



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **178155**

(13) **B**

(51) **Int Cl⁶ C 08 F 8/14, 12/22**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	912557	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	28.06.91	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	28.06.91	(30) Prioritet	29.06.90, US, 548344
(41) Alm. tilgj.	30.12.91		26.10.90, US, 604847
(44) Utlegningsdato	23.10.95		28.05.91, US, 706601

(71) Patentsøker	Hoechst Celanese Corp, Route 202-206 North, Somerville, NJ 08876, US
(72) Oppfinner	Michael T. Sheehan, Corpus Christi, TX, US James H. Rea, Corpus Christi, TX, US
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Fremgangsmåte for fremstilling av polymerer og kopolymerer av 4-hydroksystyren eller substituert 4-hydroksystyren med lav optisk tetthet**

(56) **Anførte publikasjoner** US 4822862, US 4857601, US 4898916

(57) **Sammendrag** Fremgangsmåte for fremstilling av polymerer omfattende poly(4-hydroksystyren) og/eller substituert poly(4-hydroksystyren). Polymerene har lav optisk tetthet (absorbans) i bølglengdeområde 240 til 260 nm, så vel som i det nære UV- og synlige spektrum (310-800 nm). Polymerene fremstilles ved polymerisering av 4-acetoksystyren og/eller substituerte 4-acetoksystyrenmonomerer, med eller uten andre komonomerer, og etterfølgende transforestring. Polymerene fremstilles fortrinnsvis ved anvendelse av minst én alkohol som reaksjonsmedium, et kjedeoverføringsmiddel og en transforestringsreaktant. Polymerene er spesielt anvendelige som fotoresistorkomponenter i kombinasjon med dyp-UV-, røntgenstråle- og E-stråle-avbildningssystemer.

For å erholde polymerer med lav optisk tetthet ved 240-260 nm, må det anvendes en initiatorstruktur som ikke vesentlig absorberer ved 240-260 nm, en initiatorkonsentrasjon mindre enn 3 mol% av monomeren (monomere), for å erholde en polymeriseringsomdannelse på minst 90 vekt%, eller resterende monomer (monomerer) må fjernes fra reaksjonsmediet før transforestring, og transforestringsomdannelsen av de polymeriserte monomerer må minst være 85 vekt%. Anvendelse av transforestringskatalysatorer som kan gi dannelsen av kjemiske strukturer med absorpsjon ved 240-260 nm må også unngås.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av polymerer og kopolymerer av 4-hydroksystyren eller substituert 4-hydroksystyren med lav optisk tetthet. Polymerene har lav optisk tetthet (absorbans) over et bølge-
5 lengdeområde fra tilnærmet 240 til 260 nm, så vel som lav optisk tetthet over det synlige og nære UV-spektrum (310-800 nm). Slike polymerer kan fremstilles ved anvendelse av en enkelt forbindelse som tjener som et reaksjonsmedium for polymeriseringen, som et kjedeoverføringsmiddel og som en trans-
10 forestringsreaktant, noe som tilveiebringer en usedvanlig økonomisk prosess. Polymerene fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse er spesielt anvendelige (direkte eller i modifisert form) som fotoresistansmaterialer for dybde-UV, røntgen og E-stråleavbildningssystemer.

15 Det foreligger tallrike anvendelser innenfor halvlederindustrien som krever fotoresistansmaterialer med lav absorbans i det dype UV-bølgelengdeområde (240-260 nm). "Novolak"-fotoresistanspolymerene som har vært anvendt for optisk litografi er begrenset til bølgelengder lengre enn 300 nm på
20 grunn av den høye absorbans av "Novolak"-materialet ved kortere bølgelengder. Det er nylig erfart at polymerer og kopolymerer av 4-hydroksystyren og substituerte 4-hydroksystyrene er spesielt anvendelige over et bølgelengdeområde fra tilnærmet 240 til 260 nm. Den molare absorpsjonsevne (ϵ) av
25 slike polymerer og kopolymerer over dette bølgelengdeområde er så lav som tilnærmet 50 liter $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

Det foreligger et behov for en økonomisk fremgangsmåte eller prosess for fremstilling av polymerer og kopolymerer av 4-hydroksystyren og substituert 4-hydroksystyren.

30 US patentskrift nr. 4 822 862 beskriver homopolymerisering og kopolymerisering av 4-acetoksystyrenmonomer (4-ASM) i en vandig emulsjon, og uten isolering, hydrolyse av polymerene og kopolymerene av 4-ASM til homopolymerer og kopolymerer av 4-hydroksystyren ved anvendelse av en base.

35 US patentskrift nr. 4 912 173 beskriver en fremgangsmåte for hydrolysering av homopolymerer av 4-ASM til homopolymerer av 4-hydroksystyren. Hydrolysen utføres i en vandig suspensjon i nærvær av en nitrogeninnholdende base.

Europeisk patentskrift nr. 343 986 beskriver fremstilling av polymerer av 4-ASM eller polymerer av 4-hydroksystyren ved suspensjonspolymerisering. Suspensjonspolymeriseringen omfatter dannelse av en vandig suspensjon av 4-ASM i
5 nærvær av polyakrylsyre og minst to fritt radikal-katalysatorer, av hvilke den ene har en halveringstid på 1 time under 100 °C, og den andre har en halveringstid på 1 time over 100 °C.

Suspensjonen oppvarmes til 70-95 °C for å oppnå til-
10 nærmest 50 vekt% polymerisering, og deretter fullføres polymeriseringen ved oppvarming over 95 °C. For å danne polymeren av 4-hydroksystyren (4-HSM), reduseres reaksjonstemperaturen deretter til mellom 30 og 95 °C, og suspensjonen omsettes med ammoniumhydroksid i en mengde på minst 2 mol ammoniakk for
15 hver ekvivalent 4-ASM.

Poly(4-hydroksystyren) fremstilt ved den ovenfor beskrevne fremgangsmåte har en typisk absorbans ved 248 nm i området fra tilnærmet 300 til 350 liter $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ (molar absorpsjonsevne, ϵ).

20 US patentskrift nr. 4 898 916 beskriver en fremgangsmåte for omdannelse av poly(4-acetoksystyren) (4-PAS) til poly(4-hydroksystyren) (4-PHS). Fremgangsmåten omfatter: a) dannelse av en alkoholisk suspensjon av (4-PAS); b) tilsetning av en syre til suspensjonen og c) opprettholdelse av suspensjonstemperaturen ved 20-65 °C inntil polymeren løser seg i
25 alkoholen, noe som viser fullstendig omdannelse av acetoksygrupper til fenolgrupper.

Patentkrav er rettet på fremgangsmåter hvori 4-ASM polymeriseres til en homopolymer eller en kopolymer med en
30 annen kopolymeriserbar monomer, og spesielt hvori komonomeren er styren. 4-PHS eller kopolymerer av 4-HSM er forventet å ha en molar absorpsjonsevne, ϵ , fra tilnærmet 300 til 1000 avhengig av 4-PAS anvendt som forløperen for den beskrevne reaksjon.

35 US patentskrift nr. 4 689 379 beskriver hydrolyse av polymerer av 4-ASM ved metanolyse med kvaternære ammoniumhydroksider til 4-PHS.

Europeisk patentsøknad nr. 87307912.3 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av polymerer omfattende 4-PHS

ved først omsetning av 4-ASM med metanol, etterfulgt av omsetning av 4-ASM, metanol, 4-HSM, polymerer av 4-ASM og polymerer av 4-HSM, i nærvær av en ammoniumbase ved anvendelse av en fri radikal-initiator. Initiatoren er utvalgt fra en gruppe initiatorer omfattende benzoylperoksid, lauroylperoksid, acetylperoksid, kumenhydroperoksid og parametanhydroperoksid.

G. Pawlowski et al. beskrev polymeriseringen av 3-metyl-4-acetoksystyren ved anvendelse av 2,2'-azobis(2-metylpropannitril) i tetrahydrofuran (THF) for å danne poly(3-metyl-4-acetoksystyren) ved SPIE-møtet holdt i San Jose, California, mars 1990.

Poly(3-metyl-4-acetoksystyren) polymerisert av G. Pawlowski et al. i THF ble isolert (utfelt) og tørket før etterfølgende anvendelse. Dette tørkede poly(3-metyl-4-acetoksystyren) kan deretter suspenderes i metanol og behandles som beskrevet ovenfor av B. Gupta et al., for å tilveiebringe homopolymerer og kopolymerer av poly(3-metyl-4-hydroksystyren).

Fremstilling av 4-HSM-polymerer ved anvendelse av en kombinasjon av de ovenfor angitte teknikker ville imidlertid bli meget kostbar. THF-løsemidlet anvendt av Pawlowski et al. ved polymerisering av 4-PAS, er toksisk. I tillegg vil utfelling og tørking av 4-PAS medføre ytterligere omkostninger i form av enhetsoperasjoner og renovasjon. I tillegg er fremgangsmåten beskrevet i US patentskrift nr. 4 898 916, vanskelig å utføre i stor skala på grunn av problemer som oppstår ved tillaging av en suspensjon av 4-PAS i alkohol. 4-PAS har en tendens til å "klumpe seg" eller forbli i agglomerert form i alkoholen på grunn av uoppløselighet.

