H), 1,93-2,18 (m, 3H), 2,35-2,46 (m, 2H), 3,35 (d, 1H), 3,85 (d, 1H), 3,88 (s, 3H), 7,00 (d, 2H), 7,54 (d, 2H)
46				uudelleenkitety- tys heksaani/ etyyliasetaa- tista	valkoinen kiinteä, 81-82/ 3,84 (s, 3H), 4,68 (s, 2H), 6,93 (d, 2H), 7,36 (d, 2H), 7,42 (s, 5H)
47				uudelleenkitety- tys heksaanista	valkoinen kiinteä, 87-88/ 1,21 (d, 12H), 1,28 (d, 6H), 2,93 (m, 1H), 3,88 (s, 3H), 4,06 (m, 2H), 6,98 (d, 2H), 7,19 (s, 2H), 7,49 (d, 2H)
48				uudelleenkitety- tys heksaanista	valkoinen kiinteä, 78-80/ 2,35 (s, 3H), 2,60 (s, 6H), 6,98- 7,07 (m, 4H), 7,10 (d, 2H), 7,23 (t, 1H), 7,39-7,47 (m, 4H)
49				kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 5:1)	vaaleankeltainen neste/ 1,47 (d, 6H), 3,81 (m, 1H), 3,87 (s, 3H), 7,00 (d, 2H), 7,53 (d, 2H)
50		-C ₃ H ₇		kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 5:1)	valkoinen kiinteä, 69-70/ 1,12 (t, 3H), 1,94 (m, 2H), 2,53 (s, 3H), 3,39 (t, 2H), 7,30 (d, 2H), 7,45 (d, 2H)

Esim.	Rakenne		Puhdistus	Olomuoto: sp (°C) / ¹ H-NMR [δ (ppm)]
	R _a	R _b		
51			uudelleenkietey- tys heksaani/ etyyliasetaa- tista	valkoinen kiinteä, 51-52/ 1,47(d,6H), 2,52(s,3H), 3,80(m, 1H), 7,32(d,2H), 7,46(d,2H)
52		-C ₄ H ₉	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 5:1)	väritön neste/ 0,96(t,3H), 1,49(m,2H), 1,87(m, 2H), 2,53(s,3H), 3,40(t,2H), 7,32(d,2H), 7,46(d,2H)
53		-C ₄ H ₉	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 5:1)	ruskehtavan keltainen neste/ 0,97(t,3H), 1,50(m,2H), 1,87(m, 2H), 3,42(t,2H), 3,87(s,3H), 7,00(d,2H), 7,54(d,2H)
54			kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 5:1)	valkoinen kiinteä, 90-91/ 3,93(s,3H), 6,98-7,12(m,6H), 7,22(t,1H), 7,38-7,46(m,4H), 7,95(d,2H)
55			uudelleenkietey- tys 2-propano- lista	valkoinen kiinteä, 147-148/ 7,03(d,2H), 7,09(d,2H), 7,21(t, 1H), 7,38-7,45(m,4H), 7,63-7,77 (m,2H), 7,92-8,04(m,4H), 8,63 (s,1H)
56		-C ₈ H ₁₇	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 9:1)	ruskea neste/ 0,84-0,93(m,3H), 1,20-1,40(m, 8H), 1,40-1,54(m,2H), 1,88(z)/ 2,05(E) (m,2H), 3,42(z)/3,65(E) (t,2H), 7,00-7,12(m,4H), 7,22 (t,1H), 7,40(t,2H), 7,50(d,2H). E:Z=1:3. Signaalit merkitty varauksellisesti E- ja Z-iso- meereille

Esim.	R _A	R _E	Puhdistus	Olomuoto: sp (°C) / 1H-NMR [δ (ppm)]
57			kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 6:1)	valkoinen kiinteä, 70-72/ 1,17-1,30 (m,18H), 2,93 (m, 1H), 4,05 (m,2H), 6,98-7,12 (m, 4H), 7,15-7,27 (m,3H), 7,37- 7,48 (m,4H)
58			kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 5:1)	valkoinen kiinteä, 67-68/ 1,48 (d,6H), 3,82 (m,1H), 6,98- 7,12 (m,4H), 7,22 (t,1H), 7,43 (t, 2H), 7,50 (d,2H)
59		-C ₄ H ₉	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 8:1)	väritön neste/ 0,98 (t,3H), 1,50 (m,2H), 1,88 (m, 2H), 3,41 (t,2H), 7,00-7,14 (m, 4H), 7,22 (t,1H), 7,42 (t,2H), 7,51 (d,2H)
60		-CH ₃	kromatografia (heksaani:metyy- leenikloridi = 1:1)	valkoinen kiinteä, 101-103/ 3,25 (s,3H), 7,23 (d,2H), 7,37- 7,58 (m,7H)
61		-CH ₃	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 5:1)	valkoinen kiinteä, 54-55/ 0,90 (t,3H), 1,22-1,40 (m,8H), 1,40-1,52 (m,2H), 1,83 (m,2H), 3,27 (s,3H), 4,00 (t,2H), 6,98 (d,2H), 7,54 (d,2H)
62		-CH ₃	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 6:1)	keltainen neste/ 3,25 (s,3H), 4,05 (s,2H), 7,18- 7,35 (m,7H), 7,45 (d,2H)

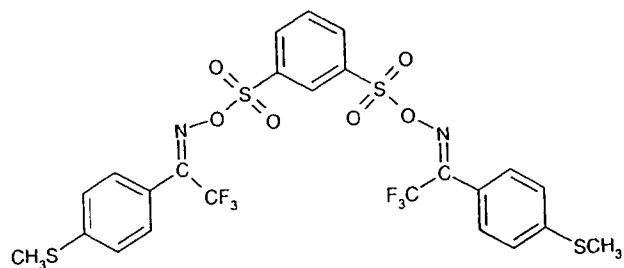
Esim.	Rakenne		Puhdistus	Olomuoto: sp (°C) / ¹ H-NMR [δ (ppm)]
63		-C ₃ H ₇	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 9:1)	väritön neste/ 0,89 (t, 3H), 1,11 (t, 3H), 1,24- 1,40 (m, 8H), 1,41-1,52 (m, 2H), 1,80 (m, 2H), 1,94 (m, 2H), 3,39 (t, 2H), 4,00 (t, 3H), 6,98 (d, 2H), 7,53 (d, 2H)
64		-CH ₃	uudeelleenki- teytys 2-propa- nolista	valkoinen kiinteä, 52-53/ 0,99 (t, 3H), 1,51 (m, 2H), 1,79 (m, 2H), 3,26 (s, 3H), 4,03 (t, 2H), 6,98 (d, 2H), 7,53 (d, 2H)
65		-C ₃ H ₇	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 5:1)	vaaleankeltainen neste/ 0,98 (t, 3H), 1,10 (t, 3H), 1,49 (m, 2H), 1,78 (m, 2H), 1,92 (m, 2H), 3,38 (t, 2H), 4,02 (t, 2H), 6,98 (d, 2H), 7,52 (d, 2H)
66		-C ₃ H ₇	uudelleenki- teytys etanolilla	valkoinen kiinteä, 98/ 1,11 (t, 3H), 1,92 (m, 2H), 3,39 (t, 2H), 4,32 (m, 4H), 6,97 (d, 1H), 7,05 (m, 2H)
67		-C ₃ H ₇	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 5:1)	keltainen neste/ 1,12 (t, 3H), 1,98 (m, 2H), 3,45 (t, 2H), 7,22-7,27 (m, 1H), 7,77-7,85 (m, 2H)
68		-C ₃ H ₇	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 20:1)	keltainen neste/ 0,88 (t, 3H), 1,12 (t, 3H), 1,18- 1,43 (m, 22H), 1,44-1,53 (m, 2H), 1,83 (m, 2H), 1,95 (m, 2H), 3,28- 3,42 (m, 3H), 4,01 (t, 2H), 6,84- 6,90 (m, 1H), 7,38-7,42 (m, 2H)

Esim.	Rakenne		Puhdistus	Olmuto: sp (°C) / 1H-NMR [δ (ppm)]
	R _A	R _B		
69		-C ₃ H ₇	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 3:1)	väritön neste/ 1,17(t,3H),1,92(m,2H),2,80(s, 3H),3,42(t,2H),7,65(d,2H), 7,78(d,2H)
70		-C ₃ H ₇	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 3:1)	väritön neste/ 1,10(t,3H),1,27(t,3H),1,92(m, 2H),2,82(t,2H),3,39(t,2H), 4,20(q,2H),4,30(m,4H),7,02(d, 2H),7,51(d,2H)
71		-C ₃ H ₇	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 13:1)	valkoinen kiinteä, 38-40/ 0,88(t,3H),1,10(t,3H),1,22- 1,42(m,24H),1,42-1,53(m,2H), 1,78-1,86(m,2H),1,88-1,98 (m,2H),2,25(s,3H),3,38(t,2H), 4,02(t,2H),6,88(d,1H),7,32(s, 1H),7,40(d,1H)
72		-C ₃ H ₇	kromatografia (metyleeniklo- ridi)	vaaleankeltainen neste/ 0,89(t,3H),1,12(t,3H),1,20- 1,41(m,16H),1,42-1,53(m,2H), 1,83(m,2H),1,94(m,2H),2,24(s, 3H),3,40(t,2H),4,01(t,2H), 6,87(d,1H),7,33(s,1H),7,40(d, 1H)
73		-C ₃ H ₇	uudelleenkitety- s etanolista	valkoinen kiinteä, 73-74/ 1,08-1,18(m,6H),1,94(m,2H), 2,07(m,2H),3,32(t,2H),3,40(t, 2H),6,94(d,2H),7,57(d,2H)
74		-C ₃ H ₇	kromatografia (heksaani:etyy- liasetatti = 3:1)	keltainen kiinteä, 105/ 1,08(t,3H),1,90(m,2H),3,04(s, 6H),3,38(t,2H),6,69(d,2H), 7,58(d,2H)



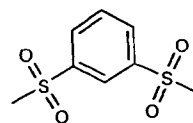
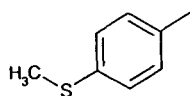
Esimerkki 75:

5



10

Kaavan III mukainen yhdiste, R_1 on
 R_2 on F, R_3' on

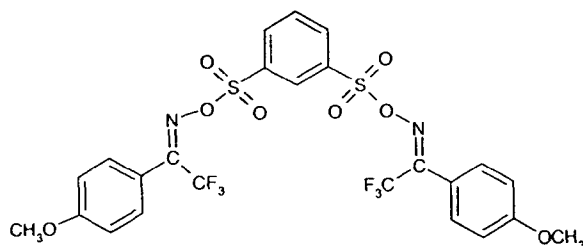


Esimerkin 75 yhdiste valmistetaan saattamalla 2 moolia
 vastaavaa oksiimia reagoimaan yhden moolin kanssa vastaa-
 vaa dikloridia esimerkissä 1.2 esitetyn menetelmän mukai-
 sesti. Yhdiste puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan
 tolueenista ja se on valkoinen kiinteä aine, jonka sula-
 mispiste on 135-137 °C. $^1\text{H-NMR}$ -arvot, $\delta(\text{ppm})$: 2,53
 (s, 6H), 7,32 (d, 4H), 7,39 (d, 4H), 7,88 (t, 1H), 8,36
 (d, 2H), 8,63 (s, 1H).

20

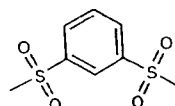
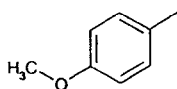
Esimerkki 76:

25



30

Kaavan III mukainen yhdiste, R_1 on
 R_2 on F, R_3' on



Esimerkin 76 yhdiste valmistetaan saattamalla 2 moolia
 vastaavaa oksiimia reagoimaan yhden moolin kanssa vastaa-
 vaa dikloridia esimerkissä 1.2 esitetyn menetelmän mukai-
 sesti. Yhdiste puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan

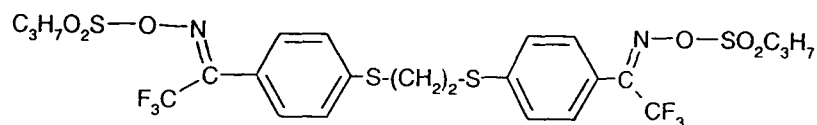
35

etanolista ja se on valkoinen kiinteä aine, jonka sulamispiste on 127-128 °C. ¹H-NMR-arvot, δ(ppm): 3,88 (s,6H), 6,98 (d,4H), 7,47 (d,4H), 7,87 (t,1H), 8,35 (d,2H), 8,62 (s,1H).

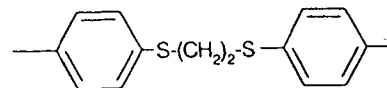
5

Esimerkki 77:

10



Kaavan II mukainen yhdiste, R₁' on



15

R₂ on F, R₃ on -SO₂C₃H₇

Esimerkin 77 yhdiste valmistetaan saattamalla 1 mooli vastaavaa bisoksiimia reagoimaan kahden moolin kanssa vastaavaa kloridia esimerkissä 1.2 esitetyn menetelmän mukaisesti. Yhdiste puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan metanolista ja se on valkoinen kiinteä aine, jonka sulamispiste on 84-86 °C. ¹H-NMR-arvot, (CDCl₃); δ(ppm): 1,11 (t,6H), 1,93 (m,4H), 3,24 (s,4H), 3,40 (t,4H), 7,37 (d,4H), 7,44 (d,4H).

Esimerkki 78: 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimi-O-(1-propyyllisulfonaatti (E-, Z-isomeerien seos)

30

78.1: 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimi (E-, Z-isomeerien seos)

10 g (49,0 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonia liuotetaan 100 ml:aan etanolia. Liuokseen lisätään 4,1 g (58,8 mmoolia) hydroksyyliammoniumkloridia ja 11,9 ml (147 mmoolia) pyridiiniä. Reaktioseosta keitetään palautusjäähdyttämällä 4 tuntia ja liuotin tislataan pois

35

pyöröhaihduttimella. Jäännös kaadetaan 50 ml:aan vettä ja uutetaan 100 ml:lla ja 50 ml:lla etyyliasetaatia. Orgaaninen faasi pestään kaliumvetysulfaatin vesiliuoksella, vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan kromatografisesti metyleenikloridilla, saadaan 5,3 g 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimia valkoisena kiinteänä aineena, jonka sulamispiste on 62-80 °C. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 3,84 (s, 3H), 6,93(E)/6,99(Z) (d, 2H), 7,45(E)/7,55(Z) (d, 2H), 8,78 (leveä s, 1H). Signaalit on varauksellisesti merkitty E- ja Z-konformaatioille. Spektri osoittaa yhdisteen olevan E- ja Z-isomeerien seos. Seossuhteen arvioidaan olevan E:Z = 1:1.

