

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 01840-91.Y

(13) A3

5(51) C 08 F 112 14,
8/14
//H 01 L 31/00

(22) 14.06.91

(32) 29.06.90, 26.10.90, 28.05.91

(31) 90/548344, 90/604847, 91/706601

(33) US, US, US

(40) 18.03.92

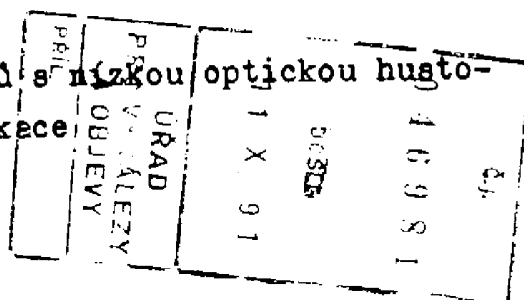
(71) HOECHST CELANESE CORPORATION, North Somerville, New Jersey, US

(72) Sheldon Michael T., Corpus Christi, Texas, US
Ben James H., Corpus Christi, Texas, US

(54) Způsob výroby polymerů a kopolymerů s nízkou optickou hustotou pro fotorezisty a optické aplikace

(57) Polymery obsahující poly(4-hydroxystyrén) nebo substituovaný poly(4-hydroxystyrén) nebo oba. Tyto polymery mají nízkou optickou hustotu (absorbanci) pro vlnové délky v rozmezí od asi 240 do asi 260 nm, stejně tak mají nízkou optickou hustotu v oblasti blízkého UV a viditelného spektra (310 až 800 nm). Takové polymery jsou připravovány polymerizací 4-acetoxystyrénu a/nebo substituovaného 4-acetoxystyrénového monomeru, s nebo bez jiných komonomerů a následně provedenou transesterifikací. V nejvýhodnějším provedení podle vynálezu jsou polymery připravované s použitím alespoň jednoho alkoholu jako reakčního prostředí, přenašeče řetězce a jako transesterifikační reaktant, což dělá proces ekonomicky výhodným. Tyto polymery jsou používány převážně jako fotorezistní komponenty pro použití ve spojení s hlubokým UV zářením, rentgenovými paprsky a zobrazovacím systémem E-paprsků. Abychom získali polymery, které mají nízkou optickou hustotu pro záření vlnových délek v rozmezí od 240 do 260 nm, je nutné použít iniciátor, který neobsahuje podstatně absorbční strukturu v rozmezí 240 až 260 nm, nebo použít koncentraci iniciátoru menší než asi 3 mol% monomerů), dále je nezbytné dosáhnout polymerační konverze počátečních polymerových monomerů alespoň asi 90 hmot. % nebo odstranit volný monomer(y) z reakčního prostředí před transesterifikací a dosáhnout alespoň 85 hmot. % transesterifikační konverze zpolymerovaných monomerů. Je také nutné se výhodou použít transesterifikačních katalyzátorů, které způsobují vytvoření chemických struktur, které nedokážou absorbovat vlnové záření v rozmezí od 240 do 260 nm.

Způsob výroby polymerů a kopolymerů s nízkou optickou hustotou pro fotorezisty a optické aplikace



Oblast techniky

Vynález se týká sloučenin obsahujících homopolymery, kopolymery a terpolymery (dále jsou uváděny jako polymery) 4-hydroxystyrénu a/nebo substituovaného 4-hydroxystyrénu a způsobu jejich přípravy. Tyto polymery mají nízkou optickou hustotu (absorbanci) pro vlnové délky v rozsahu asi 240-260 nm, stejně tak pro oblast viditelného spektra a blízkého UV spektra (310 až 800). Takové polymery lze získat pomocí jedné sloučeniny, která slouží jako reakční prostředí pro polymeraci, jako přenašeč řetězce a jako transesterifikační složka, což má za následek to, že způsob výroby je ekonomicky vysoce výhodný. Polymery podle vynálezu jsou obzvláště využívány (přímo nebo v modifikované formě) jako fotorezistní materiály pro hluboké UV záření, rentgenové záření a E-paprsky zobrazovacích systémů.

Dosavadní stav techniky

Tyto materiály našly množství aplikací v průmyslu polovodičů, kde jsou zapotřebí materiály fotorezistní s nízkou absorbancí v oblasti hlubokého UV záření (240-260 nm). Pro optickou litografii byly používány novolake fotorezistní polymery, jejichž využití je omezeno na vlnové délky delší než 300 nm, vzhledem k jejich vysoké absorbanci v oblasti kratších vlnových délek. Nedávno bylo zjištěno, že polymery a kopolymery 4-hydroxystyrénu a substituovaného 4-hydroxystyrénu jsou zvláště použitelné pro vlnové délky pohybující se v rozmezí od 240-260 nm. Molární absorbtivita (ϵ) takových polymerů a kopolymerů je pro tento rozsah vlnových délek nižší než asi $50 \text{ l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Vznikla proto potřeba připravit ekonomický způsob výroby polymerů a kopolymerů 4-hydroxystyrénu a substitu-

vaného 4-hydroxystyrénu.

V patentu US 4,822,862 je popsána homopolymerace a kopolymerace 4-acetoxystyrénového monomeru (4-ASM) ve vodné emulzi a hydrolyza polymerů a kopolymerů 4-ASM na homopolymery a kopolymery 4-hydroxystyrénu užitím báze bez izolace polymerního produktu.

V patentu US 4,912,173 je popsán způsob hydrolyzy homopolymerů 4-ASM na homopolymery 4-hydroxystyrénu. Tato hydrolyza probíhá ve vodné suspenzi v přítomnosti báze obsahující dusík.

V evropském patentu 343,986 je popsána příprava polymerů 4-ASM nebo polymerů 4-hydroxystyrénu suspenzní polymerací. Tato suspenzní polymerace zahrnuje vytvoření vodní suspenze 4-ASM v přítomnosti kyseliny polyakrylové a nejméně 2 volných katalyzátorů radikálové polymerace, přičemž jeden z nich má poločas rovný jedné hodině při teplotě nižší než 100°C a druhý má poločas rovný jedné hodině při teplotě vyšší než 100°C .

Tato suspenze je zahřívána na teplotu $70-95^{\circ}\text{C}$ aby bylo dosaženo asi 50-ti hmotnostně procentní polymerizace a následně je polymerace ukončena zahřátím nad 95°C . Za účelem vytvoření 4-hydroxystyrénového polymeru (4-HSM) je potom teplota snížena na $30-95^{\circ}\text{C}$ a suspenze se uvede v reakci s hydroxidem amonným v množství nejméně 2 moly amonia na každý ekvivalent 4-ASM.

Absorbance poly(4-hydroxystyrénu) připraveného výše uvedenou metodou se pro vlnovou délku 248 nm pohybuje v rozmezí asi 300 až 350 litrů/cm mol (molární absorbtivita ϵ).

V patentu US 4,898,916 je popsán způsob přeměny poly(4-acetoxystyrénu) (4-PAS) na poly(4-hydroxystyrén) (4-PHS) Tento způsob zahrnuje: a) vytvoření alkoholické suspenze (4-PAS); b) přidání kyseliny do suspenze; a c) udržování teploty suspenze na $20-65^{\circ}\text{C}$ až do rozpuštění polymeru v alkoholu, což je známkou toho, že přeměna acetoxy skupin na fenol skupiny je již ukončena.

Procesy, ve kterých je 4-ASM polymerizován na homopolymer nebo kopolymer s dalším kopolymerizovatelným monomermem, zvláště pak je-li komonomerem styren, jsou předmětem patentové ochrany. Od tohoto 4-PHS nebo kopolymerů 4-HSM se očekává, že jejich molární absorbtivita, , se pohybuje v rozmezí od asi 300 do 1 000 v závislosti na 4-PAS, který byl použit jako prokurzor v popsané reakci.

V patentu US 4,689,379 je popsán způsob přípravy polymerů obsahujících 4-PHS, který spočívá v tom, že se nejdříve uvede v reakci 4-ASM a methanol a následně se uvede v reakci 4-ASM, methanol, 4-HSM, polymery 4-ASM a polymery 4-HSM v přítomnosti amoniové báze s použitím iniciátoru volné radikálové polymerace. Iniciátor byl vybrán ze skupiny obsahující zejména benzoylperoxid, lauroylperoxid, acetylperoxid, kumenhydroperoxid a paramethanhydroperoxid.

G. Pawlowski a kol. popsal polymerizaci 3-methyl-4-acetoxystyrénu za použití 2,2'-azobis(2-methylpropanitril) v tetrahydrofuranu (THF) za vzniku poly(3-methyl-4-acetoxystyrénu) . (březen 1990 SPIE meeting, San Jose, California)

Tento poly(3-methyl-4-acetoxystyrén) polymerovaný G. Pawlowski-m a kol. v THF byl izolován (vysrážen) a sušen před následným použitím. Tento sušený poly(3-methyl-4-acetoxystyrén) může potom být suspendován v methanolu a zpracován způsobem popsaným B. Guptem a kol. (výše uvedený patent US 4,898,916) za vzniku homopolymerů a kopolymerů poly(3-methyl-4-hydroxystyrénu).

Příprava 4-HSM polymerů s použitím kombinací výše popsaných technik by však byla příliš drahá. THF, který je využíván Pawlowski-m a kol. jako rozpouštědlo pro polymeraci 4-PAS, je toxický. Kromě toho, vysrážení a sušení 4-PAS způsobují zvýšení nákladů spojené s dodatečnými operacemi a s likvidací odpadu. Kromě toho také metoda popsaná Guptem a kol. v US patentu 4,898,916 je těžko proveditelná v průmyslovém měřítku vzhledem k problémům spojeným s přípravou suspenze 4-PAS v alkoholu. Tento 4-PAS má sklon k vytváření hrudek nebo zůstává v aglomerované formě v alkoholu

v důsledku nerozpustnosti.

Podstata vynálezu

V rámci vynálezu bylo zjištěno, že navzdory částečné nerozpustnosti poly(4-acetoxystyrénu) (4-PAS) v alkoholu, je možné polymerovat homopolymery, kopolymery, a terpolymery (dále označované jako "polymery") obsahující poly(4-acetoxystyrén) a/nebo substituovaný poly(4-acetoxystyrén) (S-4-PAS) v alkoholovém reakčním prostředí a následně transesterifikovat polymer obsahující 4-PAS a/nebo S-4-PAS, výhodně ve stejném alkoholovém reakčním prostředí za vzniku polymeru obsahujícího poly(4-hydroxystyrén) (4-PHS) a/nebo substituovaný poly(4-hydroxystyrén) (S-4-PHS). Počáteční polymerace 4-acetoxystyrénu (4-ASM) a/nebo substituovaného 4-acetoxystyrénu (S-4-ASM), která vede ke vzniku polymeru obsahujícího 4-PAS a/nebo S-4-PAS, je prováděna způsobem, který připouští vytvoření transesterifikační reakční směsi obsahující ne více jak 10 hmotnostních procent zbytkového monomeru(ů) (vztaženo na připravený polymer). Těchto 10 hmotnostních procent zbytkového monomeru může být dosaženo získáním 90% konverze kombinace všech původně přítomných monomerů v průběhu polymerační reakce, nebo odstraněním takových zbytkových monomerů z reakční směsi po ukončení polymerace, ale ještě před započítáním transesterifikační reakce. Počáteční koncentrace monomeru ve směsi monomer/reakční prostředí je výhodně vyšší než 40 hmotnostních procent. Transesterifikace 4-PAS a/nebo S-4-PAS se provádí tak, že nejméně 85 % 4-PAS a/nebo S-4-PAS je převedeno na 4-PHS a/nebo S-4-PHS.