Sammendrag av oppfinnelsen

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det funnet at, til tross for den delvise uoppløselighet av poly(4-acetoksystyren) (4-PAS) i alkoholer, det er mulig å polymerisere homopolymerer, kopolymerer og terpolymerer (i det etterfølgende referert til som "polymerer") omfattende poly(4-acetoksystyren) og/eller substituert poly(4-acetoksystyren) (S-4-PAS) i et alkoholisk reaksjonsmedium, og deretter å transforestre polymeren omfattende 4-PAS og/eller S-4-PAS, fortrinnsvis i det samme

alkoholiske reaksjonsmedium, for å danne en polymer omfattende poly(4-hydroksystyren) (4-PHS) og/eller substituert poly(4-hydroksystyren) (S-4-PHS). Den innledende polymerisering av 4-acetoksystyrenmonomer (4-ASM) og/eller substituert 4-acetoksystyrenmonomer (S-4-ASM) for å danne en polymer omfattende 4-PAS og/eller S-4-PAS, utføres på en måte som tillater dannelsen av en transforestringsreaksjonsblanding som ikke omfatter mer enn 10 vekt% restmonomer (monomerer) (basert på den dannede polymer). Denne 10 vekt% restmonomer kan oppnås ved 90 % om-

10 dannelsen av alle de opprinnelig tilstedeværende monomerer under polymeriseringsreaksjonen, eller ved å fjerne slike monomerer fra reaksjonsblandingen etter at polymeriseringen er fullført, men før transforestringsreaksjonen. Den innledende konsentrasjon av monomer i monomer-/reaksjonsmediumblandingen

15 er fortrinnsvis høyere enn 40 vekt%. Transforestringen av 4-PAS og/eller S-4-PAS utføres slik at minst 85 % av 4-PAS og/eller S-4-PAS omdannes til 4-PHS og/eller S-4-PHS.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer således en fremgangsmåte for fremstilling av poly(4-hydroksystyren) og/eller substituert poly(4-hydroksystyren) omfattende

20

a) omsetning av en blanding omfattende 4-acetoksystyrenmonomer og/eller substituert 4-acetoksystyrenmonomer, og en initiator for å danne en polymer omfattende poly(4-acetoksystyren) og/eller substituert poly(4-acetoksystyren),

25 etterfulgt av

b) transforestring av poly(4-acetoksystyrenet) til poly(4-hydroksystyren) og/eller transforestring av det substituerte poly(4-acetoksystyren) til substituert poly(4-hydroksystyren), og eventuelt

30 c) isolering av polymerene fra transforestringsreaksjonsmediet, kjennetegnet ved at initiatoren anvendt i a) og dens nedbrytningsprodukter, alene eller sammen med polymerbeskyttende grupper, ikke vesentlig absorberer stråling i bølgelengde-

35 området fra 240 til 260 nm, eller at initiatoren er til stede i en konsentrasjon på mindre enn tilnærmet 3 mol% av monomeren, og at omsetningen utføres i et reaksjonsmedium omfattende minst ett organisk løsningsmiddel, hvorved, enten som et resultat av monomeromdannelse eller på grunn av fjerning av

resterende monomerer, 10 vekt% eller mindre av resterende monomer, basert på vekten av den dannede polymer, er til stede i den anvendte reaksjonsblanding under det etterfølgende transforestringsreaksjonstrinn; og at transforeseringen i

5 b) utføres i et transforestringsreaksjonsmedium omfattende minst én ekvivalent alkohol pr. ekvivalent ikke-transforestret poly(4-acetoksystyren) eller substituert poly(4-acetoksystyren), ved anvendelse av en syrekatalysator for å oppnå transforestringen, hvorved det oppnås minst 85 vekt% om-

10 dannelselse av poly(4-acetoksystyren) til poly(4-hydroksystyren), og/eller substituert poly(4-acetoksystyren) til substituert poly(4-hydroksystyren).

Som beskrevet ovenfor ville det være mulig å danne polymerer omfattende 4-PAS og/eller S-4-PAS ved å polymerisere

15 startmonomerene til mindre enn 90 % omdannelse, så lenge som restmonomer fjernes fra polymeriseringsreaksjonsblandingen før transforestringsreaksjonen. Det er funnet at ved fremstilling av homopolymerer og kopolymerer av 4-PAS og/eller S-4-PAS, når polymeriseringen av monomerer er i gang og den dannede polymer

20 øker i molekylvekt, blir polymeren uoppløselig i et alkoholisk polymeriseringsmedium. Det er deretter mulig å avbryte omrøringen av reaksjonsblandingen, tillate separasjon av den svellede polymer, dekantere det alkoholiske reaksjonsmedium inneholdende restmonomer, erstatte den dekanterte alkohol med

25 frisk, ren alkohol og fortsette med transforestringen. Denne fjerning av det 4-PAS- og/eller S-4-PAS-alkoholiske polymeriseringsmedium (og erstatning med frisk, ren alkohol) medfører at overskytende initiator, initiatorfragmenter, ureagert monomer og oligomerer fjernes, hvilke alle kan være kilder til

30 skadelig, optisk tetthetsøkende kontaminering av 4-PHS- og/eller S-4-PHS-produktet.

Beskrivelsen i det foregående er rettet på anvendelse av et alkoholisk løsningsmiddel som polymeriseringsreaksjonsmediet fordi dette er den mest foretrukne utførelsesform av

35 foreliggende oppfinnelse. Andre oppløsningsmidler kan imidlertid anvendes ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse, så lenge som det er tilstrekkelig alkohol til stede under transforestringstrinnet til at transforestring kan finne sted.

Foretrukne "andre løsningsmidler" er polare løsningsmidler som ikke inneholder acetatgrupper. I en mindre foretrukket utførelsesform av foreliggende oppfinnelse kan disse polare løsningsmidler anvendes som det eneste løsningsmiddel under polymerisering av polymeren omfattende 4-acetoksystyren og/eller substituert 4-acetoksystyren; en alkohol må deretter imidlertid tilsettes til en polymer omfattende 4-hydroksystyren og/eller substituert 4-hydroksystyren før transforestringen. I en mer foretrukket utførelsesform av foreliggende oppfinnelse vil det polare løsningsmiddel anvendes som et kolløsningsmiddel med en alkohol gjennom hele fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse. Eksempler på egnede polare løsningsmidler innbefatter tetrahydrofuran, metyletylketon, aceton og 1,4-dioksan.

Ikke-polare løsningsmidler kan anvendes som kolløsningsmidler i kombinasjon med en alkohol, forutsatt at konsentrasjonen av det ikke-polare løsningsmiddel er tilstrekkelig lav. Det ikke-polare løsningsmiddel er vanligvis til stede i en konsentrasjon mindre enn 25 vekt%. Eksempler på egnede ikke-polare løsningsmidler innbefatter heptan, heksan og cykloheksan.

Andre komonomerer kan kopolymeriseres i kombinasjon med 4-ASM og/eller S-4-ASM, så lenge som de andre komonomerer ikke absorberer ved bestrålingsbølgelengder fra tilnærmet 240 til 260 nm.

"Substituert" som referert til ovenfor, er ment å bety at ringstrukturen av molekylet har substituentgrupper bundet dertil, hvori substituentgruppene er metyl eller etyl. Foretrukne substituentgrupper er metyl, og de foretrukne substitusjonsstillinger er 3-, 5- eller 3- og 5-stillingene.

Det er mulig å erholde polymerer omfattende 4-PHS og/eller S-4PHS med en molar absorpsjonsevne, ϵ , fra tilnærmet 40 til 250 (ved en bølgelengde på 248 nm) ved anvendelse av fremgangsmåten beskrevet ovenfor. For å erholde en polymer omfattende 4-PHS og/eller S-4-PHS med denne ovennevnte absorpsjonsevne ved 248 nm, er det nødvendig at:

1) a. Det anvendes en polymerisasjonsinitiator som ikke omfatter en absorpsjonsmiddelstruktur; absorpsjonsmiddelstrukturer som aromatiske ringer øker typisk molar absorp-

sjonsevne, ϵ_{248} , med en faktor på 2 når den vektmidlere molekylvekt av polymeren omfattende 4-PHS eller S-4-PHS varierer fra tilnærmet 5000 til 25000 (som bestemt ved gelgjennomtrengningskromatografi (GPC mot polystyrenstandarder)), eller

5 b. Det anvendes en polymerisasjonsinitiator som ikke omfatter en absorpsjonsmiddelstruktur, men som begrenser initiatorkonsentrasjonen til mindre enn tilnærmet 3 mol% av monomeren anvendt for å fremstille polymeren.

 - 2) Det erholdes en polymerisasjonsomdannelse av
10 monomeren (monomerene) på minst 90 vekt%; eller restmonomer (monomerer) fjernes fra reaksjonsmediet slik at restmonomer i den etterfølgende transforestringsreaksjonsblanding ikke omfatter mer enn 10 vekt% av polymeren omfattende 4-PAS og/eller S-4-PAS polymer.

15 3) Det erholdes en transforestringsomdannelse på minst 85 vekt%;

 4) Det anvendes syrekatalysatorer i alkoholysetransforestringen av polymeren omfattende 4-PAS eller S-4-PAS til polymeren omfattende henholdsvis 4-PHS eller S-4-PHS; anvendelse av basiske katalysatorer kan forårsake dannelse av
20 kinoner og andre kjemiske strukturer som absorberer over bølgelengdeområdet 240-260 nm, og som også kan absorbere over de nære UV- og de synlige bølgelengder fra tilnærmet 310-800 nm. 4-PHS fremstilt ved anvendelse av basiske katalysatorer er typisk opake og har en brun farge.

 Det er også tilrådelig å unngå monomere lagringsinhibitorer som vesentlig absorberer over de dype UV-bølgelengder.

 Sammensetningen av polymerene fremstilt ved fremgangsmåten beskrevet ovenfor er bestemt empirisk for å tilfredsstille spesifikke krav som fører til den ønskede lave optiske tetthet (absorpsjonsevne på 250 eller mindre) over bølgelengdeområdet 240-260 nm. Nærmere bestemt inneholder polymeren omfattende 4-PHS (og/eller S-4-PHS) mindre enn til-
35 nærmet 2,5 vekt% av resterende 4-hydroksystyrenmonomer (eller derivatrester derav). Når polymeren inneholder så mye som 2,5 vekt% av en slik resterende 4-hydroksystyrenmonomer, må mengden av poly-4-acetoksytyren som forblir i polymeren (på grunn av mindre enn 100 % transforestring) være mindre enn

tilnærmet 2,5 vekt% av polymeren. Når polymeren inneholder mindre enn 2,5 vekt% av den resterende 4-hydroksystyrenmonomer (eller derivatrester derav), kan mengden av poly-4-acetoksy-styren som forblir i polymeren være større. Når f.eks. rester-
5 ende 4-hydroksystyrenmonomer er mindre enn tilnærmet 0,7 vekt% av polymeren, må innholdet av poly(4-acetoksytyren) være mindre enn tilnærmet 13 vekt% av polymeren.