15

28.2: 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimi-0-(1-propyyilisulfonaatti) (E-, Z-isomeerien seos) 3,7 g (17,0 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimia (isomeerien seos) liuotetaan 20 ml:aan THF:ää ja jäädytetään jäähauteessa. Liuokseen lisätään 2,7 g (18,7 mmoolia) 1-propaanisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoitetaan 3,6 ml (25,5 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 1 tunti, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan kromatografisesti metyleenikloridilla, saadaan 5,4 g (16,5 mmoolia; 97 %) 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimi-0-(1-propyyilisulfonaattia) vaaleankeltaisena nesteenä. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 1,11 (t, 3H), 1,88-2,02 (m, 2H), 3,34-3,43 (m, 2H), 3,88 (s, 3H), 6,95-7,03 (m, 2H), 7,52-7,58 (m, 2H). Spektri osoittaa, että yhdiste on E- ja Z-isomeerien seos.

35

Esimerkki 79: 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimi-0-(1-propyyylisulfonaatti) (yksittäinen isomeeri)

- 5 79.1: 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimi (yksittäinen isomeeri)
 118,5 g (0,58 moolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonia liuotetaan 470 ml:aan etanolia ja kuumentaan 80 °C:ssa. Liuokseen lisätään 42,4 g (0,61 moolia) hydroksyyliammoniumkloridia ja 80,9 g (0,99 moolia) natriumasetaattia liuotettuna 240 ml:aan vettä. Reaktioseosta keitetään palautusjäähdyttään 5 tuntia ja liuotin tislataan pois pyöröhaihduttimella. Jäännös kaadetaan 500 ml:aan vettä ja valkoinen kiinteä aine saostuu. Kiinteä aine eristetään suodattamalla ja huuhdellaan vedellä ja puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan tolueenista, saadaan 73,1 g 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimia valkoisena kiinteänä aineena.
 15 Rakenne varmistetaan ¹H-NMR-spektrillä (CDCl₃). δ(ppm): 3,84 (s,3H), 6,99 (d,2H), 7,55 (d,2H), 9,11 (leveä s,1H).
 20 Spektri osoittaa, että yhdiste on yksittäinen isomeeri, joka varauksellisesti merkitään Z-konformaatioksi.

- 79.2: 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimi-0-(1-propyyylisulfonaatti) (yksittäinen isomeeri)
 25 12,0 g (54,8 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimia (yksittäinen isomeeri) liuotetaan 100 ml:aan THF:ää ja jäähdytetään jäähäuteessa. Liuokseen lisätään 9,4 g (65,7 mmoolia) 1-propaanisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoittain 8,3 g (82,1 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 1 tunti, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO₄:llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan kromatografisesti metyleenikloridilla, saadaan 15,8
 30 g (48,6 mmoolia; 89 %) 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimi-0-(1-propyyylisulfonaattia) vaalean-keltaisena nesteenä. Rakenne varmistetaan ¹H-NMR-spekt-

rillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 1,11 (t,3H), 1,94 (m,2H), 3,39 (t,2H), 3,88 (s,3H), 7,00 (d,2H), 7,54 (d,2H). Spektri osoittaa, että yhdiste on yksittäinen isomeeri, joka varauksellisesti merkitään Z-konformaatioksi.

5

Esimerkki 80: 2,2,2-trifluori-1-(4-fenoksifenyyli)etanonioksiimi-O-(1-propyyliisulfonaatti) (E-, Z-isomeerien seos)

- 10 80.1: 2,2,2-trifluori-1-(4-fenoksifenyyli)etanonioksiimi (E-, Z-isomeerien seos)
122 g (0,46 moolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-fenoksifenyyli)-etanonia liuotetaan 370 ml:aan etanolia ja kuumennetaan 80 °C:ssa. Liuokseen lisätään 33,3 g (0,48 moolia) hydroksyyliammoniumkloridia ja 63,7 g (0,78 moolia) natriumasetaattia liuotettuna 190 ml:aan vettä. Reaktioseosta keitetään palautusjäähdyttäen 5,5 tuntia ja se kaadetaan veteen. Vaaleankeltainen kiinteä aine saostuu. Kiinteä aine eristetään suodattamalla ja huuhdellaan
- 20 vedellä ja lisätään heksaaniin ja kuumennetaan 60 °C:ssa 20 minuuttia. Jäähdytetään, jonka jälkeen kiinteä aine eristetään ja huuhdellaan heksaanilla, saadaan 109 g 2,2,2-trifluori-1-(4-fenoksifenyyli)etanonioksiimia valkoisena kiinteänä aineena. Rakenne varmistetaan ^1H -
- 25 NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 7,00-7,10 (m,4H), 7,18 (t,1H), 7,39 (t,2H), 7,55 (d,2H), 9,35 (leveä s,1H).

80.2: 2,2,2-trifluori-1-(4-fenoksifenyyli)etanonioksiimi-O-(1-propyyliisulfonaatti) E-, Z-isomeerien seos)

- 30 10 g (35,6 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-fenoksifenyyli)-etanonioksiimia (isomeerien seos) liuotetaan 70 ml:aan THF:ää ja jäähdytetään jäähauteessa. Liuokseen lisätään 7,2 g (50,2 mmoolia) 1-propaanisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoitain 6,3 g (62,7 mmoolia) trietyyliamiinia.
- 35 Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 1 tunti, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivatetaan MgSO_4 :llä

ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan kromatografisesti heksaani/etyyliasetaatilla (5:1), saadaan 8,0 g (20,7 mmoolia; 58 %) 2,2,2-trifluori-1-(4-fenoksifenyyli)-etanonioksiimi-0-(1-propyyilisulfonaattia) valkoisena

5 kiinteänä aineena, jonka sulamispiste on 48-53 °C. Rakenne varmistetaan ¹H-NMR-spektrillä (CDCl₃). δ(ppm): 1,07-1,18 (m, 3H), 1,92(Z)/2,10(E) (m, 2H), 3,40(Z)/3,67(E) (t, 2H), 7,00-7,12 (m, 4H), 7,15-7,28 (m, 1H), 7,34-7,45 (m, 2H), 7,51 (d, 2H). Signaalit on varauksellisesti mer-

10 kittu E- ja Z-konformaatioille. Spektri osoittaa yhdisteen olevan E- ja Z-isomeerien seos. Arvioitu seossuhde E:Z = 1:5.

Esimerkki 81: 2,2,2-trifluori-1-(4-fenoksifenyyli)etanonioksiimi-0-(1-propyyilisulfonaatti) (yksittäinen isomeeri)

15

81.1: 2,2,2-trifluori-1-(4-fenoksifenyyli)etanonioksiimi (yksittäinen isomeeri)

35 g (124 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-fenoksifenyyli)-etanonioksiimia (E- ja Z-isomeerien seos), joka valmistetaan esimerkissä 80.1 esitetyllä tavalla, liuotetaan

20 300 ml:aan metyleenikloridia. Liuokseen lisätään 1,1 ml kons.HCl:ää ja sekoitetaan huoneen lämmössä 4,5 tuntia. Reaktioseos pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan

25 MgSO₄:llä ja konsentroidaan, saadaan 33,4 g 2,2,2-trifluori-1-(4-metoksifenyyli)etanonioksiimia (yksittäinen isomeeri) valkoisena kiinteänä aineena. Rakenne varmistetaan ¹H-NMR-spektrillä (CDCl₃). δ(ppm): 7,00-7,12 (m, 4H), 7,19 (t, 1H), 7,39 (t, 2H), 7,57 (d, 2H), 8,95 (s, 1H).

81.2: 2,2,2-trifluori-1-(4-fenoksifenyyli)etanonioksiimi-0-(1-propyyilisulfonaatti) (yksittäinen isomeeri)

10,0 g (35,6 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-fenoksifenyyli)etanonioksiimia (yksittäinen isomeeri) liuotetaan 80

35 ml:aan THF:ää ja jäähdytetään jäähauteessa. Liuokseen lisätään 5,6 g (39,1 mmoolia) 1-propaanisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoittain 5,4 g (53,3 mmoolia) tri-

- etyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 1 tun-
ti, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla.
Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kui-
vataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan
- 5 kiteyttämällä uudestaan heksaanista, saadaan 12,6 g (32,5
mmoolia; 91 %) 2,2,2-trifluori-1-(4-fenoksifenyyli)eta-
nonioksiimi-O-(1-propyyllisulfonaattia) valkoisena kiin-
teänä aineena, jonka sulamispiste on 63-64 °C. Rakenne
varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 1,11
- 10 (t,3H), 1,92 (m,2H), 3,40 (t,2H), 7,05 (d, 2H), 7,11
(d,2H), 7,23 (t,1H), 7,42 (t,2H), 7,51 (d,2H). Spektri
osoittaa, että yhdiste on yksittäinen isomeeri, joka
varauksellisesti on merkitty Z-konformaatioksi.
- 15 Esimerkki 82: 2,2,2-trifluori-1-(4-dodekyylioksifenyyli)-
etanonioksiimi-O-(1-propyyllisulfonaatti) (E-, Z-isomee-
rien seos)
- 82.1: 2,2,2-trifluori-1-(4-dodekyylioksifenyyli)etanoni-
oksiimi (E-, Z-isomeerien seos)
- 20 32 g (89,3 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-dodekyylioksife-
nyyli)etanonia liuotetaan 200 ml:aan etanolia. Liuokseen
lisätään 7,4 g (107 mmoolia) hydroksyyliammoniumkloridia
ja 21,2 g (268 mmoolia) pyridiiniä. Reaktioseosta keite-
- 25 tään palautusjäähdyttäen 1,5 tuntia ja liuotin tislataan
pois pyöröhaihduttimella. Jäännös kaadetaan veteen ja
uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään
kaliumvetysulfaatin vesiliuoksella, vedellä ja suolaliu-
oksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös
- 30 puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan heksaani/tolueenis-
ta, saadaan 8,4 g 2,2,2-trifluori-1-(4-dodekyylioksi-
fenyyli)etanonioksiimia valkoisena kiinteänä aineena,
jonka sulamispiste on 70-72 °C. Rakenne varmistetaan ^1H -
NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 0,89 (t,3H), 1,20-1,40
- 35 (m,16H), 1,40-1,50 (m,2H), 1,79 (m,2H), 3,86-4,03 (m,2H),
6,93(E)/6,97(Z) (d,2H), 7,44(E)/7,53(Z) (d,2H), 8,59(Z)/
8,61(E) (leveä s,1H). Signaalit on varauksellisesti mer-

kittu E- ja Z-konformaatioille. Spektri osoittaa, että yhdiste on E- ja Z-isomeerien seos. Seosesuhteen arvioidaan olevan E:Z = 1:4.

- 5 82.2: 2,2,2-trifluori-1-(4-dodekyylioksifenyyli)etanonioksiimi-O-(1-propyyliisulfonaatti (E-, Z-isomeerien seos) 8,0 g (21,2 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-dodekyylioksifenyyli)etanonioksiimia (E-, Z-isomeerien seos) liuotetaan 50 ml:aan THF:ää ja jäähdytetään jäähauteessa. Liuokseen lisätään 3,4 g (23,6 mmoolia) 1-propaanisulfonylikloridia, jonka jälkeen tipoitetaan 3,3 g (32,1 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 1 tunti, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella,
- 10 kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan metanolista, saadaan 9,1 g (19,0 mmooli; 89 %) 2,2,2-trifluori-1-(4-dodekyylioksifenyyli)etanonioksiimi-O-(1-propyyliisulfonaattia) valkoisena kiinteänä aineena, jonka sulamispiste on 40-41 °C.
- 15 Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 0,88 (t, 3H), 1,10 (t, 3H), 1,20-1,40 (m, 16H), 1,40-1,50 (m, 2H), 1,75-1,85 (m, 2H), 1,87-1,98 (m, 2H), 3,32-3,42 (m, 2H), 4,00 (t, 2H), 6,93-7,00 (m, 2H), 7,48-7,57 (m, 2H). Spektri osoittaa, että yhdiste on E- ja Z-isomeerien
- 20 seos.
- 25

Esimerkki 83: 2,2,2-trifluori-1-(4-dodekyylioksifenyyli)etanonioksiimi-O-(1-propyyliisulfonaatti) (yksittäinen isomeeri)

- 30 83.1: 2,2,2-trifluori-1-(4-dodekyylioksifenyyli)etanonioksiimi (yksittäinen isomeeri) 15 g (41,8 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-dodekyylioksifenyyli)etanonia liuotetaan 100 ml:aan etanolia. Liuokseen
- 35 lisätään 3,5 g (50,2 mmoolia) hydroksyyliammoniumkloridia ja 10,1 ml (125,4 mmoolia) pyridiiniä. Reaktioseosta keitetään palautusjäähdyttäen kaksi tuntia ja liuotin tislai-

- taan pois pyöröhaihduttimella. Jäännös kaadetaan 100 ml:
aan vettä ja uutetaan 100 ml:lla ja sen jälkeen 50 ml:lla
etyyliasettaattia. Orgaaninen faasi pestään kaliumvetysul-
faatin vesiliuoksella, vedellä ja suolaliuoksella, kuiva-
5 taan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös liuotetaan 100
ml:aan metyleenikloridia. Liuokseen lisätään 4,2 g kons.
 HCl :ää. Reaktioseosta sekoitetaan huoneenlämmössä yön yli
ja se kaadetaan veteen. Vesifaasi poistetaan, jonka jäl-
keen orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella,
10 kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdiste-
taan kiteyttämällä uudestaan heksaanista, saadaan 9,7 g
2,2,2-trifluori-1-(4-dodekyylioksifenyyli)etanonioksiimia
valkoisena kiinteänä aineena, jonka sulamispiste on 75-76
°C. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3).
- 15 $\delta(\text{ppm})$: 0,89 (t,3H), 1,21-1,40 (m,16H), 1,40-1,52 (m,2H),
1,80 (m,2H), 3,99 (t,2H), 6,97 (d,2H), 7,53 (d,2H), 8,43
(s,1H). Spektri osoittaa, että yhdiste on yksittäinen
isomeeri, joka varauksellisesti merkitään Z-konformaatioksi.
Kun HCl :n sijasta käytetään rikkihappoa saadaan
20 yös 2,2,2-trifluori-1-(4-dodekyylioksifenyyli)etanoni-
oksiimi yksittäisenä isomeerina.
- 83.2: 2,2,2-trifluori-1-(4-dodekyylioksifenyyli)etanoni-
oksiimi-O-(1-propyyliisulfonaatti) (yksittäinen isomeeri)
25 7,0 g (18,7 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-dodekyylioksi-
fenyyli)etanonioksiimia (yksittäinen isomeeri) liuotetaan
50 ml:aan THF:ää ja jäädytetään jäähauteessa. Liu-
okseen lisätään 2,9 g (20,6 mmoolia) 1-propaanisulfonyy-
likloridia, jonka jälkeen tipoittain 3,9 ml (28,1 mmoo-
30 lia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa
1 tunti, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetatilla.
Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella,
kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdiste-
taan kiteyttämällä uudestaan metanolista, saadaan 7,6 g
35 (15,9 mmoolia; 85 %) 2,2,2-trifluori-1-(4-dodekyylioksi-
fenyyli)etanonioksiimi-O-(1-propyyliisulfonaattia) val-
koisena kiinteänä aineena, jonka sulamispiste on 42-44

*C. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3).