Jak již bylo výše uvedeno, je možné získat polymery obsahující 4-PAS a/nebo S-4-PAS polymerací počátečních monomerů vedenou do méně než 90% konverze, pokud je přebytečný monomer odstraněn z polymerační reakční směsi ještě před transesterifikační reakcí. Bylo zjištěno, že při výrobě homopolymerů a kopolymerů 4-PAS a/nebo S-4-PAS, se polymer

stává nerozpustným tou měrou, jak polymerace monomeru postupuje a jak vytvořený polymer zvyšuje svou molekulovou hmotnost (nerozpustný v alkoholovém reakčním prostředí). Je potom možné přerušit míchání reakční směsi, což umožně je oddělit nabobtnalý polymer, dekantací odstranit přebytečný monomer z alkoholového reakčního prostředí, nahradit dekantovaný alkohol čistým alkoholem a nechat proběhnout transesterifikaci. Tímto odstraněním 4-PAS a/nebo S-4-PAS alkoholového polymeračního prostředí (které bylo nahrazeno čistým alkoholem) se dosáhne odstranění přebytečného iniciátoru, iniciátorových frakcí, nezreagovaného monomeru a oligomerů, přičemž všechny tyto látky mohou být zdroji škodlivých příměsí, které mohou zvyšovat optickou hustotu 4-PAS a/nebo S-4-PAS produktů.

V předcházejícím popise je jako polymerační reakční prostředí uváděn alkohol, poněvadž tento alkohol představuje nejvýhodnější provedení způsobu podle vynálezu. Nicméně mohou být použita i jiná rozpouštědla ve způsobu podle vynálezu, pokud množství alkoholu v průběhu transesterifikačního stupně bude dostatečné k tomu, aby transesterifikace mohla proběhnout.

Těmito s výhodou používanými "dalšími rozpouštědly" jsou polární rozpouštědla, která neobsahují acetátové skupiny. Při méně výhodném provedení způsobu podle vynálezu mohou být tato polární rozpouštědla použita v průběhu polymerace polymeru obsahujícího 4-acetoxystyrén a/nebo substituovaný 4-acetoxystyrén samotná; přičemž musí dojít k přidání alkoholu ještě před transesterifikací na polymer obsahující 4-hydroxystyrén a/nebo substituovaný 4-hydroxystyrén. Při výhodnějším provedení způsobu podle vynálezu mohou být použita polární rozpouštědla jako ko-rozpouštědla v celém průběhu způsobu podle vynálezu. Příklady vhodných polárních rozpouštědel jsou tetrahydrofuran, methylethylketon, aceton a 1,4-dioxan.

Nepolární rozpouštědla mohou být použita jako ko-rozpouštědla v kombinaci s alkoholem, za předpokladu, že koncentrace nepochárního rozpouštědla bude dostatečně nízká. Obvykle jsou nepolární rozpouštědla přítomna v koncentraci menší než 25 hmotnostních procent. Příkladem vhodných nepolárních rozpouštědel jsou heptan, hexan a cyklohexan.

Jiné komonomery mohou být kopolymerovány v kombinaci s 4-ASM a/nebo S-4-ASM, pokud tyto jiné monomery neabsorbují vlnové délky záření v rozmezí od 240 do 260nm.

Pod pojmem "substituované", jak bylo výše uvedeno, se zde rozumí ta skutečnost, že kruhová struktura molekuly má na sobě substituované skupiny, přičemž těmito substituovanými skupinami jsou míněny methyl nebo ethyl. Výhodné substituované skupiny jsou methylové a výhodné substituované polohy jsou 3,5 nebo 3 a 5.

Výše uvedenou metodou je možné získat polymery obsahující 4-PHS a/nebo S-4-PHS, které mají molární absorbtivitu, ϵ , v rozmezí asi 40 až 250 (při vlnové délce 248nm). Abychom získaly polymer obsahující 4-PHS a/nebo S-4-PHS, který má mít molární absorbtivitu v rozmezí asi 40 až 250 při vlnové délce 248nm, je nutné:

1) a. Použít iniciátor polymerace, který neobsahuje absorbtivní strukturu; absorbtivní struktury jako jsou aromatické cykly zvyšují molární absorbtivitu, ϵ_{248} , zpravidla s faktorem 2, jestliže hmotnostně průměrná molekulová hmotnost polymeru obsahujícího 4-PHS nebo S-4-PHS se pohybuje v rozmezí od asi 5 000 do asi 25 000 (stanovení bylo provedeno gelovou permeační chromatografií (GPC vs. polystyrénové standarty)), nebo

b. Použít iniciátor polymerace, který obsahuje absorbtivní strukturu ale v omezené koncentraci menší než 3 molární procenta monomeru použitého k přípravě polymeru.

2) Dosáhnout alespoň 90% hmotnostní polymerační konverze monomeru(ů); nebo odstranit zbytkový(é) monomer(y) z reakčního prostředí tak, aby následná transesterifikační reakční směs neobsahovala více jak 10 hmotnostních procent polymeru obsahujícího 4-PAS a/nebo S-4-PAS polymer.

- 3) Dosáhnout nejméně 85hm% transesterifikační konverze.
- 4) Použít kyselé katalizátory pro alkoholovou transesterifikaci polymeru obsahujícího 4-PAS nebo S-4-PAS na polymer obsahující 4-PHS respektivě S-4-PHS, použití bazických katalizátorů může způsobit vytvoření chinonů a jiných chemických struktur, které absorbují vlnové délky v rozmezí 240-260nm, a mohou také absorbovat vlnové délky blízkého UV a viditelného spektra v rozmezí od 310 do 800nm. Pro toto 4-PHS, které bylo připraveno pomocí bazických katalizátorů, je typické hnědé zbarvení a neprůsvitnost.

Je také žádoucí vyhnout se použití inhibitoru při skladování monomeru, který podstatně absorbuje hluboké UV záření.

Za účelem uspokojení specifických požadavků resultujících v požadované nízké optické hustotě (absorbtivita 250 nebo nižší) v rozmezí vlnových délek 240-260nm bylo empiricky stanoveno složení polymerů připravených výše uvedeným způsobem. Zejména polymer obsahující 4-PHS (a/nebo S-4-PHS) obsahuje méně než asi 2,5 hm% zbytkového 4-hydroxystyrénového monomeru (nebo jeho derivatových zbytků). Jestliže polymer obsahuje až 2,5 hm% takového zbytkového monomeru, potom množství poly(4-acetoxystyrénu), který zůstane v polymeru (v důsledku esterifikace nižší než 100%), musí být nižší než asi 2,5 hm% polymeru. Jestliže polymer obsahuje méně než 2,5% zbytkového 4-hydroxystyrénového monomeru (nebo jeho derivatových zbytků), pak množství poly 4-acetoxystyrénu obsaženého v polymeru může být vyšší. Například, jestliže množství zbytkového monomeru 4-hydroxystyrénu je menší než asi 0,7hm% polymeru, potom obsah poly(4-acetoxystyrénu) musí být nižší než asi 13hm% polymeru.

Za účelem jednoznačného vysvětlení koncepce vynálezu je v následujícím textu použito zjednodušeného označení v tom smyslu, že je vynález popisován jako způsob přípravy polymerů obsahujících poly(4-hydroxystyrén). Je přitom samozřejmé, že uvedené polymery obsahují také substituovaný poly(4-hydroxystyrén). V případě, že se jedná pouze o substi-

tuovaný polymer, potom je tento popisován samostatně.

Pro přípravu polymerů obsahujících poly(4-hydroxystyrén) může být použit "jednorázový" zjednodušený způsob podle vynálezu, který zahrnuje následující stupně:

a) reakce směsi obsahující 4-acetoxystyrén (monomer) a iniciátor, který samotný, stejně jako jeho rozkladné produkty a uzavřené struktury, která produkuje, neabsorbuje podstatně vlnové délky v rozsahu asi 240-260nm; nebo je možné použít omezené množství absorbujiícího iniciátoru (nejvýše asi 3 molární procenta na mol monomeru), v reakčním prostředí organického rozpouštědla, vznik polymeru obsahující 4-acetoxystyrén; buď jako výsledek konverze monomeru nebo v důsledku odstranění zbytkového monomeru po ukončení polymerace, zbytkový monomer není obsažen v následné transesterifikační směsi více jak 10 hm% polymeru obsahujícího 4-acetoxystyrén, který je produkován; a

b) následná transesterifikace polymeru obsahujícího 4-acetoxystyrén na polymer obsahující 4-hydroxystyrén v transesterifikačním reakčním prostředí obsahujícím nejméně jeden ekvivalent alkoholu na ekvivalent netransesterifikovaného poly(4-acetoxystyrénu), použití kyselého katalyzátoru, přičemž je dosaženo nejméně 85% konverze poly(4-acetoxystyrénu) na poly(4-hydroxystyrén).

Při nejvýhodnějším provedení vynálezu je nejméně většina reakčního prostředí stupně a), kterou tvoří organické rozpouštědlo, zastoupena (přímým nebo větveným) alkoholem s jedním až pěti atomy uhlíku. Kromě toho je transesterifikační reakční prostředí stupně b) v podstatě stejné jako reakční prostředí použité ve stupni a) nebo jeho funkčním ekvivalentem.

V případě, že se při výše uvedeném způsobu použije monomer(y) jiné než 4-ASM a/nebo S-4-ASM v kombinaci s těmito monomery, pak musí tento monomer mít nejméně jednu vinylovou skupinu a nesmí podstatně absorbovat záření vlnových délek v rozmezí od asi 240 do asi 260nm.

K přípravě kopolymerů 4-hydroxystyrénu se substituovaným 4-hydroxystyrénem může být použito zjednodušeného způsobu podle vynálezu, přičemž výhodně substituovaný 4-hydroxystyrénový monomer je vybrán ze skupiny zahrnující 4-hydroxystyrén substituovaný v polohách 3,5 nebo 3 a 5, kdy výhodnými substituenty jsou methyl nebo ethyl. Způsob přípravy kopolymeru 4-PHS s S-4-PHS zahrnuje:

- a) reakci směsi obsahující 4-acetoxystyrénový monomer, substituovaný 4-acetoxystyrénový monomer a iniciátor, přičemž řečený iniciátor ani jeho samotné rozkladné produkty a ani uzavřené struktury, které produkuje, by neměly podstatně absorbovat záření vlnových délek v rozmezí od asi 240 do asi 260nm; nebo použitím ne více jak 3 mol% absorbujiícího iniciátoru na mol monomeru, v reakčním prostředí tvořeném organickým rozpouštědlem za vzniku kopolymeru poly(4-acetoxystyrénu) se substituovaným poly(4-acetoxystyrénem), tím způsobem, že reakční prostředí následného transesterifikačního reakčního stupně nesmí obsahovat více jak 10 hm% zbytkového monomeru, vztaženo na kopolymer vzniklý během reakce; a
- b) následnou transesterifikační reakci kopolymeru poly(4-acetoxystyrénu) a substituovaného poly(4-acetoxystyrénu) na kopolymery poly(4-hydroxystyrénu) a substituovaného poly(4-hydroxystyrénu), v transesterifikačním reakčním prostředí obsahujícím nejméně jeden ekvivalent alkoholu na ekvivalent netransesterifikovaného kopolymeru, za použití kyselého katalyzátoru je dosaže-

no transesterifikace poly(4-acetoxystyrénu) na poly(4-hydroxystyrén) nejméně z 85 procent.

V nejvýhodnějším provedení způsobu podle vynálezu je alespoň převážné množství organického rozpouštědla, které je použito jako reakční prostředí stupně a), tvořeno přímým nebo větveným alkoholem obsahujícím jeden až pět atomů uhlíku. Kromě toho je transesterifikační reakční prostředí stupně b) v podstatě stejné jako reakční prostředí použité ve stupni a) nebo jeho funkčním ekvivalentem.

V následující části popisu bude způsob vynálezu a jeho jednotlivé stupně detailněji popsán.

