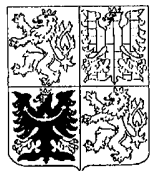


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19.12.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.12.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/2343**

(33) Země priority: **CH**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.08.2001**
(Věstník č. 8/2001)

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4772

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

G 03 F 7/004

G 03 F 7/029

(71) Přihlašovatel:
CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.,
Basel, CH;

(72) Původce:
Schulz Reinhard, Staufen-Wettelbrunn, DE;
Birbaum Jean-Luc, Binningen, CH;
Wolf Jean-Pierre, Maisprach, CH;
Ilg Stephan, Giebenach, CH;
Yamato Hitoshi, Takarazuka-shi, JP;
Asakura Toshikage, Minoo-shi, JP;

(74) Zástupce:
Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

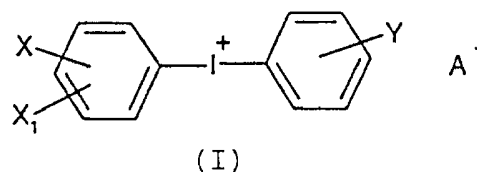
(54) Název přihlášky vynálezu:

**Jodoniové soli a jejich použití jako fotoiniciátory
v kompozicích, citlivých vůči záření**

(57) Anotace:

Radiačně senzitivní kompozice, obsahující (a1) kationtově nebo kysele katalyticky polymerizovatelnou nebo zesíťovatelnou sloučeninu, nebo (a2) sloučeninu, která zvyšuje její rozpustnost ve vývojce působením kyseliny; a (b) přinejmenším jednu diaryljodoniovou sůl vzorce I, kde X je rozvětvená C₃-C₂₀alkylová skupina nebo C₃-C₈cykloalkylová skupina; X₁ je atom vodíku, lineární C₁-C₂₀alkylová skupina, rozvětvená C₃-C₂₀alkylová skupina nebo C₃-C₈cykloalkylová skupina; za podmínky, že součet atomů uhlíku v X a X₁ je přinejmenším 4; Y je lineární C₁-C₁₀alkylová skupina nebo C₃-C₈cykloalkylová skupina; A⁻ je nenukleofilní anion, zvolený ze skupiny: (BF₄)⁻, (SbF₆)⁻, (PF₆)⁻, (B(C₆F₅))⁻, C₁-C₂₀alkylsulfonátová skupina, C₂-C₂₀haloalkylsulfonátová skupina, nesubstituovaná C₆-C₁₀arylsulfonátová skupina, kafsulfonátová skupina, a C₆-C₁₀arylsulfonátová skupina, substituovaná atomem halogenu, skupinou NO₂, C₁-C₁₂alkylovou skupinou, C₁-C₁₂haloalkylovou skupinou, C₁-C₁₂alkoxylovou skupinou nebo skupinou COOR₁; a R₁ je C₁-C₂₀alkylová skupina, fenylová skupina, benzylová skupina; nebo fenylová skupina, mono- nebo poly-substituovaná C₁-

C₁₂alkylovou skupinou, C₁-C₁₂alkoxyskupinou nebo atomem halogenu; za podmínky, že dva fenylové kruhy na atomu jodu nejsou identicky substituovány.



Jodoniové soli a jejich použití jako fotoiniciátory
v kompozicích, citlivých vůči záření

Oblast techniky

Vynález se týká vybraných jodoniových solí a jejich použití
jako fotoiniciátorů.

Dosavadní stav techniky

Je známo, že jodoniové soli se používají jako fotoiniciátory
v kationtově polymerizovatelných kompozicích. Příklady takového
použití jsou popsány v publikacích J.V. Crivello:

„Photoinitiated Cationic Polymerization“ v UV Curing: Science
and Technology, Editor S.P. Pappas, str. 24-77, Technology
Marketing Corporation, Norwalk, Conn. 1980, ISBN No.
0-686-23773-0; J.V. Crivello, J.H.W. Lam, Macromolecules 10,
1307 (1977), J.V. Crivello, Ann. Rev. Mater. Sci. 1983, 13,
str. 173-190, a J.V. Crivello, Journal of Polymer Science,
Part A: Polymer Chemistry, Vol. 37, 4241-4254 (1999). Patentový
spis WO 98/46647 popisuje 4,4'-dialkylfenyljodoniové
sloučeniny, které obsahují přinejmenším jednu isopropylovou
skupinu, ve světle tvrditelných kompozicích. Publikace v J.
Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1997, 17, str. 2463-2465 popisuje
speciální způsoby přípravy asymetricky substituovaných
diaryljodonium-triflátů a trifluoracetátů, které je možno
použít pro přípravu 4-terc-butylfenyl-2'-methylyfenyljodonium-
triflátu a trifluor-acetátu.

Dosud známé fotoreaktivní kompozice, obsahující jodoniové soli,
které jsou k dispozici pro technické využití, mají řadu
nevýhod, které jsou spojeny s použitými jodoniovými solemi. Tak
například difenyljodoniové soli jsou nesnadno rozpustné
v použitých formulacích, což omezuje jejich praktické využití,
protože se mohou použít pouze v nízké koncentraci, jinak by
bylo nebezpečí, že se vydělí krystalizací. Navíc fenyljodoniové

soli uvolňují jako fotoproduct benzen, který může migrovat z vytvrzeného výrobku nebo nátěru (například z tiskové barvy) do substrátu, nebo se uvolňuje do okolního prostředí a je velmi nežádoucí pro svoji toxicitu (například při tisku na obalech potravin). I když se rozpustnost dá zlepšit tím, že se jeden z fenylových kruhů substituue alkylovou nebo alkoxylovou skupinou s delším řetězcem, nevýhoda tvorby benzenu stále trvá. Velké substituenty obvykle nejen snižují reaktivitu, ale i značně znesnadňují manipulaci se sloučeninami, které se již nezískají v krystalické formě a které se dají jen obtížně připravit ve vysoké čistotě, jaká je vyžadována zvláště pro použití v oblasti mikroelektroniky. Bylo rovněž nalezeno, že fenylaryljodoniové soli, ze kterých se expozicí může uvolňovat benzen, dávají pozitivní reakci v testu AMES, který se používá pro předběžnou detekci potenciální mutagenity, že tedy tyto soli mohou vykazovat mutagenní aktivitu.

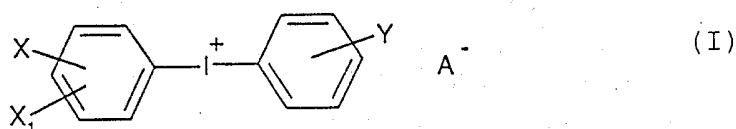
Podstata vynálezu

Nyní bylo nalezeno, že radiačně citlivé kompozice, které obsahují

(a1) kationtově nebo kysele katalyticky polymerizovatelnou nebo zesítovatelnou sloučeninu, nebo

(a2) sloučeninu, která zvyšuje její rozpustnost ve vývojce působením kyseliny; a

(b) přinejmenším jednu diaryljodoniovou sůl vzorce I



kde

X je rozvětvená C₃-C₂₀alkylová skupina nebo C₃-C₈cykloalkylová skupina;

X_1 je atom vodíku, lineární C_1 - C_{20} alkylová skupina, rozvětvená C_3 - C_{20} alkylová skupina nebo C_3 - C_8 cykloalkylová skupina;

za podmínky, že součet atomů uhlíku v X a X_1 je roven přinejmenším 4;

Y je lineární C_1 - C_{10} alkylová skupina, rozvětvená C_3 - C_{10} alkylová skupina nebo C_3 - C_8 cykloalkylová skupina;

A^- je nenukleofilní anion, zvolený ze skupiny $(BF_4)^-$, $(SbF_6)^-$, $(PF_6)^-$, $(B(C_6F_5))_4^-$, C_1 - C_{20} alkylsulfonátová skupina, C_2 - C_{20} haloalkylsulfonátová skupina, nesubstituovaná C_6 - C_{10} arylsulfonátová skupina, kafrsulfonátová skupina, C_1 - C_{20} perfluoralkylsulfonylmethidová skupina, C_1 - C_{20} perfluoralkylsulfonylimidová skupina, a C_6 - C_{10} arylsulfonátová skupina, substituovaná atomem halogenu, skupinou NO_2 , C_1 - C_{12} alkylovou skupinou, C_1 - C_{12} haloalkylovou skupinou, C_1 - C_{12} alkoxylovou skupinou nebo skupinou $COOR_1$; a

R_1 je C_1 - C_{20} alkylová skupina, fenylová skupina, benzylová skupina; nebo fenylová skupina, která je monosubstituovaná nebo polysubstituovaná C_1 - C_{12} alkylovou skupinou, C_1 - C_{12} alkoxylovou skupinou nebo atomem halogenu;

za podmínky, že dva fenylové kruhy na atomu jodu nejsou identicky substituovány;

mají optimálně vyvážené vlastnosti, co se týče vysoké citlivosti, dobré skladovací stability, dobré rozpustnosti a malé tendence krystalovat.

Lineární C_1 - C_{20} alkylová skupina je například C_1 - C_{12} alkylová skupina, C_1 - C_8 alkylová skupina, C_1 - C_6 alkylová skupina nebo C_1 - C_4 alkylová skupina. Příkladem takových skupin jsou methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina, n-butylová skupina, n-pentylová skupina, n-hexylová skupina, n-heptylová skupina, n-oktylová skupina, n-nonylová skupina, n-decylová skupina, n-undecylová skupina, n-dodecylová skupina, n-tetradecylová skupina, n-pentadecylová skupina, n-hexadecylová skupina, n-heptadecylová skupina, n-oktadecylová

skupina, n-nonadecylová skupina a n-ikosylová skupina. Tak například Y je C_1 - C_8 alkylová skupina, zvláště C_1 - C_6 alkylová skupina, s výhodou C_1 - C_4 alkylová skupina, jako například methylová skupina nebo n-butylová skupina. Zvláště preferována je methylová skupina.

Rozvětvená C_3 - C_{20} alkylová skupina je například C_3 - C_{12} alkylová skupina, C_3 - C_8 alkylová skupina, C_3 - C_6 alkylová skupina nebo C_3 - C_4 alkylová skupina. Příkladem takových skupin jsou rozvětvená propylová skupina jako je isopropylová skupina, rozvětvená butylová skupina jako je sek-butylová skupina, isobutylová skupina nebo terc-butylová skupina, rozvětvená pentylová skupina jako je 2-methylbutylová skupina, 3-methylbutylová skupina nebo 1-methylbutylová skupina, rozvětvená hexylová skupina jako je 1-methylpentylová skupina, 2-methylpentylová skupina nebo 4-methylpentylová skupina, rozvětvená heptylová skupina jako je 1-methylhexylová skupina, 1-ethylpentylová skupina, 4-ethylpentylová skupina, 1-methylhexylová skupina nebo 5-methylhexylová skupina, rozvětvená oktylová skupina jako je 2,4,4-trimethylpentylová skupina, 2-ethylhexylová skupina nebo 1-methylheptylová skupina, rozvětvená nonylová skupina, rozvětvená decylová skupina, rozvětvená undecylová skupina, rozvětvená dodecylová skupina, rozvětvená tetradecylová skupina, rozvětvená pentadecylová skupina, rozvětvená hexadecylová skupina, rozvětvená heptadecylová skupina, rozvětvená oktadecylová skupina, rozvětvená nonadecylová skupina a rozvětvená ikosylová skupina. Tak například Y je rozvětvená C_3 - C_8 alkylová skupina, zvláště rozvětvená C_3 - C_6 alkylová skupina, s výhodou rozvětvená C_3 - C_4 alkylová skupina, jako například isopropylová skupina, sek-butylová skupina, isobutylová skupina nebo terc-butylová skupina.