For å oppnå et klart uttrykk for ideen ved foreliggende oppfinnelse er språket forenklet i deler av den følgende
10 tekst ved å beskrive foreliggende oppfinnelse uttrykt ved fremstillingen av polymerer omfattende poly(4-hydroksystyren). Det er imidlertid ment at polymerer omfattende substituert poly(4-hydroksystyren) også er inkludert. Når en atskillelse er nødvendig, eller når språket ikke blir for tungt, omtales
15 4-acetoksytyrenmonomerer spesielt.

Den forenklede "enkeltkolbe"-fremgangsmåte ifølge foreliggende oppfinnelse kan anvendes for fremstilling av polymerer bestående av poly(4-hydroksystyren) og omfatter de følgende trinn:

20 a) omsetning av en blanding bestående av 4-acetoksytyren (monomer) og en initiator, hvilken initiator i seg selv, dens nedbrytningsprodukter og de beskyttede strukturer som den danner, ikke gir noen vesentlig absorpsjon i bølglengdeområdet 240-260 nm; eller ved anvendelse av ikke mer enn
25 tilnærmet 3 mol% av en absorpsjonsinitiator pr. mol monomer i et organisk løsningsmiddelreaksjonsmedium, for å produsere en polymer omfattende 4-acetoksytyren; hvori, enten som et resultat av monomeromdannelse eller på grunn av fjerning av resterende monomer etter polymerisering, resterende monomer i
30 det etterfølgende transforestringsreaksjonsmedium ikke utgjør mer enn 10 vekt% av den dannede polymer omfattende 4-acetoksytyren; og

b) etterfulgt av transforestring av polymeren omfattende 4-acetoksytyren til en polymer omfattende 4-hydroksystyren i et transforestringsreaksjonsmedium omfattende minst
35 én ekvivalent alkohol pr. ekvivalent ikke-forestret poly(4-acetoksytyren), ved anvendelse av en syrekatalysator, hvori det oppnås minst 85 % omdannelse av poly(4-acetoksytyren) til poly(4-hydroksystyren).

I den mest foretrukne utførelsesform av foreliggende oppfinnelse er minst hovedmengden av det organiske løsningsmiddelreaksjonsmedium i trinn a) en C_1-C_5 (rettkjedet eller forgrenet) alkohol. I tillegg er transforestringsreaksjonsmedium i trinn b) vesentlig det samme reaksjonsmedium som anvendes i trinn a), eller en funksjonell ekvivalent derav.

Når monomer (monomerer) foruten 4-ASM og/eller S-4-ASM anvendes i kombinasjon med disse monomerer i den ovenfor beskrevne prosess, må den andre monomer inneholde minst én vinylgruppe og må ikke i vesentlig grad absorbere stråling i bølgelengdeområdet fra tilnærmet 240 til 260 nm.

Den forenklete fremgangsmåte ifølge foreliggende oppfinnelse kan anvendes for fremstilling av kopolymerer av 4-hydroksystyren med substituert 4-hydroksystyren, hvori den foretrukne substituerte 4-hydroksystyrenmonomer er utvalgt fra 4-hydroksystyren substituert i 3-, 5-, eller 3- og 5-stillingene med metyl- eller etylsubstituenten. Fremgangsmåte-trinnene for fremstilling av en kopolymer av 4-PHS med S-4-PHS omfatter:

a) omsetning av en blanding omfattende 4-acetoksy-styrenmonomer, substituert 4-acetoksy-styrenmonomer og en initiator, hvori initiatoren og dens nedbrytningsprodukter alene, og beskyttede strukturer som den produserer, ikke vesentlig absorberer stråling i bølgelengdeområdet fra tilnærmet 240 til 260 nm; eller, ved anvendelse av ikke mer enn tilnærmet 3 mol% av en absorpsjonsinitiator pr. mol monomer, i et organisk løsningsmiddelreaksjonsmedium, for å produsere en kopolymer av poly(4-acetoksy-styren) med substituert poly(4-acetoksy-styren) på en slik måte at resterende monomerer til stede i reaksjonsmediet under etterfølgende transforestringsreaksjonstrinn ikke utgjør mer enn 10 vekt% av kopolymeren dannet under reaksjonen; og

b) etterfulgt av transforestring av kopolymeren av poly(4-acetoksy-styren) og substituert poly(4-hydroksystyren) til kopolymerer av poly(4-hydroksystyren) og substituert poly(4-hydroksystyren), i et transforestringsreaksjonsmedium omfattende minst én ekvivalent alkohol pr. ekvivalent ikke-transforestret kopolymer, ved anvendelse av en syrekatalysator, for å oppnå transforestring av minst 85 % av poly(4-

acetoksystyren) og poly(4-hydroksystyren).

I den mest foretrukne utførelsesform av foreliggende oppfinnelse er minst hovedmengden av det organiske løsningsmiddelreaksjonsmedium i trinn a) en C_1 - C_5 (rettkjedet eller
5 forgrenet) alkohol. I tillegg er transforestringsreaksjonsmediet i trinn b) vesentlig det samme reaksjonsmedium som anvendt i trinn a), eller en funksjonell ekvivalent derav.

Den følgende beskrivelse angår utførelsesformer av foreliggende oppfinnelse, for hvilke fremgangsmåtettrinnene er
10 beskrevet ovenfor.

Initiatoren anvendt i trinn a) må ikke omfatte en struktur som nedbrytes til et fritt initiatorradikal, som alene eller som en polymerbeskyttende gruppe vesentlig absorberer i bølgelengdeområdet 240-260 nm, når mengden av en slik
15 initiator er høyere enn tilnærmet 3 mol% av monomeren. Slike absorberende frie initiatorradikaler, som bør unngås ved konsentrasjoner høyere enn de som er beskrevet ovenfor, innbefatter de med aromatiske bestanddeler, f.eks. benzoylperoksid, t-butylperoksybenzoat og di-t-butyl-di-peroksyftalat.
20 Eksempler på anvendelige initiatorer som ikke vesentlig absorberer i bølgelengdeområdet 240-260 nm inkluderer, men er ikke begrenset til, 2,2'-azobis(2,4-dimetylpentannitril, 2,2'-azobis(2-metylpropannitril, 2,2'-azobis(2-metylbutannitril, 1,1'-azobis(cykloheksankarbonitril), t-butyl-peroksy-pivalat, t-
25 amyl-peroksy-pivalat, t-butyl-peroksy-2-etylheksanoat, diisnonanoylperoksid, dekanoylperoksid, ravsyreperoksid, di(n-propyl)-peroksydikarbonat, di(sek.-butyl)-peroksydikarbonat, di(2-etyl-heksyl)-peroksydikarbonat, t-butylperoksyneodekanoat, 2,5-dimetyl-2,5-di(2-etylheksanoylperoksy)heksan, t-
30 amylperoksyneodekanoat, t-butylperoksy-neodekonat og kombinasjoner derav. De mest foretrukne initiatorer innbefatter 2,2'-azobis(2-metylpropannitril), 2,2'-azobis(2,4-dimetylpentannitril og t-butylperoksy-pivalat.

Den anvendelige initiator for trinn a) ifølge foreliggende oppfinnelse bør ha en halveringstid fra tilnærmet
35 0,5 til 10 timer ved reaksjonstemperaturen. Vanligvis er reaksjonstemperaturen tilbakeløpstemperaturen for det alkoholiske reaksjonsmedium. Det er imidlertid ikke nødvendig at reaksjonstemperaturen er tilbakeløpstemperaturen for det alko-

holiske reaksjonsmedium. Trykket i reaksjonsbeholderen kan anvendes for å justere reaksjonstemperaturen. En foretrukket halveringstid for initiatoren varierer fra tilnærmet 0,75 til 5 timer ved reaksjonstemperaturen, hvor den mest foretrukne
5 initiator har en halveringstid fra tilnærmet 1 til 2 timer.

Alkoholen anvendt i trinn a) som reaksjonsmediet kan være enhver av de kjente alkoholer som oppløser monomeren (monomerene), fortrinnsvis C_1 - C_5 -alkoholer, når reaksjonshastigheten i trinn b) tas i betraktning, og med C_1 - C_3 - og n-
10 alkoholer som de mer foretrukne. De mest foretrukne alkoholer er metanol og etanol som funksjonerer godt i transforestringsreaksjonen ifølge trinn b). Metanol reagerer hurtigere enn etanol i transforestringsreaksjonen. Blandinger av alkoholer med andre alkoholer, eller med andre organiske løsningsmidler,
15 kan anvendes som reaksjonsmedium i trinn a) og trinn b). Metanol eller etanol kan tilsettes til, eller anvendes som, reaksjonsmedium i trinn b) for å oppnå transforestring.

Det er en ytterligere fordel når løsningsmidlet anvendt i trinn a) kan funksjonere som et kjedeoverførings-
20 middel, hvorved molekylvekten av polymeren kan kontrolleres. De ovenfor beskrevne alkoholer, og spesielt løsningsmidler som THF, synes å funksjonere godt som kjedeoverføringsmidler.

For å oppnå minst 90 % omdannelse av monomeren (monomerene) i polymeriseringsreaksjonen ifølge trinn a) fordres
25 periodisk eller kontinuerlig tilsetning av initiator under reaksjonen. Dersom ikke 4-ASM omdannes til 4-PÅS (eller S-4-ASM til S-4-PAS) tillates dannelse av 4-hydroksystyren (4-HSM) under trinn b). 4-HSM eller S-4-HSM kan danne kinoner som har en høy absorpsjon i bølgelengdeområdet 240-260 nm. Når det
30 ikke oppnås en monomeromdannelse på minst 90 %, må overskytende monomer fjernes før transforestringstrinnet. Overskudd av monomer kan fjernes ved anvendelse av et dekanteringsstrinn eller andre fremgangsmåter, slik at tilstedeværende restmonomer ikke utgjør mer enn 10 vekt% av den dannede poly-
35 mer.