Iniciátor použitý ve stupni a) nesmí obsahovat strukturu, která svým rozkladem vytváří iniciační volné radikály, které samotné nebo jako polymerní uzavřené struktury podstatně absorbují vlnové délky v rozpětí 240-260nm, přičemž množství takového iniciátoru je větší než asi 3 mol% monomeru. Takové absorbující iniciátory volných radikálů, kterým bychom se ve výše uvedených koncentracích měli vyhnout, obsahují obecně aromatické složky. Patří sem například benzoylperoxid, t-butylperoxybenzoát a di-t-butyl diperoxyftalát. Příklady použitých iniciátorů, které podstatně neabsorbují vlnové délky v rozmezí 240-260nm, zahrnují 2,2'-azobis(2-methylpropanitril), 2,2'-azobis(2-methylbutanitril), 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanitril), 1,1'-azobis(cyklohexan-karbonitril), t-butyl peroxy-pivalát, t-amyl peroxy-pivalát, t-butyl peroxy-2-ethylhexanoát, diisononoylperoxid, dekanoylperoxid, peroxid kyseliny jantarové, di(n-propyl)peroxydikarbonát, di(sec-butyl)peroxydikarbonát, di(2-ethylhexyl)peroxydikarbonát, t-butylperoxyneodekanoát, 2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, t-amylperoxyneodekanoát, t-butylperoxyneodekanoát a jejich kombinace, ale nejsou tímto výčtem omezeny. Nejvýhodnější iniciátory jsou 2,2'-azobis(2-methylpropanitril), 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanitril) a t-butylperoxy-pivalát.

Použitelný iniciátor podle vynálezu pro stupeň a) by měl mít poločas v rozmezí od asi 0,5 do asi 10 hodin při teplotě, při které se reakce provádí. Obvykle je reakční teplotou teplota zpětného toku alkoholu, který je použit jako reakční prostředí. Avšak není nezbytně nutné aby touto teplotou byla právě teplota zpětného toku alkoholového reakčního prostředí. Reakce může být prováděna v tlakových nádobách. V tomto případě je pak reakční teplota řízena použitým tlakem. Výhodný poločas iniciátoru se pohybuje v rozmezí od asi 0,75 do asi 5 hodin při reakční teplotě, přičemž nejvýhodnější iniciátor má poločas v rozmezí od asi 1 do asi 2 hodin.

Alkholem použitým ve stupni a) může být některý ze známých alkoholů, který rozpouští monomer(y) a s výhodou s ohledem na reakční rychlost stupně b) mohou být těmito alkoholy alkoholy s jedním až pěti uhlíkovými atomy, přičemž výhodněji se jeví alkoholy s jedním až třemi uhlíkovými atomy (jedná se o n-alkoholy). Nejvýhodnější jsou methanol a ethanol, které také velmi dobře působí jako transesterifikační reakční prostředí ve stupni b). Při transesterifikační reakci reaguje methanol rychleji než ethanol. Jako reakční prostředí stupně a) a b) může být také použito směsí alkoholů s jinými alkoholy nebo jinými organickými rozpouštědly. Aby bylo dosaženo transesterifikace mohou být methanol nebo ethanol přidány do reakčního prostředí nebo použity samotné jako reakční prostředí ve stupni b).

Dalšího příznivého účinku se dosáhne tehdy, jestliže rozpouštědlo použité ve stupni a) může také plnit funkci přenašeče řetězců a tím regulovat molekulovou hmotnost polymeru. Ukázalo se, že výše uvedené alkoholy a zejména rozpouštědla jako THF mohou působit i jako přenašeče řetězců.

Aby bylo dosaženo nejméně 90% konverze monomeru(ů) v polymeračním reakčním stupni a), je potřebné přidávat iniciátor během reakce periodicky nebo kontinuálně. Nedokonalá přeměna 4-ASM na 4-PAS (nebo S-4-ASM na S-4-PAS) připouští vytvoření 4-hydroxystyrénu (4-HSM) během stupně b). Tento 4-HSM nebo S-4-HSM může vytvářet chinony, které podstatně absorbují vlnové délky v rozmezí 240-260nm. Jestliže není dosaženo alespoň 90% konverze monomeru(ů), pak musí být před transesterifikačním stupněm odstraněn přebytečný monomer. Takový přebytečný monomer může být odstraněn s použitím dekantacího stupně nebo jiným způsobem tak, že množství zbytkového monomeru nesmí být vyšší než 10 hm% vznikajícího polymeru.

Transesterifikační stupeň b) je nejvýhodněji prováděn v alkoholovém reakčním prostředí stupně a). Přičemž alespoň jeden transesterifikační alkohol musí být přítomen ve stupni b), nebo musí nahradit reakční prostředí stupně a) po dekantaci. Jestliže je tato reakce prováděna při teplotě zpětného toku reakčního prostředí tvořeného organickým rozpouštědlem a při atmosferickém tlaku (nebo za zvýšeného tlaku a při jemu odpovídající teplotě), pak jsou výhodnými transesterifikačními alkoholy methanol a ethanol. Za zvýšeného tlaku a při jemu odpovídající teplotě je ještě dosaženo přijatelné transesterifikační reakční rychlosti s použitím vyšších alkoholů a to až alkoholu se čtyřmi atomy uhlíku.

Je důležité aby byla transesterifikace 4-PAS na 4-PHS (také S-4-PAS na S-4-PHS, atd.) ve stupni b) provedena alespoň z 85 hm%, výhodně z 95 hm% a nejvýhodněji z 98 hmotnostních procent, protože zbytkový PAS absorbuje vlnové délky v rozmezí 240-260nm.

Obvykle jsou stupeň a) a stupeň b) podle vynálezu následovány stupněm c), ve kterém polymer obsahující 4-PHS

a/nebo S-4-PHS připravené ve stupni b), jsou vysráženy z organického rozpouštědla, které je použito jako reakční prostředí, za použití vody. Pro srážení mohou být místo vody i jiná ne-rozpouštědla polymerů, například hexan. Je důležité aby při tomto srážení byla směs polymer/reakční prostředí přidána do vody (nebo jiného ne-rozpouštědla polymeru), která je v pohybu. Obvykle by při pokojové teplotě mělo být množství vody v přebytku vzhledem k množství směsi polymer/reakční prostředí a to nejméně osmkrát. Přidáním vody do směsi polymer/reakční prostředí by nedošlo k vytvoření diskrétních částic ale k aglomeraci polymeru obsahujícího zbytkový alkohol a alkoholacetát.

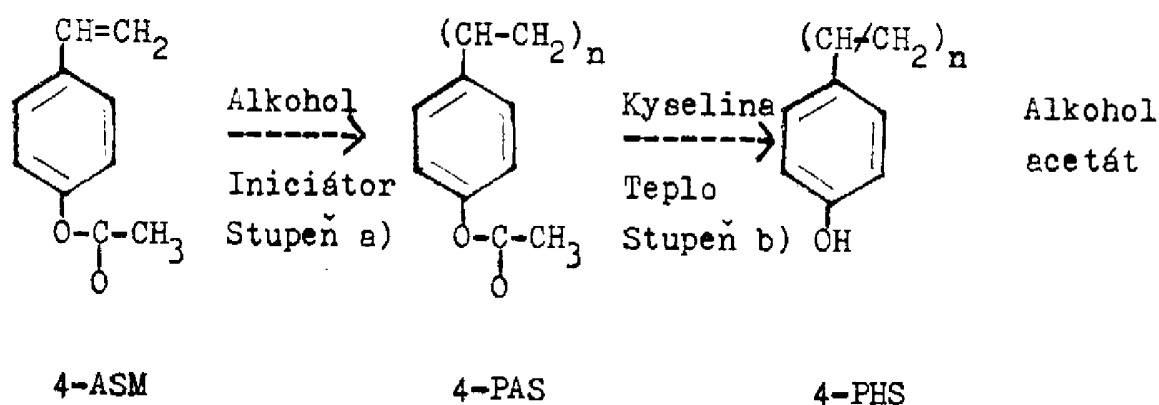
Množství polymeru, který obsahuje 4-PHS a/nebo S-4-PHS, se obvykle v konečné transesterifikační směsi pohybuje v rozmezí mezi asi 10 hm% a asi 30 hm%. Výhodně se hmotnostní procenta polymeru pohybují v rozmezí mezi asi 15 % a asi 25 %, protože však je velikost částic homopolymeru nebo kopolymeru obvykle větší než asi 25 mikrometrů, je pak koncentrace polymeru v konečné reakční směsi menší než asi 30 hm%.

Zbytkový kyselý katalyzátor stupně b) může být odstraněn:

- 1) přidáním báze do reakční směsi na závěr transesterifikačního stupně b);
- 2) zpracováním směsi polymer/reakční prostředí po ukončení stupně b) s iontoměničovou pryskyřicí, která obsahuje chemicky vázanou bázi;
- 3) přidáním báze do vody použité na vysrážení ve stupni c);
- 4) vypíráním vysráženého polymeru ve stupni c) za použití vody s neutrálním pH; nebo
- 5) vypíráním vysráženého polymeru ve stupni c) za použití vody obsahující bázi, která má výhodně pH pohybující se v rozmezí od asi 7,5 do asi 10.

Způsob podle vynálezu je zvláště hospodárný, jestliže je alkohol používán jako reakční prostředí stupně a) i b), protože alkohol může také působit jako přenašeč řetězců během polymerace 4-ASM a jako transesterifikační reakční složka na přípravu 4-PHS. Počáteční alkoholacetát vytvořený během transesterifikační reakce také pomáhá při rozpouštění 4-PAS, což umožňuje urychlit transesterifikační reakci.

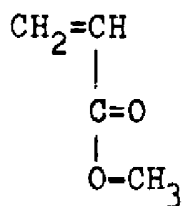
Způsob podle vynálezu lze znázornit následujícím reakčním schématem, ve kterém je ilustrována příprava homopolymerů PHS prováděná v alkoholovém reakčním prostředí:



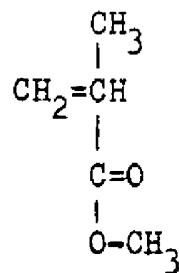
Homopolymery S-4-PHS, ve kterých jsou substitučními skupinami methyl nebo ethyl nebo kopolymery 4-PHS a S-4-PHS mohou být připraveny stejným způsobem.

Jestliže je použito jiných monomerů v kombinaci s 4-ASM nebo S-4-ASM k přípravě polymerů nebo terpolymerů 4-PHS respektivě S-4-PHS, pak jsou tyto monomery přidány do stupně a). Takové monomery zahrnují sloučeniny mající alespoň jednu vinylovou skupinu, což je příčinou toho, že podstatně neabsorbují vlnové délky v rozmezí 240-260nm. Mezi příklady monomerů, které podstatně neabsorbují tyto

vlnové délky patří:



Methylakrylát
(MA)



a

Methylmethakrylát
(MMA)

Jestliže jsou kopolymery 4-PHS a S-4-PHS připravovány způsobem podle vynálezu, pak jsou výhodnými substituenty pro S-4-PHS methyl nebo ethyl. Výhodnými substitutovanými polohami jsou u molekuli 4-hydroxystyrénu 3,5 nebo 3 a 5. Nejvýhodnější příprava homopolymerů 4-PHS a S-4-PHS způsobem podle vynálezu je popsána v příkladech 1 až 57. Příklady 58-60 se týkají způsobu podle vynálezu, ve kterém obsahuje reakční prostředí směs organických rozpouštědel. Příprava kopolymeru 4-PHS a methylmethakrylátu způsobem podle vynálezu je popsán v příkladu 61. Příklad 62 je srovnávací příklad týkající se známé techniky.

Příklady 1 až 62 byly prováděny diskontinuálně (šaržovitě) v reakčních nádobách o objemu od asi 500 ml do 2 000 ml. Každá reakční nádoba je čtyřhrdlá baňka vybavená zpětným chladičem chlazeným vodou, přívodem dusíku (používá se k odstranění kyslíku z reakční nádoby), nahoře umístěným míchadlem a indikátorem teploty (termočlánkem).