$\delta(\text{ppm})$: 0,88 (t,3H), 1,10 (t,3H), 1,20-1,40 (m,16H),
1,40-1,50 (m,2H), 1,80 (m,2H), 1,94 (m,2H), 3,48 (t,2H),
4,00 (t,2H), 6,97 (d,2H), 7,53 (d,2H). Spektri osoittaa,
5 että yhdiste on yksittäinen isomeeri, joka varauksel-
lisesti merkitään Z-konformaatioksi.

Esimerkki 84: 2,2,2-trifluori-1-(4-heksadekyylioksifenyyli)etanonioksiimi-O-(1-propyyilisulfonaatti) (E-, Z-iso-
10 meerien seos)

84.1: 2,2,2-trifluori-1-(4-heksadekyylioksifenyyli)etanonioksiimi (E-, Z-isomeerien seos)

27 g (65,1 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-heksadekyylioksifenyyli)etanonia liuotetaan 100 ml:aan etanolia. Liuokseen lisätään 4,5 g (65,1 mmoolia) hydroksyyliammoniumkloridia ja 12,9 g (163 mmoolia) pyridiiniä. Reaktioseosta keitetään palautusjäähdyttään 4 tuntia ja liuotin tislataan pois pyöröhaihduttimella. Jäännös kaadetaan veteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään kaliumvetysulfaatin vesiliuoksella, vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan heksaani/tolueneesta, saadaan 13,5 g 2,2,2-trifluori-1-(4-heksadekyylioksifenyyli)etanonioksiimia vaaleanruskeana (beige) kiinteänä aineena, jonka sulamispiste on 76-80 °C. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 0,88 (t,3H), 1,20-1,40 (m,24H), 1,40-1,50 (m,2H), 1,75-1,84 (m,2H), 3,96-4,02 (m,2H), 6,89(E)/6,95(Z) (d,2H),
25 7,43(E)/7,52(Z) (d,2H), 8,28(Z)/8,43(E) (leveä s,1H). Signaalit on varauksellisesti merkitty E- ja Z-konformaatioille. Spektri osoittaa, että yhdiste on E- ja Z-isomeerien seos. Seossuhteen arvioidaan olevan E:Z = 7:3.

84.2: 2,2,2-trifluori-1-(4-heksadekyylioksifenyyli)etanonioksiimi-O-(1-propyyilisulfonaatti) (E-, Z-isomeerien seos)

- 8,0 g (18,6 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-heksadekyylioksifenyyli)etanonioksiimia (E-, Z-isomeerien seos) liuotetaan 50 ml:aan THF:ää ja jäädytetään jäähauteessa. Liuokseen lisätään 2,9 g (20,5 mmoolia) 1-propaanisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoitain 2,8 g (27,9 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0 °C:ssa 1 tunti, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan.
- 10 Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan metanolista, saadaan 8,9 g (16,6 mmoolia; 89 %) 2,2,2-trifluori-1-(4-heksadekyylioksifenyyli)etanonioksiimi-O-(1-propyyllisulfonaattia) valkoisena kiinteänä aineena, jonka sulamispiste on 56-57 °C. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 0,88 (t, 3H), 1,12 (t, 3H), 1,18-1,40 (m, 24H), 1,40-1,50 (m, 2H), 1,76-1,85 (m, 2H), 1,88-2,02 (m, 2H), 3,32-3,44 (m, 2H), 4,02 (t, 2H), 6,93-7,00 (m, 2H), 7,48-7,56 (m, 2H). Spektri osoittaa, että yhdiste on E- ja Z-isomeerien seos.
- 20 Esimerkki 85: 2,2,2-trifluori-1-(4-heksadekyylioksifenyyli)etanonioksiimi-O-(1-propyyllisulfonaatti) (yksittäinen isomeeri)
- 25 85.1: 2,2,2-trifluori-1-(4-heksadekyylioksifenyyli)etanonioksiimi (yksittäinen isomeeri)
5,3 g (12,3 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-heksadekyylioksifenyyli)etanonioksiimia (E- ja Z-isomeerien seos), joka valmistetaan esimerkissä 84.1 kuvatulla menetelmällä,
- 30 liuotetaan 100 ml:aan metyleenikloridia. Liuokseen lisätään 1,0 ml kons.HCl:ää ja sekoitetaan huoneenlämmössä yön yli. Reaktioseos pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan, saadaan 5,3 g
- 35 2,2,2-trifluori-1-(4-heksadekyylioksifenyyli)etanonioksiimia (yksittäinen isomeeri) valkoisena kiinteänä aineena, jonka sulamispiste on 84-85 °C. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 0,88 (t, 3H),

1,20-1,40 (m,24H), 1,40-1,50 (m,2H), 1,80 (m,2H), 4,00 (t,2H), 6,95 (d,2H), 7,52 (d,2H), 8,06 (s,1H), Spektri osoittaa, että yhdiste on yksittäinen isomeeri, joka varauksellisesti merkitään Z-konformaatioksi.

5

85.2: 2,2,2-trifluori-1-(4-heksadekyylioksifenyyli)etanonioksiimi-O-(1-propyyllisulfonaatti) (yksittäinen isomeeri)

5,2 g (12,2 mmoolia) 2,2,2-trifluori-1-(4-heksadekyylioksifenyyli)etanonioksiimia (yksittäinen isomeeri) liuotetaan 50 ml:aan THF:ää ja jäädytetään jäähauteessa.

Liuokseen lisätään 1,9 g (13,3 mmoolia) 1-propaanisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoittain 1,84 g (18,2 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 0

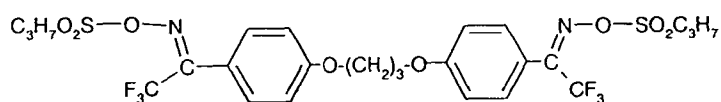
15 °C:ssa 1 tunti, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suola-liuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan.

Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan metanolista, saadaan 5,8 g (10,8 mmoolia; 89 %) 2,2,2-trifluori-1-(4-heksadekyylioksifenyyli)etanonioksiimi-O-(1-

20 propyyllisulfonaattia) valkoisena kiinteänä aineena, jonka sulamispiste on 59-60 °C. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 0,88 (t,3H), 1,12 (t,3H), 1,23-1,41 (m,24H), 1,41-1,50 (m,2H), 1,80 (m,2H), 1,93 (m,2H), 3,40 (t,2H), 4,02 (t,2H), 6,97 (d,2H), 7,53 (d,2H). Spektri osoittaa, että yhdiste on yksittäinen isomeeri, joka varauksellisesti merkitään Z-konformaatioksi.

30

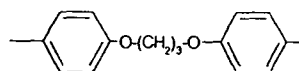
Esimerkki 86:



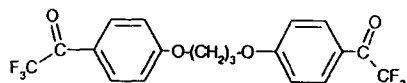
(E-, Z-isomeerien seos)

35

Kaavan II mukainen yhdiste; R_1' on $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$, R_2 on F, R_3 on $-\text{SO}_2\text{C}_3\text{H}_7$



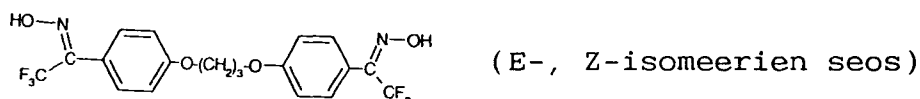
86.1:



Esimerkin 86.1 yhdiste valmistetaan saattamalla yksi
 5 mooli 1,3-difenoksi-*propania* reagoimaan 2 moolin kanssa
 4-dimetyyliaminopyridiiniä, 2 moolin kanssa trifluori-
 asetanhydridiä ja 5 moolin kanssa AlCl_3 :a esimerkissä 7.1
 kuvatus menetelmän mukaisesti. Raakatuote puhdistetaan
 kiteyttämällä uudestaan tolueenista.

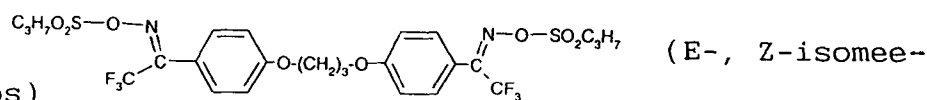
10

86.2:



18,0 g (42,8 mmoolia) esimerkin 86.1 yhdistettä liuote-
 15 taan 100 ml:aan etanolia. Liuokseen lisätään 6,0 g (85,7
 mmoolia) hydroksyyliammoniumkloridia ja 16,9 g (214
 mmoolia) pyridiiniä. Reaktioseosta keitetään palautus-
 jäähdyttään 4 tuntia ja liuotin tislataan pois pyöröhaih-
 duttimella. Jäännös kaadetaan veteen ja uutetaan etyyli-
 20 asetaatilla. Orgaaninen faasi pestään kaliumvetysulfaatin
 vesiliuoksella, vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan
 MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan kiteyt-
 tämällä uudestaan tolueenista, saadaan 16,1 g esimerkin
 86.2 yhdistettä valkoisena kiinteänä aineena. Rakenne
 25 varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 2,22-2,34
 (m, 2H), 4,22-4,32 (m, 4H), 7,06-7,17 (m, 4H), 7,47/7,52
 (d, 4H). Spektri osoittaa, että yhdiste on E- ja Z-isomee-
 rien seos.

86.3:



8,0 g (17,8 mmoolia) esimerkin 86.2 yhdistettä (E-, Z-
 isomeerien seos) liuotetaan 80 ml:aan THF:ää ja jäähdyte-
 35 tään jäähauteessa. Liuokseen lisätään 5,6 g (39,1 mmoo-
 lia) 1-propaanisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoit-
 tain 5,4 g (53,3 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta

sekoitetaan 2 tuntia 0 °C:ssa, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO₄:llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan kromatografisesti

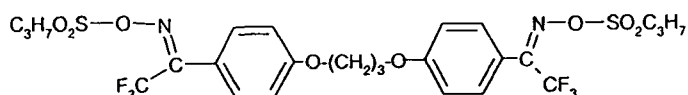
5 heksaani/etyyliasetaatilla (2:1), saadaan 10,7 g (16,1 mmoolia; 91 %) esimerkin 86.3 yhdistettä vaaleankeltaisena kiinteänä aineena, jonka sulamispiste on 80-84 °C. Rakenne varmistetaan ¹H-NMR-spektrillä (CDCl₃). δ(ppm):

1,12 (t,6H), 1,97 (m,4H), 2,36 (m,2H), 3,35-3,45 (m,4H),

10 4,24 (t,4H), 6,98-7,06 (m,4H), 7,54/7,58 (d,4H). Spektri osoittaa, että yhdiste on E- ja Z-isomeerien seos.

Esimerkki 87

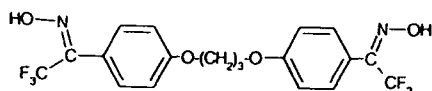
15



(yksittäinen isomeeri)

87.1:

20



(yksittäinen isomeeri)

21,0 g (50,0 mmoolia) esimerkin 86.1 yhdistettä liuotetaan 150 ml:aan etanolia. Liuokseen lisätään 8,4 g (120 mmoolia) hydroksyyliammoniumkloridia ja 23,8 g (300 mmoolia) pyridiiniä. Reaktioseosta keitetään palautusjäähdyttämällä 1,5 tuntia ja liuotin tislataan pois pyöröhaihduttimella. Jäännös kaadetaan veteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään kaliumvetysulfaatin vesiliuoksella, vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO₄:llä ja konsentroidaan. Jäännös liuotetaan 150 ml:aan etyyliasetaatilla. Liuokseen lisätään 0,43 ml kons.HCl:ää ja sekoitetaan huoneenlämmössä 2 tuntia. Reaktioseos pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan

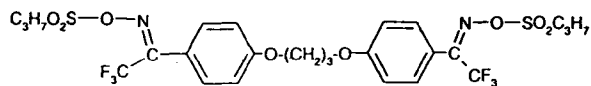
30 MgSO₄:llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan tolueenista, saadaan 21,4 g

35 esimerkin 87.1 yhdistettä valkoisena kiinteänä aineena.

Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (DMSO- d_6). $\delta(\text{ppm})$: 2,43 (m, 2H), 4,42 (t, 4H), 7,30 (d, 4H), 7,70 (d, 4H). Spektri osoittaa, että yhdiste on yksittäinen isomeeri, joka varauksellisesti merkitään Z,Z-konformaatioksi.

5

87.2:



(yksittäinen isomeeri)

- 10 8,0 g (17,8 mmoolia) esimerkin 87.1 yhdistettä (yksittäinen isomeeri) liuotetaan 80 ml:aan THF:ää ja jäädytetään jäähauteessa. Liuokseen lisätään 5,6 g (39,1 mmoolia) 1-propaanisulfonyylikloridia, jonka jälkeen tipoitain 5,4 g (53,3 mmoolia) trietyyliamiinia. Reaktioseosta sekoitetaan 2 tuntia 0 °C:ssa, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan metanolista, saadaan 9,1 g (13,7 mmoolia; 77 %) esimerkin 87.2 yhdistettä valkoisena kiinteänä aineena, jonka sulamispiste on 60-62 °C. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 1,12 (t, 6H), 1,97 (m, 4H), 2,36 (m, 2H), 3,39 (t, 4H), 4,25 (t, 4H), 7,02 (d, 4H), 7,53 (d, 4H). Spektri osoittaa, että yhdiste on yksittäinen isomeeri, joka
- 15 taan 2 tuntia 0 °C:ssa, kaadetaan jääveteen ja uutetaan etyyliasetaatilla. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja suolaliuoksella, kuivataan MgSO_4 :llä ja konsentroidaan. Jäännös puhdistetaan kiteyttämällä uudestaan metanolista, saadaan 9,1 g (13,7 mmoolia; 77 %) esimerkin 87.2 yhdistettä valkoisena kiinteänä aineena, jonka sulamispiste on 60-62 °C. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 1,12 (t, 6H), 1,97 (m, 4H), 2,36 (m, 2H), 3,39 (t, 4H), 4,25 (t, 4H), 7,02 (d, 4H), 7,53 (d, 4H). Spektri osoittaa, että yhdiste on yksittäinen isomeeri, joka
- 20 tetta valkoisena kiinteänä aineena, jonka sulamispiste on 60-62 °C. Rakenne varmistetaan ^1H -NMR-spektrillä (CDCl_3). $\delta(\text{ppm})$: 1,12 (t, 6H), 1,97 (m, 4H), 2,36 (m, 2H), 3,39 (t, 4H), 4,25 (t, 4H), 7,02 (d, 4H), 7,53 (d, 4H). Spektri osoittaa, että yhdiste on yksittäinen isomeeri, joka
- 25 varauksellisesti merkitään Z,Z-konformaatioksi.