Transforestringstrinn b) utføres fortrinnsvis i det alkoholiske reaksjonsmedium i trinn a). Minst én transforestringsalkohol må imidlertid være til stede i trinn b), eller erstatte reaksjonsmediet i trinn a) etter dekantering. De for-

etrukne transforestringsalkoholer innbefatter metanol og etanol når denne reaksjon utføres ved tilbakeløpstemperaturen for det organiske løsningsmiddel ved atmosfærisk trykk (eller ved tilbakeløpstemperaturen ved overtrykk). Andre alkoholer med opptil 4 C-atomer kan anvendes for å tilveiebringe en akseptabel transforestringsreaksjonshastighet ved temperaturer høyere enn tilbakeløpstemperaturen ved atmosfærisk trykk.

Det er viktig at transforestringen av 4-PAS til 4-PHS (også S-4-PAS til S-4-PHS) i trinn b) er minst 85 vekt%, fortrinnsvis 95 vekt%, og helst 98 vekt%, fordi rest-PAS absorberer i bølglengdeområdet 240-260 nm.

Vanligvis vil trinn a) og trinn b) ifølge foreliggende oppfinnelse etterfølges av et trinn c) hvori polymeren omfattende 4-PHS og/eller S-4-PHS, som er dannet i trinn b), utfelles fra reaksjonsmediet inneholdende organisk løsningsmiddel ved anvendelse av vann. Andre ikke-løsningsmidler for polymeren, slik som heksan, kan anvendes i stedet for vann ved utfellingen. Det er viktig at utfellingen utføres ved tilsetning av polymeren/reaksjonsmediumblandingen til vann (eller et annet ikke-løsningsmiddel) som er i bevegelse. Ved romtemperatur bør vanligvis vektmengden av vann være minst 8 ganger større enn vektmengden av polymer/reaksjonsmediumblanding. Tilsetning av vann til polymeren/reaksjonsmediumblandingen forårsaker dannelse av en agglomerasjon av polymer inneholdende restalkohol og alkoholacetat i stedet for dannelse av atskilte partikler.

Mengden av polymer som omfatter 4-PHS og/eller S-4-PHS i den siste transforestringsreaksjonsblanding varierer vanligvis mellom tilnærmet 10 og 30 vekt%. Det foretrukne vektprosentområde for polymeren er mellom tilnærmet 15 og 25 % fordi partikkelstørrelsen av den utfelte homopolymer eller kopolymer vanligvis er større enn tilnærmet 25 mikron når en polymerkonsentrasjon mindre enn tilnærmet 30 vekt% er til stede i den endelige reaksjonsblanding.

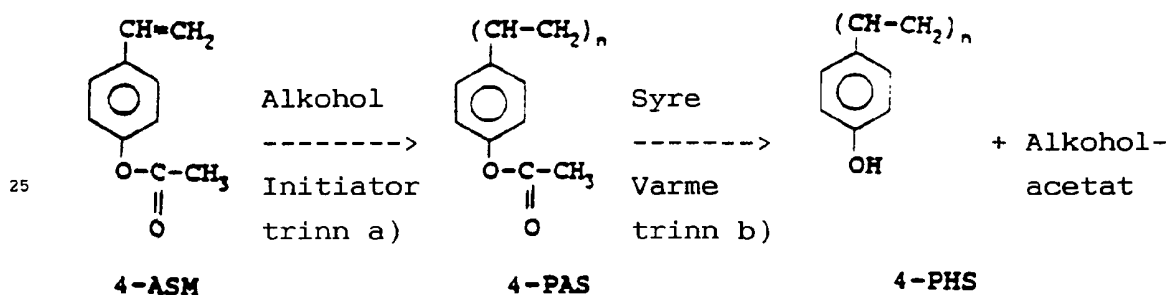
Resterende syrekatalysator fra trinn b) kan fjernes ved: 1) tilsetning av en base til reaksjonsmediet ved fullførelse av transforestringstrinn b); 2) prosessering av polymeren/reaksjonsmediet etter fullførelse av trinn b) gjennom en ionebytterharpiks, hvori ionebytterharpiksen inneholder en

kjemisk bundet base; 3) tilsetning av en base til det anvendte vann i utfellingstrinn c); 4) vasking av den utfelte polymer fra trinn c) med vann ved anvendelse av vann med nøytral pH; eller 5) vask av den utfelte polymer fra trinn c) med vann ved anvendelse av et baseinneholdende vann, fortrinnsvis med en pH i området 7,5-10.

Fremgangsmåten eller prosessen ifølge foreliggende oppfinnelse er spesielt økonomisk når en alkohol funksjonerer som reaksjonsmediet i trinnene a) og b) fordi alkoholen kan funksjonere som det kjedeoverførende middel under polymerisering av 4-ASM, og som transforestringsreaktanten anvendt for å danne 4-PHS. Alkoholacetat som dannes innledningsvis under transforestringsreaksjonen hjelper også til ved oppløsningen av 4-PAS, noe som medfører at transforestringsreaksjonen frem- skyndes.

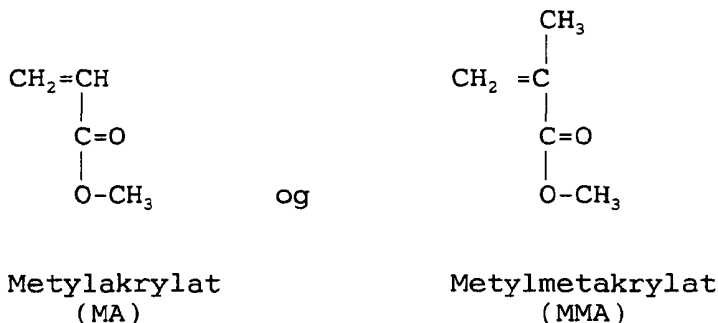
Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse er avbildet i reaksjonsskjemaet nedenfor som viser fremstilling av homopolymerer av PHS i et alkoholisk reaksjonsmedium:



Homopolymerer av S-4-PHS hvori substituentgruppene er metyl eller etyl, eller kopolymerer av 4-PHS og S-4-PHS, kan fremstilles på samme måte.

Når andre monomerer anvendes i kombinasjon med 4-ASM eller S-4-ASM for å fremstille kopolymerer eller terpolymerer av 4-PHS eller S-4-PHS, tilsettes disse monomerer til trinn a). Slike monomerer inkluderer forbindelser med minst én tilstedeværende vinylgruppe, hvilke forbindelser ikke vesentlig absorberer i bølgelengdeområdet 240-260 nm. Eksempler på monomerer uten vesentlig absorpsjon inkluderer, men er ikke begrenset til:



Når kopolymerer av 4-PHS og S-4-PHS fremstilles ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse, er de foretrukne substituentgrupper på S-4-PHS-molekylet metyl og etyl. De foretrukne substituentstillinger på 4-hydroksystyren-molekylet er 3-, 5- eller 3- og 5-stillingene.

Den mest foretrukne fremgangsmåte ifølge foreliggende oppfinnelse hvori det fremstilles homopolymerer av 4-PHS og S-4-PHS, er beskrevet i de etterfølgende eksempler 1-57. Eksempler 58-60 angår fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse hvori reaksjonsmediet omfatter en blanding av organiske løsningsmidler. Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse hvori en kopolymer av 4-PHS og metylmetakrylat er fremstilt, er beskrevet i eksempel 61. Eksempel 62 er et sammenlignende eksempel med henblikk på publisert beslektet teknikk.

Eksempler 1-62 ble utført som satsvise reaksjoner i reaksjonsbeholdere med volum fra tilnærmet 500 til 2000 ml. Hver reaksjonsbeholder var en 4-halset kolbe utstyrt med vannavkjølt tilbakeløpskjøler, nitrogenavtappingsrør (anvendt for å utelukke oksygen fra reaksjonsbeholderen), overliggende omrører eller mikser og en temperaturindikator (termoelement).

En forblending av en alkohol, et alternativt organisk løsningsmiddel eller et alkoholisk eller koorganisk løsningsmiddelreaksjonsmedium, 4-ASM eller S-4-ASM, eller 4-ASM og metylmetakrylat og initiatoren ble preparert i et begerglass, og forblendingen ble plassert i reaksjonsbeholderen. Startkonsentrasjonen av 4-ASM (eller andre monomerer (monomer)) i reaksjonsmediummonomerblandingen varierte vanligvis fra tilnærmet 10 til 50 vekt%. Fortrinnsvis var den relative mengde av 4-ASM (eller andre monomerer (monomer)) i forhold til reaksjonsmedium høyere enn 30 vekt% og helst høyere enn

40 vekt%. Omdannelse av 4-ASM til 4-PAS synes å bli redusert når den relative mengde av 4-ASM i forhold til reaksjonsmedium reduseres.

Mikseren ble startet (typisk omrøringshastighet var
5 tilnærmet 100 til 400 rpm). Forblandingen ble deretter spylt med nitrogen ved romtemperatur i en tidsperiode på tilnærmet 5 til 10 minutter.

Etter tidsperioden på 5 til 10 minutter ble temperaturen i forblandingen forhøyet til tilbakeløpstemperaturen for
10 reaksjonsmediet ved anvendelse av en elektrisk oppvarmet kappe på yttersiden av reaksjonskolben.

4-ASM (eller andre monomerer (monomer)) ble tillatt å polymerisere i en tidsperiode på tilnærmet halveringstiden for
15 initiatoren ved tilbakeløpstemperaturen (ved atmosfærisk trykk). "Halveringstiden" som anvendt heri er den tid som fordres for termisk nedbrytning av halvparten av vekten av initiatoren under dannelse av frie radikaler (vanligvis to frie radikaler pr. initiatormolekyl).

Ved halveringstidens slutt ble ytterligere initiatortilsetning
20 (oppløst i et oppløsningsmiddel, slik som den samme alkohol som vanligvis ble anvendt som minst en del av reaksjonsmediet) tilsatt til reaksjonsbeholderen. Mengden av ytterligere tilsetning av initiatortilsetning varierte fra tilnærmet 10 til 90 % av initiatormengden i forblandingen.