Nejprve byla v kádince připravena předsměs, která obsahovala alkohol, druhé možné organické rozpouštědlo, nebo alkohol/ko-organické rozpouštědlové reakční prostředí, 4-ASM nebo S-4-ASM nebo 4-ASM a methylmethakrylát a iniciátor, a tato předsměs byla umístěna do reakční nádoby. Počáteční koncentrace 4-ASM (nebo jiného monomeru(ů)) ve směsi reakční prostředí-monomer se obvykle pohybuje v rozmezí od asi 10 hm% do asi 50 hm%. Výhodně je relativní

množství 4-ASM (nebo jiného monomeru(ů)) vzhledem k reakčnímu prostředí větší než 30 hm% a nejvýhodněji je větší než 40 hm%. Ukázalo se, že je dosaženo nižší konverze 4-ASM na 4-PAS, jestliže se sníží relativní množství 4-ASM vzhledem k reakčnímu prostředí.

Pak se uvede do chodu míchadlo (obvykle se rychlost míchání pohybuje od asi 100 do 400 otáček za minutu). Předsměs byla promývána dusíkem při pokojové teplotě po dobu asi 5 až 10 minut.

Po 5 až 10 minutách byla teplota předsměsi zvýšena na teplotu zpětného toku reakčního prostředí za použití elektricky vyhřívaného pláště, který tvoří vnější stranu reakční nádoby.

4-ASM (nebo jinému monomeru(ům)) je umožněno polymerovat po dobu rovnou asi poločasů iniciátoru při teplotě zpětného toku (při atmosferickém tlaku). Výraz "poločas", jak je zde používán je doba nutná k tomu, aby se jedna polovina hmotnosti iniciátoru termicky rozložila za vzniku volných radikálů (obvykle dvou volných radikálů na molekulu iniciátoru).

V době, kdy se asi jedna polovina hmotnosti iniciátoru rozložila, byl přidán do reakční nádoby další iniciátor (rozpuštěný v rozpouštědle jako je alkohol, stejný jako se používá obvykle jako alespoň část reakčního prostředí). Tento další iniciátor je přidáván v množství asi od 10 % do asi 90 % vztaženo k množství iniciátoru v předsměsi.

Výše popsaný proces přidávání iniciátoru do probíhající polymerace byl opakován tolikrát, kolikrát to bylo nutné pro dosažení alespoň 90% konverze 4-ASM na 4-PAS. Obvykle se během polymerace přidává iniciátor 4 až 8-krát. Samozřejmě, že je možné použít také kontinuálního přidávání iniciátoru během polymerace k dosažení alespoň 90% výše popsané konverze.

Na rozdíl od těchto postupů byla provedena diskontinuální polymerace, kdy iniciátor nebyl v předsměsi, ale byl kontinuálně přidáván do předsměsi v průběhu polymerace. Iniciátor byl rozpuštěn v alkoholu, který byl použit jako reakční prostředí. Množství přidaného iniciátoru vychází z množství iniciátoru potřebného pro předešlé polymerace, ale je zmenšeno asi o 30 % vzhledem k předpokládané kontinuální dostupnosti volných radikálů. Viz. příklad 25 tabulka 1.

Čas určený pro polymeraci 4-ASM na 4-PAS je pak dostatečný k dosažení alespoň 90 hmotnostně procentní přeměny 4-ASM na 4-PAS. Konverze je obvykle stanovována plynovou kapilární chromatografií s kapalnou stacionární fází z reakční směsi. Obvykle se reakční doba pohybuje v rozmezí od asi 4 hodin do asi 9 hodin.

Hmotnostně průměrná molekulová hmotnost 4-PAS, který byl připraven výše uvedenou metodou, se pohybuje v rozmezí od asi 6 500 do asi 27 000.

Transesterifikační reakce je obvykle prováděna v polymeračním reakčním prostředí. Avšak, zatímco polymerace 4-ASM na 4-PAS může proběhnout v reakčním prostředí, které neobsahuje alkohol, vyžaduje transesterifikační reakce přítomnost alkoholu. Množství alkoholu, které musí být přítomno kdykoliv během transesterifikační reakce v reakčním prostředí, je nejméně jeden ekvivalent vztaženo na množství nezreagovaného (netransesterifikovaného) 4-acetoxystyrénu. Obvykle se používá nejméně asi deset ekvivalentů alkoholu vztaženo na nezreagovaný 4-acetoxystyrén, protože transesterifikační rychlost se zvyšuje se zvýšením počtu ekvivalentů alkoholu.

Případ, ve kterém je polymerační reakční prostředí (alkohol) dekantováno a nahrazeno čistým alkoholem před transesterifikací, je v tabulce obsahující příklady vyznačen znaménkem +.

Nahražený alkohol v tomto případě je stejný alkohol, který byl použit v průběhu polymerace.

V průběhu transesterifikační reakce je obvykle udržována teplota zpětného toku reakčního prostředí (při atmosferickém tlaku). Aby alkohol přítomný v reakčním prostředí zreagoval s 4-PAS a proběhla konverze 4-PAS na 4-PHS, bylo použito při transesterifikační reakci kyselého katalyzátoru. Koncentrace kyselého katalyzátoru se obvykle pohybuje v rozmezí od asi 100 do asi 400 ppm vztaženo na celkovou hmotnost reakční směsi. Přičemž můžou být použity i koncentrace kyselého katalyzátoru v rozmezí od asi 5 ppm do asi 10 000 ppm, výhodně pak koncentrace katalyzátoru od asi 50 ppm do asi 2 000 ppm, a nejvýhodněji od asi 100 ppm do asi 500 ppm. Kyselina je obvykle rozpuštěna ve stejném alkoholu, které je použit jako alespoň část reakčního prostředí tak, aby vzniklý alkoholový roztok obsahoval koncentraci kyselého katalyzátoru v rozmezí od asi 0,5 hm% do asi 2,0 hm% vztaženo na celkovou hmotnost roztoku kyselého katalyzátoru. Rostok kyselého katalyzátoru byl přidán do reakční nádoby najednou. Přičemž kyselý katalyzátor může být přidán i během reakce, je-li to žádoucí.

Mezi kyseliny, které byly použity jako kyselý katalyzátor patří kyselina chlorovodíková, kyselina fosforečná, kyselina dusičná, kyselina sírová, methansulfonová a toluensulfonová kyselina. Výběr konkrétních kyselin nemá však podstatný vliv na vynález. Výhodné kyseliny jsou ty, které podstatně nereagují s 4-PAS nebo 4-PHS vzniklým z 4-PAS. Podle vynálezu patří mezi nereaktivní kyseliny kyselina chlorovodíková a kyselina fosforečná. Kyselina chlorovodíková byla použita v příkladech 1-60 v tabulkách 1 a 2, a v příkladě 61.

Aby bylo dosaženo úplné konverze 4-PAS na 4-PHS

je nutné udržovat přebytek alkoholu přítomného v reakčním prostředí, nebo odstranit z reakčního prostředí alkoholacetát, který se zde tvoří. Obvykle se používá přebytku alkoholu, přičemž molární ekvivalenty alkoholu vzhledem k počátečnímu množství 4-ASM se pohybuje v rozmezí od asi 5 do asi 15. Kromě toho, alkoholacetát byl periodicky nebo kontinuálně odstraňován až do té koncentrace alkoholacetátu, kdy 4-PAS rozpustnost má za následek zprůsvitnění směsi polymer/reakční prostředí. Alkoholacetát je odstraňován jako azeotrop s alkoholem a jinými ko-rozpouštědly reakčního prostředí (jsou-li přítomná), a obvykle je úplné hmotnostní množství alkoholu (nebo alkoholu/ko-organického rozpouštědla)/alkoholacetátu, které bylo odstraněno, nahrazeno ekvivalentním hmotnostním množstvím alkoholu.

Transesterifikační reakce je prováděna při teplotě zpětného toku reakční směsi a za atmosferického tlaku (asi 66°C pro methanolvé reakční prostředí nebo 78°C pro ethanolové reakční prostředí). Reakční doba byla dostatečná k získání alespoň 85% konverze 4-PAS na 4-PHS. Konverze byla měřena Infračervenou Spektroskopií s Fourierovou Transformací (FTIR), kvantifikováním acetátokarbonylového píku při 1760 cm^{-1} , vysráženého, vypraného a vysušeného polymeru. Doba reakce se pohybuje v rozmezí od asi 2 hodin do asi 16 hodin v závislosti na alkoholu použitém k transesterifikační reakci (převládá použití methanolu). Požadovaná reakční doba může být urychlena zvýšením reakční teploty, zvýšením koncentrace kyselého katalyzátoru a/nebo urychlením odstraňování alkoholacetátu, který se vytváří.

TABULKA 1

POLYMERACE 4-ASM A 3-METHYL-4-ASM NA 4-PHS A 3-METHYL-4-PHS S NÍZKOU OPTICKOU HUSTOTOU (ABSORBANCÍ)

Číslo	Typ iniciátoru	Počáteční iniciátor (hm%)	Přídavek	Typ	Stupeň konverze	Molární absorbtivita	Hmotnostně průměrná molekula	Obsah zbytkového 4-PHS nebo 4-ASM	Obsah zbytkového 4-PHS nebo 4-ASM	Obsah zbytkového 4-PHS nebo 4-ASM
1	AIBN	10	nebo 3-M-4-ASM	EtOH	3-M-4-PHS	334	7 200	NA	NA	NA
2	AIBN	5	nebo 3-M-4-ASM	EtOH	3-M-4-PHS	231	54 00	NA	NA	NA
3	AIBN	1	nebo 3-M-4-ASM	EtOH	3-M-4-PHS		13 800	NA	NA	NA
4	AIBN	1,75	nebo 3-M-4-ASM	EtOH	3-M-4-PHS		12 400	NA	NA	NA
5	AIBN	2	nebo 3-M-4-ASM	EtOH	3-M-4-PHS	656	11 500	NA	NA	NA
6	AIBN	5	nebo 3-M-4-ASM	EtOH	3-M-4-PHS	335	7 500	NA	NA	NA
7	AIBN	4	nebo 3-M-4-ASM	EtOH	3-M-4-PHS	419	7 500	NA	NA	NA

& konverze 3-methyl-4-ASM na 3-methyl-4-PHS

&& tato koncentrace (hm%) se ukázala být

nepřesná vzhledem k výsledkům měření GC suchého polymeru

TABULKA 1

POLYMERACE 4-ASM A 3-METHYL-4-ASM NA 4-PHS A 3-METHYL-4-PHS S NÍZKOU OPTICKOU HUSTOTOU (ABSORBANCÍ)

8	tBPE	5		EtOH	374	14 300	NA	0,74
9	tBPE	5,33	1	EtOH	161	14 300	1,79	0,15
10	tBPE	6	1,2	EtOH	168	13 600	NA	0,11
11	AIBN	2	0,6	EtOH	346	10 900	NA	NA
12	AIBN	2	0,5;0,2	EtOH	95,6&&	12 000	12,7	0,72
13	tBPE	5	1,3;0,5	EtOH	99,3	16 000	0,5	0,10
14	AIBN	2	0,7	MeOH	94,8	13 500	4,0	0,35
15	AIBN	2	0,1	EtOH	89,5	13 700	4,0	1,83
16	AIBN	2	0,1	MeOH	83,5	14 500	4,0	0,92
17	ADPN	2	1,1	MeOH	91,5&&	12 800	14,1	0,14
18	AIBN	2	1,1;0,5	EtOH	97,8	13 400	4,6	0,06
19	AIBN	4	0,4;0,4	EtOH	95,6	6 100	0,5	0,05
20	ADPN	2,5	6příd. a 0,5	MeOH	96,2	11 800	0,5	0,32

&& Toto číslo bylo zjištěno ze 4-PAS vysráženého z reakční směsi. Ostatní stupně konverze z tabulky 1 byly zjišťovány s použitím celé reakční směsi. Izolovaný 4-PAS poskytuje zdánlivě nepřesný výsledek, protože 4-ASM je úplně rozpustný v alkoholovém reakčním prostředí.