Esimerkki 88:

Kemiallisesti vahvistettu positiivinen estopinnoitekoostumus valmistetaan sekoittamalla seuraavat komponentit:

- 30 100,0 osaa hartsisideainetta (kopolymeeri, jossa on 22 mooli-% styreeniä, 69 mooli-% p-hydroksistyyreeniä ja 9 mooli-% tert.-butyyliakrylaattia ja jonka mol.p. on 9850; TMMaruzen MARUKA LYN CUR PHS/STY/TBA, toimittaja Maruzen Oil Company, Japani)
- 35 0,4 osaa tasoitusainetta (FC-430, toimittaja 3M)

0,4 osaa tasoitusainetta (FC-430, toimittaja 3M)

400,0 osaa propyleeniglykolimetyylieetteriasetaattia
(PGMEA) (toimittaja Tokyo Kasei, Japani)
4,0 osaa testattavaa valohaponkehittintä

5

Estopinnoitekoostumusta kehuupäällystetään heksametyyli-
dimetyylisilaanilla käsitellylle piikiekolle nopeudella
6500 kierrosta minuutissa 60 sekunnin ajan ja kovetetaan
kuumentamalla (softbaked) 140 °C:ssa kuumennuslevyllä,
10 jotta kalvon paksuudeksi saadaan 800 nm. Sen jälkeen
estopinnoitekalvoa valotetaan 254 nm:n syvä-UV-valolla
kapean nauhainterferenssisuodattimen ja monitiheyksisen
kvartsimaskin läpi käyttäen Ushion korkeapaine-eloho-
pealamppua UXM-501MD ja maskin oikaisulaitetta Canon PLA-
15 521, jonka jälkeen jälkikovetetaan kuumentamalla 90
sekunnin ajan 140 °C:ssa kuumennuslevyllä ja sitten
kehitetään. Valotusintensiteetti mitataan Ushion Unimeter
UIT-150-laitteella. Kirkkaaksi tekevä annos (E_0), joka on
annos, joka juuri ja juuri on riittävä täydellisesti
20 poistamaan estopinnoitekalvon 90 sekunnin uppokehitykses-
sä 2,38%:isessa vesipitoisessa tetrametyyliammoniumhyd-
roksidikehittäessä, määritetään mitatusta kontrasti-
käyrästä (ominaiskäyrä), kuten kuvataan julkaisussa
R.Dammel, Diazonaphtoquinone-based Resists, SPIE Tutorial
25 Text Series Vol.TT 11, Optical Engineering Press, s.10-11
(1993). Mitä pienempi vaadittu annos on sitä herkempi on
estopinnoitekoostumus. Tulokset on koottu taulukkon 3 ja
osoittavat, että koostumukset ovat sopivia positiivisten
valoestopinnoiteiden valmistukseen.

30

Taulukko 3

	Yhdiste esimerkistä	Kirkkaaksi tekevä annos (E_0) (mJ/cm ²)
5	2	0,18
	3	0,18
	5	0,10
	6	0,23
	13	1,14
10	16	0,19
	17	0,24
	20	0,16
	21	0,16
	26	0,25
15	27	0,15
	29	0,07

Esimerkki 89:

- 20 Kemiallisesti vahvistettu positiivinen estopinnoite-
koostumus valmistetaan sekoittamalla seuraavat komponentit:
- 100,0 osaa hartsisideainetta (poly(p-hydroksistyreeni), jonka mol.p. on 11900, ^{RTM}VP-8000, toimittaja Nisso, Japani)
- 25 10,0 osaa melamiiniureahartsia ristiinkytäjänä (N,N'-dimetoksimetyyliurea, ^{RTM}MX-290, toimittaja Sanwa Chemical Co., LTD)
- 0,5 osaa tasoitusainetta (^{RTM}FC-430, toimittaja 3M)
- 30 7,7 osaa testattavaa valohaponkehittäjää (photoacid generator PGA)
- 500,0 osaa propyleeniglykolimetyylieetteriasetaattia (PGMEA) (toim. Tokyo Kasei, Japani)

Estopinnoitekoostumusta kehrupäällystetään heksametyyli-
dimetyylisilaanilla käsitellylle piikiekolle nopeudella
6000 kierrosta minuutissa 60 sekunnin ajan 800 nm:n
paksuudelta. Kovetetaan kuumentamalla (softbaked) 60
5 sekunttia 110 °C:ssa tyhjökuumennuslevyllä, jonka jälkeen
saadaan ei-tahmea estopinnoitekalvo. Sen jälkeen esto-
pinnoitekalvoa valotetaan 254 nm:n aallonpituudella
kapean nauhasuodattimen ja monitiheyksisen kvartsimaskin
läpi käyttäen Ushion korkeapaine-elohopealamppua UXM-
10 501MD ja maskin oikaisulaitetta Canon PLA-521, geelian-
noksen (D_0) määrittämiseksi, joka saadaan esimerkin 88
mukaisesti paitsi, että estopinnoitekalvoa kovetetaan
kuumentamalla 110 °C:ssa 60 sekunttia valotuksen jälkeen
ja ennen uppokehitystä, joka kestää 60 sekunttia 2,38%:
15 isessa vesipitoisessa tetrametyyliammoniumhydroksidissa,
ja geeliannos määritetään annoksena, joka juuri ja juuri
on riittävä jättämään silloitetun estopinnoitteen ohuen
kalvon substraatille kehityksen jälkeen. Sekä positiivis-
ten että negatiivisten estopinnoiteiden kontrastikäyriä
20 (ominaiskäyriä) tarkastellaan kirkkaaksi tekevän annoksen
suhteen (positiiviset estopinnoitteet) ja geeliannoksen
suhteen (negatiiviset estopinnoitteet) julkaisussa
E.Reichmanis ja L.F.Thompson, ACS Symp. Ser.412, Polymers
in Microlithography, s. 4-5, American Chemical Society,
25 Washington, DC 1989). Saadut negatiiviset estopinnoite-
herkkyydet on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4

	Yhdiste esimerkistä	Geeliannos (D_0) (mJ/cm^2)
5	1	0,96
	2	3,74
	3	0,57
	6	0,43
	7	1,50
10	13	3,81
	15	0,52
	16	0,10
	17	0,32
	22	2,58
15	23	1,65
	24	0,42
	25	2,53
	26	0,79
	27	0,57

20

Esimerkki 90:

Kemiallisesti vahvistettu positiivinen estopinnoitekoostumus valmistetaan sekoittamalla seuraavat komponentit:

25

100,00 osaa samaa hartsisideainetta kuin esimerkissä 88 on kuvattu

0,48 osaa tasoitusainetta (FC-430, toimittaja 3M)

475,00 osaa propyleeniglykolimetyylieetteriasetaattia (PGMEA) (toimittaja Tokyo Kasei, Japani)

30

4,0 osaa testattavaa valohaponkehittäjä

Estopinnoitekoostumus kehuropäällystetään heksametyyliidimetyylisilaanilla käsitellylle piikiekolle nopeudella 3000 kierrosta minuutissa 45 sekunnin ajan ja kovetetaan kuumentamalla (softbaked) 90 sekuntia 140°C :ssa kuumentuslevyllä, jotta kalvon paksuudeksi saadaan 800 nm. Sen

35

- jälkeen estopinnoitekalvoa valotetaan 254 nm:n syvä-UV-säteilyllä kapean nauhainterferenssisuodattimen ja monitiheyksisen kvartsimaskin läpi käyttäen Ushion korkeapaine-elohopealamppua UXM-501MD ja maskin oikaisulaitetta
- 5 Canon PLA-521. Sen jälkeen näytteet jälkikovetetaan kuumentamalla 90 sekunnin ajan 140 °C:ssa kuumennuslevyllä ja kehitetään. Valotusintensiteetti mitataan Ushion Unimeter UIT-150-laitteella. Kirkkaaksi tekevä annos (E_0), joka on annos, joka juuri ja juuri on riittävä
- 10 täydellisesti poistamaan estopinnoitekalvon 60 sekunnin uppokehityksessä 1,79%:isessa vesipitoisessa tetrametyyliammoniumhydroksidikehittessä, määritetään mitatusta kontrastikäyrästä. Mitä pienempi vaadittu annos on sitä herkempi on estopinnoitekoostumus. Tulokset on koottu
- 15 taulukkon 5 ja osoittavat, että koostumukset ovat sopiva positiivisten valoestopinnoitteiden valmistukseen.

Taulukko 5

20	Yhdiste esimerkistä	Kirkkaaksi tekevä annos (E_0) (mJ/cm^2)
	40	1,79
	41	1,63
	42	1,32
	43	1,50
25	44	0,91
	45	4,61
	46	0,72
	47	4,16
	48	1,63
30	49	0,99
	50	1,22
	51	1,22
	52	0,99

5	53	0,56
	54	0,69
	55	0,69
	56	1,17
	57	5,01
10	58	2,02
	59	1,47
	61	3,07
	62	1,51
	63	2,77
15	64	2,66
	65	1,57
	66	2,90
	67	1,11
	69	1,33
20	70	2,20
	72	4,25
	75	0,89
	76	1,30
	79	1,21
25	80	1,54
	81	1,55
	83	5,00
	85	7,27
	87	1,73

Esimerkki 91: Valolatentin haponkehitynyhdisteen degradaatiopiste (Td) saman määrän (painon suhteen) poly(4-hydroksistyreeniä) läsnäollessa, jonka mol.p. on 5100 ja joka on kaupallisesti saatavissa kauppanimellä Maruzene MARUKA LYN CUR PHMC Maruzene Oil Company'lta, Tokio, Japani, määritetään DSC-analyysillä (Differential Scanning Calorimetry). Mitä korkeammat arvot, sitä termosta-

biilimpia testattavat valolatentit happoyhdisteet ovat.
Tulokset on koottu taulukkon 6.

Taulukko 6

5

Yhdiste esimerkistä	Td (°C)
1	>200
2	>200
3	180
5	183
6	>200
8	>200
13	197
15	173
16	186
17	192
18	175
20	196
21	176
22	180
23	219
25	197
27	188
40	174
41	170
42	>200
43	185
44	186
45	174
46	198
47	>200
48	>200
49	172

10

15

20

25

30

5	50	193
	51	>200
	52	>200
	53	186
	54	190
10	55	184
	56	>200
	57	>200
	58	>200
	59	191
15	61	>200
	62	193
	63	>200
	64	>200
	65	>200
20	66	186
	67	187
	69	173
	70	175
	72	>200
25	75	175
	76	175
	79	190
	80	188
	81	>200
30	83	>200
	85	197
	87	188

Esimerkki 92:

Valolatenin haponkehitynyhdisteen degradaatiopiste (Td)
saman määrän (painon suhteen) poly(4-hydroksistyreeniä)

lääsnäöllessä mitataan esimerkissä 91 kuvatulla tavalla.
Tulokset on esitetty taulukossa 7.

5 Taulukko 7

	Yhdiste esimerkistä	Td (°C)
	78 (isomeerien seos)	116,185 ¹⁾
10	79 (78:n yksittäinen iso- meeri)	190
	80 (isomeerien seos)	185,>200 ¹⁾
	81 (80:n yksittäinen iso- meeri)	>200
	82 (isomeerien seos)	151,>200 ¹⁾
15	83 (82:n yksittäinen iso- meeri)	>200
	84 (isomeerien seos)	150,197 ¹⁾
	85 (84:n yksittäinen iso- meeri)	197
20	86 (isomeerien seos)	140,188 ¹⁾
	87 (86:n yksittäinen iso- meeri)	188

¹⁾DSC-mittauksessa esiintyy kaksi huippua.

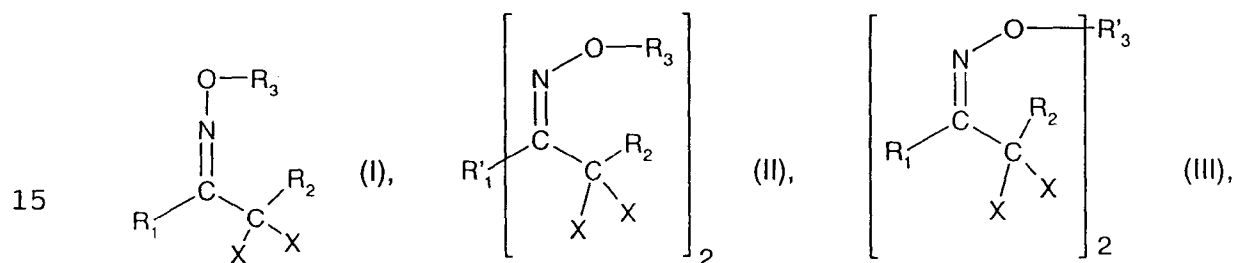
25 Tulokset on arvioitu hajoamistuotteiden lähtöpisteestä.