Rozvětvená C_4 - C_{20} alkylová skupina může mít výše uvedené významy až do odpovídajícího počtu atomů uhlíku. X je například C_4 - C_{12} alkylová skupina nebo C_4 - C_8 alkylová skupina, jako je

sek-butylová skupina, isobutylová skupina, terc-butylová skupina nebo terc-amylová skupina, zvláště isobutylová skupina nebo terc-amylová skupina.

C_1 - C_{20} Alkylová skupina je lineární nebo rozvětvená a je to například C_1 - C_{12} alkylová skupina, C_1 - C_8 alkylová skupina, C_1 - C_6 alkylová skupina nebo C_1 - C_4 alkylová skupina. Příklady skupin jsou methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina, isopropylová skupina, n-butylová skupina, sek-butylová skupina, isobutylová skupina, terc-butylová skupina, pentylová skupina, hexylová skupina, heptylová skupina, 2,4,4-trimethylpentylová skupina, 2-ethylhexylová skupina, oktylová skupina, nonylová skupina, decylová skupina, undecylová skupina, dodecylová skupina, tetradecylová skupina, pentadecylová skupina, hexadecylová skupina, heptadecylová skupina, oktadecylová skupina, nonadecylová skupina a ikosylová skupina. Podobně C_1 - C_{12} alkylová skupina je lineární nebo rozvětvená a má výše uvedené významy, až do odpovídajícího počtu atomů uhlíku.

C_3 - C_8 Cykloalkylová skupina je například cyklopropylová skupina, cyklopentylová skupina, cyklohexylová skupina nebo cyklooktylová skupina, s výhodou cyklopentylová skupina nebo cyklohexylová skupina, obzvláště cyklohexylová skupina.

Atom halogenu je atom fluoru, atom chloru, atom bromu nebo atom jodu, s výhodou atom chloru nebo atom fluoru, zvláště atom fluoru.

C_1 - C_{20} Haloalkylová skupina je C_1 - C_{20} alkylová skupina, která je monosubstituovaná nebo polysubstituovaná atomem halogenu. Alkylový zbytek může být substituován několika atomy stejného halogenu, nebo alternativně atomy různých halogenů. Když je C_1 - C_{20} alkylová skupina monosubstituována nebo polysubstituována halogenem, může například alkylový zbytek obsahovat od 1 do 3, nebo 1 nebo 2 atomy halogenu.

C_1-C_{20} Alkylsulfonátová skupina je skupina RSO_3^- , ve které R je lineární nebo rozvětvená C_1-C_{20} alkylová skupina, jak je popsáno výše. Příklady této skupiny zahrnují methylsulfonátovou skupinu, ethylsulfonátovou skupinu, propylsulfonátovou skupinu, pentylsulfonátovou skupinu a hexylsulfonátovou skupinu.

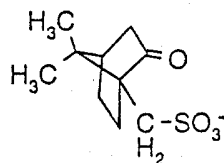
C_2-C_{20} Haloalkylsulfonátová skupina je skupina RSO_3^- , ve které R je halogenem substituovaná C_2-C_{20} alkylová skupina, C_2-C_{10} alkylová skupina, C_2-C_8 alkylová skupina nebo C_4-C_8 alkylová skupina. Příklady této skupiny zahrnují skupinu $C_2F_5SO_3^-$, skupinu $C_4F_9SO_3^-$ a skupinu $C_8F_{17}SO_3^-$.

Nesubstituovaná C_6-C_{10} arylsulfonátová skupina je skupina RSO_3^- , ve které R je C_6-C_{10} arylová skupina, například fenylová skupina nebo naftylová skupina.

Alkylsubstituované arylsulfonátové skupiny jsou například toluensulfonátová skupina, 2,4,6-trimethylbenzensulfonátová skupina, 2,4,6-tris(isopropyl)benzensulfonátová skupina, 4-terc-butylbenzensulfonátová skupina a 4-dodecylbenzensulfonátová skupina.

Halogensubstituované arylsulfonátové skupiny jsou například 4-chlorbenzensulfonátová skupina, 4-fluorbenzensulfonátová skupina, 2,4,6-trifluorbenzensulfonátová skupina a pentafluorbenzensulfonátová skupina.

Kafirsulfonátová skupina je



C_1-C_{12} Alkoxylová skupina znamená lineární nebo rozvětvenou skupinu a je to například C_1-C_8 alkoxylová skupina, C_1-C_6 alkoxylová skupina nebo C_1-C_4 alkoxylová skupina. Jako příklad je možno uvést methoxylovou skupinu, ethoxylovou skupinu, propoxylovou skupinu, isopropoxylovou skupinu,

n-butyloxylovou skupinu, sek-butyloxylovou skupinu, isobutyloxylovou skupinu, terc-butyloxylovou skupinu, pentyloxylovou skupinu, hexyloxylovou skupinu, heptyloxylovou skupinu, 2,4,4-trimethylpentyloxylovou skupinu, 2-ethylhexyloxylovou skupinu, oktyloxylovou skupinu, nonyloxylovou skupinu, decyloxylovou skupinu a dodecyloxylovou skupinu, s výhodou methoxylovou skupinu, ethoxylovou skupinu, propoxylovou skupinu, isopropoxylovou skupinu, n-butyloxylovou skupinu, sek-butyloxylovou skupinu, isobutyloxylovou skupinu a terc-butyloxylovou skupinu, obzvláště methoxylovou skupinu.

Monosubstituovaná nebo polysubstituovaná fenylová skupina je monosubstituovaná až pentasubstituovaná, například monosubstituovaná, disubstituovaná nebo trisubstituovaná, zvláště monosubstituovaná nebo disubstituovaná.

C₁-C₂₀Perfluoralkylsulfonylemethidová skupina je
$$R_a - \text{SO}_2 - \overset{\text{SO}_2 R_c}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{SO}_2 R_b,$$

C₁-C₂₀perfluoralkylsulfonylimidová skupina je
$$R_a - \text{SO}_2 - \overset{\text{SO}_2 R_c}{\underset{|}{\text{N}}} - \text{SO}_2 R_b,$$

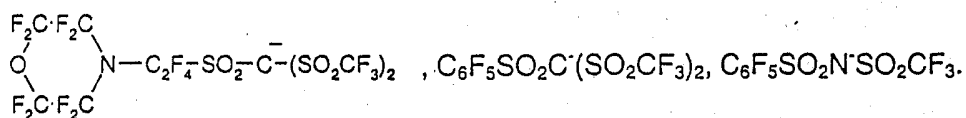
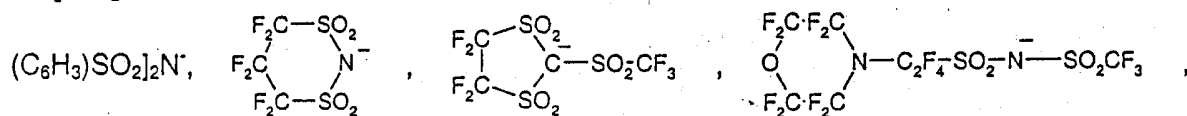
kde R_a, R_b a R_c nezávisle na sobě jsou C₁-C₂₀perfluoralkylová skupina, která je nesubstituovaná nebo je substituována skupinou N(R_d)(R_e), nebo R_a, R_b a R_c jsou fenylová skupina, substituovaná skupinou CF₃; nebo R_a a R_b spolu tvoří C₁-C₆perfluoralkylenovou skupinu, která je popřípadě přerušena atomem -O-; R_d a R_e nezávisle na sobě jsou C₁-C₁₂alkylová skupina nebo R_d a R_e spolu tvoří C₁-C₆perfluoralkylenovou skupinu, která je popřípadě přerušena atomem -O- nebo skupinou N(C₁-C₁₂alkyl).

Perfluoralkylová skupina je alkylová skupina, která je zcela substituována fluorem, t.j. atomy vodíku jsou nahrazeny atomy fluoru. Totéž platí i o perfluoralkylenové skupině.

Příklady takových aniontů jsou skupina (C₂F₅SO₂)₂N⁻, skupina (C₄F₉SO₂)₂N⁻, skupina (C₈F₁₇SO₂)₃C⁻, skupina (CF₃SO₂)₃C⁻, skupina (CF₃SO₂)₂N⁻, skupina (C₄F₉SO₂)₃C⁻, skupina (CF₃SO₂)₂(C₄F₉SO₂)C⁻,

05.02.01

skupina $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}^-$, skupina $[3,5\text{-bis}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_3)\text{SO}_2]_2\text{N}^-$, a skupiny



Takové anionty jsou odborníkům známy. Tyto anionty i jejich příprava jsou popsány například v patentovém spisu US 5554664.

Substituenty X a Y na fenylových kruzích jodoniové soli vzorce I jsou například v polohách 4,4'-, 4,2'- nebo 4,3'-, s výhodou v poloze 4,4'- nebo v poloze 4,2'-, zvláště v poloze 4,4'-.

Substituenty X, X₁ a Y na fenylových kruzích jodoniové soli vzorce I jsou například v polohách 2,4,4'-, 2,4,2'- nebo 2,4,3'-, s výhodou v poloze 2,4,4'- nebo v poloze 2,4,2'-, zvláště v poloze 2,4,4'-.

X je rozvětvená C₃-C₂₀alkylová skupina nebo C₃-C₈cykloalkylová skupina, s výhodou rozvětvená C₃-C₈alkylová skupina, cyklohexylová skupina nebo cyklopentylová skupina, obzvláště rozvětvená C₃-C₄alkylová skupina nebo cyklohexylová skupina, například isopropylová skupina, isobutylová skupina, sek-butylová skupina nebo terc-butylová skupina.

X₁ je atom vodíku, lineární C₁-C₂₀alkylová skupina, rozvětvená C₃-C₂₀alkylová skupina nebo C₃-C₈cykloalkylová skupina, s výhodou atom vodíku, lineární C₁-C₁₀alkylová skupina, rozvětvená C₃-C₈alkylová skupina, zvláště atom vodíku nebo rozvětvená C₃-C₄alkylová skupina. Nejvíce je pro X₁ preferován atom vodíku.

Součet atomů vodíku v substituentech X a X₁ ve sloučeninách podle vynálezu je vždy přinejmenším 4, to znamená, že tento

součet je 4 nebo větší než 4, například od 4 do 40, od 4 do 20, od 4 do 10, od 4 do 8, od 5 do 40, od 6 do 40, atd.

Y je lineární C_1-C_{10} alkylová skupina, rozvětvená C_3-C_{10} alkylová skupina nebo C_3-C_8 cykloalkylová skupina, s výhodou lineární C_1-C_8 alkylová skupina nebo lineární C_1-C_6 alkylová skupina, rozvětvená C_3-C_8 alkylová skupina nebo rozvětvená C_3-C_6 alkylová skupina, cyklohexylová skupina nebo cyklopentylová skupina, například isopropylová skupina nebo lineární C_1-C_4 alkylová skupina.