TABULKA 1

POLYMERACE 4-ASM A 3-METHYL-4-ASM NA 4-PHS A 3-METHYL-4-PHS S NÍZKOU OPTICKOU HUSTOTOU (ABSORBANCÍ)

21	AIBN	2,5	5přid. a0,5	EtOH	97,8	156	12 900	<0,5	0,15
22	ADPN	2,5	6přid. a0,5	MeOH	97,3	155	16 500	<0,5	0,06
23	AIBN	2,5	6přid. a0,5	EtOH	98,4	153	12 400	<0,5	0,04
24	ADPN	2,5	8přid. a0,5	MeOH	94,8	144	10 300	<0,5	0,30
25	ADPN	4(úplný)	kont. po 3 hod	MeOH	96,1	188	12 400	>4,0	0,42
26	ADPN	2,5	7přid. a0,5	MeOH	98,5	161	11 100	2,6	0,42
27	ADPN	2,5	8přid. a0,5	MeOH	96,7	204	10 400	15,0	0,60
28	AIBN	4	3přid. a1,0	EtOH	97,6	163	10 600	<2,0	0,14

přid. a přidání po

AIBN = 2,2'azobis(2-methylpropanitril)
ADPN = 2,2'azobis(2,4-dimethylpentanitril)
tBPE = t-butylperoxy-2-ethylhexanoát
NA = není k dispozici

TABULKA 2

POLYMERACE 4-ASM A 3-METHYL-4-ASM NA OPTICKY NÍZKOHUSTOTNÍ 4-PHS A 3-METHYL-4-PHS

Príklad č.	Typ ini- ciátoru	Počáteční iniciátor (hm%)	Přídavek dodateč- ného ini- ciátoru vztaženo na 4-ASM	Typ alkoho- lového reakční- ho prost- ředí	Stupeň konver- ze 4-ASM Na 4-PAS	Molární absorb- tivita	Hmotnost- ně průměr- ná moleku- lová hmot- nost 4-PHS (GPC)	Obsah zbytko- vého 4-PAS V polyme- ru (FTIR)	Obsah zbytkového 4-HSM NEBO jeho derivá- tových zbytků v polymere- ru (GC)
29	ADPN	2,5	1,25;1,0; 0,75;0,5	MeOH	96,4	137	11 200	1,06	NA
30	ADPN	2,5	0,75;1,0 1,25;2,5	MeOH	94,2	160	19 200	<0,5	NA
31	ADPN	4,0	0,5;0,75 1,0;1,25	MeOH	98,0	171	10 900	2,44	NA
32	ADPN	2,5	4příd.a0,5	MeOH	95,0	147	8 900	<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. po 6 hodin	MeOH	94,3	150	NA	<0,5	0,32

+ Alkoholové reakční prostředí dekantované po přeměně

t-BPP = t-butylperoxybivalát

4-ASM na 4-PAS a nahrazeno před transesterifikací

LP = lauroylperoxid

čistým alkoholem.

NA = není k dispozici

THF = tetrahydrofuran

TABULKA 2

POLYMERACE 4-ASM A 3-METHYL-4-ASM NA OPTICKY NÍZKOHUSTOTNÍ 4-PHS A 3-METHYL-4-PHS

35	ADPN	2,5	0,5;0,75; 1,0;1,25	MeOH	95,8	166	12 300	13,0	NA
36	ADPN	2,5	0,5;0,75; 1,0;1,25	MeOH	96,9	172	11 300	7,2	0,56
37	ADPN	4,5	4přid.a0,5	MeOH	95,5	156	8 600	<0,5	NA
38	ADPN	4,5	4přid.a0,5	MeOH	92,6	211	8 400	<0,5	0,24
39	ADPN	2,5	0,5;0,75; 1,0;1,25	MeOH	89,4	191	12 300	<0,5	0,62
40	ADPN	2,5	0,5;0,75; 1,0;1,25	MeOH	92,5	188	13 800	<0,5	0,25
41	ADPN	2,5	0,5;0,75; 1,0;1,25	MeOH	98,9	325	11 500	17,0	0,61
42	ADPN	2,5	0,5;0,75; 1,0	MeOH	91,8	171	11 200	2,7	0,58
43	ADPN	4,5	4přid.a0,5	MeOH	97,1	182	7 700	4,8	0,17
44	ADPN	2,5	0,5;0,75; 1,0;1,25	MeOH	94,4	206	11 100	<0,5	0,26

TABULKA 2

POLYMERACE 4-ASM A 3-METHYL-4-ASM NA OPTICKY NÍZKOHUSTOTNÍ 4-PHS A 3-METHYL-4-PHS

45	ADPN	4,5	4přid.a0,5	MeOH	88,4	189	7 800	<0,5	0,68
46	ADPN	2,5	0,5;0,75; 1,0;1,25	MeOH	99,4	305	10 100	4,0	2,04
47	ADPN	2,5	0,5;0,75; 1,0;1,25	MeOH	98,2	159	10 200	1,6	1,8
48	ADPN	2,5	0,5;0,75; 1,0;1,25	MeOH	NA	173	11 500	<0,5	NA
49	ADPN	2,5	0,5;0,75; 1,0;1,25	MeOH	99,9	171	10 800	<0,5	0,37
50	ADPN	2,5	0,5;0,75; 1,0;1,25	MeOH	92,5	163	10 100	<0,5	NA
51	ADPN	2,5	0,5;0,75; 1,0;1,25	MeOH	95,3	160	10 400	3,3	NA
52	ADPN	2,5	0,5;0,75; 1,0;1,25	MeOH	94,0	149	10 500	<0,5	NA
53	t-BPP	2,5	6přid.a0,5	MeOH	94,7	184	20 830	<0,5	0,16
54	t-BPP	4,0	3přid.a0,5	MeOH	94,5	155	14 700	<0,5	NA
55	LP	4,0	4přid.a0,5	MeOH	NA	244	31 200	<0,5	NA

TABULKA 2

POLYMERACE 4-ASM A 3-METHYL-4-ASM NA OPTICKY NÍZKOHUSTOTNÍ 4-PHS A 3-METHYL-4-PHS

56	LP	4,0	4příd.a0,5	MeOH	NA	142	36 100	< 0,5	NA
57	+ ADPN	2,5	0,5; 0,75; 1,0; 1,25	MeOH	99,5+	133	11 200	< 0,5	NA
58	ADPN	2,5	2al,0; la0,5	a75%THF a25%MeOH	92,5	239	9 000	< 1,4	0,3
59	ADPN	2,5	2 a 1,0	a20%THF a80%MeOH	93,5	145	10 100	< 2,0	0,41
60	ADPN	2,5	3příd.a0,5	a45%acetone a55%MeOH	94,1	158	11 600	< 1,4	0,27

+ Alkoholové reakční prostředí dekantované po přeměně

4-ASM na 4-PAS a nahraženo před transesterifikací

čistým alkoholem.

a % hmotnosti reakčního prostředí

t-BPP = t-butylperoxybipivalát

LP = lauroylperoxid

NA = není k dispozici

THF = tetrahydrofuran

Aby byl dále ilustrován způsob podle vynálezu a tím do určité míry poskytnuta pomoc při reprodukování příkladů uvedených v tabulkách 1 a 2, jsou příklady 24 a 28 dále popsány detailněji.

Příklad 24

Do 500ml skleněné baňky s kulatým dnem vybavené zpětným chladičem chlazeným vodou, topným hnízdem s termočlánkem, přívodem dusíku, nahoře umístěným míchadlem a vnějším topným pláštěm, je umístěna reakční směs, která obsahuje 80 gramů 4-acetoxystyrénu (4-ASM), 120 gramů methanolu a 2,0 gramy 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanitrlu), který byl použit v tomto případě jako iniciátor. Aby došlo k odstranění kyslíku z reaktoru, byla směs míchána po dobu 5 minut v dusíkové atmosféře. Teplota reakční směsi byla potom zvýšena na asi 66°C, teplotu zpětného toku methanolu. Po jedné hodině polymerace bylo přidáno do reakční směsi 0,4 gramů 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanitrlu) rozpuštěného v asi 10 gramech methanolu. Každou hodinu v průběhu následujících 7 hodin byly přidány 0,4 gramy 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanitrlu) rozpuštěného v 10 gramech methanolu. Po každém přidání byl z reaktoru odebrán vzorek polymerní směsi. Analýza vzorku konečné polymerní směsi kapilární plynovou chromatografií ukázala 94,8hm% konverzi 4-acetoxystyrénu na poly(4-acetoxystyrén). Transesterifikační reakce byla zahájena bez chlazení reakční směsi; 0,2 gramy 37% kyseliny chlorovodíkové ve vodě bylo smícháno s asi 10 gramy methanolu a tato kombinace byla přidána do reakční směsi. Bylo povoleno, aby reakce probíhala až do okamžiku, kdy se barva reakční směsi změnila z bílé na čirou a v tomto okamžiku bylo odstraněno destilací 150 gramů

směsi methylacetát/methanol a přidáno 150 gramů čistého methanolu. Transesterifikace měla probíhat asi 4,5 hodiny, a po tuto dobu byla čirá transesterifikační reakční směs chlazena. Získaný polymer byl vysrážen v deionizované vodě, srážecí činidlo bylo izolováno filtrací, kyselina byla ze srážecího činidla (hlavně poly(4-hydroxystyrén) vyprána deionizovanou vodou a poly(4-hydroxystyrén) byl sušen ve vakuové peci při asi 70°C. Výsledný poly(4-hydroxystyrén) neobsahoval více než 2 hm% vody. Analýza FTIR poly(4-hydroxystyrénu) ukázala, že poly(4-hydroxystyrén) neobsahuje více než 0,5 hm% 4-acetoxystyrénových skupin. Což bylo zjištěno kvantifikací absorpce karbonylového píku při asi 1 760 cm⁻¹, kvantifikací acetoxycarbonylové absorpce. UV-VIS záznam ukázal na molární absorbtivitu 1 441 cm⁻¹mol⁻¹ při 248 nm. Produkt byl na pohled jasně bílý.

Příklad 28

Do skleněné baňky s kulatým dnem o objemu 2 000 ml vybavené zpětným chladičem chlazeným vodou, topným hnízdem s termočlánkem, přívozem dusíku, nahoře umístěným míchadlem a vnějším tepelným pláštěm byla umístěna reakční směs, která obsahovala 200 gramů 3-methyl-4-acetoxystyrénu (3-M-4-ASM), 800 gramů bezvodého ethanolu a 8,0 gramů 2,2'-azobis(2-methylpropanitrilu) jako iniciátoru. Za účelem odstranění kyslíku z reaktoru byla směs míchána po dobu 5 minut pod dusíkovou atmosférou. Reakční směs byla potom zahřáta na asi 78°C, na teplotu zpětného toku ethanolu. Po dvou hodinách polymerace byly do reakční směsi přidány 2,0 gramy 2,2'-azobis(2-methylpropanitrilu) rozpuštěného v asi 20 gramech ethanolu. Každé dvě hodiny v následujících čtyřech hodinách byly přidány 2,0 gramy 2,2'-azobis(2-methylpropanitrilu) rozpuštěného v asi

20 gramech ethanolu. Dvě hodiny po posledním přidání iniciátoru byla provedena analýza vzorku konečné polymerační směsi kapilární plynovou chromatografií, která ukázala, že konverze 3-methyl-4-acetoxystyrénu na poly(3-methyl-4-acetoxystyrén) proběhla z 97,6 hmotnostních procent.