25 Den ovenfor angitte prosedyre for tilsetning av initiatortilsetning for å fortsette polymerisering ble gjentatt som nødvendig for å oppnå minst 90 % omdannelse av 4-ASM til 4-PAS. Vanligvis ble 4-8 tilsetninger av initiatortilsetning utført under polymeriseringen. En fagmann kan anvende en kontinuerlig tilsetning av initiatortilsetning for å oppnå den ovenfor angitte 90 % omdannelse.
30

Søkerne utførte en satspolymerisering uten initiatortilsetning i forblandingen, men hvor initiatortilsetning ble tilsatt kontinuerlig til forblandingen under polymeriseringen. Initiatoren ble opp-
35 løst i den anvendte alkohol for reaksjonsmediet. Mengden av tilsatt initiatortilsetning var basert på mengden av initiatortilsetning som var påkrevd ved tidligere polymeriseringer, men ble redusert med tilnærmet 30 % i betraktning av forventet kontinuerlig tilgjengelighet av frie radikaler. Se eksempel 25 i tabell 1.

Tidsperioden for polymerisering av 4-ASM til 4-PAS var den tilstrekkelige for å oppnå minst 90 vekt% omdannelse av 4-ASM til 4-PAS. Omdannelse ble bestemt ved kapillær gasskromatografi eller væskeskromatografi av reaksjonsblandingen.

5 Typiske reaksjonstider varierte fra tilnærmet 4 til 9 timer.

Den vektmidlere molekylvekt av 4-PAS fremstilt ved den ovenfor beskrevne fremgangsmåte varierte fra tilnærmet 6500 til 27000.

Transforestringsreaksjonen ble typisk utført i polymeriseringsreaksjonsmediet. Selv om polymeriseringen av 4-ASM til 4-PAS kan utføres i et ikke-alkoholomfattende reaksjonsmedium, fordrer imidlertid transforestringsreaksjonen tilstedeværelse av en alkohol. Mengden av alkohol som må være til stede ved ethvert tidspunkt under transforestringsreaksjonen, er minst én ekvivalent basert på mengden av ureagert (ikke-transforestring) 4-acetoksystyren. Vanligvis anvendes tilnærmet 10 ekvivalenter alkohol basert på ureagert 4-acetoksystyren fordi transforestringsgraden forbedres ved en økning i antall ekvivalenter alkohol.

20 Et eksempel hvori polymerisasjonsreaksjonsmediet (alkohol) ble dekantert og erstattet med ren alkohol før forstringen, er markert med # i tabellene inneholdende eksemplene. Erstatningsalkoholen i dette eksempel var den samme alkohol som ble anvendt under polymeriseringen.

25 Tilbakeløpstemperaturen i reaksjonsmediet ble opprettholdt under transforestringsreaksjonen (ved atmosfærisk trykk). Transforestring ble utført ved anvendelse av en syrekatalysator for å bevirke reaksjon av den tilstedeværende alkohol i reaksjonsmediet med 4-PAS og omdannelse av 4-PAS til 30 4-PHS. Konsentrasjonen av syrekatalysator varierte vanligvis fra tilnærmet 100 til 400 ppm, basert på den totale vekt av reaksjonsblandingen. Syrekatalysatorkonsentrasjoner fra tilnærmet 5 ppm til 10000 ppm kan imidlertid anvendes, fortrinnsvis katalysatorkonsentrasjoner fra tilnærmet 50 ppm til 35 2000 ppm og helst fra tilnærmet 100 ppm til 500 ppm. Syren ble typisk oppløst i den samme alkohol som ble anvendt i minst en del av reaksjonsmediet for å produsere en alkoholløsning inneholdende en syrekatalysatorkonsentrasjon fra tilnærmet 0,5 vekt% til 2,0 vekt% basert på den totale syrekatalysator-

løsning. Syrekatalysatorløsningen ble tilsatt i en enkelt porsjon til reaksjonsbeholderen. Hvis ønskelig kan imidlertid syrekatalysatoren tilsettes under reaksjonen.

Syrer som ble anvendt som syrekatalysatorer innbefattet saltsyre, fosforsyre, salpetersyre, svovelsyre, metansulfonsyre og toluensulfonsyre. Den spesielt anvendte syre er ikke kritisk for oppfinnelsen. Foretrukne syrer er de som ikke reagerer vesentlig med 4-PAS eller 4-PHS dannet fra 4-PAS. De ikke-reagerende syrer i de foreliggende utførelsesformer inkluderer saltsyre og fosforsyre. Saltsyre ble anvendt i eksempler 1-60 vist i tabeller 1 og 2, og i eksempel 61.

For å drive reaksjonen mot fullstendig omdannelse av 4-PAS til 4-PHS, var det nødvendig å opprettholde et overskudd av alkohol i reaksjonsmediet, eller å fjerne alkoholacetat fra reaksjonsmediet når det ble dannet. Vanligvis ble et overskudd av alkohol anvendt, hvori de innledende molare ekvivalenter alkohol i forhold til 4-ASM varierte fra tilnærmet 5 til 15. I tillegg ble alkoholacetat periodisk eller kontinuerlig fjernet etter at konsentrasjonen av alkoholacetat var slik at oppløseligheten av 4-PAS førte til en gjennomskinnelig polymerreaksjonsmediumblanding. Alkoholacetat ble fjernet som en azeotrop blanding med alkohol og andre løsningsmidler i reaksjonsmediet (hvis til stede), og den kombinerte vektmengde av alkoholen (eller alkoholisk eller koorganisk løsningsmiddel) og alkoholacetat som ble fjernet, ble erstattet med en ekvivalent vektmengde av alkoholen.

Transforestringsreaksjonen ble utført ved tilbake-løpstemperaturen for reaksjonsblandingen ved atmosfærisk trykk (tilnærmet 66 °C for et metanol-reaksjonsmedium, eller tilnærmet 78 °C for et etanol-reaksjonsmedium). Reaksjonstiden var den tid som var tilstrekkelig til å tilveiebringe minst 85 % omdannelse av 4-PAS til 4-PHS. Omdannelse ble målt ved hjelp av Fourier-transformeringsinfrarød spektroskopi (FTIR) på utfelt, vasket og tørket polymer, ved kvantifisering av acetat-karbonyltoppen ved tilnærmet 1760 cm⁻¹. Reaksjonstiden varierte fra tilnærmet 2 timer til 16 timer avhengig av den anvendte alkohol for transforestring (hovedsakelig metanol). Den påkrevde reaksjonstid kan reduseres ved økning av reaksjonstemperaturen, ved økning av syrekatalysatorkonsentra-

TABELL I

Polymerisering av 4-ASM og 3-metyl-4-ASM til 4-PHS og 3-metyl-4-PHS med lav optisk tetthet

Eks nr	Type initiator	Vekt% start-initiator mht. 4-ASM el. 3-M-4-ASM	Posttilsetn. av initiator (vekt%) mht. 4-ASM el. 3-M-4-ASM	Type alko-holisk reaksjonsmedium	Vekt% om-dannelse av 4-ASM til 4-PAS el. av *3-M-4-ASM til 3-M-4-PHS	Molar absorpsjonsevne 248	4-PHS, el. 3-M-4-PHS Vektmidl mol.vekt (GPC)	Vekt%-rest 4-PAS el. S-4-PAS i polymer (FTIR)	Vekt%-rest 4-HSM el. S-4-HSM el. derivater derav i polymer (GC)
1	AIBN	10		EtOH		334	7200	NA	NA
2	AIBN	5		EtOH		231	5400	NA	NA
3	AIBN	1		EtOH			13800	NA	NA
4	AIBN	1,75		EtOH			12400	NA	NA
5	AIBN	2		EtOH		656	11500	NA	NA
6	AIBN	5		EtOH		335	7500	NA	NA
7	AIBN	4		EtOH		419	7500	NA	NA
8	tBPE	5		EtOH		374	14300	NA	0,74
9	tBPE	5,33	1	EtOH		161	14300	1,79	0,15
10	tBPE	6	1,2	EtOH		168	13600	NA	0,11
11	AIBN	2	0,6	EtOH		346	10900	NA	NA
12	AIBN	2	0,5, 0,2	EtOH	95,6***	341	12000	12,7	0,72
13	tBPE	5	1,3, 0,5	EtOH	99,3	151	16000	<0,5	0,10
14	AIBN	2	0,7	MeOH	94,8	203	13500	>4,0	0,35

TABELL I (forts.)

Polymerisering av 4-ASM og 3-metyl-4-ASM til 4-PHS og 3-metyl-4-PHS med lav optisk tetthet

Eks nr	Type initiator	Vekt% start-initiator mht. 4-ASM el. 3-M-4-ASM	Posttilsetn. av initiator (vekt%) mht. 4-ASM el. 3-M-4-ASM	Type alkoholisk reaksjonsmedium	Vekt% om-dannelse av 4-ASM til 4-PAS el. av *3-M-4-ASM til 3-M-4-PHS	Molar absorpsjonsevne 248	4-PHS, el. 3-M-4-PHS Vektmidl mol.vekt (GPC)	Vekt%-rest 4-PAS el. S-4-PAS i polymer (FTIR)	Vekt%-rest 4-HSM el. S-4-HSM el. derivater polymer (GC)
15	AIBN	2	0,1	EtOH	89,5	457	13700	>4,0	1,83
16	AIBN	2	0,1	MeOH	83,5	364	14500	>4,0	0,92
17	ADPN	2	1,1	MeOH	91,5**	195	12800	14,1	0,14
18	AIBN	2	1,1, 0,5	EtOH	97,8	163	13400	4,6	0,06
19	AIBN	4	0,4, 0,4	EtOH	95,6	161	6100	<0,5	0,05
20	ADPN	2,5	6 add. @ 0,5	MeOH	96,2	175	11800	<0,5	0,32
21	AIBN	2,5	5 add. @ 0,5	EtOH	97,8	156	12900	<0,5	0,15
22	ADPN	2,5	6 add. @ 0,5	MeOH	97,3	155	16500	<0,5	0,06
23	AIBN	2,5	6 add. @ 0,5	EtOH	98,4	153	12400	<0,5	0,04
24	ADPN	2,5	8 add. @ 0,5	MeOH	94,8	144	10300	<0,5	0,30
25	ADPN	4 (total)	kont. i 3 timer	MeOH	96,1	188	12400	>4,0	0,42

178155

TABELL I (forts.)