Patenttivaatimukset

1. Kemiallisesti vahvistettu valoestopinnoitekoostumus tunnettu siitä, että se sisältää

- 5 (a) yhdistettä, joka kovenee hapon vaikutuksesta, tai yhdistettä, jonka liukoisuus kasvaa hapon vaikutuksesta, ja
 (b) valoherkkänä happodonorina ainakin yhden kaavan I, II tai III mukaisen yhdisteen

10

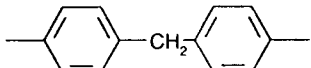


joissa

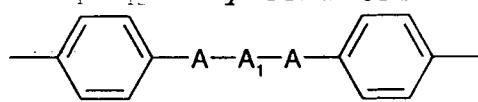
- 20 R_1 on vety, substituoimaton C_1 - C_{12} -alkyyli; C_1 - C_{12} -alkyyli, joka on substituoitu C_3 - C_{30} -sykloalkyyllillä; tai R_1 on C_3 - C_{30} -sykloalkyyli, C_1 - C_8 -haloalkyyli, C_2 - C_{12} -alkenyylili, C_4 - C_8 -sykloalkenyylili, C_6 - C_{12} -bisykloalkenyylili, kamforyyli; fenyylili, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä
 25 tai useammalla radikaalilla C_1 - C_{12} -alkyyli, C_1 - C_4 -haloalkyyli, fenyylili- C_1 - C_3 -alkyyli, halogeeni, fenyylili, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , mahdollisesti substituentit OR_4 , SR_7 ja NR_5R_6 muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta fenyylirenkaan
 30 muiden substituenttien kanssa tai fenyylirenkaan jonkin hiiliatomin kanssa; tai R_1 on naftyyli, antrasyyli tai fenantryyli, jolloin radikaalit naftyyli, antrasyyli ja fenantryyli ovat substituoimattomia tai substituoituja C_1 - C_6 -alkyyllillä, fe-
 35 nyylillä, ryhmällä OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , jolloin substituentit OR_4 , SR_7 ja NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6

ja/tai R_7 kautta naftyyli-, antrasyyli- tai fenantryyli-
renkaan muiden substituenttien kanssa tai naftyyli-, ant-
rasyyli- tai fenantryylirenkaan jonkin hiiliatomin kans-
sa;

- 5 tai R_1 on heteroaryyliradikaali, joka on substituoimaton
tai substituoitu C_1 - C_6 -alkyyllillä, fenyyllillä, ryhmällä
 OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , jolloin substituentit
 OR_4 , SR_7 ja NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat 5- tai 6-jä-
senisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta
10 heteroaryylirenkaan muiden substituenttien kanssa tai
heteroaryylirenkaan jonkin hiiliatomin kanssa; jolloin
kaikki radikaalit R_1 , vetyä lukuunottamatta, voivat li-
säksi olla substituoituja ryhmällä, jossa on -O-C-sidos
tai -O-Si-sidos, joka pilkkoutuu hapon vaikutuksesta;

- 15 R'_1 on fenyleeni, naftyleeni, 

difenyleeni tai oksidifenyleeni, jolloin nämä radikaalit
ovat substituoimattomia tai substituoituja C_1 - C_{12} -alkyy-
lillä, tai R'_1 on C_1 - C_{12} -alkyleeni tai

- 20 

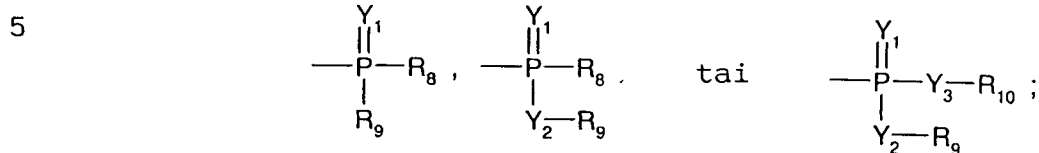
A on -O-, -S-, $-NR_4$, $-O-(CO)-$, $-S(CO)-$, $NR_4(CO)-$, -SO-,
-SO₂ tai -OSO₂-;

- A_1 on C_1 - C_{12} -alkyleeni tai C_2 - C_{12} -alkyleeni, joka on kat-
25 kaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O-;

R_2 on halogeeni tai C_1 - C_{10} -haloalkyyli;

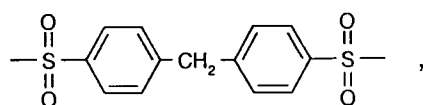
- R_3 on C_1 - C_{18} -alkyyლისulfonyyli, C_1 - C_{10} -haloalkyyლისulfonyy-
li, kamforyლისulfonyyli, fenyyli- C_1 - C_3 -alkyyლისulfonyy-
li, C_3 - C_{12} -sykloalkyyლისulfonyyli, fenyyლისulfonyyli, naf-
30 tyლისulfonyyli, antrasyyლისulfonyyli tai fenantryლისul-
fonyyli, jolloin C_3 - C_{12} -sykloalkyyლისulfonyyli-, fenyyli-
 C_1 - C_3 -alkyyლისulfonyyli-, fenyyლისulfonyyli-, naftyyli-
sulfonyyli-, antrasyyლისulfonyyli- ja fenantryლისulfo-
nyyliradikaalien ryhmät sykloalkyyli, fenyyli, naftyyli,
35 antrasyyli ja fenantryli ovat substituoimattomia tai
substituoituja yhdellä tai useammalla halogeenilla, C_1 -
 C_4 -haloalkyyllillä, CN:llä, NO:lla, C_1 - C_{18} -alkyyllillä, fe-

nyylillä, C₁-C₄-alkyyli-*tiolla*, OR₄:llä, COOR₇:llä, C₁-C₄-alkyyli-(OC)O-:lla, R₇OSO₂:lla ja/tai -NR₅R₆:lla; tai R₃ on C₂-C₆-haloalkanoyyli, halobentsyyli tai ryhmä



Y₁, Y₂ ja Y₃ ovat toisistaan riippumatta O tai S;

10 R'₃ on fenyleenidisulfonyyli, naftyleenidisulfonyyli,



difenyleenidisulfonyyli tai oksidifenyleenidisulfonyyli,

15 jolloin nämä radikaalit ovat substituoimattomia tai substituoituja C₁-C₁₂-alkyyllillä; tai R'₃ on C₂-C₁₂-alkyleenidisulfonyyli;

X on halogeeni;

20 R₄ on vety, fenyyli, C₁-C₁₈-alkyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C₁-C₁₂-alkoksilla, C₂-C₁₂-alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyli-*tiolla*, fenyyli-*tiokarbonyyllillä*, NR₅R₆:lla, C₁-C₁₂-alkyyli-*sulfonyyllillä*, fenyyli-*sulfonyyllillä*, (4-metyyli-*fenyyli*)sulfonyyllillä ja/tai C₂-C₆-alkanoyyllillä;

25 tai R₄ on C₂-C₁₈-alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C₁-C₁₂-alkoksilla, C₂-C₁₂-alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyli-*tiolla*, fenyyli-*tiokarbonyyllillä*, NR₅R₆:lla, C₁-C₁₂-alkyyli-*sulfonyyllillä*, fenyyli-*sulfonyyllillä*, (4-metyyli-*fenyyli*)sulfonyyllillä ja/tai C₂-C₆-alkanoyyllillä;

30 tai R₄ on C₂-C₁₈-alkanoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C₁-C₁₂-alkoksilla, C₂-C₁₂-alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyli-*tiolla*, fenyyli-*tiokarbonyyllillä*, NR₅R₆:lla, C₁-C₁₂-

alkyyylisulfonyylillä, fenyyylisulfonyylillä, (4-metyyli-fenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyylillä;

tai R_4 on C_1-C_{18} -alkyyylisulfonyyli, joka on substituoima-ton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1-C_{12} -alkoksil-

5 la, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikar-bonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, NR_5R_6 :lla, C_1-C_{12} -alkyyylisulfonyylillä, fenyyylisulfonyylil-lä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2-C_6 -alkano-

10 yyllillä; tai R_4 on fenyyylisulfonyyli tai (4-metyylifenyyli)sulfo-nyyli;

R_5 ja R_6 ovat toisistaan riippumatta vety tai C_1-C_{18} -alkyy-li, joka on substituoimaton tai substituoitu OH:lla, C_1 - C_4 -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla,

15 fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyy-lillä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyylillä, C_1 - C_{12} -alkyyylisulfonyylillä, fenyyylisulfonyylillä, (4-metyy-lifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_1-C_6 -alkanoyylillä;

tai R_5 ja R_6 ovat C_2-C_{18} -alkyyli, joka on katkaistu yhdellä

20 tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituoimaton tai substituoitu OH:lla, C_1-C_4 -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksi-karbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyli-tiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, fenyyliaminolla, fenyy-liaminokarbonyylillä, C_1-C_{12} -alkyyylisulfonyylillä, fenyy-lisulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_1-C_6 -alkanoyylillä;

tai R_5 ja R_6 ovat C_2-C_{18} -alkanoyyli, joka on substituoima-ton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1-C_{12} -alkoksil-la, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikar-bonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, fe-

30 nyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyylillä, C_1-C_{12} -alkyyli-sulfonyylillä, fenyyylisulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)-sulfonyylillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyylillä;

35 tai R_5 ja R_6 ovat C_1-C_{18} -alkyyylisulfonyyli, joka on subs-tituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1-C_{12} -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fen-oksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylil-

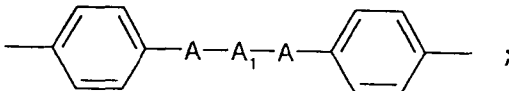
- lä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyylillä, C_1-C_{12} -alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-metyyli-fenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyylillä;
 tai R_5 ja R_6 ovat fenyyli, bentsoyyli, fenyylisulfonyyli,
 5 (4-metyylifenyyli)sulfonyyli, naftyylisulfonyyli, ant-rasyylisulfonyyli tai fenantryylisulfonyyli;
 tai R_5 ja R_6 yhdessä typpiätoimin kanssa, johon ne ovat
 sitoutuneet, muodostavat 5-, 6- tai 7-jäsenisen renkaan,
 joka voi olla katkaistu ryhmällä -O- tai $-NR_4-$;
- 10 R_7 on vety, fenyyli, C_1-C_{12} -alkyyli, joka on substituoima-ton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1-C_{12} -alkoksil-la, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikar-bonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä,
 NR_5R_6 :lla, C_1-C_{12} -alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylil-lä,
 15 (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2-C_6 -alkano-
 yylillä;
 tai R_7 on C_2-C_{18} -alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai
 useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituoimaton tai
 substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1-C_{12} -alkoksilla, C_2-C_{12} -
 20 alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä,
 fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, NR_5R_6 :lla, C_1-C_{12} -
 alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-me-
 tyylifenyli)sulfonyylillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyylillä;
 tai R_7 on C_2-C_{18} -alkanoyyli, joka on substituoimaton tai
 25 substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1-C_{12} -alkoksilla, C_2-C_{12} -
 alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä,
 fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, NR_5R_6 :lla, C_1-C_{12} -
 alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-metyyli-
 fenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyylillä;
 30 tai R_7 on C_1-C_{18} -alkyylisulfonyyli, joka on substituoimaton
 tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1-C_{12} -alkoksilla,
 C_2-C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyy-lillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, NR_5R_6 :lla,
 C_1-C_{12} -alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-me-
 35 tyylifenyli)sulfonyylillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyylillä;

tai R_7 on fenyyylisulfonyyli tai (4-metyylifenyyli)sulfonyyli;
 R_8 , R_9 ja R_{10} ovat toisistaan riippumatta C_1 - C_6 -alkyyli,
 joka on substituomaton tai substituoitu halogeenilla;
 tai R_8 , R_9 ja R_{10} ovat fenyyli, joka on substituomaton
 5 tai substituoitu C_1 - C_4 -alkyyllillä tai halogeenilla;
 tai R_9 ja R_{10} yhdessä ovat 1,2-fenyleeni tai C_2 - C_6 -alkylee-
 ni, joka on substituomaton tai substituoitu C_1 - C_4 -alkyy-
 lillä tai halogeenilla.

10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kemiallisesti vahvis-
 tettu valoestopinnoitekoostumua, tunnettu siitä, että se
 sisältää kaavan I, II ja III mukaisia yhdisteitä, joissa
 X ja R_2 ovat molemmat fluori.

15 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kemiallisesti vahvis-
 tettu valoestopinnoite, tunnettu siitä, että kaavan I, II
 ja III mukaisissa yhdisteissä

R_1 on fenyyli, joka on substituomaton tai substituoitu
 yhdellä tai useammalla radikaalilla C_1 - C_{12} -alkyyli, fenyy-
 20 li- C_1 - C_3 -alkyyli, halogeeni, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai
 SO_2R_7 , jolloin substituentit OR_4 mahdollisesti muodostavat
 6-jäsenisen renkaan radikaalien R_4 kautta; tai R_1 on naf-
 tyyli tai tienyyli;

25 R'_1 on  ;

A on -O- tai -S-;

A_1 on C_1 - C_{12} -alkyleeni;

R_2 on halogeeni tai C_1 - C_{10} -haloalkyyli;

30 R_3 on C_1 - C_{16} -alkyyylisulfonyyli, kamforyylisulfonyyli, fe-
 nyyli- C_1 - C_3 -alkyyylisulfonyyli, fenyyylisulfonyyli, naftyy-
 lisulfonyyli, joissa fenyyylisulfonyyliradikaalin fenyyli-
 ryhmä on substituomaton tai substituoitu C_1 - C_{16} -alkyyli-
 lla tai OR_4 :llä;

35 R'_3 on fenyleenidisulfonyyli;

X on fluori;

R_4 on fenyyli, C_1 - C_{18} -alkyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyylillä; tai R_4 on C_2 - C_{18} -alkyyli, jonka katkaisee yksi tai useampi -O- ja joka on substituoitu fenyyllillä;

5 R_5 ja R_6 ovat C_1 - C_{18} -alkyyli ja
 R_7 on fenyyli tai C_1 - C_{18} -alkyyli.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kemiallisesti vahvistettu valoestopinnoitekoostumus, tunnettu siitä, että se
 10 on positiivinen estopinnoite.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen kemiallisesti vahvistettu positiivinen valoestopinnoitekoostumus, joka sisältää

15 (a1) ainakin yhden polymeerin, jossa on happolabiili ryhmä, joka hajoaa hapon läsnäollessa ja lisää liukoisuutta vesipitoisessa alkalisisä kehitteliluoksessa, ja/tai

(a2) ainakin yhden monomeerisen tai oligomeerisen liu-
 20 kenemisinhibiittorin, jossa on happolabiili ryhmä, joka hajoaa hapon läsnäollessa ja lisää liukoisuutta vesipitoisessa alkalisisä kehitteliluoksessa, ja/tai

(a3) ainakin yhden alkaliliukoisen monomeerisen, oligomeerisen tai polymeerisen yhdisteen, ja

25 (b) valoherkkänä happodonorina ainakin yhden kaavan I, II tai III mukaisen yhdisteen.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kemiallisesti vahvistettu valoestopinnoitekoostumus, tunnettu siitä, että se on negatiivinen estopinnoite.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen kemiallisesti vahvistettu negatiivinen valoestopinnoitekoostumus, joka sisältää

(a4) alkaliliukoisen hartsin sideaineena;

35 (a5) komponentin, joka hapolla katalysoitaessa silloittuu itsensä ja/tai sideaineen kanssa, ja

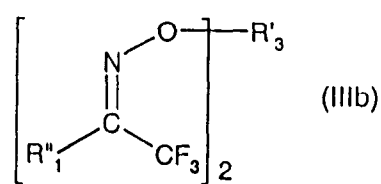
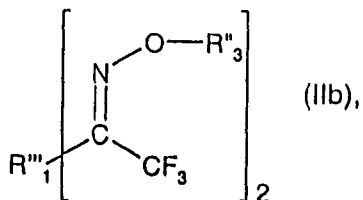
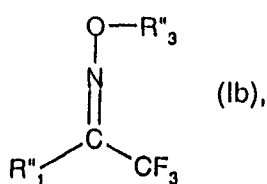
(b) valoherkkänä happodonorina ainakin yhden kaavan I, II tai III mukaisen yhdisteen.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukainen kemiallisesti vahvistettu valoestopinnoitekoostumus, joka komponenttien (a) ja (b), tai komponenttien (a1), (a2), (a3) ja (b) tai komponenttien (a4), (a5) ja (b) lisäksi sisältää muita lisäaineita (e), muita valoherkkiä happodonoriyhdisteitä (b1), muita valoinitiatoreita (d) ja/tai herkisteitä (e).