Transesterifikační reakce byla zahájena bez chlazení reakční směsi; 1,0 gram 37% kyseliny chlorovodíkové ve vodě byl smíchán s 20 gramy ethanolu a tato kombinace byla přidána do reakční směsi. Bylo povoleno aby reakce proběhla až do okamžiku, kdy se barva reakční směsi změnila z bílé na čirou a v tomto okamžiku bylo odstraněno destilací asi 250 gramů směsi ethylacetát/ethanol a tato směs byla nahrazena 250 gramy čistého ethanolu. Transesterifikace směla probíhat 7 hodin a po celou tuto dobu byla čirá reakční směs chlazená. Dále byla vysrážena v deionizované vodě, srážecí činidlo bylo izolováno filtrací, kyseliny byla vyprána ze srážecího činidla (hlavně 3-methyl-4-hydroxystyrénový polymer) deionizovanou vodou a poly(3-methyl-4-hydroxystyrén) byl vysušen ve vákuové peci při asi 70°C. Ve vysušeném poly(3-methyl-4-hydroxystyrénu) nebylo víc než 2,0 hm% vody. Analýza FTIR poly(3-methyl-4-hydroxystyrénu) ukázala, že poly(3-methyl-4-hydroxystyrén) neobsahuje více než 2,0 hm% 3-methyl-4-acetoxystyrénových skupin. Stanovení bylo provedeno kvantifikací absorpce při asi 1 760 cm^{-1} , kvantifikací acetoxykarbonylové absorpce. UV-VIS záznam ukázal na molární absorbtivitu 1 631 $\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ při 248 nm. Opticky se produkt jevil jasně bílí.

V příkladu 61, který následuje je popsán způsob přípravy podle vynálezu kopolymerů obsahujících PHS.

V příkladě 61 bylo použito stejných reakčních podmínek a stejných reaktantů jako v již popsaných příkladech přípravy homopolymerů 4-PHS s tím rozdílem, že komonomer byl přidán do předsměsi obsahující ASM. Tento detailněji popsaný příklad 61 následuje.

Příklad 61

Následující metodou byly připraveny kopolymery 4-acetoxystyrénu a methylmethakrylátu a transesterifikovány na poly(4-hydroxystyrén-methylmethakrylátový) kopolymer.

Do 500ml skleněné baňky s kulatým dnem, která je vybavená zpětným chladičem chlazeným vodou, topným hnízdem s termočlánkem, přívodem dusíku, nahoře umístěným míchadlem a vnějším topným pláštěm, byla umístěna reakční směs, která se skládá z 62,5 gramů 4-acetoxystyrénu (4-ASM), 62,5 gramů methylmethakrylátu, 125 gramů methanolu a 1,5 gramů 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanitřilu) použitého jako iniciátor. Za účelem odstranění kyslíku z reaktoru byla reakční směs míchána po dobu 5 minut pod dusíkovou atmosférou. Pak byla reakční směs zahřáta na teplotu asi 64°C, na teplotu zpětného toku směsi. Po hodině míchání byly do reakční směsi přidány 0,3 gramy 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanitřilu) rozpuštěného v asi 10 gramech methanolu. Po dvou hodinách od počátku polymerace byly do reakční směsi přidány 0,5 gramů 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanitřilu) rozpuštěných asi v 10 gramech methanolu. Tři hodiny od zahájení polymerace bylo do reakční směsi přidáno 0,65 gramů 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanitřilu). Po čtyřech hodinách pak bylo 0,8 gramů 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanitřilu). Dvě hodiny po posledním přidání iniciátoru byla provedena analýza vzorku konečné polymerní směsi kapilární plynovou chromatografií, která ukázala, že konverze 4-acetoxystyrénu a methylmethakrylátu na poly(4-acetoxystyrénu-ko-methylmethakrylátu) proběhla z 98,3 hm%.

Transesterifikační reakce byla zahájena bez chlazení reakční směsi; 0,3 gramy 37% kyseliny chlorovodíkové ve vodě bylo smícháno s asi 10 gramy methanolu a tato kombinace byla přidána do reakční směsi. Reakční směs se nechá reagovat až do okamžiku, kdy se barva směsi změní z bílé na čirou a v tom okamžiku bylo asi 150 gramů směsi methylacetátu/methanolu odstraněno z reakční směsi destilací a nahrazeno 150 gramy čistého methanolu. Transesterifikační reakce měla probíhat čtyři hodiny a po celou tuto dobu byla reakční směs chlazená. Potom vysrážena v deionizované vodě, srážecí činidlo bylo izolováno filtrací, kyselina byla vyprána ze srážecího činidla (v podstatě poly(4-hydroxystyrénu-ko-methylmethakrylátu) s použitím deionizované vody a poly(4-hydroxystyrén-ko-methylmethakrylát) (4-PHS/MMA). 4-PHS/MMA byl sušen ve vakuové peci při asi 70°C. Vysušený 4-PHS/MMA obsahoval méně než 2 hm% vody. Analýza FTIR ukázala, že 4-PHS/MMA neobsahoval více než 2,0 hm% 4-acetoxystyrénových skupin. Hmotnostně průměrná polymerační hmotnost, která byla stanovena gelovou permeační chromatografií, byla asi 22 000 (hmotnostně průměrná polymerační hmotnost 4-PHS/MMA). UV-VIS záznam ukázal molární absorbtivitu $48 \text{ l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ při 248 nm. Opticky se zdál produkt bílý.

Příklad 62- srovnávací příklad

Účelem tohoto vynálezu je demonstrovat, že způsob přípravy poly(4-hydroxystyrénu) vedený jako souběžná polymerace a hydrolyza, který byl popsán Elmore-m v evropském patentu 87307912,3, i když je prováděn za použití kyselého katalyzované methanolýzy, jak navrhuje Gupta (patent US 4, 898,916), nám poskytuje reakční produkt, který má vysokou optickou hustotu, na rozdíl od produktu připraveného podle vynálezu, který je charakterizován nízkou optickou hustotou (absorbance vlnových délek 240-260 nm).

Skleněná baňka s kulatým dnem o obsahu 500 ml, která je vybavená zpětným chladičem chlazeným vodou, topným hnízdem s termočlánkem, přívodem dusíku, nahoře umístěným míchadlem a vnějším topným pláštěm, byla naplněna směsí, která obsahovala 100 gm methanolu (MeOH) a 2,7 gm 37% kyseliny chlorovodíkové (0,5 hm% HCl vztaženo na MeOH a 4-ASM, které mělo být přidáno později). Odděleně bylo smícháno 100 gm 4-acetoxystyrénu a 2,2'-azobis(2-methylpropenitril) a směs byla udržována v chladu s pomocí ledové lázně. Za účelem odstranění plynů jiných než je dusík z reaktoru byla směs míchána po dobu asi 5 minut pod dusíkovou atmosférou (směs methanol/HCl). Teplota směsi methanol/HCl byla potom zvýšena na teplotu asi 66°C, teplotu zpětného toku methanolu za atmosferického tlaku. Směs 4-ASM/iniciátor byla do reaktoru přidávána periodicky v tří hodinových intervalech. Během reakce bylo odstraněno z reaktoru 110 gm methylacetátu/methanolu. Při počátečním přidávání roztoku 4-ASM/iniciátor teplota reaktantů v reaktoru poklesla na 61,4°C, což ukazuje na vznik methylacetátu. Jakmile byl z reaktoru odstraněn methylacetát a nahražen čistým methanolem teplota opět stoupla na 64,5°C a do ukončení reakce se již nezměnila.

Byla provedena analýza vzorku konečné polymerační směsi, která ukázala, že hmotnostní konverze 4-acetoxystyrénu proběhla z 99 %.

Po ukončení souběžné polymerace-hydrolyzy byla reakční směs chlazená, vysrážena v deionizované vodě, sraženina byla izolována filtrací, zbytková kyselina byla vyprána ze srážecího činidla za použití deionizované vody a reakční produkt byl vysušen ve vakuové peci při teplotě asi 70°C. Výsledný produkt obsahoval po vysušení méně než 2 hm% vody.

Analýza FTIR části srážecího činidla reakčního produktu ukázala, že srážecí činidlo obsahuje PHS, ve kterém zůstalo méně než asi 1,7 hm% 4-acetoxystyrénových skupin.

Hmotnostně průměrná polymerační hmotnost (M_w) tato PHS část reakčního produktu byla asi 2 000. Tento reakční způsob neumožňuje izolaci PHS. Tento reakční způsob také neumožňuje řízení M_w reakčního produktu. M_w PHS nemohla být řízena z části proto, že hydroxystyrénový monomer (HSM) byl vytvořen a polymerizován nejen radikálovou polymerací ale snad i polymerací kationtovou.

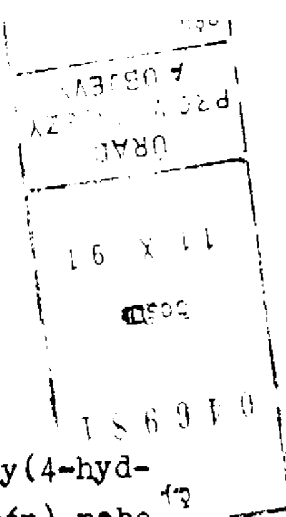
Molární absorbtivita, , PHS části reakčního produktu při UV_{248} , která byla naměřena, je 868 (daleko vyšší než 250 nebo nižší, kterou vyžaduje produkt připravený způsobem podle vynálezu). Tato vysoká je podle všeho způsobena vytvořením chinonů nebo jiných vysoce absorbujících sloučenin, které je způsobeno technikou souběžné polymerace a hydrolýzy.

Ke způsobu podle vynálezu patří také izolace homopolymerů a kopolymerů, které obsahují 4-PHS, z konečné transesterifikační směsi vysrážením. Přednostně je používána jako srážecí prostředí voda, ale mohou být použita také organická rozpouštědla jako jsou heptan, hexan a cyklohexan, ve kterých se PHS homopolymery a kopolymery v podstatě nerozpouštějí.

Jestliže bylo použito vody jako srážecího prostředí, pak byla směs polymer/reakční prostředí přidána do vody která je v pohybu. Obvykle za pokojové teploty a hmotnostní množství vody je v přebytku vzhledem k hmotnostnímu množství směsi polymer/reakční prostředí a to až osminásobně. Přednostně používaným alkoholovým prostředím pro srážení vodou je methanol, protože velikost částic sraženiny polymeru nebo kopolymeru PHS je větší než asi 50 mikrometrů. Ukázalo se, že použití alkoholu s vyšší molekulovou hmotností jako reakční prostředí způsobuje, že velikost vysrážených částic homopolymeru PHS (nebo kopolymeru PHS) je menší než asi 50 mikrometrů. Větší částice se snadněji filtrují.

I když je vynález popsán pouze pro 4-hydroxystyrenový a/nebo substituovaný 4-hydroxystyrenový polymer, spadají do jeho rozsahu i další funkcionalizované polymery, přičemž tato funkcionalizace zlepšuje dále vlastnosti polymerů, zvláště pro optické aplikace. Pro příklad, je známé, že jestliže mají být tyto polymery použity jako polymerní složky fotoresistů, je žádoucí, aby byla hydroxy-skupina v poloze 4 nahrazena t-butoxykarbonylovou skupinou. Přítomnost této t-butoxykarbonylové skupiny v polymeru zvyšuje senzitivitu polymeru při zobrazování dopadajícího záření fotoresistů. Jako fotoresisty se také používají polymery, které mají hydroxy-skupinu nahrazenou t-butoxyeskupinou. Vynález poskytuje polymerní sloučeniny (a jejich přípravu), které splňují požadavky nezbytné k tomu, aby mohly působit jako fotoresistní materiály hlubokého UV, rentgenového záření nebo E-paprsků. Další funkcionalizace těchto základních polymerních materiálů, která neovlivňuje škodlivě vlastnosti polymeru pro zamýšlené aplikace, spadá také do obsahu vynálezu.