A je nenukleofilní anion, zvolený ze skupiny $(BF_4)^-$, $(SbF_6)^-$, $(PF_6)^-$, $(B(C_6F_5))_4^-$, C_1-C_{20} alkylsulfonátová skupina, C_2-C_{20} haloalkylsulfonátová skupina, nesubstituovaná C_6-C_{10} arylsulfonátová skupina, kafrsulfonátová skupina, C_1-C_{20} perfluoralkylsulfonylmethidová skupina, C_1-C_{20} perfluoralkylsulfonylimidová skupina, a C_6-C_{10} arylsulfonátová skupina, substituovaná atomem halogenu, skupinou NO_2 , C_1-C_{12} alkylovou skupinou, C_1-C_{12} haloalkylovou skupinou, C_1-C_{12} alkoxylovou skupinou nebo skupinou $COOR_1$; například zvolený ze skupiny $(SbF_6)^-$, $(PF_6)^-$, $(B(C_6F_5))_4^-$, C_2-C_{20} haloalkylsulfonátová skupina, kafrsulfonátová skupina, C_1-C_{12} alkylsulfonátová skupina, fenylsulfonátová skupina a p-methylfenylsulfonátová skupina; s výhodou zvolený ze skupiny $(SbF_6)^-$, $(PF_6)^-$, $(B(C_6F_5))_4^-$ a C_2-C_{20} haloalkylsulfonátová skupina.

Charakteristickým rysem sloučenin vzorce I podle předloženého vynálezu je, že dva fenylové kruhy na jodovém atomu nejsou identicky substituovány, to znamená, že to jsou „nesymetrické“ jodoniové soli. X, X_1 a Y jsou tedy v každém případě odlišné. Je také nutno poznamenat, že jeden z fenylových kruhů je vždy substituován přinejmenším rozvětvenou alkylovou skupinou nebo cykloalkylovou skupinou, přičemž když X_1 je atom vodíku, rozvětvená alkylová skupina X je přinejmenším C_4 alkylová skupina. Když X_1 není atom vodíku, může být rozvětvená alkylová skupina X také C_3 alkylová skupina. Celkový počet atomů uhlíku v substituentech X + X_1 je tedy vždy přinejmenším 4. Dalším

rysem sloučenin podle vynálezu je, že oba fenylové kruhy na jodovém atomu musí nést substituenty, takže se při štěpení netvoří benzen.

Sloučeniny podle vynálezu poskytují optimální vyvážení mezi požadovanou reaktivitou pro velmi širokou škálu aplikací (jak je popsáno níže a v příkladech provedení) a dobrou rozpustností ve formulacích, a zabraňují vylučování benzenu. Díky substituci je rovněž možno očekávat relativně nízkou toxicitu.

Obecné způsoby přípravy aryljodoniových solí jsou odborníkům známy a jsou popsány v literatuře. Fotoiniciátorové sloučeniny vzorce I podle vynálezu se mohou získat analogicky k těmto popsaným způsobům. Tak například sloučeniny vzorce I se mohou připravit způsoby, popsanými v patentových spisech US 4399071, US 4329300 a DE 2754853. Je například možno připravit hexafluorofosfátové soli výměnou aniontů z jednoduchých solí odpovídajících jodoniových sloučenin (jako jsou bissulfáty). Tyto postupy publikoval například Beringer a spol. (J. Am. Chem. Soc. 81, 342 (1959)). V této publikaci je rovněž možno najít různé metody přípravy výše zmíněných jednoduchých solí. Patří sem například reakce dvou aromatických sloučenin s jodylsulfátem v kyselině sírové, reakce dvou aromatických sloučenin s jodátem v kyselině octové, acetanhydridu, kyselině sírové, reakce dvou aromatických sloučenin s jodacylátem v přítomnosti kyseliny, nebo kondenzace jodoso-sloučeniny, jodosodiacetátu nebo jodoxysloučeniny s jinou aromatickou sloučeninou v přítomnosti kyseliny. V některých případech je rovněž možno oxidovat aryljodid *in situ* a pak ho kondenzovat s jinou aromatickou sloučeninou. Tato varianta kondenzace se provádí například ve zředěné kyselině sírové (EP 119068).

Preferovány jsou radiačně citlivé kompozice, ve kterých ve sloučeninách vzorce I je X rozvětvená C₄-C₁₂alkylová skupina nebo cyklohexylová skupina.

Další zajímavé kompozice jsou takové, kde ve sloučeninách vzorce I je Y lineární C₁-C₆alkylová skupina nebo cyklohexylová skupina.

Zvláštní význam mají kompozice podle vynálezu, kde ve sloučeninách vzorce I je A⁻ nenukleofilní anion, zvolený ze skupiny (PF₆)⁻, (B(C₆F₅))₄⁻, C₁-C₁₂alkylsulfonátová skupina, C₂-C₁₂haloalkylsulfonátová skupina, nesubstituovaná fenylsulfonátová skupina, kafrsulfonátová skupina, C₁-C₂₀perfluoralkylsulfonilmethidová skupina, C₁-C₂₀perfluoralkylsulfonylimidová skupina, a fenylsulfonátová skupina, substituovaná atomem halogenu, skupinou NO₂, C₁-C₁₂alkylovou skupinou, C₁-C₁₂haloalkylovou skupinou, C₁-C₁₂alkoxylovou skupinou nebo skupinou COOR₁, zvláště je A⁻ nenukleofilní anion, zvolený ze skupiny (PF₆)⁻, (B(C₆F₅))₄⁻, C₁-C₁₂alkylsulfonátová skupina, C₂-C₁₂haloalkylsulfonátová skupina, nesubstituovaná fenylsulfonátová skupina, kafrsulfonátová skupina, a fenylsulfonátová skupina, substituovaná atomem halogenu, skupinou NO₂, C₁-C₁₂alkylovou skupinou, C₁-C₁₂haloalkylovou skupinou, C₁-C₁₂alkoxylovou skupinou nebo skupinou COOR₁.

Zvláště preferovány jsou radiačně citlivé kompozice, kde ve sloučeninách vzorce I

X je rozvětvená C₄-C₆alkylová skupina nebo cyklohexylová skupina;

X₁ je atom vodíku nebo rozvětvená C₄-C₆alkylová skupina;

Y je lineární C₁-C₄alkylová skupina, rozvětvená C₃-C₄alkylová skupina nebo cyklohexylová skupina;

A⁻ je nenukleofilní anion, zvolený ze skupiny (PF₆)⁻, kafrsulfonátová skupina a fenylsulfonátová skupina, substituovaná C₁-C₄alkylovou skupinou.

Rovněž zajímavé jsou kompozice, kde ve sloučeninách vzorce I

X je rozvětvená C₄-C₆alkylová skupina nebo cyklohexylová skupina;

Y je lineární C₁-C₄alkylová skupina, rozvětvená C₃-C₄alkylová skupina nebo cyklohexylová skupina;

A⁻ je nenukleofilní anion, zvolený ze skupiny (PF₆)⁻, (B(C₆F₅))₄⁻, C₁-C₂₀alkylsulfonátová skupina, C₁-C₂₀haloalkylsulfonátová skupina, nesubstituovaná C₆-C₁₀arylsulfonátová skupina, kafrsulfonátová skupina, a C₆-C₁₀arylsulfonátová skupina, substituovaná atomem halogenu, skupinou NO₂, C₁-C₁₂alkylovou skupinou, C₁-C₁₂haloalkylovou skupinou, C₁-C₁₂alkoxylovou skupinou nebo skupinou COOR₁; a

R₁ je C₁-C₁₂alkylová skupina, fenylová skupina, benzylová skupina, nebo fenylová skupina, která je monosubstituována nebo polysubstituována C₁-C₄alkylovou skupinou.

Příkladem sloučenin vzorce I, které jsou vhodné jako složka (b) v kompozicích podle vynálezu jsou

4-isobutylfenyl-4'-methylylfenyljodonium-hexafluorfosfát;
4-isobutylfenyl-4'-methylylfenyljodonium-pentafluorethylsulfonát;
4-isobutylfenyl-4'-methylylfenyljodonium-tresylát;
4-isobutylfenyl-4'-methylylfenyljodonium-nonaflát;
4-isobutylfenyl-4'-methylylfenyljodonium-tosylát;
4-isobutylfenyl-4'-methylylfenyljodonium-4-methoxyfenylsulfonát;
4-isobutylfenyl-4'-methylylfenyljodonium-4-chlorfenylsulfonát;
4-isobutylfenyl-4'-methylylfenyljodonium-4-fluorfenylsulfonát;
4-isobutylfenyl-4'-methylylfenyljodonium-2,4,6-trimethylfenylsulfonát;
4-isobutylfenyl-4'-methylylfenyljodonium-2,4,6-(triisopropyl)-fenylsulfonát;
4-isobutylfenyl-4'-methylylfenyljodonium-4-dodecylfenylsulfonát;
4-isobutylfenyl-4'-methylylfenyljodonium-kafr-10-sulfonát;
4-isobutylfenyl-4'-methylylfenyljodonium-tetrakis(pentafluor-fenyl)borát;

4-(2-methylbut-2-yl)fenyl-4'-methyľfenyljodonium-hexafluor-fosfát;

4-(2-methylbut-2-yl)fenyl-4'-methyľfenyljodonium-pentafluor-ethylsulfonát;

4-(2-methylbut-2-yl)fenyl-4'-methyľfenyljodonium-tetrakis(pentafluorfenyl)borát;

4-(2-methylbut-2-yl)fenyl-4'-methyľfenyljodonium-hexafluor-fosfát;

4-(2-methylbut-2-yl)fenyl-4'-methyľfenyljodonium-pentafluor-ethylsulfonát;

4-(2-methylbut-2-yl)fenyl-4'-methyľfenyljodonium-nonaflát;

4-(2-methylbut-2-yl)fenyl-4'-methyľfenyljodonium-4-trifluor-methyľfenylsulfonát;

4-(2-methylbut-2-yl)fenyl-4'-methyľfenyljodonium-tosylát;

4-(2-methylbut-2-yl)fenyl-4'-methyľfenyljodonium-kafr-10-sulfonát;

4-cyklohexyl-4'-methyľfenyljodonium-hexafluorfosfát;

4-cyklohexyl-4'-methyľfenyljodonium-pentafluorethylsulfonát;

4-cyklohexyl-4'-methyľfenyljodonium-kafr-10-sulfonát;

4-cyklohexyl-4'-methyľfenyljodonium-tetrakis(pentafluorfenyl)-borát;

4-cyklohexyl-4'-methyľfenyljodonium-tosylát;

4-terc-butylfenyl-4'-methyľfenyljodonium-hexafluorfosfát;

4-terc-butylfenyl-4'-methyľfenyljodonium-pentafluorethyl-sulfonát;

4-terc-butylfenyl-4'-methyľfenyljodonium-kafr-10-sulfonát;

4-terc-butylfenyl-4'-methyľfenyljodonium-tetrakis(pentafluorfenyl)borát;

4-terc-butylfenyl-4'-methyľfenyljodonium-4-chlorfenylsulfonát;

4-terc-butylfenyl-4'-methyľfenyljodonium-4-fluorfenylsulfonát;

4-terc-butylfenyl-4'-methyľfenyljodonium-4-methoxyfenyl-sulfonát;

4-terc-butylfenyl-4'-methylylfenyljodonium-hexafluorfosfát;
4-isobutylfenyl-4'-methylylfenyljodonium-nonafluorbutylsulfonát;
4-cyklohexyl-4'-methylylfenyljodonium-hexafluorantimonát;
4-(2-methylbut-2-yl)fenyl-4'-methylylfenyljodonium-nonafluor-
butylsulfonát;
4-isobutylfenyl-2'-methylylfenyljodonium-hexafluorfosfát;
4-isobutylfenyl-4'-ethylylfenyljodonium-hexafluorfosfát;
4-(rozvětvený dodecyl)-4-methylylfenyljodonium-hexafluorfosfát.

Výše uvedené sloučeniny vzorce I jsou nové a předložený vynález se tedy na ně rovněž vztahuje. Preferované významy jsou rovněž uvedeny výše.