9. Menetelmä valoestopinnoitteen valmistamiseksi tunnettu siitä, että

- (1) levitetään edellä kuvattua koostumusta substraatille;
- (2) jälkikäsitellään koostumus kovettamalla se kuumentamalla lämpötiloissa, jotka ovat välillä 60 °C ja 160 °C;
- (3) säteilytetään kuvakohtaisesti valolla, jonka aallonpituus on välillä 150 nm ja 1500 nm;
- (4) mahdollisesti jälkikövetetaan kuumentamalla koostumusta lämpötiloissa, jotka ovat välillä 60 °C ja 160 °C;
- ja
- (5) kehitetään liuottimella tai vesipitoisella alkaliselä kehritteellä.

10. Kaavan Ib, IIb tai IIIb mukainen yhdiste



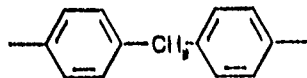
jossa

R''_1 on fenyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla ryhmällä, joka on C_1 - C_{12} -alkyyli, fenyyli- C_1 - C_3 -alkyyli, C_1 - C_4 -haloalkyyli, halogeeni, fenyyli, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , jolloin substituentit OR_4 , NR_5R_6 ja SR_7 mahdollisesti muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta fenyyllirenkaan muiden substituenttien tai fenyyllirenkaan yhden hiiliatomin kanssa;

tai R''_1 on naftyyli, antrasyyli tai fenantryyli, joista jokainen on substituoimaton tai substituoitu ryhmällä, joka on C_1 - C_6 -alkyyli, fenyyli, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , jolloin substituentit OR_4 , NR_5R_6 ja SR_7 mahdollisesti muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta naftyyli-, antrasyyli- tai fenantryyllirenkaan muiden substituenttien tai naftyyli-, antrasyyli- tai fenantryyllirenkaan yhden hiiliatomin kanssa;

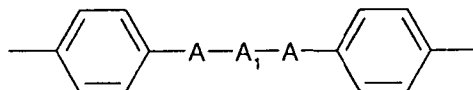
tai R''_1 on heteroaryylliradikaali, joka on substituoimaton tai substituoitu ryhmällä, joka on C_1 - C_6 -alkyyli, fenyyli, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , jolloin substituentit OR_4 , NR_5R_6 ja SR_7 mahdollisesti muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta heteroaryyllirenkaan muiden substituenttien tai heteroaryyllirenkaan yhden hiiliatomin kanssa;

R'''_1 on fenyleeni, naftyleeni



difenyleeni tai oksidifenyleeni, jolloin nämä radikaalit ovat substituoimattomia tai substituoituja C_1 - C_{12} -alkyyliillä;

tai R'''_1 on

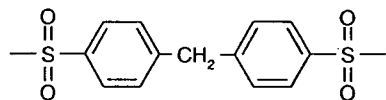


A on $-O-$, $-S-$, $-NR_4-$, $-O(CO)-$, $-S(CO)-$, $NR_4(CO)-$, $-SO-$, $-SO_2-$ tai $-OSO_2-$;

A_1 on C_1 - C_{12} -alkyleeni tai C_1 - C_{12} -alkyleeni, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä $-O-$;

R''₃ on C₁-C₁₆-alkyyylisulfonyyli, fenyyli-C₁-C₃-alkyyli-sulfonyyli, kamforyylisulfonyyli, naftyyylisulfonyyli, trimetyylifenyyylisulfonyyli tai fenyyylisulfonyyli, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla C₂-C₁₆-alkyyylillä, C₁-C₄-alkoksilla, C₁-C₄-haloalkyyylillä ja/tai halogeenilla; ja

R'₃ on fenyleenidisulfonyyli, naftyleenidisulfonyyli



difenyleenidisulfonyyli tai oksidifenyleenidisulfonyyli, jolloin nämä radikaalit ovat substituioimattomia tai substituoituja C₁-C₁₂-alkyyylillä; tai R'₃ on C₂-C₁₂-alkyleenidisulfonyyli;

R₄ on vety, fenyyli, C₁-C₁₂-alkyyli, joka on substituioimaton tai substituoitu fenyyylillä, OH:lla C₁-C₁₂-alkoksilla, C₂-C₁₂-alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, ryhmällä NR₅R₆, C₁-C₁₂-alkyyylisulfonyylillä, fenyyylisulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C₂-C₆-alkanoyylillä;

tai R₄ on C₂-C₁₂-alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituioimaton tai substituoitu fenyyylillä, OH:lla C₁-C₁₂-alkoksilla, C₂-C₁₂-alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, ryhmällä NR₅R₆, C₁-C₁₂-alkyyylisulfonyylillä, fenyyylisulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C₂-C₆-alkanoyylillä;

tai R₄ on C₂-C₁₂-alkanoyyli, joka on substituioimaton tai substituoitu fenyyylillä, OH:lla C₁-C₁₂-alkoksilla, C₂-C₁₂-alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, NR₅R₆:lla, C₁-C₁₂-alkyyylisulfonyylillä, fenyyylisulfonyylillä, (4-metyyli)sulfonyylillä ja/tai C₂-C₆-alkanoyylillä; tai R₄ on C₁-C₁₂-alkyyylisulfonyyli, joka on substituioimaton tai substituoitu fenyyylillä, OH:lla, C₁-C₁₂-alkoksilla, C₂-C₁₂-alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä,

fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, NR_5R_6 :lla, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkyyliisulfonyylillä, fenyyliisulfonyylillä, (4-metyyli-fenyyli)sulfonyylillä ja/tai $\text{C}_2\text{-C}_6$ -alkanoyylillä, tai R_4 on fenyyliisulfonyyli tai (4-metyylifenyyli)sulfonyyli;

5 R_5 ja R_6 ovat toisistaan riippumatta vety tai $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu OH:lla $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkoksilla, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyylillä, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkyyliisulfonyylillä, fenyyliisulfonyylillä, (4-metyyli-fenyyli)sulfonyylillä ja/tai $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkanoyylillä;

10 tai R_5 ja R_6 ovat $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituoimaton tai substituoitu OH:lla, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkoksilla, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyylillä, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkyyliisulfonyylillä, fenyyliisulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkanoyylillä;

15 tai R_5 ja R_6 ovat $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -alkanoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkoksilla, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliami-nolla, fenyyliaminokarbonyylillä, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkyyliisulfonyylillä, fenyyliisulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkanoyylillä;

20 tai R_5 ja R_6 ovat $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkyyliisulfonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkoksilla, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliami-nolla, fenyyliaminokarbonyylillä, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkyyliisulfonyylillä, fenyyliisulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai $\text{C}_2\text{-C}_6$ -alkanoyylillä;

25 tai R_5 ja R_6 ovat $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkyyliisulfonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkoksilla, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, fenyyliami-nolla, fenyyliaminokarbonyylillä, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkyyliisulfonyylillä, fenyyliisulfonyylillä, (4-metyyli-fenyyli)sulfonyylillä ja/tai $\text{C}_2\text{-C}_6$ -alkanoyylillä; tai R_5 ja R_6 ovat fenyyliisulfonyyli, (4-metyylifenyyli)-sulfonyyli,

30 tai R_5 ja R_6 ovat fenyyli, bentsoyyli, naftyyliisulfonyyli, antrasyyliisulfonyyli tai fenantryyliisulfonyyli,

35

tai R_5 ja R_6 yhdessä typpiätoimin kanssa, johon ne ovat
 sitoutuneet, muodostavat 5-, 6- tai 7-jäsenisen renkaan,
 joka mahdollisesti on katkaistu ryhmällä -O- tai -NR₄-;
 R_7 on vety, fenyyli, C₁-C₁₂-alkyyli, joka on substituoi-
 5 maton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C₁-C₁₂-alkok-
 silla, C₂-C₁₂-alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksi-
 karbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä,
 ryhmällä NR₅R₆, C₁-C₁₂-alkyyliisulfonyyllillä, fenyyliisul-
 fonyyllillä, (4-metyyliifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C₂-C₆-
 10 alkanoyyllillä;

tai R_7 on C₂-C₁₂-alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai
 useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituomaton tai
 substituoitu fenyyllillä, OH:lla C₁-C₁₂-alkoksilla, C₂-C₁₂-
 alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä,
 15 fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, ryhmällä NR₅R₆,
 C₁-C₁₂-alkyyliisulfonyyllillä, fenyyliisulfonyyllillä, (4-me-
 tyyliifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C₂-C₆-alkanoyyllillä;

tai R_7 on C₂-C₁₂-alkanoyyli, joka on substituomaton tai
 substituoitu fenyyllillä, OH:lla C₁-C₁₂-alkoksilla, C₂-C₁₂-
 20 alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä,
 fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, ryhmällä NR₅R₆,
 C₁-C₁₂-alkyyliisulfonyyllillä, fenyyliisulfonyyllillä, (4-me-
 tyyliifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C₂-C₆-alkanoyyllillä;
 tai R_7 on C₁-C₁₂-alkyyliisulfonyyli, joka on substituoi-
 25 maton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C₁-C₁₂-alkoksilla,
 C₂-C₁₂-alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyy-
 lillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, ryhmällä
 NR₅R₆, C₁-C₁₂-alkyyliisulfonyyllillä, fenyyliisulfonyyllillä,
 (4-metyyliifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C₂-C₆-alkanoyyllil-
 30 lä;

tai R_7 on fenyyliisulfonyyli tai (4-metyyliifenyyli)sulfo-
 nyyli;

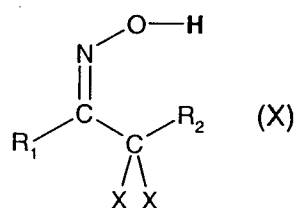
edellyttäen, että jos R₁ on 4-metyyliifenyyli tai 4-ok-
 35 tyyliifenyyli, niin R₃ ei ole metaanisulfonyyli.

11. Menetelmä patenttivaatimuksessa 1 esitetyn kaavan I,
 II tai III mukaisten oksiimiesteri-yhdisteiden tai patent-

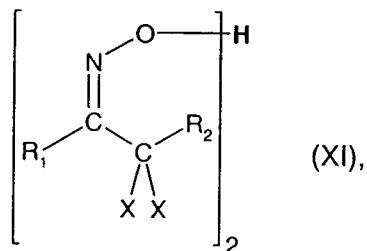
tivaatimuksessa 10 esitetyn kaavan Ib, IIb tai IIIb mukaisten oksiimiesteriyhdisteiden termisesti pysyvän isomeerin spesifiseksi valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että

- 5 (1) käsitellään hapolla kaavan X tai XI mukaisten vastaavien oksiimiyhdisteiden isomeerista seosta, joka on saatu tavanomaisin menetelmin,

10



15



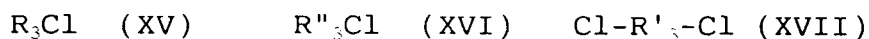
joissa R_1 , R_2 ja X tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 1,

ja

20

- (2) näin valmistettu yksittäinen isomeerinen oksiimiyhdiste saatetaan reagoimaan vastaavien kaavan XV, XVI tai XVII mukaisten happohalogenidien kanssa

25



joissa R_3 ja R'_3 tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 1 ja R''_3 tarkoittaa samaa kuin patenttivaatimuksessa 10.

30

12. Koostumus, joka sisältää

(a) yhdistettä, joka kovenee hapon vaikutuksesta, tai yhdistettä, jonka liukoisuus kasvaa hapon vaikutuksesta, ja

35

(b) valoherkkänä happodonorina ainakin yhtä patenttivaatimuksen 10 mukaista kaavan Ib, IIb tai IIIb mukaista yhdistettä.

13. Patenttivaatimuksessa 10 esitetyn kaavan Ib, IIb tai IIIb mukaisten yhdisteiden käyttö valoherkkinä happo-
donoreina koostumuksissa, jotka voidaan silloittaa hapon
vaikutuksella, ja/tai liukenemisvahventeina koostumuksis-
sa, joissa liukoisuus kasvaa hapon vaikutuksesta.

14. Menetelmä yhdisteiden, jotka voidaan silloittaa hapon
vaikutuksella, silloittamiseksi, jossa menetelmässä pa-
tenttivaatimuksessa 8 esitetyn kaavan Ib, IIb ja/tai IIIb
mukainen yhdiste lisätään edellä mainittuihin yhdistei-
siin ja säteilytetään kuvakohtaisesti tai koko alueen yli
valolla, jonka aallonpituus on 150-1500 nm.

15. Patenttivaatimuksessa 10 esitetyn kaavan Ib, IIb ja
IIIb mukaisten yhdisteiden käyttö valoherkkinä happo-
donoreina pintapäällysteiden, painomusteiden, painolevy-
jen, hammaskoostumusten, värisuodattimien, estopinnoit-
teiden tai kuvantaltiointimateriaalien tai holograafisten
kuvien rekisteröimiseksi tarkoitettujen kuvantaltiointi-
materiaalien valmistuksessa.

16. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä pintapääll-
lysteiden, painomusteiden, painolevyjen, hammaskoostumus-
ten, värisuodattimien, estopinnoitteiden tai kuvantalti-
ointimateriaalien tai holograafisten kuvien rekisteröimi-
seksi tarkoitettujen kuvantaltiointimateriaalien valmis-
tamiseksi.