Polymerisering av 4-ASM og 3-metyl-4-ASM til 4-PHS og 3-metyl-4-PHS med lav optisk tetthet

Eks nr	Type initiator	Vekt% start-initiator mht. 4-ASM el. 3-M-4-ASM	Posttilsetn. av initiator (vekt%) mht. 4-ASM el. 3-M-4-ASM	Type alkoholisk reaksjonsmedium	Vekt% omdannelse av 4-ASM til 4-PAS el. av *3-M-4-ASM til 3-M-4-PHS	Molar absorpsjonsevne 248	4-PHS el. 3-M-4-PHS Vektmiddl mol.vekt (GPC)	Vekt%-rest 4-PAS el. S-4-PAS i polymer (FTIR)	Vekt%-rest 4-HSM el. S-4-HSM el. derivater polymer (GC)
26	ADPN	2,5	7 add. @ 0,5	MeOH	98,5	161	11100	2,6	0,42
27	ADPN	2,5	8 add. @ 0,5	MeOH	96,7	204	10400	15,0	0,60
28*	AIBN	4	3 add. @ 1,0	EtOH	97,6	163	10600	<2,0	0,14

* 3-metyl-4-ASM omdannet til 3-metyl-4-PHS

** Denne vekt%-omdannelse synes å være ukorrekt, basert

på avsluttende GC-målinger på den tørkede polymer

*** Dette tall ble bestemt ved anvendelse av 4-PAS isolert

fra reaksjonsblandingen ved utfelling. Andre vekt%-

omdannelser i tabell 1 ble bestemt ved anvendelse av

den totale reaksjonsblanding. Isolert 4-PAS tilveie-

bringer en unøyaktig, høy tilsynelatende vekt%-

omdannelse fordi 4-ASM er fullstendig løselig i det

alkoholiske reaksjonsmedium

AIBN = 2,2'-azobis(2-metyl-

propannitril)

ADPN = 2,2'-azobis(2,4-dimetyl-

pentannitril)

tBPE = t-butylperoksy-2-etyl-

heksanoat)

NA = ikke tilgjengelig

178155

TABELL II

Polymerisering av 4-ASM og 3-metyl-4-ASM til 4-PHS og 3-metyl-4-PHS med lav optisk tetthet

Eks nr	Type initiator	Vekt% start-initiator	Posttil-setn. av initiator (vekt%)	Type alkoholisk reaksjonsmedium	Vekt% om-dannelse av 4-ASM til 4-PAS el. av *3-M-4-ASM til 3-M-4-PHS	Molar absorpsjonsevne 248	4-PHS el. 3-M-4-PHS Vektmiddelmol.vekt (GPC)	Vekt%-rest 4-PAS el. S-4-PAS i polymer (FTIR)	Vekt%-rest 4-HSM el. S-4-HSM el. derivater i polymer (GC)
29	ADPN	2,5	1,25, 1,0 0,75, 0,5	MeOH	96,4	137	11200	1,06	NA
30	ADPN	2,5	0,75, 1,0 1,25, 2,5	MeOH	94,2	160	19200	<0,5	NA
31	ADPN	4,0	0,5, 0,75 1,0, 1,25	MeOH	98,0	171	10900	2,44	NA
32	ADPN	2,5	4 add. @ 0,5	MeOH	95,0	147	8900	<0,5	0,23
33	ADPN	2,5	0,5, 0,75 1,0, 1,25	MeOH	95,9	179	NA	<0,5	0,08
34	ADPN	5,0	kont. i 6 timer	MeOH	94,3	150	NA	<0,5	0,32
35	ADPN	2,5	0,5, 0,75 1,0, 1,25	MeOH	95,8	166	12300	13,0	NA
36	ADPN	2,5	0,5, 0,75 1,0, 1,25	MeOH	96,9	172	11300	7,2	0,56
37	ADPN	4,5	4 add. @ 0,5	MeOH	95,5	156	8600	<0,5	NA

TABELL II (forts.)

Polymerisering av 4-ASM og 3-metyl-4-ASM til 4-PHS og 3-metyl-4-PHS med lav optisk tetthet

Eks nr	Type initiator	Vekt% start-initiator mht. 4-ASM el. 3-M-4-ASM	Posttil-setn. av initiator (vekt%) mht. 4-ASM el. 3-M-4-ASM	Type alkolisk reaksjonsmedium	Vekt% om-dannelse av 4-ASM til 4-PAS el. av *3-M-4-ASM til 3-M-4-PHS	Molar absorpsjonsevne 248	4-PHS el. 3-M-4-PHS vektmidl mol.vekt (GPC)	Vekt%-rest 4-PAS el. S-4-PAS i polymer (FTIR)	Vekt%-rest 4-HSM el. S-4-HSM el. derivater i polymer (GC)
38	ADPN	4,5	4 add. @ 0,5	MeOH	92,6	211	8400	<0,5	0,24
39	ADPN	2,5	0,5, 0,75 1,0, 1,25	MeOH	89,4	191	12300	<0,5	0,62
40	ADPN	2,5	0,5, 0,75 1,0, 1,25	MeOH	92,5	188	13800	<0,5	0,25
41	ADPN	2,5	0,5, 0,75 1,0, 1,25	MeOH	98,9	325	11500	17,0	0,61
42	ADPN	2,5	0,5, 0,75 1,0	MeOH	91,8	171	11200	2,7	0,58
43	ADPN	4,5	4 add. @ 0,5	MeOH	97,1	182	7700	4,8	0,17
44	ADPN	2,5	0,5, 0,75 1,0, 1,25	MeOH	94,4	206	11100	<0,5	0,26
45	ADPN	4,5	4 add. @ 0,5	MeOH	88,4	189	7800	<0,5	0,68

178155

TABELL II (forts.)

Polymerisering av 4-ASM og 3-metyl-4-ASM til 4-PHS og 3-metyl-4-PHS med lav optisk tetthet

Eks nr	Type initiator	Vekt% start-initiator	Posttil-setn. av initiator (vekt%)	Type alko-holisk reaksjonsmedium	Vekt% om-dannelse av 4-ASM til 4-PAS el. av *3-M-4-ASM til 3-M-4-PHS	Molar absorpsjons- evne 248	4-PHS, el. 3-M-4-PHS Vektmidl mol.vekt (GPC)	Vekt%-rest 4-PAS el. i polymer (FTIR)	Vekt%-rest 4-HSM el. S-4-HSM el. derivater i polymer (GC)
46	ADPN	2,5	0,5, 0,75 1,0, 1,25	MeOH	99,4	305	10100	>4,0	2,04
47	ADPN	2,5	0,5, 0,75 1,0, 1,25	MeOH	98,2	159	10200	1,6	1,8
48	ADPN	2,5	0,5, 0,75 1,0, 1,25	MeOH	NA	173	11500	<0,5	NA
49	ADPN	2,5	0,5, 0,75 1,0, 1,25	MeOH	99,9	171	10800	<0,5	0,37
50	ADPN	2,5	0,5, 0,75 1,0, 1,25	MeOH	92,5	163	10100	<0,5	NA
51	ADPN	2,5	0,5, 0,75 1,0, 1,25	MeOH	95,3	160	10400	3,3	NA
52	ADPN	2,5	0,5, 0,75 1,0, 1,25	MeOH	94,0	149	10500	<0,5	NA
53	t-BPP	2,5	6 add. @ 0,5	MeOH	94,7	184	20830	<0,5	0,16

TABELL II (forts.)

Polymerisering av 4-ASM og 3-metyl-4-ASM til 4-PHS og 3-metyl-4-PHS med lav optisk tetthet

Eks nr	Type initiator	Vekt% start-initiator mht. 4-ASM el. 3-M-4-ASM	Posttilsetn. av initiator (vekt%) mht. 4-ASM el. 3-M-4-ASM	Type alkoholisk reaksjonsmedium	Vekt% om-dannelse av 4-ASM til 4-PAS el. av *3-M-4-ASM til 3-M-4-PHS	Molar absorpsjons- evne 248	4-PHS el. 3-M-4-PHS vektmidl mol.vekt (GPC)	Vekt%-rest 4-PAS el. S-4-PAS i polymer (FTIR)	Vekt%-rest 4-HSM el. S-4-HSM el. derivater polymer (GC)
54	t-BPP	4,0	3 add. @ 0,5	MeOH	94,5	155	14700	<0,5	NA
55	LP	4,0	4 add. @ 0,5	MeOH	NA	244	31200	<0,5	NA
56	LP	4,0	4 add. @ 0,5	MeOH	NA	142	36100	<0,5	NA
57#	ADPN	2,5	0,5, 0,75, 1,0, 1,25	MeOH	99,5#	133	11200	<0,5	NA
58	ADPN	2,5	2 @ 1,0, 1 @ 0,5	@ 75 % THF @ 25 % MeOH	92,5	239	9000	<1,4	0,3
59	ADPN	2,5	2 @ 1,0, 0,75, 1,0, 1,25	@ 20 % THF @ 80 % MeOH	93,5	145	10100	<2,0	0,41

178155

TABELL II (forts.)

Polymerisering av 4-ASM og 3-metyl-4-ASM til 4-PHS og 3-metyl-4-PHS med lav optisk tetthet

Eks nr	Type initiator	Vekt% start-initiator	Posttilsetn. av initiator (vekt%)	Type alkoholisk reaksjonsmedium	Vekt% om-dannelse av 4-ASM til 4-PAS el. av *3-M-4-ASM til 3-M-4-PHS	Molar absorpsjons- evne 248	4-PHS el. 3-M-4-PHS Vektmidl mol.vekt (GPC)	Vekt% rest 4-PAS el. S-4-PAS i polymer (FTIR)	Vekt% rest 4-HSM el. S-4-HSM el. derivater i polymer (GC)
60	ADPN	2,5	3 add. @ 0,5	@ 45 % acetone @ 55 % MeOH	94,1	158	11600	<1,4	0,27

26

Alkoholisk reaksjonsmedium dekantert etter omdannelse av 4-ASM til 4-PAS og erstattet med ren alkohol før transforestring

@ vekt% av reaksjonsmediet

t-BPP = t-butylperoksydipivalat
 LP = lauroylperoksid
 NA = ikke tilgjengelig
 THF = tetrahydrofuran

178155

For ytterligere å illustrere fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse på en måte som vil assistere en fagmann ved reproduisering av eksemplene inneholdt i tabellene 1 og 2, er eksempler 24 og 28 beskrevet nedenfor i nærmere
5 detalj.