Zatímco výše popsané specifické podmínky, reakční složky a vybavení umožňují provedení vynálezu, je možné provést některé modifikace a úpravy, které samozřejmě rozšiřují obsah vynálezu. Taková rozšíření vynálezu nebo jeho ekvivalenty spadají do obsahu vynálezu, jak demonstrují nároky, které následují.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy polymerů obsahujících poly(4-hydroxystyrén) nebo substituovaný poly(4-hydroxystyrén) nebo oba, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje stupeň:

- a) reakci směsi obsahující 4-acetoxystyrénový monomer nebo substituovaný 4-acetoxystyrénový monomer nebo oba a iniciátor, přičemž uvedený iniciátor a jeho rozkladné produkty samotné nebo jako uzavžené polymerní skupiny podstatně neabsorbují záření vlnových délek v rozmezí od asi 240 do asi 260 nm a koncentrace iniciátoru je menší než asi 3 mol% uvedeného monomeru, v reakčním prostředí, které obsahuje alespoň jedno organické rozpouštědlo, za účelem přípravy polymeru obsahujícího poly(4-acetoxystyrén) nebo substituovaný poly(4-acetoxystyrén) nebo oba, kdy polymer se vytvoří buď jako výsledek konverze monomeru nebo jako výsledek odstranění zbytkového monomeru, 10 hm% nebo méně zbytkového monomeru, vzhledem k množství připraveného polymeru, je přítomno v reakční směsi, která byla použita v následném transesterifikačním reakčním stupni; a
- b) následná transesterifikace uvedeného poly(4-acetoxystyrénu) nebo transesterifikace uvedeného substituovaného poly(4-acetoxystyrénu) nebo obou na poly(4-hydroxystyrén) respektivě na substituovaný poly(4-hydroxystyrén), v transesterifikačním reakčním prostředí obsahujícím alespoň jeden ekvivalent alkoholu na ekvivalent netransesterifikovaného poly(4-acetoxystyrénu) nebo

substituovaného poly(4-acetoxystyrénu), za použití kyselého katalyzátoru, aby bylo dosaženo uvedené transesterifikace, přičemž je dosaženo alespoň 85hm% konverze uvedeného poly(4-acetoxystyrénu) na poly(4-hydroxystyrén) nebo konverze uvedeného substituovaného poly(4-acetoxystyrénu) na uvedený substituívaný poly(4-hydroxystyrén) nebo alespoň 85hm% transesterifikace obou.

2. Způsob podle nároku 1 v y z n a č e n ý t í m , že alespoň většina uvedeného reakčního prostředí stupně a) je tvořena alkoholy s jedním až pěti atomy uhlíku.
3. způsob podle nároku 2 v y z n a č e n ý t í m , že uvedená transesterifikační reakční prostředí stupně b) je v podstatě stejné jako reakční prostředí použité ve stupni a), nebo je jeho funkčním ekvivalentem.
4. Způsob podle některého z nároků 1, 2 nebo 3 v y z n a - č e n ý t í m , že zahrnuje ve stupni c) dodatečnou izolaci uvedeného polymeru obsahujícího poly(4-hydroxystyrén), nebo uvedený polymer obsahuje substituovaný poly(4-hydroxystyrén) nebo polymer obsahující oba, z uvedeného transesterifikačního prostředí.
5. Způsob podle některého z nároků 1, 2 nebo 3 v y z n a - č e n ý t í m , že uvedená reakční směs obsahuje substituovaný 4-acetoxystyrénový monomer, přičemž substituce je na kruhu uvedeného 4-acetoxystyrénu a to v polohách 3 nebo 5, nebo 3 a 5.

6. Způsob podle nároku 5 v y z n a ě n ý t í m , že uvedenou substituentovou skupinou je methyl nebo ethyl.
7. Způsob podle některého z nároků 1, 2 nebo 3 v y z - n a ě n ý t í m , že uvedený iniciátor je zvolen ze skupiny zahrnující 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanitřil), 2,2'-azobis(2-methylpropanitřil), 2,2'-azobis(2-methylbutanitřil), 1,1'-azobis(cyklohexanarbonitřil), t-butylperoxy-2-ethylhexanoát, t-butylperoxypivalát, t-amylperoxypivalát, diisononanoylperoxid, dekanoylperoxid, peroxid kyseliny jantarové, di(n-propyl)peroxydikarbonát, di(sek-butyl)peroxydikarbonát, di(2-ethylhexyl) peroxydikarbonát, t-butylperoxyneodekanoát, 2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, t-amylperoxyneodekanoát, t-butylperoxyneodekanoát a jejich kombinace.
8. Způsob podle nároku 7 v y z n a ě n ý t í m , že uvedený iniciátor je zvolen ze skupiny zahrnující 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanitřil), 2,2'-azobis(2-methylpropanitřil), 2,2'-azobis(2-methylbutanitřil), 1,1'-azobis(cyklohexanarbonitřil), t-butylperoxypivalát, t-amylperoxypivalát a jejich kombinace.
9. Způsob podle některého z nároků 1, 2 nebo 3 v y z - n a ě n ý t í m , že uvedený iniciátor je zvolen ze skupiny zahrnující benzoylperoxid, t-butylperoxybenzoát a di-t-butylperoxyftalát, přičemž molární koncentrace uvedeného iniciátoru je potom méně než asi 3 mol% vztaženo na uvedený monomer.

10. Způsob podle nároku 2 nebo nároku 3 v y z n a č e n ý t í m , že uvedené alkoholové reakční prostředí je zvoleno z alkoholů, které mají 1 nebo 2 atomy uhlíku nebo jejich kombinace.
11. Způsob podle některého z nároků 1, 2 nebo 3 v y z n a č e n ý t í m , že uvedený kyselé katalyzátor nebude podstatně reagovat s uvedeným poly(4-acetoxystyrénem), uvedeným substituovaným poly(4-acetoxystyrénem) ani s uvedeným poly(4-hydroxystyrénem a ani uvedeným substituovaným poly(4-hydroxystyrénem), které se z nich vytvořily.
12. Způsob podle nároku 11 v y z n a č e n ý t í m , že uvedený kyselé katalyzátor je zvolen ze skupiny zahrnující kyselinu chlorovodíkovou, kyselinu fosforečnou, kyselinu dusičnou, kyselinu sírovou, kyselinu methansulfonovou a toluensulfonovou kyselinu.
13. Způsob podle některého z nároků 1, 2 nebo 3 v y z n a č e n ý t í m , že uvedený iniciátor je přidáván do reakční směsi periodicky nebo kontinuálně během stupně a), přičemž je dosaženo alespoň 90hm% konverze uvedeného 4-acetoxystyrénového monomeru nebo uvedeného substituovaného 4-acetoxystyrénového monomeru.
14. Způsob podle některého z nároků 1, 2 nebo 3 v y z n a č e n ý t í m , že uvedený iniciátor má poločas v rozmezí od asi 0,5 hodiny do asi 10 hodin při teplotě, při které je reakce prováděna.

15. Způsob podle nároku 13 v y z n a č e n ý t í m ,
že uvedený iniciátor má poločas v rozmezí od asi 0,5
hodiny do asi 10 hodin při teplotě při které uvedená
reakce probíhá.
16. Způsob podle některého z nároků 2 nebo 3 v y z -
n a č e n ý t í m , že uvedené reakční prostředí
(alkoholové) je zvoleno z alkoholů, které mají 3 až
5 atomů uhlíku, přičemž další alkohol je přidáván do
reakční směsi během stupně b) a tento uvedený alkohol
je zvolen z alkoholů, které mají 1 nebo 2 atomy uhlíku
nebo jejich kombinace.
17. Způsob podle nároku 4 v y z n a č e n ý t í m , že
dodatečná izolace ve stupni c) se provádí vysrážením
uvedeného poly(4-hydroxystyrénu) nebo uvedeného subs-
tituovaného poly(4-hydroxystyrénu). z reakčního prost-
ředí.
18. Způsob podle nároku 17 v y z n a č e n ý t í m ,
že vysrážení se provádí přidáním reakční směsi stup-
ně b) do vody, která je v pohybu.
19. Způsob podle nároku 18 v y z n a č e n ý t í m ,
že sraženina uvedeného poly(4-hydroxystyrénu) nebo
uvedeného substituovaného poly(4-hydroxystyrénu) je
zpracovaná za účelem odstranění zbytkové kyseliny.

20. Způsob podle nároku 1, 2, nebo 3 v y z n a č e n ý t í m , že množství uvedeného poly(4-hydroxystyrénu) nebo uvedeného substituovaného poly(4-hydroxystyrénu) nebo obou v uvedené reakční směsi se pohybuje v rozmezí od asi 10 hm% do asi 30 hm%.
21. Způsob přípravy polymerů obsahujících poly(4_hydroxystyrén) nebo substituovaný poly(4-hydroxystyrén) nebo oba v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje stupeň:
- a) reakci směsi obsahující 4-acetoxystyrénový monomer nebo substituovaný 4-acetoxystyrénový monomer nebo oba a komonomer, který má alespoň jednu vinylovou skupinu, přičemž uvedený komonomer neabsorbuje podstatně záření vlnových délek v rozmezí od asi 240 do asi 260 nm; a iniciátor, přičemž uvedený iniciátor a jeho rozkladné produkty samotné nebo jako uzavřené skupiny neabsorbují podstatně záření vlnových délek v rozmezí od asi 240 do asi 260 nm a koncentrace uvedeného iniciátoru je méně než asi 3 mol% monomeru; v reakčním prostředí obsahujícím alespoň jedno organické rozpouštědlo, za účelem přípravy kopolymeru poly(4-acetoxystyrénu) nebo uvedeného substituovaného poly(4-acetoxystyrénu) s uvedeným komonomerem, přičemž vznik uvedeného polymeru je buď výsledkem konverze monomeru nebo je způsoben odstraněním zbytkového monomeru, přičemž 10 hm% nebo méně zbytkového monomeru, vztaženo na množství připraveného polymeru, je přítomno v reakční směsi během následného transesterifikačního reakčního stupně; a

- b) následnou transesterifikaci uvedeného poly(4-acetoxystyrénu) nebo transesterifikaci uvedeného substituovaného poly(4-acetoxystyrénu) nebo transesterifikaci obou na poly(4-hydroxystyrén) respektivě na poly(4-hydroxystyrén substituovaný vedenou alespoň do 85hm% konverze, v transesterifikačním reakčním prostředí, které obsahuje alespoň jeden ekvivalent alkoholu na ekvivalent netransesterifikovaného kopolymeru, za použití kysalého katalyzátoru.
22. Způsob podle nároku 21 v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje dodatečnou izolaci ve stupni c) uvedeného polymeru, který obsahuje poly(4-hydroxystyrén) nebo uvedený substituovaný poly(4-hydroxystyrén) nebo oba z uvedeného reakčního prostředí.
23. Způsob podle nároku 21 nebo 22 v y z n a č e n ý t í m , že uvedená reakční směs obsahuje substituovaný 4-acetoxystyrénový monomer, přičemž substituce je na kruhu uvedeného 4-acetoxystyrénu a to v polohách 3, 5 nebo 3 a 5.
24. Způsob podle nároku 23 v y z n a č e n ý t í m , že substituentovou skupinou je methyl nebo ethyl.
25. Způsob podle nároku 21 nebo 22 v y z n a č e n ý t í m , že uvedený iniciátor je zvolen ze skupiny zahrnující 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanitřil), 2,2'-azobis(2-methylpropanitřil), 2,2'-azobis(2-methylbutanitřil), 1,1'-azobis(cyklohexankarbonitřil), t-butylperoxy-2-ethylhexenoát, t-butyl peroxy-pivalát, t-amyl-

peroxypivalát, diizononanoylperoxid, dekanoylperoxid, peroxid kyseliny jantarové, di(n-propyl)peroxydikarbonát, di(sek-butyl)peroxydikarbonát, di(2-ethyl-hexyl)-hexan, t-amylperoxyneodekanoát, t-butylperoxyneodekanoát a jejich kombinace.