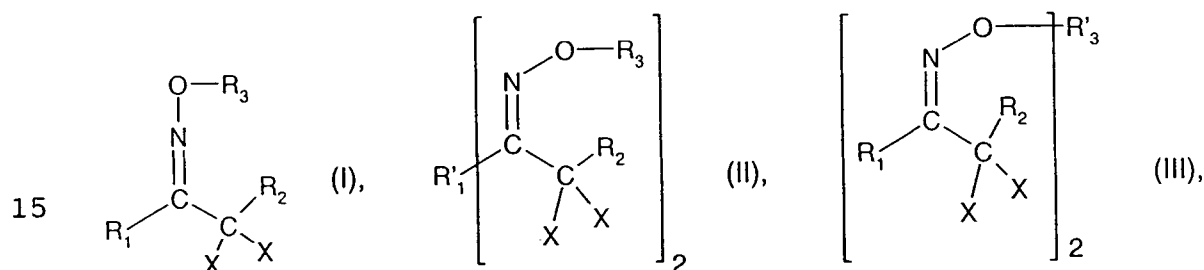
17. Patenttivaatimuksessa 1 esitettyjen kaavojen I, II
tai III mukaisten yhdisteiden käyttö valoherkkinä happo-
donoreina värisuodattimien tai kemiallisesti vahvistettu-
jen estopinnoitemateriaalien valmistuksessa.

Patenttivaatimukset

1. Kemiallisesti vahvistettu valoestopinnoitekoostumus tunnettu siitä, että se sisältää

- 5 (a) yhdistettä, joka kovenee hapon vaikutuksesta, tai yhdistettä, jonka liukoisuus kasvaa hapon vaikutuksesta, ja
 (b) valoherkkänä happodonorina ainakin yhden kaavan I, II tai III mukaisen yhdisteen

10

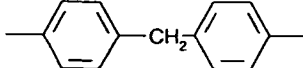


joissa

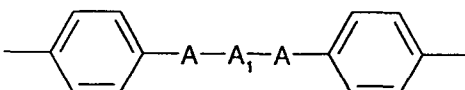
- 20 R_1 on vety, substituoimaton C_1 - C_{12} -alkyyli; C_1 - C_{12} -alkyyli, joka on substituoitu C_3 - C_{30} -sykloalkyyllillä; tai R_1 on C_3 - C_{30} -sykloalkyyli, C_1 - C_8 -haloalkyyli, C_2 - C_{12} -alkenyylä; C_4 - C_8 -sykloalkenyylä, C_6 - C_{12} -bisykloalkenyylä, kamforyyli; fenyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä
 25 tai useammalla radikaalilla C_1 - C_{12} -alkyyli, C_1 - C_4 -haloalkyyli, fenyyli- C_1 - C_3 -alkyyli, halogeeni, fenyyli, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , mahdollisesti substituentit OR_4 , SR_7 ja NR_5R_6 muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta fenyyli-
 30 muiden substituenttien kanssa tai fenyyli-
 hiiliatomin kanssa;
 tai R_1 on naftyyli, antrasyyli tai fenantryyli, jolloin radikaalit naftyyli, antrasyyli ja fenantryyli ovat substituomattomia tai substituoituja C_1 - C_6 -alkyyllillä, fe-
 35 nyylillä, ryhmällä OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , jolloin substituentit OR_4 , SR_7 ja NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6

ja/tai R_7 kautta naftyyli-, antrasyyli- tai fenantryyli-
renkaan muiden substituenttien kanssa tai naftyyli-, ant-
rasyyli- tai fenantryylirenkaan jonkin hiiliatomin kans-
sa;

- 5 tai R_1 on heteroaryyliradikaali, joka on substituoimaton
tai substituoitu C_1 - C_6 -alkyyllillä, fenyyllillä, ryhmällä
 OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , jolloin substituentit
 OR_4 , SR_7 ja NR_5R_6 mahdollisesti muodostavat 5- tai 6-jä-
senisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta
10 heteroaryylirenkaan muiden substituenttien kanssa tai
heteroaryylirenkaan jonkin hiiliatomin kanssa; jolloin
kaikki radikaalit R_1 , vetyä lukuunottamatta, voivat li-
säksi olla substituoituja ryhmällä, jossa on -O-C-sidos
tai -O-Si-sidos, joka pilkkoutuu hapon vaikutuksesta;

- 15 R'_1 on fenyleeni, naftyleeni, 

difenyleeni tai oksidifenyleeni, jolloin nämä radikaalit
ovat substituoimattomia tai substituoituja C_1 - C_{12} -alkyy-
lillä, tai R'_1 on C_1 - C_{12} -alkyleeni tai

- 20 

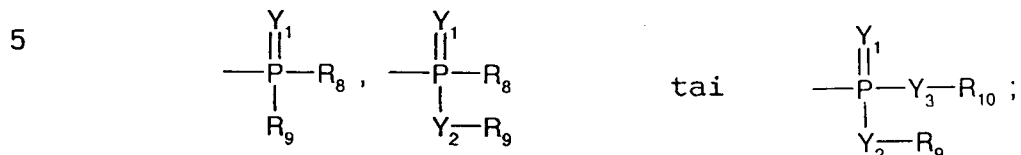
A on -O-, -S-, $-NR_4$, -O-(CO)-, -S(CO)-, $NR_4(CO)$ -, -SO-,
-SO₂ tai -OSO₂-;

- 25 A_1 on C_1 - C_{12} -alkyleeni tai C_2 - C_{12} -alkyleeni, joka on kat-
kaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O-;

R_2 on halogeeni tai C_1 - C_{10} -haloalkyyli;

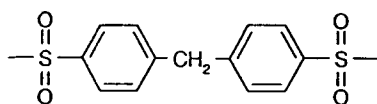
- R_3 on C_1 - C_{18} -alkyyylisulfonyyli, C_1 - C_{10} -haloalkyyylisulfonyy-
li, kamforyylisulfonyyli, fenyyli- C_1 - C_3 -alkyyylisulfonyy-
li, C_3 - C_{12} -sykloalkyyylisulfonyyli, fenyyylisulfonyyli, naf-
tyylisulfonyyli, antrasyylisulfonyyli tai fenantryylisul-
fonyyli, jolloin C_3 - C_{12} -sykloalkyyylisulfonyyli-, fenyyli-
 C_1 - C_3 -alkyyylisulfonyyli-, fenyyylisulfonyyli-, naftyyli-
sulfonyyli-, antrasyylisulfonyyli- ja fenantryylisulfo-
nyyliradikaalien ryhmät sykloalkyyli, fenyyli, naftyyli,
35 antrasyyli ja fenantryyli ovat substituoimattomia tai
substituoituja yhdellä tai useammalla halogeenilla, C_1 -
 C_4 -haloalkyyllillä, CN:llä, NO₂:lla, C_1 - C_{16} -alkyyllillä, fe-

nyylillä, C₁-C₄-alkyyliotiolla, OR₄:llä, COOR₇:llä, C₁-C₄-alkyyli-(OC)O-:lla, R₇OSO₂:lla ja/tai -NR₅R₆:lla; tai R₃ on C₂-C₆-haloalkanoyyli, halobentsyyli tai ryhmä



Y₁, Y₂ ja Y₃ ovat toisistaan riippumatta O tai S;

10 R'₃ on fenyleenidisulfonyyli, naftyleenidisulfonyyli,



difenyleenidisulfonyyli tai oksidifenyleenidisulfonyyli, jolloin nämä radikaalit ovat substituomattomia tai substituoituja C₁-C₁₂-alkyyllillä; tai R'₃ on C₂-C₁₂-alkyleenidisulfonyyli;

X on halogeeni;

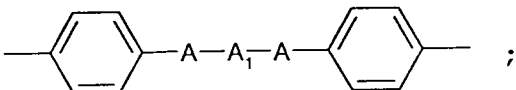
R₄ on vety, fenyyli, C₁-C₁₈-alkyyli, joka on substituomaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C₁-C₁₂-alkoksilla, C₂-C₁₂-alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyliotiolla, fenyyliotiokarbonyyllillä, NR₅R₆:lla, C₁-C₁₂-alkyyლისulfonyyllillä, fenyyლისulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C₂-C₆-alkanoyyllillä;

25 tai R₄ on C₂-C₁₈-alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituomaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C₁-C₁₂-alkoksilla, C₂-C₁₂-alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyliotiolla, fenyyliotiokarbonyyllillä, NR₅R₆:lla, C₁-C₁₂-alkyyლისulfonyyllillä, fenyyლისulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C₂-C₆-alkanoyyllillä;

30 tai R₄ on C₂-C₁₈-alkanoyyli, joka on substituomaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C₁-C₁₂-alkoksilla, C₂-C₁₂-alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyliotiolla, fenyyliotiokarbonyyllillä, NR₅R₆:lla, C₁-C₁₂-

- alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-metyyli-fenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyylillä;
tai R_4 on C_1-C_{18} -alkyylisulfonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1-C_{12} -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, NR_5R_6 :lla, C_1-C_{12} -alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyylillä;
- 5 tai R_4 on fenyylisulfonyyli tai (4-metyylifenyyli)sulfonyyli;
- R_5 ja R_6 ovat toisistaan riippumatta vety tai C_1-C_{18} -alkyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu OH:lla, C_1-C_4 -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyylillä, C_1-C_{12} -alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_1-C_6 -alkanoyylillä;
- 15 tai R_5 ja R_6 ovat C_1-C_{18} -alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituoimaton tai substituoitu OH:lla, C_1-C_4 -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyylillä, C_1-C_{12} -alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_1-C_6 -alkanoyylillä;
- 20 tai R_5 ja R_6 ovat C_2-C_{18} -alkanoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1-C_{12} -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyylillä, C_1-C_{12} -alkyyli-sulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyylillä;
- 30 tai R_5 ja R_6 ovat C_1-C_{18} -alkyylisulfonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1-C_{12} -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyylillä, C_1-C_{12} -alkyyli-sulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyylillä;
- 35 tai R_5 ja R_6 ovat C_1-C_{18} -alkyylisulfonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1-C_{12} -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä,

- lä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyylillä, C_1 - C_{12} -alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-metyyli-fenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyylillä;
tai R_5 ja R_6 ovat fenyyli, bentsoyyli, fenyylisulfonyyli,
5 (4-metyylifenyyli)sulfonyyli, naftyylisulfonyyli, ant-rasyylisulfonyyli tai fenantryylisulfonyyli;
tai R_5 ja R_6 yhdessä typpiä atomin kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, muodostavat 5-, 6- tai 7-jäsenisen renkaan, joka voi olla katkaistu ryhmällä -O- tai -NR₄-;
- 10 R_7 on vety, fenyyli, C_1 - C_{18} -alkyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, NR₅R₆:lla, C_1 - C_{12} -alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä,
15 lä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyylillä;
tai R_7 on C_2 - C_{18} -alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -
20 alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, NR₅R₆:lla, C_1 - C_{12} -alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyylillä;
tai R_7 on C_2 - C_{18} -alkanoyyli, joka on substituoimaton tai
25 substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, NR₅R₆:lla, C_1 - C_{12} -alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-metyyli-fenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyylillä;
30 tai R_7 on C_1 - C_{18} -alkyylisulfonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyylillä, fenoksilla, fenoksikarbonyylillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyylillä, NR₅R₆:lla, C_1 - C_{12} -alkyylisulfonyylillä, fenyylisulfonyylillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyylillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyylillä;
35

- tai R_7 on fenyyylisulfonyyli tai (4-metyylifenyyli)sulfonyyli;
 R_8 , R_9 ja R_{10} ovat toisistaan riippumatta C_1 - C_6 -alkyyli,
joka on substituoimaton tai substituoitu halogeenilla;
tai R_8 , R_9 ja R_{10} ovat fenyyli, joka on substituoimaton
5 tai substituoitu C_1 - C_4 -alkyyllillä tai halogeenilla;
tai R_9 ja R_{10} yhdessä ovat 1,2-fenyleeni tai C_2 - C_6 -alkyleeni,
joka on substituoimaton tai substituoitu C_1 - C_4 -alkyyllillä tai halogeenilla.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kemiallisesti vahvistettu valoestopinnoitekoostumua, **tunnettu** siitä, että se sisältää kaavan I, II ja III mukaisia yhdisteitä, joissa X ja R_2 ovat molemmat fluori.
- 15 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kemiallisesti vahvistettu valoestopinnoite, **tunnettu** siitä, että kaavan I, II ja III mukaisissa yhdisteissä
 R_1 on fenyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla radikaalilla C_1 - C_{12} -alkyyli, fenyyli-
20 C_1 - C_3 -alkyyli, halogeeni, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , jolloin substituentit OR_4 mahdollisesti muodostavat 6-jäsenisen renkaan radikaalien R_4 kautta; tai R_1 on naftyyli tai tienyyli;
- 25 R'_1 on  ;
- A on -O- tai -S-;
 A_1 on C_1 - C_{12} -alkyleeni;
 R_2 on halogeeni tai C_1 - C_{10} -haloalkyyli;
30 R_3 on C_1 - C_{16} -alkyyylisulfonyyli, kamforyylisulfonyyli, fenyyli- C_1 - C_3 -alkyyylisulfonyyli, fenyyylisulfonyyli, naftyyylisulfonyyli, joissa fenyyylisulfonyyliradikaalin fenyyli-ryhmä on substituoimaton tai substituoitu C_1 - C_{16} -alkyyllillä tai OR_4 :llä;
35 R'_3 on fenyleenidisulfonyyli;
X on fluori;

R_4 on fenyyli, C_1 - C_{18} -alkyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu C_2 - C_{18} -alkoksikarbonyylillä; tai R_4 on C_2 - C_{18} -alkyyli, jonka katkaisee yksi tai useampi -O- ja joka on substituoitu fenyyllillä;

- 5 R_5 ja R_6 ovat C_1 - C_{18} -alkyyli ja
 R_7 on fenyyli tai C_1 - C_{18} -alkyyli.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kemiallisesti vahvistettu positiivinen valoestopinnoitekoostumus, joka sisältää

- (a1) ainakin yhden polymeerin, jossa on happolabiili ryhmä, joka hajoaa hapon läsnäollessa ja lisää liukoisuutta vesipitoisessa alkalisessa kehiteliuoksessa, ja/tai
 (a2) ainakin yhden monomeerisen tai oligomeerisen liu-
 15 kenemisinhibiittorin, jossa on happolabiili ryhmä, joka hajoaa hapon läsnäollessa ja lisää liukoisuutta vesipitoisessa alkalisessa kehiteliuoksessa, ja/tai
 (a3) ainakin yhden alkaliliukoisen monomeerisen, oligomeerisen tai polymeerisen yhdisteen, ja
 20 (b) valoherkkänä happodonorina ainakin yhden kaavan I, II tai III mukaisen yhdisteen.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kemiallisesti vahvistettu negatiivinen valoestopinnoitekoostumus, joka sisältää

- (a4) alkaliliukoisen hartsin sideaineena;
 (a5) komponentin, joka hapolla katalysoitaessa silloittuu itsensä ja/tai sideaineen kanssa, ja
 (b) valoherkkänä happodonorina ainakin yhden kaavan I, II
 30 tai III mukaisen yhdisteen.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen kemiallisesti vahvistettu valoestopinnoitekoostumus, joka komponenttien (a) ja (b), tai komponenttien (a1), (a2), (a3) ja
 35 (b) tai komponenttien (a4), (a5) ja (b) lisäksi sisältää muita lisäaineita (e), muita valoherkkiä happodonorihy-

disteitä (b1), muita valoinitiaattoreita (d) ja/tai herkisteitä (e).