Eksempel 24

I en 500 ml rundkolbe av glass utstyrt med en vann-avkjølt tilbakeløpskjøler, en termobrønn med termoelement, en
10 nitrogenspylearmatur, et overliggende røreverk og en ytre oppvarmingskappe ble det tilsatt en blanding av 80 g 4-acetoksytyren (4-ASM), 120 g metanol og 2,0 g 2,2'-azobis(2,4-dimetylpentannitril)-initiator. Reaksjonsblandingen ble omrørt i 5 minutter under nitrogenspyling for å fjerne oksyngengass til
15 stede i reaktoren. Temperaturen i reaksjonsblandingen ble deretter øket til 66 °C, tilbakeløpstemperaturen for metanol. Etter polymerisering i 1 time ble det tilsatt 0,4 g 2,2'-azobis(2,4-dimetylpentannitril) oppløst i tilnærmet 10 g metanol. Hver time i de neste 7 timer ble det tilsatt 0,4 g 2,2'-azo-
20 bis(2,4-dimetylpentannitril) i 10 g metanol. Etter hver tilsetning ble en prøve av polymerblandingen fjernet fra reaktoren. Analyse av en prøve av den endelige polymerblanding ved hjelp av kapillær gasskromatografi viste 94,8 vekt% omdannelse av 4-acetoksytyren til poly(4-acetoksytyren). Transforestringsreaksjonen startet uten avkjøling av reaksjonsblandingen;
25 0,2 g 37 % saltsyre i vann ble blandet med tilnærmet 10 g metanol, og blandingen ble tilsatt til reaksjonsblandingen. Reaksjonsblandingen ble tillatt å reagere inntil fargen av blandingen endret seg fra en hvit til en klar løsning, ved
30 hvilket tidspunkt 150 g metylacetat/metanol ble fjernet i form av et destillat og 150 g frisk metanol ble tilsatt. Transforestringen ble tillatt å fortsette i tilnærmet 4,5 timer, ved hvilket tidspunkt den klare reaksjonsblanding ble avkjølt, utfelt i deionisert vann, bunnfallet ble isolert ved filt-
35 rering, syren ble vasket bort fra bunnfallet (vesentlig poly(4-hydroksystyren)) med deionisert vann, og poly(4-hydroksystyrenet) ble tørket i en vakuumovn ved tilnærmet 70 °C inntil mindre enn 2 vekt% vann var tilbake i poly(4-hydroksystyrenet). En FTIR-analyse av poly(4-hydroksystyrenet) viste mindre

enn 0,5 vekt% resterende 4-acetoksystyrengrupper i poly(4-hydroksystyrenet), som bestemt ved å kvantifisere absorbanse av karbonyltoppen ved tilnærmet 1760 cm^{-1} , som er absorbanse for acetoksykarbonyl. Et UV-VIS-skann viste en molar absorpsjonsevne på $144\text{ l cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ ved 248 nm. Produktet var visuelt meget hvitt.

Eksempel 28

I en 2000 ml rundkolbe av glass utstyrt med en vann-avkjølt tilbakeførskjøler, en termobrønn med termoelement, en nitrogenspylearmatur, et overliggende røreverk og en ytre varmekappe ble det tilsatt en reaksjonsblanding av 200 g 3-metyl-4-acetoksystyren (3-M-4-ASM), 800 g absolutt etanol og 8,0 g 2,2'-azobis(2-metylpropannitril)-initiator. Reaksjonsblanding ble omrørt i 5 minutter under nitrogenspyling for å fjerne oksygen til stede i reaktoren. Temperaturen i reaksjonsblanding ble deretter hevet til tilnærmet $78\text{ }^{\circ}\text{C}$, tilbakeførsstemperaturen for etanol. Etter polymerisering i 2 timer ble 2,0 g 2,2'-azobis(2-metylpropannitril) oppløst i tilnærmet 20 g etanol tilsatt til reaksjonsblanding. Annenhver time i de neste 4 timer ble det tilsatt 2,0 g 2,2'-azobis(2-metylpropannitril) i tilnærmet 20 g etanol. Analyse ved kapillær gasskromatografi av en prøve av den endelige polymerblanding, 2 timer etter den siste tilsetning av initiator, viste 97,6 vekt% omdannelse av 3-metyl-4-acetoksystyren til poly(3-metyl-4-acetoksystyren).

Transforestringsreaksjonen startet uten avkjøling av reaksjonsblanding; 1,0 g 37 % saltsyre i vann ble blandet med tilnærmet 20 g etanol, og blanding ble tilsatt til reaksjonsblanding. Reaksjonsblanding ble tillatt å reagere inntil fargen av blanding endret seg fra en hvit til en klar løsning, ved hvilket tidspunkt tilnærmet 250 g etylacetat/etanol ble fjernet i form av et destillat og tilnærmet 250 g frisk etanol ble tilsatt. Transforestringen ble tillatt å fortsette i 7 timer, ved hvilket tidspunkt den klare reaksjonsblanding ble avkjølt, utfelt i deionisert vann, bunnfallet ble isolert ved filtrering, syren ble vasket bort fra bunnfallet (vesentlig poly(3-metyl-4-hydroksystyren)) med deionisert vann, og poly(3-metyl-4-hydroksystyrenet) ble tørket

i en vakuumovn ved tilnærmet 70 °C inntil mindre enn 2 vekt% vann var tilbake i poly(3-metyl-4-hydroksystyrenet). En FTIR-analyse av poly(3-metyl-4-hydroksystyrenet) viste mindre enn 2 vekt% resterende (3-metyl-4-acetoksystyren)-grupper i poly-
5 (3-metyl-4-hydroksystyrenet), bestemt ved kvantifisering av absorbanse ved tilnærmet 1760 cm⁻¹, som er absorbanse for acetoksykarbonyl. Et UV-VIS-skann viste en molar absorpsjonsevne på 163 l cm⁻¹ mol⁻¹ ved 248 nm. Produktet var visuelt hvitt.

10 Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse som viser fremstilling av kopolymerer omfattende PHS, er beskrevet i det etterfølgende eksempel 61.

Eksempel 61 ble utført ved anvendelse av de samme reaksjonsbetingelser og ved anvendelse av de samme reaktanter
15 som de beskrevet for fremstilling av homopolymerer av 4-PHS, med unntak av at komonomeren ble tilsatt til forblandingen som inneholdt ASM.

Eksempel 61

20 En kopolymer av 4-acetoksystyren og metylmetakrylat ble fremstilt og transforestret til en poly(4-hydroksystyren-metylmetakrylat)-kopolymer ved anvendelse av den følgende fremgangsmåte.

I en 500 ml rundkolbe av glass utstyrt med en vann-
25 avkjølt tilbakeløpskjøler, en termobrønn med termoelement, en nitrogenspylearmatur, et overliggende røreverk og en ytre varmekappe ble det tilsatt en reaksjonsblanding av 62,5 g 4-acetoksystyren (4-ASM), 62,5 g metylmetakrylat, 125 g metanol og 1,5 g 2,2'-azobis(2,4-dimetylpentannitril)-initiator.
30 Reaksjonsblandingen ble omrørt i 5 minutter under nitrogen-spyling for å fjerne oksygen til stede i reaktoren. Temperaturen i reaksjonsblandingen ble deretter hevet til tilnærmet 64 °C, tilbakeløpstemperaturen for blandingen. Etter polymerisering i 1 time ble 0,3 g 2,2'-azobis(2,4-dimetylpentannitril)
35 oppløst i tilnærmet 10 g metanol tilsatt til reaksjonsblandingen. 2 timer etter start av polymeriseringen ble 0,5 g 2,2'-azobis(2,4-dimetylpentannitril) i tilnærmet 10 g metanol tilsatt til reaksjonsblandingen. 3 timer etter start av polymeriseringen ble 0,65 g 2,2'-azobis(2,4-dimetylpentannitril)

tilsatt til reaksjonsblandingen. 4 timer etter start av polymeriseringen ble 0,8 g 2,2'-azobis(2,4-dimetylpentannitril) tilsatt til reaksjonsblandingen. En analyse av den endelige polymerblanding ved kapillær gasskromatografi 2 timer etter
5 den siste initiatortilsetning viste 98,3 vekt% omdannelse av 4-acetoksystyren og metylmetakrylat til poly(4-acetoksystyren-kometylmetakrylat). Transforestringsreaksjonen startet uten avkjøling av reaksjonsblandingen; 0,3 g 37 % saltsyre i vann ble blandet med tilnærmet 10 g metanol, og blandingen ble til-
10 satt til reaksjonsblandingen. Reaksjonsblandingen ble tillatt å reagere inntil fargen av blandingen endret seg fra en hvit til en klar løsning, ved hvilket tidspunkt tilnærmet 150 g metylacetat/metanol ble fjernet i form av et destillat og tilnærmet 150 g frisk metanol ble tilsatt. Transforestringen ble
15 tillatt å fortsette i 4 timer, ved hvilket tidspunkt den klare reaksjonsblanding ble avkjølt, utfelt i deionisert vann, bunnfallet ble isolert ved filtrering, syren ble vasket bort fra bunnfallet (vesentlig poly(4-hydroksystyren-kometylmetakrylat)) med deionisert vann, og poly(4-hydroksystyren-kometyl-
20 metakrylatet) (4-PHS/MMA) ble tørket i en vakuumovn ved tilnærmet 70 °C inntil mindre enn 2 vekt% vann var tilbake i 4-PHS/MMA. En FTIR-analyse av 4-PHS/MMA viste mindre enn 2,0 vekt% resterende (4-acetoksystyren)-grupper i 4-PHS/MMA. Den vektmidlere molekylvekt av 4-PHS/MMA var tilnærmet 22.000,
25 bestemt ved hjelp av GPC. Et UV-VIS-skann viste en molar absorpsjonsevne på $48 \text{ l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ved 248 nm. Produktet var visuelt hvitt.