26. Způsob podle nároku 25 v y z n a ě n ý t í m , že uvedený iniciátor je zvolený ze skupiny zahrnující 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanitřil), 2,2'-azobis(2-methylpropanitřil), 2,2'-azobis(2-methylbutanitřil), 1,1'-azobis(cyklohexankarbonitřil), t-butylperoxypivalát, t-amylperoxypivalát a jejich kombinace.
27. Způsob podle nároku 21 nebo 22 v y z n a ě n ý t í m , že uvedený iniciátor je zvolen ze skupiny zahrnující benzoylperoxid, t-butylperoxybenzoát a di-t-butylperoxyftalát, kde molární koncentrace uvedeného iniciátoru je méně než asi 3 mol% uvedeného monomeru.
28. Způsob podle nároku 21 nebo 22 v y z n a ě n ý t í m , že uvedené reakční prostředí stupně a) je zvoleno z alkoholů, které mají 1 až 5 atomů uhlíku a jejich kombinace.
29. Způsob podle nároku 28 v y z n a ě n ý t í m , že uvedené transesterifikační reakční prostředí stupně b) je v podstatě stejné reakční prostředí které bylo použito ve stupni a), nebo je jeho funkčním ekvivalentem.

30. Způsob podle nároku 29 v y z n a č e n ý t í m ,
že uvedeným použitým alkoholovým reakčním prostředím
je methanol nebo ethanol nebo jejich kombinace.
31. Způsob podle nároku 21 nebo 22 v y z n a č e n ý
t í m , že uvedený kyselí katalyzátor nebude podstat-
ně reagovat s uvedeným poly(4-acetoxystyrénem) nebo
uvedeným substituovaným poly(4-acetoxystyrénem) s po-
lymerem uvedeného komonomeru, s uvedeným poly(4-hydro-
xystyrénem) nebo substituovaným poly(4-hydroxystyré-
nem) nebo některou transesterifikovanou formou uve-
deného komonomeru.
32. Způsob podle nároku 21 nebo 22 v y z n a č e n ý
t í m , že uvedený iniciátor je přidáván do reakční
směsi periodicky nebo kontinuálně během stupně a),
přičemž je dosaženo alespoň 90hm% konverze při kom-
binaci uvedeného 4-acetoxystyrénového monomeru nebo
substituovaného 4-acetoxystyrénového monomeru a uve-
deného komonomeru.
33. Způsob podle nároku 28 v y z n a č e n ý t í m ,
že uvedené alkoholové reakční prostředí je zvoleno
z alkoholů, které mají 3 až 5 atomů uhlíku, přičemž
další alkohol, který je přidáván během stupně b) je
zvolen z alkoholů, které mají 1 až 2 atomy uhlíku
nebo jejich kombinace.
34. Způsob podle nároku 22 v y z n a č e n ý t í m ,
že dodatečná izolace ve stupni c) je provedena vys-
rážením uvedeného polymeru obsahujícího poly(4-hyd-
roxystyrén nebo substituovaný poly(4-hydroxystyrén) nebo
oba z uvedeného reakčního prostředí.

35. Způsob podle nároku 34 v y z n a ě n ý t í m ,
že sraženina uvedeného polymeru je zpracována za úče-
lem odstranění zbytkové kyseliny.

36. Způsob podle některého z nároků 1, 2 nebo 3 v y z -
n a ě n ý t í m , že uvedený 4-acetoxystyrénový
monomer ani uvedený substituovaný 4-acetoxystyrénový
monomer ani oba stupně a) neobsahují žádný inhibitor,
který podstatně absorbuje záření vlnových délek v roz-
mezí od asi 240 do asi 260 nm.

37. Způsob podle nároku 21 nebo 22 v y z n a ě n ý
t í m , že uvedený 4-acetoxystyrénový monomer ani
uvedený substituovaný 4-acetoxystyrénový monomer
ani oba ani uvedený komonomer stupně a) neobsahuje
žádný inhibitor, který podstatně absorbuje záření
vlnových délek v rozmezí od asi 240 do asi 260 nm.

38. Způsob přípravy kopolymerů poly(4-hydroxystyrénu)
se substituovaným poly(4-hydroxystyrénem) v y z -
n a ě n ý t í m , že obsahuje stupeň :

a) reakci směsi obsahující 4-acetoxystyrénový monomer,
substituovaný 4-acetoxystyrénový monomer a iniciá-
tor, přičemž uvedený iniciátor a jeho rozkladné
produkty samotné nebo jako polymerní uzavřené struk-
tury podstatně neabsorbují záření vlnových délek
v rozmezí od asi 240 do asi 260 nm, přičemž molár-
ní koncentrace uvedeného iniciátoru je méně než
asi 3 mol% uvedeného polymeru, v reakčním prostře-

dí obsahujícím alespoň jeden alkohol aby vznikl kopolymer poly(4-acetoxystyrénu) se substituovaným poly(4-acetoxystyrénem), přičemž je dosaženo alespoň 90hm% konverze kombinací uvedeného 4-acetoxystyrénového monomeru a uvedeného substituovaného 4-acetoxystyrénu; a

b) následnou transesterifikaci uvedeného poly(4-acetoxystyrénu) a uvedeného substituovaného poly(4-acetoxystyrénu) na poly(4-hydroxystyrén) a substituovaný poly(4-hydroxystyrén), v podstatě v uvedeném reakčním prostředí stupně a), s použitím kyselého katalyzátoru aby bylo dosaženo transesterifikace, přičemž je dosaženo alespoň 85hm% konverze kombinace uvedeného poly(4-acetoxystyrénu) na poly(4-hydroxystyrén) a uvedený substituovaný poly(4-acetoxystyrén) na substituovaný poly(4-hydroxystyrén).

39. Způsob podle nároku 38 v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje pomocný stupeň c), izolaci uvedeného kopolymeru z uvedeného reakčního prostředí.

40. Způsob podle nároku 38 nebo 39 v y z n a č e n ý t í m , že uvedený substituovaný 4-acetoxystyrénový monomer je substituovaný na kruhu a to v polohách 3 nebo 5 nebo 3 a 5.

41. Způsob podle nároku 40 v y z n a č e n ý t í m , že uvedené substituentové skupiny jsou methyl nebo ethyl.

42. Způsob podle nároku 38 nebo 39 v y z n a č e n ý t í m , že uvedený iniciátor je zvolen ze skupiny zahrnující 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanitřil), 2,2'-azobis(2-methylpropanitřil), 2,2'-azobis(2-methylbutanitřil), 1,1'-azobis(cyklohexankarbonitřil), t-butylperoxy-2-ethylhexanoát, t-butylperoxypivalát, t-amylperoxypivalát, diizononanoylperoxid, dekanoylperoxid, peroxid kyseliny jantarové, di(n-propyl)peroxydikarbonát, di(sek-butyl)peroxydikarbonát, di(2-ethyl-hexyl)-peroxydikarbonát, t-butylperoxyneodekanoát, 2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, t-amylperoxyneodekanoát, t-butylperoxyneodekanoát, a jejich kombinace.
43. Způsob podle nároku 42 v y z n a č e n ý t í m , že uvedený iniciátor je zvolen ze skupiny zahrnující 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanitřil), 2,2'-azobis(2-methylpropanitřil), 2,2'-azobis(2-methylbutanitřil), 1,1'-azobis(cyklohexankarbonitřil), t-butylperoxypivalát, t-amylperoxypivalát a jejich kombinace.
44. Způsob podle nároku 38 nebo 39 v y z n a č e n ý t í m , že uvedený iniciátor je zvolen ze skupiny zahrnující benzoylperoxid, t-butylperoxybenzoát a di-t-butylldiperoxyftalát, přičemž molární koncentrace uvedeného iniciátoru je menší než asi 3 mol% monomeru.
45. Způsob podle nároku 38 nebo 39 v y z n a č e n ý t í m , že uvedené alkoholové reakční prostředí je zvoleno z alkoholů, které mají 1 až 5 atomů uhlíku a jejich kombinace.

46. Způsob podle nároku 38 nebo 39 v y z n a č e n ý t í m , že uvedený iniciátor je přidáván periodicky nebo kontinuálně během stupně a), přičemž je dosaženo alespoň 90hm% konverze složeného monomeru 4-acetoxystyrénu a substituovaného 4-acetoxystyrenového monomeru.
47. Způsob podle nároku 39 v y z n a č e n ý t í m , že izolace uvedeného stupně c) je prováděna vysrážením uvedeného kopolymeru z uvedeného reakčního prostředí.
48. Způsob podle nároku 47 v y z n a č e n ý t í m , že sraženina uvedeného kopolymeru je zpracována za účelem odstranění zbytkové kyseliny.
49. Způsob podle nároku 38 v y z n a č e n ý t í m , že uvedený 4-acetoxystyrénový monomer ani uvedený substituovaný 4-acetoxystyrénový monomer stupně a) neobsahuje žádný inhibitor, který podstatně absorbuje záření vlnových délek v rozmezí od asi 240 do asi 260 nm.
50. Způsob podle některého z nároků 1, 21 nebo 38 v y z n a č e n ý t í m , že uvedený stupeň a), konverze monomeru na polymer, je méně než 90 hm%, ale přičemž uvedené reakční prostředí stupně a) je podstatně dekantováno z uvedeného polymeru a náhrazeno čistým alkoholovým reakčním prostředím před uvedeným stupněm b) transesterifikací.

51. Způsob podle nároku 50 v y z n a č e n ý t í m ,
že alkoholy, které mají jeden až pět atomů uhlíku,
tvoří alespoň většinu uvedeného reakčního prostředí
stupně a) a přičemž toto nahrazené alkoholové reakč-
ní prostředí je v podstatě alkoholové prostředí jaké
bylo použito ve stupni a) nebo jeho funkční ekvivalent.
52. Způsob podle nároku 50 v y z n a č e n ý t í m ,
ž e nahrazené alkoholové reakční prostředí je pods-
tatně rozdílný druh alkoholového reakčního prostředí
než které bylo použito ve stupni a).
53. Způsob podle nároku 50 v y z n a č e n ý t í m ,
že uvedené nahrazené reakční prostředí obsahuje
alespoň jeden alkohol jiný než alkoholy, které ma-
jí od 1 do 5 atomů uhlíku.
54. Způsob podle nároku 50 v y z n a č e n ý t í m ,
že uvedené nahrazené reakční prostředí obsahuje
alespoň jeden alkohol jiný než alkoholy, které ma-
jí 1 až 5 atomů uhlíku.
55. Polymer, který obsahuje 4-hydroxystyrén, má molární
absorbtivitu 250 nebo méně při vlnové délce asi 250
nm, přičemž uvedený polymer obsahuje méně než asi
2,5 hm% 4-hydroxystyrénového zbytkového monomeru nebo
jeho derivátových zbytků.
56. Polymer podle nároku 55 obsahuje méně než asi 2,5 hm%
vzteženo na poly(4-acetoxystyrén).

57. Polymer, který obsahuje 4-hydroxystyrén, má molární absorbtivitu 250 nebo méně při vlnové délce asi 250 nm, přičemž tento polymer obsahuje méně než asi 0,7 hm% 4-hydroxystyrénového monomeru nebo jeho derivátových zbytků a méně než asi 13 hm% poly(4-acetoxystyrénu).
58. Polymer podle nároku 55 nebo 57 byl dále funkcionalizován nahrazením alespoň části funkčních hydroxy-skupin funkčními t-butylkarbonylovými skupinami.
59. Polymer podle nároku 55 nebo 57 byl dále funkcionalizován nahrazením alespoň části funkčních hydroxy-skupin funkčními t-butoxy-skupinami.