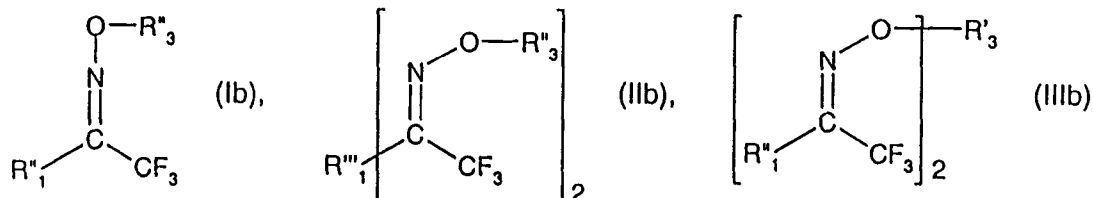
7. Menetelmä valoestopinnoitteen valmistamiseksi

5 tunnettu siitä, että

- (1) levitetään edellä kuvattua koostumusta substraatille;
- (2) jälkikäsitellään koostumus kovettamalla se kuumentaan lämpötiloissa, jotka ovat välillä 60 °C ja 160 °C;
- (3) säteilytetään kuvakohtaisesti valolla, jonka aallonpituus on välillä 150 nm ja 1500 nm;
- (4) mahdollisesti jälkikövetetaan kuumentamalla koostumusta lämpötiloissa, jotka ovat välillä 60 °C ja 160 °C;
- ja
- (5) kehitetään liuottimella tai vesipitoisella alkalisel-
- 15 la kehitteellä.

8. Kaavan Ib, IIb tai IIIb mukainen yhdiste

20



25

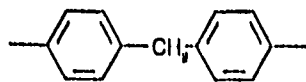
jossa

- R''₁ on fenyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu yhdellä tai useammalla ryhmällä, joka on C₁-C₁₂-alkyyli, fenyyli-C₁-C₃-alkyyli, C₁-C₄-haloalkyyli, halogeeni, fenyyli, OR₄, NR₅R₆, SR₇, SOR₇ ja/tai SO₂R₇, jolloin substituentit OR₄, NR₅R₆ ja SR₇ mahdollisesti muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R₄, R₅, R₆ ja/tai R₇ kautta fenyyliin renkaan muiden substituenttien tai fenyyliin renkaan yhden hiiliatomin kanssa;
- 30
- 35

tai R''_1 on naftyyli, antrasyyli tai fenantryyli, joista jokainen on substituoimaton tai substituoitu ryhmällä, joka on C_1 - C_6 -alkyyli, fenyyli, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , jolloin substituentit OR_4 , NR_5R_6 ja SR_7 mahdollisesti muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta naftyyli-, antrasyyli- tai fenantryylirenkaan muiden substituenttien tai naftyyli-, antrasyyli- tai fenantryylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa;

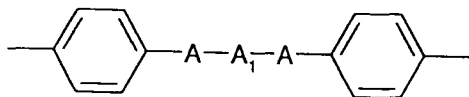
- 10 tai R''_1 on heteroaryyliradikaali, joka on substituoimaton tai substituoitu ryhmällä, joka on C_1 - C_6 -alkyyli, fenyyli, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 ja/tai SO_2R_7 , jolloin substituentit OR_4 , NR_5R_6 ja SR_7 mahdollisesti muodostavat 5- tai 6-jäsenisiä renkaita radikaalien R_4 , R_5 , R_6 ja/tai R_7 kautta
15 heteroaryylirenkaan muiden substituenttien tai heteroaryylirenkaan yhden hiiliatomin kanssa;

R'''_1 on fenyleeni, naftyleeni



- 20 difenyleeni tai oksidifenyleeni, jolloin nämä radikaalit ovat substituoimattomia tai substituoituja C_1 - C_{12} -alkyyllillä;

tai R'''_1 on



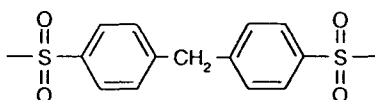
25

A on $-O-$, $-S-$, $-NR_4-$, $-O(CO)-$, $-S(CO)-$, $NR_4(CO)-$, $-SO-$, $-SO_2-$ tai $-OSO_2-$;

A_1 on C_1 - C_{12} -alkyleeni tai C_2 - C_{12} -alkyleeni, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä $-O-$;

- 30 R'''_3 on C_1 - C_{16} -alkyyლისulfonyyli, fenyyli- C_1 - C_3 -alkyyli-sulfonyyli, kamforyylisulfonyyli, naftyyლისulfonyyli, trimeyylifenyylisulfonyyli tai fenyyლისulfonyyli, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla C_2 - C_{16} -alkyyllillä, C_1 - C_4 -alkoksilla, C_1 - C_4 -haloalkyyllillä ja/tai halogeenilla;
35 ja

R'_3 on fenyleenidisulfonyyli, naftyleenidisulfonyyli



difenyleenidisulfonyyli tai oksidifenyleenidisulfonyyli, jolloin nämä radikaalit ovat substituoimattomia tai substituoituja C_1 - C_{12} -alkyyllillä; tai R'_3 on C_2 - C_{12} -alkyleenidisulfonyyli;

R_4 on vety, fenyyli, C_1 - C_{12} -alkyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyilitiolla, fenyyilitiokarbonyyllillä, ryhmällä NR_5R_6 , C_1 - C_{12} -alkyyylisulfonyyllillä, fenyyylisulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyyllillä;

tai R_4 on C_1 - C_{12} -alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyilitiolla, fenyyilitiokarbonyyllillä, ryhmällä NR_5R_6 , C_1 - C_{12} -alkyyylisulfonyyllillä, fenyyylisulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyyllillä;

tai R_4 on C_2 - C_{12} -alkanoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyilitiolla, fenyyilitiokarbonyyllillä, NR_5R_6 :lla, C_1 - C_{12} -alkyyylisulfonyyllillä, fenyyylisulfonyyllillä, (4-metyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyyllillä; tai R_4 on C_1 - C_{12} -alkyyylisulfonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla, C_1 - C_{12} -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyilitiolla, fenyyilitiokarbonyyllillä, NR_5R_6 :lla, C_1 - C_{12} -alkyyylisulfonyyllillä, fenyyylisulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2 - C_6 -alkanoyyllillä, tai R_4 on fenyyylisulfonyyli tai (4-metyylifenyyli)sulfonyyli;

R_5 ja R_6 ovat toisistaan riippumatta vety tai C_1 - C_{12} -alkyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu OH:lla C_1 - C_4 -alkoksilla, C_2 - C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyilitiolla, fenyyilitiokarbonyyllillä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyyllillä, C_1 - C_{12} -

- alkyylisulfonyyllillä, fenyylisulfonyyllillä, (4-metyyli-fenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_1-C_6 -alkanoyyllillä;
 tai R_5 ja R_6 ovat C_2-C_{12} -alkyyli, joka on katkaistu yhdellä
 tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituoimaton
 5 tai substituoitu OH:lla, C_1-C_4 -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkok-
 sikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fe-
 nyylitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, fenyyliaminolla,
 fenyyliaminokarbonyyllillä, C_1-C_{12} -alkyylisulfonyyllillä,
 fenyylisulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä
 10 ja/tai C_1-C_6 -alkanoyyllillä;
 tai R_5 ja R_6 ovat C_2-C_{12} -alkanoyyli, joka on substituoima-
 ton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1-C_{12} -alkoksilla,
 C_2-C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyy-
 lillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, fenyy-
 15 liami-nolla, fenyyliaminokarbonyyllillä, C_1-C_{12} -alkyy-
 lisulfonyyllillä, fenyylisulfonyyllillä, (4-metyylifenyy-
 li)sulfonyyllillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyyllillä;
 tai R_5 ja R_6 ovat C_1-C_{12} -alkyylisulfonyyli, joka on subs-
 tituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1-C_{12} -
 20 alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fen-
 oksikarbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllil-
 lä, fenyyliaminolla, fenyyliaminokarbonyyllillä, C_1-C_{12} -
 alkyylisulfonyyllillä, fenyylisulfonyyllillä, (4-metyyli-
 fenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyyllillä; tai R_5
 25 ja R_6 ovat fenyylisulfonyyli, (4-metyylifenyyli)-sul-
 fonyyli,
 tai R_5 ja R_6 ovat fenyyli, bentsoyyli, naftyylisulfonyyli,
 antrasyylisulfonyyli tai fenantryylisulfonyyli,
 tai R_5 ja R_6 yhdessä typpi-atomien kanssa, johon ne ovat
 30 sitoutuneet, muodostavat 5-, 6- tai 7-jäsenisen renkaan,
 joka mahdollisesti on katkaistu ryhmällä -O- tai -NR₄-;
 R_7 on vety, fenyyli, C_1-C_{12} -alkyyli, joka on substituoim-
 aton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1-C_{12} -alkok-
 silla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksi-
 35 karbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä,
 ryhmällä NR₅R₆, C_1-C_{12} -alkyylisulfonyyllillä, fenyylisul-

fonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyyllillä;

tai R_7 on C_2-C_{12} -alkyyli, joka on katkaistu yhdellä tai useammalla ryhmällä -O- ja joka on substituoimaton tai

5 substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1-C_{12} -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, ryhmällä NR_5R_6 , C_1-C_{12} -alkyyliisulfonyyllillä, fenyyliisulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyyllillä;

10 tai R_7 on C_2-C_{12} -alkanoyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1-C_{12} -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, ryhmällä NR_5R_6 , C_1-C_{12} -alkyyliisulfonyyllillä, fenyyliisulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyyllillä;

15 tai R_7 on C_1-C_{12} -alkyyliisulfonyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu fenyyllillä, OH:lla C_1-C_{12} -alkoksilla, C_2-C_{12} -alkoksikarbonyyllillä, fenoksilla, fenoksikarbonyyllillä, fenyyliitiolla, fenyyliitiokarbonyyllillä, ryhmällä NR_5R_6 , C_1-C_{12} -alkyyliisulfonyyllillä, fenyyliisulfonyyllillä, (4-metyylifenyyli)sulfonyyllillä ja/tai C_2-C_6 -alkanoyyllillä;

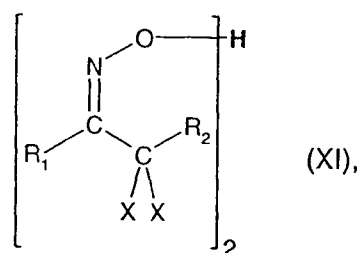
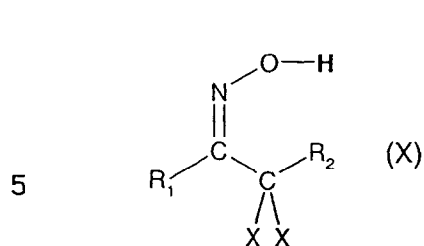
tai R_7 on fenyyliisulfonyyli tai (4-metyylifenyyli)sulfonyyli;

25 edellyttäen, että jos R''_1 on 4-metyylifenyyli tai 4-oktyylifenyyli, niin R''_5 ei ole metaanisulfonyyli.

9. Menetelmä patenttivaatimuksessa 1 esitetyn kaavan I,

II tai III mukaisten oksiimiesteriyhdisteiden tai patenttivaatimuksessa 8 esitetyn kaavan Ib, IIb tai IIIb mukaisten oksiimiesteriyhdisteiden termisesti pysyvän isomeerin spesifiseksi valmistamiseksi, tunnettu siitä, että

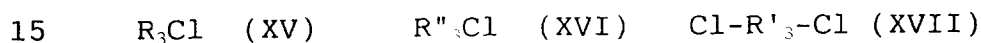
35 (1) käsitellään hapolla kaavan X tai XI mukaisten vastavien oksiimiyhdisteiden isomeerista seosta, joka on saatu tavanomaisin menetelmin,



joissa R_1 , R_2 ja X tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 1,

10 ja

(2) näin valmistettu yksittäinen isomeerinen oksiimiyhdiste saatetaan reagoimaan vastaavien kaavan XV, XVI tai XVII mukaisten happohalogenidien kanssa



joissa R_3 ja R'_3 tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 1 ja R''_3 tarkoittaa samaa kuin patenttivaatimuksessa 10.

20

10. Koostumus, joka sisältää

(a) yhdistettä, joka kovenee hapon vaikutuksesta, tai yhdistettä, jonka liukoisuus kasvaa hapon vaikutuksesta, ja

25

(b) valoherkkänä happodonorina ainakin yhtä patenttivaatimuksen 8 mukaista kaavan Ib, IIb tai IIIb mukaista yhdistettä.

30

11. Patenttivaatimuksessa 8 esitetyn kaavan Ib, IIb tai IIIb mukaisten yhdisteiden käyttö valoherkkinä happodonoreina koostumuksissa, jotka voidaan silloittaa hapon vaikutuksella, ja/tai liukenemisvahventeina koostumuksissa, joissa liukoisuus kasvaa hapon vaikutuksesta.

35

12. Menetelmä yhdisteiden, jotka voidaan silloittaa hapon vaikutuksella, silloittamiseksi, jossa menetelmässä patenttivaatimuksessa 8 esitetyn kaavan Ib, IIb ja/tai IIIb

mukainen yhdiste lisätään edellä mainittuihin yhdisteisiin ja säteilytetään kuvakohtaisesti tai koko alueen yli valolla, jonka aallonpituus on 150-1500 nm.

- 5 13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä pintapää-
lysteiden, painomusteiden, painolevyjen, hammaskoostumus-
ten, värisuodattimien, estopinnoitteiden tai kuvantalti-
ointimateriaalien tai holograafisten kuvien rekisteröimi-
seksi tarkoitettujen kuvantaltiointimateriaalien valmis-
10 tamiseksi.
14. Patenttivaatimuksessa 1 esitettyjen kaavojen I, II
tai III mukaisten yhdisteiden käyttö valoherkkinä happo-
donoreina värisuodattimien tai kemiallisesti vahvistettu-
15 jen estopinnoitemateriaalien valmistuksessa.

A
A
S
S
S
S
S

S
S
S
S
S
S
S