Sloučeniny podle vynálezu obsahují jako komponentu (a1) například pryskyřice a sloučeniny, které mohou být kationtově polymerovány působením kationtů, obsahujících alkylové nebo arylové skupiny, nebo působením protonů. Příklady zahrnují cyklické ethery, zvláště epoxidy a oxetany, a také vinylethery a hydroxylové sloučeniny. Rovněž je možno použít laktony a cyklické thioethery, právě tak jako vinylthioethery. Další příklady zahrnují aminoplasty nebo fenolické rezolové pryskyřice. Jsou to zvláště melaminové pryskyřice, močovinnové pryskyřice, epoxydové pryskyřice, fenolové pryskyřice, akrylové pryskyřice, polyesterové pryskyřice a alkydové pryskyřice, ale především směsi akrylových, polyesterových nebo alkydových pryskyřic s melaminovou pryskyřicí. Tyto pryskyřice rovněž obsahují modifikované pryskyřice pro povrchové nátěry, jako jsou například akrylátem modifikované polyesterové pryskyřice a alkydové pryskyřice. Příklady jednotlivých typů pryskyřic, které jsou zahrnuty pod názvem akrylové, polyesterové a alkydové pryskyřice, jsou popsány v různých publikacích (například Wagner, Sarx/Lackkunstharze (Mnichov, 1971), str. 86-123 a 229-238, nebo Ullmann/Enzyklopädie der techn. Chemie, 4 vyd., vol 15 (1978), str. 613-628, nebo Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, vol.

18, str. 360 a násl., vol. A19, str. 371 a násl.). Povrchový nátěr s výhodou obsahuje aminovou pryskyřici. Jako příklad takové pryskyřice je možno uvést pryskyřice na bázi etherifikovaného nebo neetherifikovaného melaminu, močovinové pryskyřice, guanidinové pryskyřice a biuretové pryskyřice. Zvláštní důležitost má kyselá katalýza pro vytvrzování povrchových nátěrů, obsahujících etherifikované aminové pryskyřice, jako jsou například methylované nebo butylované melaminové pryskyřice (N-methoxymethylmelamin nebo N-butoxymethylmelamin) nebo methylované/butylované glykolurily.

Je například možné použít všechny obvyklé epoxidy, jako jsou aromatické, alifatické nebo cykloalifatické epoxidové pryskyřice. Tyto sloučeniny obsahují v molekule přinejmenším jednu, lépe přinejmenším dvě, epoxidové skupiny v molekule. Jako příklady je možno uvést glycidylethery a 11β-methylglycidylethery alifatických nebo cykloalifatických diolů nebo polyolů, například ethylenglykolu, propan-1,2-diolu, propan-1,3-diolu, butan-1,4-diolu, diethylenglykolu, polyethylenglykolu, polypropylenglykolu, glycerolu, trimethylolpropanu nebo 1,4-dimethylolcyklohexanu nebo 2,2-bis(4-hydroxycyklohexyl)-propanu a N,N-bis(2-hydroxyethyl)-anilinu; glycidylethery difenolů a polyfenolů, například resorcinu, 4,4'-dihydroxy-fenyl-2,2-propanu, novolaků nebo 1,1,2,2-tetrakis-(4-hydroxyfenyl)ethanu. Jejich příklady zahrnují fenylglycidylether, p-terc-butyl-glycidylether, o-ikresyl-glycidylether, polytetrahydrofuran-glycidylether, n-butyl-glycidylether, 2-ethylhexyl-glycidylether, C_{12/15}alkyl-glycidylether a cyklohexandimethanol-diglycidylether. Další příklady zahrnují N-glycidylové sloučeniny, například glycidylové sloučeniny ethylenmočoviny, 1,3-propylenmočoviny, 5-dimethylhydantoinu nebo 4,4'-methylen-5,5'-tetramethyl-dihydantoinu, nebo sloučeniny jako je triglycidyl-isokyanurát.

Další příklady glycidyletherových komponent (a1), které se užívají ve formulacích podle vynálezu, jsou například

06.02.01

glycidylethery vícemocných fenolů, získané reakcí vícemocných fenolů s přebytkem chlorhydrinu, jako například epichlorhydrinu, (například glycidylethery 2,2-bis(2,3-epoxypropoxyfenol)propanu). Další příklady glycidyletherických epoxidů, které mohou být použity v souvislosti s předloženým vynálezem, jsou popsány například v patentovém spisu US 3 018 262 a v publikaci „Handbook of Epoxy Resins“, Lee a Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967).

Existuje rovněž velké množství komerčně dostupných glycidyletherických epoxidů, které jsou vhodné jako komponenta (a1), jako je například glycidyl-metakrylát, diglycidylethery bisfenolu A, například výrobky prodávané pod obchodními jmény EPON 828, EPON 825, EPON 1004 a EPON 1010 (Shell); DER-331, DER-332 a DER-334 (Dow Chemical); 1,4-butandiol-diglycidylethery fenolformaldehydových novolaků, například DEN-431, DEN-438 (Dow Chemical); a resorcin-diglycidylethery; alkyl-glycidylethery jako například C₈-C₁₀glycidylethery, například „HELOXY Modifier 7“, C₁₂-C₁₄glycidylethery, například „HELOXY Modifier 8“, butyl-glycidylethery, například „HELOXY Modifier 61“, kresyl-glycidylethery, například „HELOXY Modifier 62“, p-terc-butylfenyl-glycidylethery, například „HELOXY Modifier 65“, polyfunkční glycidylethery jako jsou diglycidylethery 1,4-butandiolu, například „HELOXY Modifier 67“, diglycidylethery neopentylglykolu, například „HELOXY Modifier 68“, diglycidylethery cyklohexandimethanolu, například „HELOXY Modifier 107“, trimethylolethan-triglycidylethery, například „HELOXY Modifier 44“, trimethylolpropantriglycidylethery, například „HELOXY Modifier 48“, polyglycidylethery alifatických polyolů, například „HELOXY Modifier 84“ (všechny HELOXY glycidylethery jsou produkty firmy Shell).

Rovněž vhodné jsou glycidylethery, které obsahují kopolymery akrylových esterů, jako například styren-glycidylmetakrylát nebo methylmetakrylát-glycidylakrylát. Jejich příklady zahrnují 1:1 styren/glycidylmetakrylát, 1:1 methylmetakrylát/glycidyl-

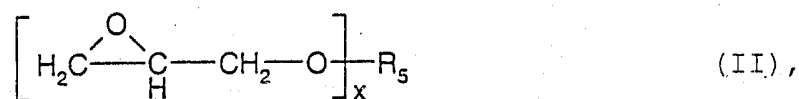
akrylát, 62,5:24:13,5 methylnetakrylát/ethylakrylát/glycidylmetakrylát.

Polymery glycidyletherických sloučenin mohou rovněž obsahovat například jiné funkční skupiny, za předpokladu, že nevadí při kationickém vytvrzování.

Jiné glycidyletherické sloučeniny, vhodné jako komponenta (a1), které jsou prodávány firmou Ciba Specialty Chemicals, jsou polyfunkční kapalné i tuhé pryskyřice na bázi glycidyletheru novolaků, jako například PY 307, EPN 1179, EPN 1180, EPN 1182 a ECN 9699.

Rozumí se, že jako komponenta (a1) se mohou použít také směsi různých glycidyletherových sloučenin.

Glycidylethery (a1) jsou například sloučeniny vzorce II

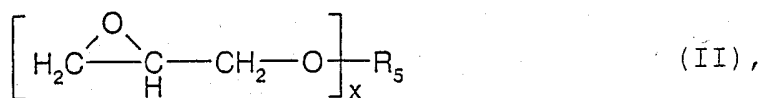


kde

x je číslo od 1 do 6; a

R₅ je monovalentní až hexavalentní alkylová skupina nebo arylová skupina.

Preferovány jsou například glycidyletherové sloučeniny vzorce II



kde

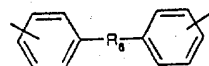
x je 1, 2 nebo 3; a

R₅, když x = 1, je nesubstituovaná fenylová skupina nebo C₁-C₁₂alkyl-substituovaná fenylová skupina, naftylová skupina,

anthracylová skupina, bifenylylová skupina, C₁-C₂₀alkylová skupina, nebo C₂-C₂₀alkylová skupina přerušená jedním nebo více atomy kyslíku, nebo

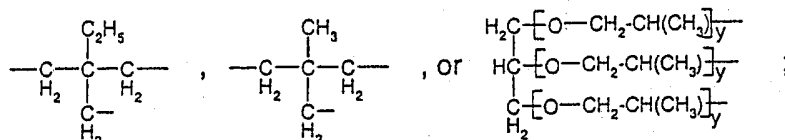
R₅, když x = 2, je 1,3-fenylenová skupina, 1,4-fenylenová skupina, C₆-C₁₀cykloalkylenová skupina, nesubstituovaná nebo halogenem substituovaná C₁-C₄₀alkylenová skupina, C₂-C₄₀alkylenová skupina, přerušená

jedním nebo více atomy kyslíku, nebo skupina



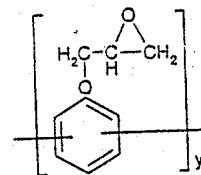
nebo

R₅, když x = 3, je skupina

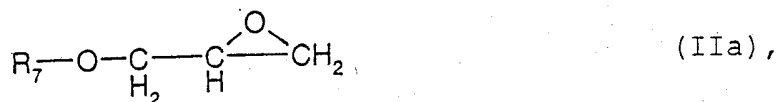


y je číslo od 1 do 10; a

R₆ je C₁-C₂₀alkylenová skupina, atom kyslíku nebo



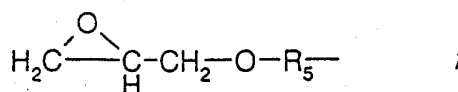
Glycidylethery (a1) jsou například sloučeniny vzorce IIa



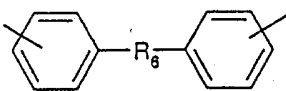
kde

R₇ je nesubstituovaná fenylová skupina nebo fenylová skupina, substituovaná C₁-C₁₂alkylovou skupinou; naftylová skupina; anthracylová skupina; bifenylylová skupina; C₁-C₂₀alkylová skupina, C₂-C₂₀alkylová skupina přerušená jedním nebo více atomy

kyslíku, nebo skupina vzorce

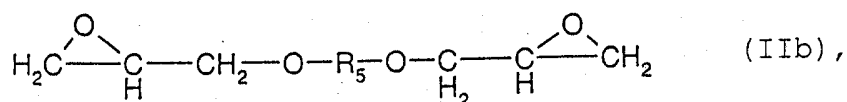


R_5 je fenylenová skupina, C_1 - C_{20} alkylenová skupina,
 C_2 - C_{20} alkylenová skupina, přerušená jedním nebo více atomy

kyslíku, nebo skupina  ; a

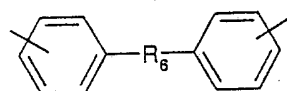
R_6 je C_1 - C_{20} alkylenová skupina nebo atom kyslíku.

Preferovány jsou glycidyletherové sloučeniny vzorce IIb



kde

R_5 je fenylenová skupina, C_1 - C_{20} alkylenová skupina,
 C_2 - C_{20} alkylenová skupina, přerušená jedním nebo více atomy

kyslíku, nebo skupina  ; a

R_6 je C_1 - C_{20} alkylenová skupina nebo atom kyslíku.

