

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

253934
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 10/06

(22) Prihlásené 19 12 85
(21) (PV 9504-85)

(40) Zverejnené 16 04 87

(45) Vydané 15 10 88

(75)

Autor vynálezu

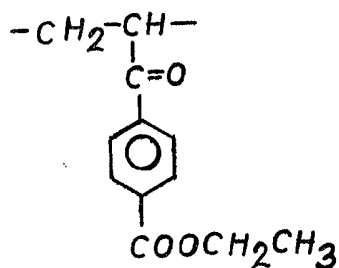
LUKÁČ IVAN ing. CSc., BRATISLAVA, KARPÁTYOVÁ ANGELA ing.,
ČALOVEC, HRDLÍČ PAVOL RNDr. CSc., MALACKY

(54) Svetlom degradovateľné polyméry obsahujúce
1-(4-karboxyfenyl)-2-propén-1-ónové štruktúry

1

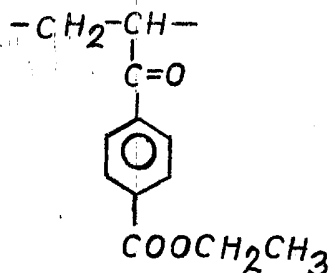
2

Nové svetlom degradovateľné polyméry
obsahujúce 1-(4-karboxyfenyl)-2-propén-1-
ónové štruktúry nasledujúceho vzorca:



Riešenie má použitie napr. pri príprave
fotorezistov pre mikroelektroniku.

Vynález sa týka svetlom degradovateľných polymérov obsahujúcich 1-(4-karbetoxyfenyl)-2-propén-1-ónové štruktúry nasledujúceho vzorca:



2-propén-1-óny sú známe, že ľahko tvoria homopolyméry a kopolyméry. Viaceré polyméry na báze 2-propén-1-ónov sa vyznačujú vysokým poklesom molekulovej hmotnosti účinkom ultrafialového svetla. Fotochemické vlastnosti polymérov obsahujúcich štruktúry 1-(4-substituovaný fenyl)-2-propén-1-ónu závisia od druhu substituenta v polohe 4. Doteraz neboli pripravené polyméry obsahujúce štruktúry 1-(4-karbetoxyfenyl)-2-propén-1-ónu. (P. Hrdlovič, I. Lukáč, v „Developments in Polymer Degradation“ 4, 101 1982 Ed. N. Grassie, Applied Science Publishers Ltd). Degradáciu svetlom je možné využiť napr. pri príprave fotorezistov (M. Tsuda a spol. Photogr. Sci. Eng. 23, 290 /1979/).

Podstatou vynálezu sú svetlom degradovateľné polyméry obsahujúce 1-(4-karbetoxyfenyl)-2-propén-1-ónové štruktúry pripravené polymerizáciou samotného 1-(4-karbetoxyfenyl)-2-propén-1-ónu, alebo jeho zmesi s vinylovým monomérom ako styrén, kyselina akrylová a metakrylová a ich estery a amidy, akrylonitril, etylén, vinylchlorid, vinylacetát a vinylpyrrolidón, pričom obsah prvej zložky je 1 až 100 % hmotnostných v inertnej atmosfére s radikálovým iniciátorom alebo bez iniciátora. Pripravené polyméry sa vyznačujú tým, že účinne degradujú pôsobením ultrafialového svetla.

Uvedený vynález popisuje nové polymérne materiály, ktorých vlastnosti sa účinne menia pôsobením svetla. Výhodou polymérov na báze 1-(4-karbetoxyfenyl)-2-propén-1-ónu je najmä dobrá absorpcia svetla v ultrafialovej oblasti, pričom dochádza k trhaniu hlavných väzieb s vysokým kvantovým výťažkom (pre homopolymérov 0,45 v benzénovom roztoku).

Príklad 1

6 g 1-(4-karbetoxyfenyl)-2-propén-1-ónu v zatavenej ampulke v dusíkovej atmosfére sa polymerizuje v tme, alebo pri červenom osvetlení 15 hodín. Po trojnásobnom pre-

zrážaní z benzénu do metanolu sa získa 2,3 gramu (34,8 hmot. %) poly[1-(4-(karbetoxyfenyl)-2-propén-1-ónu)]. Polymér má priemernú váhovú molekulovú hmotnosť $1,3 \cdot 10^6$ Dalton. Elementárna analýza pre poly[1-(4-karbetoxyfenyl)-2-propén-1-ón] sumárneho vzorca $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3)_x$.

Vypočítané:

70,58 hmot. % uhlík;
5,92 hmot. % vodík.

Nájdene:

71,04 hmot. % uhlík;
6,08 hmot. % vodík.

Kvantový výťažok trhania hlavných väzieb svetlom 366 nm v benzénovom roztoku je 0,45.

Príklad 2

0,4 g 1-(4-karbetoxyfenyl)-2-propén-1-ónu, 10 ml styrénu a 0,01 g azobisisobutyronitrilu v zatavenej ampulke v dusíkovej atmosfére sa polymerizuje pri 68 °C 11 hodín. Po trojnásobnom prezrážaní z benzénu do metanolu sa získa 7,42 g kopolyméru, ktorý podľa UV-absorpcie obsahuje 3 % hmotnostné 1-(4-karbetoxyfenyl)-2-propén-1-ónu. Kopolymér degraduje účinne UV-svetlom. Podobne sa pripraví polymér z 0,1 g 1-(4-karbetoxyfenyl)-2-propén-1-ónu a 9,9 g styrénu a 0,01 g azobisisobutyronitrilu.

Príklad 3

0,4 g 1-(4-karbetoxyfenyl)-2-propén-1-ónu a 10 ml metylmetakrylátu v zatavenej ampulke v dusíkovej atmosfére sa polymerizuje pri teplote 25 °C 15 hodín. Po trojnásobnom prezrážaní z benzénu do metanolu sa získa 1,16 g kopolyméru, ktorý podľa UV-absorpcie obsahuje 10 % hmotnostných 1-(4-karbetoxyfenyl)-2-propén-1-ónu. Rovnako sa pripravil kopolymér 1-(4-karbetoxyfenyl)-2-propén-1-ónu (0,4 g) s etylakrylátom (10 ml) vo výťažku 2,93 g, ktorý obsahuje podľa UV-absorpcie 3 hmot. % prvej zložky.

Príklad 4

Ako v príklade 2, len namiesto styrénu sa použije 10 ml vinylacetátu. Po 28 hodinách sa získa 7,53 g kopolyméru.

Podobne sa pripraví i kopolyméry s kyselinou akrylovou a metakrylovou a ich amidmi, akrylonitrilom, etylénom, vinylchloridom a vinylpyrrolidónom, prípadne s použitím rozpúšťadla alebo za tlaku.

Vynález môže nájsť využitie tam, kde sa vyžadujú polyméry účinne degradujúce ultrafialovým svetlom. Môžu to byť napr. fotorezisty pre mikroelektroniku.

PREDMET VYNÁLEZU

Svetlom degradovateľné polyméry obsahujúce 1-(4-karbetoxyfenyl)-2-propén-1-ónové štruktúry nasledujúceho vzorca