Eksempel 62 - sammenlignende eksempel

30 Formålet for utførelse av dette eksempel er å demonstrere at den simultane polymeriserings- og hydrolysemetode for fremstilling av poly(4-hydroksystyren), beskrevet av Elmore, europeisk patentsøknad nr. 87307912.3, selv om den utføres under anvendelse av en syrekatalysert metanolyse som
35 beskrevet av Gupta, US patentskrift nr. 4.898.916, tilveiebringer et reaksjonsprodukt som ikke har de lave optiske tethetskarakteristika (absorbans i bølgelengdeområdet 240-260 nm) som produktet fremstilt ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse.

En 500 ml rundkolbe av glass utstyrt med en vann-avkjølt tilbakeløpskjøler, en termobrønn med termoelement, en nitrogenspylearmatur, et overliggende røreverk og en ytre varmekappe ble tilsatt 100 g metanol (MeOH) og 2,7 g 37 % HCl (0,5 vekt% HCl basert på MeOH og 4-ASM som skulle tilsettes deretter). 100 g 4-acetoksystyren (4-ASM) og 2,2'-azobis(2-metylpropannitril) ble separat blandet og oppbevart kaldt i et isbad. Metanol-HCl-blandingen ble omrørt i tilnærmet 5 minutter under nitrogenspyling for å fjerne gasser andre enn nitrogen fra reaktoren. Temperaturen i metanol-HCl-blandingen ble deretter hevet til tilnærmet 66 °C, tilbakeløpstemperaturen for metanol ved atmosfærisk trykk. 4-ASM-initiatorblandingen ble periodisk tilsatt til reaktorkolben i løpet av en 3 timers periode. 110 mg metylacetat-metanol ble fjernet under reaksjonen. Ved den innledende tilsetning av 4-ASM-initiatorløsning falt temperaturen av reaktantene i reaktorkolben til 61,4 °C, noe som indikerte dannelse av metylacetat. Når metylacetat ble fjernet og frisk metanol ble tilsatt, steg temperaturen til 64,5 °C mot slutten av reaksjonen.

En analyse av den endelige polymerblanding ved kapillær gasskromatografi viste en omdannelse av 4-acetoksystyrenet på 99 %.

Etter fullførelse av den simultane polymeriseringshydrolysereaksjon ble reaksjonsblandingen avkjølt og utfelt i deionisert vann, bunnfallet ble isolert ved filtrering, resterende syre ble vasket bort fra bunnfallet ved anvendelse av deionisert vann, og reaksjonsproduktet ble tørket i en vakuumovn ved tilnærmet 70 °C inntil mindre enn 2 vekt% vann var tilbake i reaksjonsproduktet.

En FTIR-analyse av den utfelte del av reaksjonsproduktet viste at bunnfallet omfattet PHS, hvori mindre enn tilnærmet 1,7 vekt% 4-acetoksystyrengupper var tilbake i PHS. Den vektmidlere molekylvekt (M_w) av denne PHS-del av reaksjonsproduktet var tilnærmet 2000. Denne reaksjonsmetode tillater ikke isolering av PHS. Denne reaksjonsmetode tillot heller ikke kontroll av M_w av reaksjonsproduktet. M_w av PHS kunne ikke kontrolleres, delvis fordi hydroksystyrenmonomer (HSM) ble dannet og ikke bare polymeriserte via frie radikaler, men også via kationer.

Den molare absorpsjonsevne, ϵ , for PHS-delen av reaksjonsproduktet ved UV_{248} ble målt til 868 (mye høyere enn verdien 250 eller mindre, som er ønsket for produktet fremstilt ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse).

- 5 Denne høye ϵ -verdi skyldes formentlig dannelsen av kinoner eller andre høyabsorberende forbindelser på grunn av den simultane polymeriserings- og hydrolysereaksjonsteknikk.

Når det gjelder fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse, ble homopolymerene og kopolymerene omfattende 4-
10 PHS (og S-4-PHS) isolert fra det endelige transforestringsreaksjonsmedium ved utfelling. Det foretrukne utfellingsmedium er vann, selv om det kan anvendes organiske løsningsmidler, slik som heptan, heksan og sykloheksan, i hvilke PHS-homopolymerene og kopolymerene er tilstrekkelig uoppløselige.

15 Når vann ble anvendt som utfellingsmedium, ble polymerreaksjonsmediumblandingen tilsatt til vann som var i bevegelse. Ved romtemperatur var typisk vektmengden av vann minst 8 ganger høyere enn vektmengden av polymerreaksjonsmediumblanding. For en vannutfelling er det foretrukne alkoholiske reaksjonsmedium metanol fordi PHS-polymeren eller kopolymeren derav utfelles ved en partikkelstørrelse større enn
20 tilnærmet 50 mikron. Anvendelse av alkoholer med høyere molekylvekt synes å forårsake at partikkelstørrelsen av den utfelte PHS-homopolymer (eller kopolymer derav) blir mindre enn tilnærmet 50 mikron. Større partikler er lettere å filtrere.

Selv om foreliggende oppfinnelse er beskrevet med hensyn til polymerer av 4-hydroksystyren og/eller substituert 4-hydroksystyren, betraktes ytterligere funksjonalisering av disse polymerer som tilveiebringer forhøyet ytelse på spesielle optiske anvendelsesområder å falle innenfor rammen av foreliggende oppfinnelse. Når f.eks. disse polymerer skal anvendes som polymere komponenter i fotoresistorer, er det kjent at det er ønskelig å erstatte hydroksygruppen i forbindelsesstrukturens 4-stilling med en t-butoksykarbonylgruppe. Tilstedeværelse av denne t-butoksykarbonylgruppe på polymeren forbedrer polymerens følsomhet til å avbilde stråling som treffer fotoresistoren. Det er også kjent å erstatte hydroksygruppen med en t-butoksygruppe, også for anvendelse i fotoresistorer. Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte for

fremstilling av polymere forbindelser som tilfredsstiller de nødvendige optiske krav (strålingsabsorpsjon) for å funksjonere som et dyp-UV-, røntgenstråle, eller E-stråle-fotoresistormateriale. Ytterligere funksjonalisering av dette grunnleggende polymere materiale, som ikke ugunstig påvirker den totale ytelse av polymeren på det tilsiktede anvendelsesområde, er ment å falle innenfor rammen for foreliggende oppfinnelse.

10

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av av poly(4-hydroksystyren) og/eller substituert poly(4-hydroksystyren) omfattende

a) omsetning av en blanding omfattende 4-acetoksy-styrenmonomer og/eller substituert 4-acetoksy-styrenmonomer, og en initiator for å danne en polymer omfattende poly(4-acetoksy-styren) og/eller substituert poly(4-acetoksy-styren), etterfulgt av

b) transforestring av poly(4-acetoksy-styrenet) til poly(4-hydroksystyren) og/eller transforestring av det substituerte poly(4-acetoksy-styren) til substituert poly(4-hydroksystyren), og eventuelt

c) isolering av polymerene fra transforestringsreaksjonsmediet,

k a r a k t e r i s e r t v e d at initiatoren anvendt i a) og dens nedbrytningsprodukter, alene eller sammen med polymerbeskyttende grupper, ikke vesentlig absorberer stråling i bølglengdeområdet fra 240 til 260 nm, eller at initiatoren er til stede i en konsentrasjon på mindre enn tilnærmet 3 mol% av monomeren, og at omsetningen utføres i et reaksjonsmedium omfattende minst ett organisk løsningsmiddel, hvorved, enten som et resultat av monomeromdannelse eller på grunn av fjerning av resterende monomerer, 10 vekt% eller mindre av resterende monomer, basert på vekten av den dannede polymer, er til stede i den anvendte reaksjonsblanding under det etterfølgende transforestringsreaksjonstrinn; og at transforeseringen i b) utføres i et transforestringsreaksjonsmedium omfattende minst

én ekvivalent alkohol pr. ekvivalent ikke-transforestret poly(4-acetoksystyren) eller substituert poly(4-acetoksystyren), ved anvendelse av en syrekatalysator for å oppnå transforestringen, hvorved det oppnås minst 85 vekt% omdannelse av poly(4-acetoksystyren) til poly(4-hydroksystyren), og/eller substituert poly(4-acetoksystyren) til substituert poly(4-hydroksystyren).

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at reaksjonsblandingen omfattende 4-acetoksystyrenmonomeren og/eller den substituerte 4-acetoksystyrenmonomer, også inneholder en komonomer med minst én vinylgruppe hvori komonomeren ikke i vesentlig grad absorberer stråling i bølgelengdeområdet fra 240 til 260 nm.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at hovedmengden av reaksjonsmediet i trinn a) omfatter en C₁-C₅-alkohol.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at transforestringsreaksjonsmediet ifølge trinn b) er vesentlig det samme reaksjonsmedium som anvendt i trinn a) eller en funksjonell ekvivalent derav.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at reaksjonsblandingen omfatter substituert 4-acetoksystyren, og hvori substitusjonen foreligger på ringstrukturen av 4-acetoksystyrenet i stillingene 3, 5, eller 3 og 5.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at substituentgruppen er metyl eller etyl.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at initiatoren er utvalgt fra 2,2'-azobis(2,4-dimetylpentannitril), 2,2'-azobis(2-metyl-

butannitril), t-butyl-peroksy-2-etylheksanoat og t-butyl-peroksy-pivalat.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d a t initiatoren er utvalgt fra benzoylperoksid, t-butylperoksybenzoat og di-t-butyl-diperoksyftalat, og hvori molprosenten av initiatoren er mindre enn 3 mol% av monomeren.

10 9. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t syrekatalysatoren ikke i vesentlig grad reagerer med poly(4-acetoksystyrenet), det substituerte poly(4-acetoksystyren) eller med poly(4-hydroksystyrenet) eller det substituerte poly(4-hydroksystyren) dannet
15 derfra.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 9,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t syrekatalysatoren er utvalgt fra saltsyre, fosforsyre, salpetersyre, svovelsyre,
20 metansulfonsyre og toluensulfonsyre.

25

30

35