Dalšími příklady komponenty (a1) jsou polyglycidylethery a poly(β -methylglycidyl)ethery, které se získají reakcí sloučenin, obsahujících přinejmenším dvě volné alkoholické a/nebo fenolické hydroxylové skupiny v molekule, s vhodným epichlorhydrinem v alkalickém prostředí, nebo alternativně za přítomnosti kyselého katalyzátoru s následným působením alkálií. Mohou se použít i směsi různých polyolů.

Takové ethery se mohou připravit z poly(epichlorhydrinu) a z acyklických alkoholů, jako je ethylenglykol, diethylenglykol a vyšší poly(oxyethylen)glykoly, propan-1,2-diol a poly(oxypropylen)glykoly, propan-1,3-diol, butan-1,4-diol, poly(oxytetramethylen)glykoly, pentan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, hexan-2,4,6-triol, glycerol, 1,1,1-trimethylolpropan, pentaerythrit a sorbit, z cykloalifatických alkoholů jako je

resorcit, chinit, bis(4-hydroxycyklohexyl)methan, 2,2-bis-(4-hydroxycyklohexyl)propan a 1,1-bis(hydroxymethyl)cyklohex-3-en, a z alkoholů, obsahujících aromatické jádro, jako je N,N-bis(2-hydroxyethyl)anilin a p,p'-bis(2-hydroxyethylamino)-difenylmethan. Mohou být rovněž připraveny z mononukleárních fenolů jako je resorcin a hydrochinon, a z polynukleárních fenolů jako bis(4-hydroxyfenyl)methan, 4,4'-dihydroxydifenyl, bis(4-hydroxyfenyl)sulfon, 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyfenyl)-ethan, 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan (bisfenol A) a 2,2-bis(3,5-dibrom-4-hydroxyfenyl)propan.

Další hydroxylové sloučeniny, vhodné pro přípravu polyglycidyletherů a poly(β -methylglycidyl)etherů jsou novolaky, které je možno získat kondenzací aldehydů, jako je formaldehyd, acetaldehyd, chloral a furfural, s fenoly jako je například fenol, o-kresol, m-kresol, p-kresol, 3,5-dimethylfenol, 4-chlorfenol a 4-terc-butylfenol.

Poly(N-glycidyllové) sloučeniny je možno připravit například dehydrochlorací reakčních produktů epichlorhydrinu s aminy, obsahujícími přinejmenším dva atomy vodíku na aminoskupině, jako je anilin, n-butylamin, bis(4-aminofenyl)methan, bis(4-aminofenyl)propan, bis(4-methylaminofenyl)methan a bis(4-aminofenyl)ether, sulfon a sulfoxid. Další vhodné poly(N-glycidyllové) sloučeniny zahrnují triglycidylisokyanurát, N,N'-diglycidyllderiváty cyklických alkylenmočovín, jako je ethylenmočovina a 1,3-propylenmočovina, a hydantoiny, jako je například 5,5-dimethylhydantoin.

Rovněž vhodné jsou poly(S-glycidyllové) sloučeniny. Jsou to například di-S-glycidyllderiváty dithiolů, jako je ethan-1,2-dithiol a bis(4-merkaptomethylfenyl)ether.

Jako komponenty (a1) přicházejí rovněž v úvahu epoxidové pryskyřice, ve kterých glycidyllové skupiny nebo β -methylglycidyllové skupiny jsou vázány na heteroatomy různých

typů, jako je například N,N,O-triglycidylderivát 4-aminofenolu, glycidylether/glycidylester kyseliny salicylové nebo kyseliny p-hydroxybenzoové, N-glycidyl-N'-(2-glycidyloxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin a 2-glycidyloxy-1,3-bis(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl)propan.

Preferovány jsou diglycidylethery bisfenolů. Jako příklady těchto látek je možno uvést diglycidylethery bisfenolu A, například ARALDIT GY 250 (Ciba Specialty Chemicals), diglycidylethery bisfenolu F a diglycidylethery bisfenolu S. Zvláště preferovány jsou diglycidylethery bisfenolu A.

Další technicky důležité glycidylové sloučeniny jsou glycidylestery karboxylových kyselin, zvláště dikarboxylových kyselin a polykarboxylových kyselin. Jako příklady je možno uvést glycidylestery kyseliny jantarové, kyseliny adipové, kyseliny azelainové, kyseliny sebakové, kyseliny ftalové, kyseliny tereftalové, kyselin tetrahydro- a hexahydroftalových, kyseliny isoftalové nebo kyseliny trimellitové, nebo dimerizovaných mastných kyselin.

Příkladem polyepoxidů, které nejsou glycidylovými deriváty, jsou epoxidy vinylcyklohexanu a dicyklopentadienu, 3-(3',4'-epoxycyklohexyl)-8,9-epoxy-2,4-dioxaspiro[5.5]undekan, 3',4'-epoxycyklohexylmethylestery kyseliny 3,4-epoxycyklohexan-karboxylové, (3,4-epoxycyklohexyl-methyl-3,4-epoxycyklohexan-karboxylát), diepoxid butadienu nebo diepoxid isoprenu, deriváty epoxidované kyseliny linolové nebo epoxidovaný polybutadien.

Další vhodné epoxysloučeniny jsou například limonenmonoxid, epoxidovaný sojový olej, epoxydové pryskyřice na bázi bisfenolu A a bisfenolu F, jako jsou například Araldit® GY 250 (A), Araldit® GY 282 (F), Araldit® GY 285 (F) (Ciba Specialty Chemicals), a světlem tvrditelné siloxany, obsahující epoxidové skupiny.

Další vhodné kationtově polymerizovatelné nebo síťovatelné komponenty (a1) je možno nalézt například v patentových spisech US 3117099, 4299938 a 4339567.

Ze skupiny alifatických epoxidů jsou vhodné zvláště monofunkční α -olefinické epoxidy, které obsahují nerozvětvený řetězec o 10, 12, 14 nebo 16 atomech uhlíku.

Protože v současné době je komerčně dostupné velké množství různých epoxidických sloučenin, mohou být vlastnosti pojiva velmi různé. Jednou z možných variant, která závisí například na zamýšleném použití kompozice, je použití směsí různých epoxidových sloučenin a přísad flexibilizátorů a reaktivních ředidel.

Epoxydové pryskyřice se mohou ředit rozpouštědlem, aby se usnadnila jejich aplikace, například když se aplikují nástřikem, ale preferováno je použití bez rozpouštědel. Pryskyřice, které jsou za teploty místnosti viskózní nebo tuhé, se mohou aplikovat zatepla.

Jako komponenta (a1) jsou rovněž vhodné všechny běžné vinylethery, jako aromatické vinylethery, alifatické vinylethery nebo cykloalifatické vinylethery, a rovněž vinylethery, obsahující silikony. Uvedené sloučeniny obsahují přinejmenším jednu, s výhodou přinejmenším dvě, vinyletherové skupiny v molekule. Příklady vinyletherů, vhodných k použití v kompozicích podle vynálezu, zahrnují triethylenglykol-divinylether, 1,4-cyklohexandimethanol-divinylether, 4-hydroxybutyl-vinylether, propenylether propylenkarbonátu, dodecyl-vinylether, terc-butyl-vinylether, terc-amyl-vinylether, cyklohexyl-vinylether, 2-ethylhexyl-vinylether, ethylenglykol-monovinylether, butandiol-monovinylether, hexandiol-monovinylether, 1,4-cyklohexandimethanol-monovinylether, diethylenglykol-monovinylether, ethylenglykol-divinylether, ethylenglykol-butylvinylether, butan-1,4-diol-divinylether, hexandiol-divinylether, diethylenglykol-

divinylether, triethylenglykol-divinylether, triethylenglykol-methylvinylether, tetraethylenglykol-divinylether, pluriol-E-200-divinylether, polytetrahydrofuran-divinylether-290, trimethylolpropan-trivinylether, dipropylenglykol-divinylether, oktadecyl-vinylether, methylester kyseliny (4-cyklohexyl-methylenoxyethen)glutarové a ester kyseliny (4-butoxyethen)-isofthalové.

Příklady sloučenin, obsahujících hydroxylovou skupinu, zahrnují polyesterové polyoly jako například polykaprolaktony nebo polyesteradipátové polyoly, glykoly a polyetherové polyoly, ricinový olej, vinylové a akrylové pryskyřice s hydroxylovými funkcemi, estery celulózy, jako je acetát butyrát celulózy, a fenoxypřyskyřice.

Další kationtově tvrditelné formulace je možno najít například v patentovém spisu EP 119425.

Pro komponentu (a1) jsou preferovány cykloalifatické epoxidy nebo epoxidy na bázi bisfenolu A.

Předložený vynález se tedy rovněž týká radiačně senzitivní kompozice, ve které komponenta (a1) je přinejmenším jedna sloučenina zvolená ze skupiny: cykloalifatické epoxysloučeniny, glycidylethery, oxetanové sloučeniny, vinylethery, kysele síťovatelné melaminové pryskyřice, kysele síťovatelné hydroxymethylenové sloučeniny, a kysele síťovatelné alkoxymethylenové sloučeniny.

Pokud je to žádoucí, kompozice podle vynálezu může obsahovat rovněž komponenty, které jsou polymerizovatelné působením volných radikálů, jako jsou ethylenicky nenasycené monomery, oligomery nebo polymery. Vhodné materiály obsahují přinejmenším jednu ethylenicky nenasycenou dvojnou vazbu a jsou schopné adiční polymerace.

Příklady vhodných monomerů, obsahujících ethylenickou dvojnou vazbu, zahrnují alkylakryláty, alkylmetakryláty, a

hydroxyalkylakryláty a hydroxyalkylmetakryláty, jako je methyl(met)akrylát, ethyl(met)akrylát, propyl(met)akrylát, isopropyl(met)akrylát, butyl(met)akrylát, hexyl(met)akrylát, 2-ethylhexyl(met)akrylát, 2-hydroxyethyl(met)akrylát, stearylakrylát a isobornylakrylát. Další vhodné příklady zahrnují akrylonitril, akrylamid, metakrylamid, N-substituované (met)akrylamidy, vinylestery jako je vinylacetát, vinylethery jako je isobutylvinylether, styren, alkylsubstituované styreny a halogensubstituované styreny, N-vinylpyrrolidon, vinylchlorid a vinylidenchlorid.

Příklady vhodných monomerů, obsahujících přinejmenším dvě dvojné vazby, zahrnují glycerol-diakryláty, glycerol-triakryláty, ethylenglykol-diakryláty, diethylenglykol-diakryláty, diethylenglykol-dimetakrylát, triethylenglykol-dimetakryláty, 1,3-propandiol-diakrylát, 1,3-propandiol-dimetakrylát, neopentylglykol-diakryláty, hexamethylenglykol-diakrylát, diakryláty bisfenolu A, 4,4'-bis(2-akryloyloxyethoxy)difenylpropan, pentaerythrit-triakrylát, pentaerythrit-tetraakrylát, pentaerythrit-tetrametakrylát, trimethylolpropan-triakrylát, 1,2,4-butantriol-trimetakrylát, 1,4-cyklohexandiol-diakrylát, sorbit-hexaakrylát, bis[1-(2-akryloxy)]-p-ethoxyfenyl-dimethylmethan, bis[1-(3-akryloxy-2-hydroxy)]-p-propoxyfenyl-dimethylmethan, a trimetakrylát trishydroxyethylisokyanurátu; bis-akryláty a bis-metakryláty poly(ethylenglykolu) o molekulové hmotnosti od 200 do 500, diallylftalát, divinylsukcinát, divinyladipát a divinylftalát, vinylakrylát, divinylbenzen, triallylfosfát, triallylisokyanuráty a tris(2-akryloylethyl)isokyanurát.

Příklady polynenasycených sloučenin o vyšší molekulové hmotnosti (oligomerů) jsou akrylované epoxydové pryskyřice, polyestery, polyurethany a polyethery, obsahující akrylátové skupiny, vinyletherové skupiny nebo epoxyskupiny. Dalšími příklady nenasycených oligomerů jsou nenasycené polyesterové

pryskyřice, které se obvykle připraví z kyseliny maleinové nebo kyseliny ftalové a z jednoho nebo několika diolů, a které mají molekulovou hmotnost přibližně od 500 do 3 000. Je rovněž možno použít vinyletherové monomery a oligomery, a také maleátem terminované oligomery s polyesterovým, polyurethanovým, polyetherovým, polyvinyletherovým a epoxidovým hlavním řetězcem. Velmi vhodné jsou také kopolymery vinyletherů a monomerů, funkcionalizovaných kyselinou maleinovou, jak jsou popsány ve spisu WO 90/01512. Jsou však vhodné i kopolymery monomerů, funkcionalizovaných vinyletherem a kyselinou maleinovou. Nenasycené oligomery tohoto typu se rovněž mohou nazývat prepolymery.

Vhodné jsou i funkcionalizované akryláty. Příklady vhodných monomerů, které jsou běžně užívané k tvorbě základního polymeru (hlavního řetězce) funkcionalizovaného akrylátu nebo metakrylátu, jsou akryláty a metakryláty jako methylnmetakrylát, ethylakrylát, ethylmetakrylát, n-butylakrylát, n-butylmetakrylát, isobutylakrylát, isobutylmetakrylát, 2-ethylhexylakrylát, 2-ethylhexylmetakrylát apod. Dále je možno během polymerace kopolymerovat vhodná množství funkcionalizovaných monomerů, aby se získaly funkcionalizované polymery. Akrylátové nebo metakrylátové polymery, funkcionalizované kyselinou, se získají za použití monomerů s kyselou funkční skupinou jako je kyselina akrylová nebo kyselina metakrylová. Akrylátové nebo metakrylátové polymery, funkcionalizované hydroxylem, se získají z hydroxylem funkcionalizovaných monomerů jako je 2-hydroxyethylmetakrylát, 2-hydroxypropylmetakrylát, a 3,4-dihydroxybutylmetakrylát.

Akrylátové nebo metakrylátové polymery, funkcionalizované epoxidovou skupinou, se získají z epoxidem funkcionalizovaných monomerů, jako je glycidylmetakrylát, 2,3-epoxybutylmetakrylát, 3,4-epoxybutylmetakrylát, 2,3-epoxycyklohexylmetakrylát, 10,11-epoxyundecylmetakrylát atd. Rovněž je možné získat isokyanátem funkcionalizované polymery z isokyanátem

funkcionalizovaných monomerů, jako je meta-isopropenyl- α,α -dimethylbenzylisokyanát.

Zvláště vhodné jsou například estery ethylenicky nenasycených monofunkčních nebo polyfunkčních karboxylových kyselin a polyolů nebo polyepoxidů, a polymery, mající ethylenicky nenasycené skupiny v řetězci nebo v postranních skupinách, například nenasycené polyestery, polyamidy a polyurethany a jejich kopolymery, alkydové pryskyřice, polybutadienové a butadienové kopolymery, polyisoprenové a isoprenové kopolymery, a polymery a kopolymery, obsahující (met)akrylové skupiny v postranních řetězcích, a rovněž směsi jednoho nebo více takových polymerů.

Příklady vhodných monofunkčních nebo polyfunkčních nenasycených karboxylových kyselin jsou kyselina akrylová, kyselina metakrylová, kyselina krotonová, kyselina itakonová, kyselina skořicová, kyselina maleinová a kyselina fumarová, a nenasycené mastné kyseliny jako kyselina linolenová nebo kyselina olejová. Preferovány jsou kyselina akrylová a kyselina metakrylová.

Mohou se však použít i směsi nasycených dikarboxylových a polykarboxylových kyselin s nenasycenými karboxylovými kyselinami. Příklady vhodných nasycených dikarboxylových a polykarboxylových kyselin zahrnují kyselinu tetrachlorftalovou, kyselinu tetrabromftalovou, anhydrid kyseliny ftalové, kyselinu adipovou, kyselinu tetrahydroftalovou, kyselinu isoftalovou, kyselinu tereftalovou, kyselinu trimellitovou, kyselinu heptandikarboxylovou, kyselinu sebakovou, kyselinu dodekandikarboxylovou, kyselinu hexahydroftalovou atd.

Vhodné polyoly jsou aromatické polyoly, a zvláště alifatické a cykloalifatické polyoly. Příklady aromatických polyolů jsou hydrochinon, 4,4'-dihydroxydifenyl, 2,2'-di(4-hydroxyfenyl)-propan, a rovněž novolaky a resoly. Příklady polyepoxidů jsou polyepoxidy na bázi výše zmíněných polyolů, zvláště aromatických polyolů a epichlorhydrinu. Další vhodné polyoly jsou polymery a

kopolymery, obsahující hydroxylové skupiny v polymerním řetězci nebo v postranních skupinách; příklady mohou být polyvinyl-alkohol a jeho kopolymery, nebo hydroxyalkylestery kyseliny polymetakrylové nebo jejich kopolymery. Další vhodné polyoly jsou oligoestery s koncovými hydroxylovými skupinami.

Příklady alifatických a cykloalifatických polyolů jsou alkylendioly, obsahující s výhodou 2 až 12 atomů uhlíku, jako je ethylenglykol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, pentandiol, hexandiol, oktandiol, dodekandiol, diethylenglykol, triethylenglykol, polyethylenglykoly o molekulové hmotnosti s výhodou od 200 do 1 500, 1,3-cyklopentandiol, 1,2-cyklohexandiol, 1,3-cyklohexandiol, 1,4-cyklohexandiol, 1,4-dihydroxymethylcyklohexan, glycerol, tris(β -hydroxyethyl)-amin, trimethylolethan, trimethylolpropan, pentaerythrit, dipentaerythrit a sorbit.

Tyto polyoly mohou být parciálně nebo úplně esterifikovány jednou nenasycenou karboxylovou kyselinou nebo několika různými nenasycenými karboxylovými kyselinami, přičemž v parciálních esterech mohou být volné hydroxylové skupiny modifikovány, například mohou být etherifikovány, nebo esterifikovány jinými karboxylovými kyselinami.

Příklady esterů jsou:

trimethylolpropan-triakrylát, trimethylolethan-triakrylát, trimethylolpropan-trimetakrylát, trimethylolethan-trimetakrylát, tetramethylenglykol-dimetakrylát, triethylenglykol-dimetakrylát, tetraethylenglykol-diakrylát, pentaerythrit-diakrylát, pentaerythrit-triakrylát, pentaerythrit-tetraakrylát, dipentaerythrit-diakrylát, dipentaerythrit-triakrylát, dipentaerythrit-tetraakrylát, dipentaerythrit-pentaakrylát, dipentaerythrit-hexaakrylát, tripentaerythrit-oktaakrylát, pentaerythrit-dimetakrylát, pentaerythrit-trimetakrylát, dipentaerythrit-dimetakrylát,

dipentaerythrit-tetrametakrylát, tripentaerythrit-oktmetakrylát, pentaerythrit-diitakonát, dipentaerythrit-trisitakonát, dipentaerythrit-pentaitakonát, dipentaerythrit-hexaitakonát, ethylenglykol-diakrylát, 1,3-butandiol-diakrylát, 1,3-butandiol-dimetakrylát, 1,4-butandiol-diitakonát, sorbit-triakrylát, sorbit-tetraakrylát, pentaerythritem modifikovaný triakrylát, sorbit-tetrametakrylát, sorbit-pentaakrylát, sorbit-hexaakrylát, oligoesterové akryláty a metakryláty, glycerol-diakrylát a glycerol-triakrylát, 1,4-cyklohexandiol-diakrylát, bisakryláty a bismetakryláty polyethylenglykolů o molekulové hmotnosti od 200 do 1 500, nebo směsi uvedených esterů.

Vhodné nenasycené radikálově polymerizovatelné sloučeniny jsou rovněž amidy identických nebo různých nenasycených karboxylových kyselin s aromatickými, cykloalifatickými a alifatickými polyaminy, obsahujícími s výhodou 2 až 6, zvláště 2 až 4 aminoskupiny. Příklady takových polyaminů jsou ethylendiamin, 1,2-propylendiamin nebo 1,3-propylendiamin, 1,2-butilendiamin, 1,3-butilendiamin nebo 1,4-butilendiamin, 1,5-pentylendiamin, 1,6-hexylendiamin, oktylendiamin, dodecylendiamin, 1,4-diaminocyklohexan, isoforondiamin, fenylendiamin, bisfenylendiamin, di- β -aminoethylether, diethylentriamin, triethylentetramin, di(β -aminoethoxy)ethan nebo di(β -aminopropoxy)ethan. Jiné vhodné polyaminy jsou polymery a kopolymery, které mohou obsahovat další aminové skupiny ve vedlejším řetězci, a oligoamidy, obsahující koncové aminové skupiny. Příklady takových nenasycených amidů jsou methylenbisakrylamid, 1,6-hexamethylenbisakrylamid, bis(metakrylamidopropoxy)ethan, β -metakrylamidoethylmetakrylát a N[(β -hydroxyethoxy)ethyl]akrylamid.

Vhodné nenasycené polyestery a polyamidy jsou odvozeny například od kyseliny maleinové a diolů nebo diaminů. Kyselina maleinová může být částečně nahrazena jinými dikarboxylovými

kyselinami. Tyto se mohou použít spolu s ethylenicky nenasycenými komonomery, například se styrenem. Polyestery a polyamidy mohou být rovněž odvozeny od dikarboxylových kyselin a ethylenicky nenasycených diolů nebo diaminů, zvláště od těch, které mají delší řetězce, například 6 až 20 atomů uhlíku. Příklady polyurethanů jsou polyurethany složené z nasycených nebo nenasycených diisokyanátů a nasycených nebo nenasycených diolů.

Polybutadien a polyisopren a jejich kopolymery jsou známy. Vhodné komonomery zahrnují například olefiny jako je ethylen, propen, buten, hexen, (met)akryláty, akrylonitril, styren a vinylchlorid. Jsou rovněž známy polymery s (met)akrylátovými skupinami v postranním řetězci. Mohou to být například produkty reakce epoxidových pryskyřic na bázi novolaku s kyselinou (met)akrylovou; homopolymery nebo kopolymery vinylalkoholu nebo jeho hydroxyalkylderivátů, esterifikovaných kyselinou (met)akrylovou; nebo homopolymery a kopolymery (met)akrylátů, esterifikovaných hydroxyalkyl(met)akryláty.

Rovněž se mohou použít sloučeniny, které se mohou zesítňovat stejně tak radikálově jako i kationtově. Takové sloučeniny obsahují například současně vinylovou skupinu i cykloalifatickou epoxidovou skupinu. Příklady těchto sloučenin jsou popsány v patentovém spisu JP-A-2-289611 a US 6048953.

Mohou se použít i směsi dvou nebo více takových radikálově polymerizovatelných materiálů.

Ke kompozicím podle vynálezu je možno přidat pojiva, což je obzvláště výhodné, když fotopolymerizovatelné sloučeniny jsou kapalné nebo viskózní látky. Množství pojiva může být například od 5 do 95 % hmotnostních, s výhodou od 10 do 90 % hmotnostních, obzvláště od 40 do 90 % hmotnostních, vztaženo na celkový obsah pevných látek. Pojivo se zvolí podle oboru aplikace a vlastností, požadovaných pro dané použití, jako je například vyvolávatelnost ve vodných systémech a v systémech

organických rozpouštědel, adheze k substrátům a citlivost vůči kyslíku.

Vhodná pojiva jsou například polymery o molekulové hmotnosti přibližně od 2 000 do 2 000 000, s výhodou od 5 000 do 1 000 000. Příklady takových pojiv jsou: homopolymery a kopolymery akrylátů a metakrylátů, například kopolymery methylmetakrylát/ethylakrylát/kyselina metakrylová, poly(alkylestery kyseliny metakrylové), poly(alkylestery kyseliny akrylové); fenolové pryskyřice, deriváty celulózy jako jsou estery celulózy a ethery celulózy, například acetát celulózy, acetát-butyrát celulózy, methylcelulóza, ethylcelulóza; polyvinylbutyral, polyvinylformal, polyolefiny, cyklizovaná guma, polyethery jako je polyethylenoxid, polypropylenoxid, polytetrahydrofuran; polystyren, polykarbonát, polyurethan, chlorované polyolefiny, polyvinylchlorid, kopolymery vinylchlorid/vinylidenchlorid, kopolymery vinylidenchloridu s akrylonitrilem, methylmetakrylátem a vinylacetátem, polyvinylacetát, kopoly(ethylen/vinylacetát), polymery jako je polykaprolaktam a poly(hexamethylenadipamid), polyestery jako je poly(ethylen glykol-tereftalát) a poly(hexamethylen glykol-sukcinát); a polyamidy.

Jako radikálově tvrditelná komponenta se mohou rovněž použít pryskyřice, uvedené níže pod (C1). Zvláštní pozornost zasluhují například nenasycené akryláty, obsahující reaktivní funkční skupiny. Tyto reaktivní funkční skupiny mohou být například hydroxylová skupina, thiolová skupina, isokyanátová skupina, epoxidová skupina, anhydridová skupina, karboxylová skupina, aminová skupina nebo chráněná aminová skupina. Příklady nenasycených akrylátů, obsahujících hydroxylovou skupinu, jsou hydroxyethylakryláty a hydroxybutylakryláty, a také glycidylakryláty.

Nenasycené sloučeniny mohou být rovněž použity ve směsi s nefotopolymerizovatelnými filmotvornými komponentami. Mohou to být například polymery, které je možno fyzikálně vysušit, nebo jejich roztoky v organických rozpouštědlech, jako nitrocelulóza nebo acetobutyrát celulózy. Alternativně to mohou být chemicky nebo tepelně tvrditelné pryskyřice, jako jsou polyisokyanáty, polyepoxydy nebo melaminové pryskyřice. Mohou být také přítomny vysychavé oleje jako lněný olej, alkydové pryskyřice modifikované lněným olejem, tonkový olej a sojový olej. Současné použití tepelně tvrditelných pryskyřic je důležité pro použití u t.zv. hybridních systémů, které jsou v prvním stupni fotopolymerovány a potom v druhém stupni tepelně zesíťovány.

Radiačně tvrditelné kompozice podle předloženého vynálezu mohou tedy rovněž obsahovat:

(A1) sloučeniny, které mají jednu nebo více radikálově polymerizovatelných dvojných vazeb, a které navíc obsahují přinejmenším jednu přídatnou funkční skupinu, reaktivní v adičních a/nebo kondenzačních reakcích (příklady jsou uvedeny výše),

(A2) sloučeniny, které mají jednu nebo více radikálově polymerizovatelných dvojných vazeb, a které navíc obsahují přinejmenším jednu další funkční skupinu, reaktivní v adičních a/nebo kondenzačních reakcích, přičemž tato další funkční skupina je komplementární nebo reaktivní vůči přídatné funkční skupině komponenty (A1),

(A3) přinejmenším jednu monomerní, oligomerní a/nebo polymerní sloučeninu, mající přinejmenším jednu funkční skupinu, která je reaktivní v adičních a/nebo kondenzačních reakcích vůči funkčním skupinám komponent (A1) nebo (A2), které jsou navíc přítomny vedle radikálově polymerizovatelných dvojných vazeb.

Komponenta (A2) v každém případě obsahuje skupiny komplementární nebo reaktivní s komponentou (A1). Komponenta může rovněž obsahovat různé typy funkčních skupin. Komponenta (A3) obsahuje další funkční skupiny, které jsou reaktivní v adičních a/nebo kondenzačních reakcích, a které jsou schopny reagovat s funkčními skupinami komponent (A1) a (A2), přítomnými vedle radikálově polymerizovatelných dvojných vazeb. Komponenta (A3) neobsahuje žádné radikálově polymerizovatelné dvojně vazby. Příklady takových kombinací (A1), (A2) a (A3) je možno nalézt v patentovém spisu WO 99755785. Jako příklady vhodných funkčních skupin je možno uvést hydroxylovou skupinu, isokyanátovou skupinu, epoxidovou skupinu, anhydridovou skupinu, karboxylovou skupinu a chráněné aminové skupiny. Příklady jsou uvedeny výše.

Složky teplem tvrditelné komponenty (C) jsou například teplem tvrditelné složky běžných laků nebo nátěrů. Komponenta (C) se tedy může skládat z velkého množství složek.

Příklady komponenty (C) zahrnují oligomery a/nebo polymery, odvozené od α, β -nenasycených kyselin a jejich derivátů, například polyakryláty a polymetakryláty, polymethylmetakryláty, nárazuvzdorně modifikované butylakrylátem, polyakrylamidy a polyakrylonitrily. Dalšími příklady komponenty (C) jsou urethany, polyurethany, odvozené na jedné straně od polyetherů, polyesterů a polyakrylátů, majících volné hydroxylové skupiny, a na druhé straně od alifatických nebo aromatických polyisokyanátů, a jejich edukty. Komponenta (C) tedy rovněž obsahuje například síťovatelné akrylové pryskyřice, odvozené od substituovaných esterů kyseliny akrylové, například epoxiakrylátů, urethanakrylátů a polyesterakrylátů. Komponenta (C) může rovněž obsahovat alkydové pryskyřice, polyesterové pryskyřice a akrylátové pryskyřice a jejich modifikace, které jsou zesíťeny melaminovými pryskyřicemi, močovinovými pryskyřicemi, isokyanáty, isokyanuráty, polyisokyanáty, polyisokyanuráty a epoxidovými pryskyřicemi.

Komponenta (C) je obvykle například filmotvorné pojivo na bázi termoplastické nebo teplem tvrditelné pryskyřice, zvláště teplem tvrditelné pryskyřice. Jako příklady je možno uvést alkydové pryskyřice, akrylové pryskyřice, polyesterové pryskyřice, fenolické pryskyřice, melaminové pryskyřice, epoxidové pryskyřice a polyurethanové pryskyřice, a jejich směsi. Příklady lze nalézt v literatuře (Ullmann's Encyklopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A18, str. 368-426, VCH, Weinheim 1991).

Komponenta (C) může rovněž být zastudena nebo zatepla tvrditelné pojivo. V takovém případě může být výhodná přítomnost vytvrzovacího katalyzátoru. Vhodné katalyzátory, urychlující úplné vytvrzení pojiva, jsou uvedeny například v publikaci Ullmann's Encyklopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, str. 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.

Konkrétní příklady pojiv, které jsou vhodné jako komponenta (C), jsou:

1. povrchové nátěry na bázi zastudena nebo zatepla síťovatelných alkydových pryskyřic, akrylátových pryskyřic, polyesterových pryskyřic, epoxidových pryskyřic nebo melaminových pryskyřic, nebo směsí takových pryskyřic, popřípadě s přídavkem vytvrzovacího katalyzátoru;
2. dvousložkové polyurethanové povrchové nátěry na bázi akrylátových, polyesterových nebo polyetherických pryskyřic, obsahujících hydroxylové skupiny, a alifatických nebo aromatických isokyanátů, isokyanurátů nebo polyisokyanátů;
3. jednosložkové polyurethanové povrchové nátěry na bázi blokovaných isokyanátů, isokyanurátů nebo polyisokyanátů, které jsou deblokovány během zahřívání; podle potřeby je též možno přidat melaminové pryskyřice;
4. jednosložkové polyurethanové povrchové nátěry na bázi alifatických nebo aromatických urethanů nebo polyurethanů a

akrylátových, polyesterových nebo polyetherových pryskyřic, obsahujících hydroxylové skupiny;

5. jednosložkové polyurethanové povrchové nátěry na bázi alifatických nebo aromatických urethan-akrylátů nebo polyurethan-akrylátů s volnými aminovými skupinami v urethanové struktuře, a melaminových pryskyřic nebo polyetherových pryskyřic, s případným přidáním vytvrzovacího katalyzátoru;
6. dvousložkové povrchové nátěry na bázi (poly)ketiminů a alifatických nebo aromatických isokyanátů, isokyanurátů nebo polyisokyanátů;
7. dvousložkové povrchové nátěry na bázi (poly)ketiminů a nenasyčené akrylátové pryskyřice nebo polyacetoacetátové pryskyřice nebo methyl-metakrylamidoglykolátu;
8. dvousložkové povrchové nátěry na bázi polyakrylátů a polyepoxidů, obsahujících karboxylové nebo aminové skupiny;
9. dvousložkové povrchové nátěry na bázi akrylátových pryskyřic, obsahujících anhydridové skupiny, a polyhydroxylové nebo polyaminové složky;
10. dvousložkové povrchové nátěry na bázi anhydridů, obsahujících akryláty, a polyepoxidů;
11. dvousložkové povrchové nátěry na bázi (poly)oxazolinů a akrylátových pryskyřic, obsahujících anhydridovou skupinu, nebo nenasyčených akrylátových pryskyřic nebo alifatických nebo aromatických isokyanátů, isokyanurátů nebo polyisokyanátů;
12. dvousložkové povrchové nátěry na bázi nenasyčených polyakrylátů a polymalonátů;
13. termoplastické povrchové nátěry na bázi termoplastických akrylátových pryskyřic nebo příměsově síťovaných akrylátových pryskyřic v kombinaci s etherifikovanými melaminovými pryskyřicemi;

14. povrchové nátěrové systémy na bázi urethan-(met)akrylátů, obsahujících (met)akryloylové skupiny a volné isokyanátové skupiny, a jedné nebo více sloučenin, reagujících s isokyanáty, například volných nebo esterifikovaných polyolů. Takové systémy jsou publikovány například v patentovém spisu EP 928800.

Blokované isokyanáty, které je možno také použít jako komponentu (C), jsou popsány například v publikaci Organischer Metallschutz: Entwicklung und Anwendung von Beschichtungsstoffen, str. 159-160, Vincentz Verlag, Hanover (1993).

V těchto sloučeninách je vysoce reaktivní skupina NCO „blokována“ reakcí s určitými typy sloučenin, například s primárními alkoholy, fenoly, ethylacetátem, ϵ -kaprolaktamem, ftalimidem, imidazolem, oximy nebo aminy. Blokovaný isokyanát je stabilní v kapalných systémech a rovněž v přítomnosti hydroxylových skupin. Při zahřívání se blokovácí (chránící) skupina odstraní a skupina NCO se opět uvolní.

Jako komponenta (C) se mohou použít jednosložkové (1C) i dvousložkové (2C) systémy. Příklady takových systémů jsou popsány (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, Paints and Coatings, str. 404-407, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim (1991)).

Kompozici je možno optimalizovat specifickou úpravou, například změnou poměru pojivo/síťovací činidlo. Takové postupy jsou odborníkům v oboru známy a jsou v nanášecí technologii obvyklé.

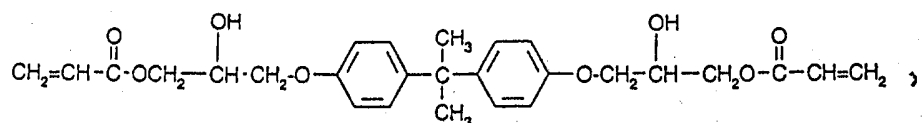
Při vytvrzovacím pochodu podle vynálezu je komponenta (C) s výhodou směs na bázi akrylát/melamin (a melaminové deriváty), dvousložkový polyurethan, jednosložkový polyurethan, dvousložkový systém epoxy/karboxy nebo jednosložkový systém epoxy/karboxy. Směsi takových systémů jsou rovněž možné, například přidání melaminu (nebo jeho derivátů) k jednosložkovým polyurethanům.

Komponenta (C) je s výhodou pojivo na bázi polyakrylátu s melaminem nebo na bázi melaminu, nebo je to systém na bázi polyakrylát a/nebo polyesterový polyol s odblokovaným polyisokyanátem nebo polyisokyanurátem.

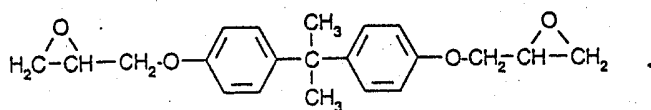
Komponenta (C) může rovněž obsahovat monomerní a/nebo oligomerní sloučeniny s ethylenicky nenasycenými vazbami (prepolymery), které navíc obsahují přinejmenším jednu nebo více hydroxylových skupin aminových skupin, skupin COOH, epoxidových skupin nebo skupin NCO (= C1), schopných reagovat s pojivem a/nebo síťovacím činidlem, přítomným v komponentě (C). Po aplikaci a tepelném vytvrzení se ethylenicky nenasycené vazby přemění na zesíťovanou vysokomolekulární formu ozářením UV světlem. Příklady takových komponent (C) jsou popsány například ve výše zmíněné publikaci (Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A18, str. 451-453) nebo v práci S. Urano, K. Aoki, N. Tsuboniva a R. Mizuguchi, Progress in Organic Coatings, 20 (1992), 471-486, nebo v práci H. Terashima a O. Isozaki, JOCCA 1992 (6), 222.

Složka (C1) může být například také nenasycený akrylát, obsahující hydroxylovou skupinu, například hydroxyethylakrylát nebo hydroxybutylakrylát, nebo glycidylakrylát. (C1) může mít jakoukoliv žádanou strukturu (může například obsahovat polyesterové, polyakrylátové, polyetherové nebo jiné jednotky), za podmínky, že obsahuje ethylenicky nenasycenou dvojnou vazbu a navíc volnou hydroxylovou skupinu, skupinu COOH, skupinu NH₂, epoxidovou skupinu nebo skupinu NCO.

(C1) se může například také připravit reakcí oligomeru, který obsahuje epoxidovou funkci, s kyselinou akrylovou nebo kyselinou metakrylovou. Typickým příkladem oligomeru s hydroxylovou funkcí, který obsahuje vinylové dvojné vazby, je



který se získá reakcí $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ se sloučeninou



Jiná možná metoda pro získání komponenty (C1) je například reakce oligomeru, který obsahuje pouze jednu epoxidovou skupinu a má v jiné poloze molekuly volnou skupinu OH.

Poměr množství radikálově radiačně tvrditelných polymerizovatelných komponent k množství tepelně polymerizovatelné komponenty (C) v UV-světlem a tepelně zesíťovatelných formulacích není kritický. Dvojnásobně tvrditelné („dual cure“) systémy jsou odborníku v oboru známy a tento odborník bude proto obeznámen s optimálními poměry radikálově a tepelně zesíťovatelných komponent, podle toho, k jakému účelu je kompozice určena. Tak například tento poměr se může pohybovat v rozmezí od 5:95 do 95:5, od 20:80 do 80:20, nebo od 30:70 do 70:30, například od 40:60 do 60:40.

Příklady systémů „dual cure“, tedy systémů, obsahujících radiačně tvrditelné i tepelně tvrditelné komponenty, je možno nalézt mezi jiným v patentovém spisu US 5922473, sloupce 6 až 10.

Formulace podle vynálezu může jako komponentu (a1) dále obsahovat nevodné nátěrové kompozice na bázi oxidačně vysychavé alkydové pryskyřice, která obsahuje přinejmenším jednu, s výhodou dvě nebo více funkčních skupin, schopných polymerace nebo polykondenzace v přítomnosti kyseliny. Příklady takových pryskyřic jsou vinyletherem funkcionalizované alkydové pryskyřice, acetalem funkcionalizované alkydové pryskyřice a/nebo alkoxyasilanem funkcionalizované alkydové pryskyřice, jak je navrženo ve spisu WO 99/47617. Tyto modifikované alkydové pryskyřice se mohou použít samy o sobě nebo v kombinaci s jinými alkydovými pryskyřicemi. Přinejmenším některé

z kompozic na bázi alkydových pryskyřic v nevodných nátěrech jsou oxidačně vysychavé, a to v důsledku obsahu velkého množství nenasycených alifatických sloučenin, z nichž alespoň některé jsou polynenasycené.

Formulace, obsahující takové modifikované alkydové pryskyřice jako komponentu (a1), mohou popřípadě obsahovat vedle fotoiniciátoru (b) také oxidativní sikativ. Vhodné oxidativní sikativy jsou například kovové sikativy. Jako vhodné sikativy je možno jmenovat kovové soli (cyklo)alifatických kyselin jako je kyselina oktanová a kyselina naftenová, přičemž kovy, použité v těchto solích jsou například kobalt, mangan, olovo, zirkon, vápník, zinek a kovy vzácných zemin. Mohou se použít i směsi sikativů. Preferovány jsou soli kobaltu, zirkonu a vápníku, nebo jejich směsi. Sikativy (vztaženo na kov) jsou obvykle použity v množství od 0,001 do 3 % hmotnostních.

Při použití modifikovaných alkydových pryskyřic jako komponenty (a1) může být za určitých podmínek výhodné použít vedle diaryljodoniové soli vzorce I ještě jednoho nebo více mono- nebo bis-acylfosfinoxidových fotoiniciátorů. Vhodné mono- a bis-acylfosfinoxidové fotoiniciátory zahrnují například monoacylfosfinoxidy jako je (2,4,6-trimethylbenzoyl)-difenyfosfinoxid (Lucirin® TPO) nebo (2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylethoxyfosfinoxid, nebo bisacylfosfinoxidové fotoiniciátory jako jsou bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylfosfinoxid, bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,2,4-trimethylpentylfosfinoxid, bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4-dipentyloxyfenyl)fosfinoxid a bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfinoxid. Tyto monoacylfosfinoxidy nebo bisacylfosfinoxidy se s výhodou použijí v množství od 0,5 do 5 %.

Když komponenta (a1) obsahuje modifikované alkydové pryskyřice, může se vedle fotoiniciátoru (b) použít také oxidativní sikativ a vhodné monoacylfosfinoxidové nebo bisacylfosfinoxidové fotoiniciátory.

Alkydové pryskyřice, použité jako komponenta (al), obsahují velké množství nenasycených alifatických sloučenin, z nichž alespoň některé jsou polynenasycené. Nenasycené alifatické sloučeniny, preferované pro přípravu zmíněných alkydových pryskyřic, jsou nenasycené alifatické monokarboxylové kyseliny, zvláště polynenasycené alifatické monokarboxylové kyseliny.

Příklady mononenasycených mastných kyselin jsou kyselina myristolejová, kyselina palmitová, kyselina olejová, kyselina gadoleinová, kyselina eruková a kyselina ricinolejová.

Preferovány jsou mastné kyseliny, obsahující konjugované dvojné vazby, jako je mastná kyselina z dehydrogenovaného ricinového oleje a/nebo mastná kyselina z tonkového oleje. Jiné vhodné monokarboxylové kyseliny zahrnují kyselinu tetrahydrobenzoovou a hydrogenovanou nebo nehydrogenovanou kyselinu abietovou nebo její izomery. Pokud je to žádoucí, může se daná monokarboxylová kyselina při přípravě alkydové pryskyřice použít zcela nebo zčásti ve formě svého triglyceridu, jako je například rostlinný olej. Podle potřeby se mohou použít směsi dvou nebo více takových monokarboxylových kyselin nebo triglyceridů, popřípadě za přítomnosti jedné nebo více nasycených (cyklo)alifatických nebo aromatických monokarboxylových kyselin, jako je například kyselina pivalová, kyselina 2-ethylhexanová, kyselina laurová, kyselina palmitová, kyselina stearová, kyselina 4-terc-butylbenzoová, kyselina cyklopentankarboxylová, kyselina naftenová, kyselina cyklohexankarboxylová, kyselina 2,4-dimethylbenzoová, kyselina 2-methylbenzoová a kyselina benzoová.

Pokud je to žádoucí, mohou se do alkydové pryskyřice zabudovat rovněž polykarboxylové kyseliny jako je kyselina ftalová, kyselina isoftalová, kyselina tereftalová, kyselina 5-terc-butylisofthalová, kyselina trimellitová, kyselina pyromellitová, kyselina jantarová, kyselina adipová, kyselina 2,2,4-trimethyladipová, kyselina azelainová, kyselina sebaková, dimerizované mastné kyseliny, kyselina cyklopentan-1,2-dikarboxylová, kyselina cyklohexan-1,2-dikarboxylová, kyselina 4-methylcyklohexan-1,2-dikarboxylová, kyselina tetrahydro-

ftalová, kyselina endo-methylencyklohexan-1,2-dikarboxylová, kyselina butan-1,2,3,4-tetrakarboxylová, kyselina endo-isopropylidencyklohexan-1,2-dikarboxylová a cyklohexan-1,2,4,5-tetrakarboxylová. Podle potřeby se daná karboxylová kyselina může použít ve formě anhydridu nebo ve formě esteru, například esteru s alkoholem o jednom až čtyřech atomech uhlíku.

Kromě toho může alkydová pryskyřice obsahovat dihydroxy- nebo polyhydroxysloučeniny.

Příklady vhodných dihydroxysloučenin jsou ethylenglykol, 1,3-propandiol, 1,6-hexandiol, 1,12-dodekandiol, 3-methyl-1,5-pentandiol, 2,2,4-trimethyl-1,6-hexandiol, 2,2-dimethyl-1,3-propandiol a 2-methyl-2-cyklohexyl-1,3-propandiol.

Příklady vhodných triolů jsou glycerol, trimethylolethan a trimethylolpropan. Vhodné polyoly, obsahující více než tři hydroxylové skupiny, jsou pentaerythrit, sorbit a etherifikované produkty těchto sloučenin, jako je di-trimethylolpropan a di-, tri- a tetra-pentaerythrit.

Preferovány jsou sloučeniny, obsahující 3 až 12 atomů uhlíku, například glycerol, pentaerythrit a/nebo dipentaerythrit.

Alkydové pryskyřice se mohou získat přímou esterifikací složek, přičemž je možné, že některé z těchto složek již byly převedeny na ester-dioly nebo polyester-dioly. Nenasycené mastné kyseliny se též mohou použít ve formě vysychavého oleje jako je lněný olej, olej z tuňáka, dehydrogenovaný ricinový olej, kokosový olej a dehydrogenovaný kokosový olej. Konečná alkydová pryskyřice se pak získá transesterifikací, při které se přidají jiné kyseliny a dioly. Transesterifikace se s výhodou provádí při teplotě v rozmezí od 115 do 250 °C, popřípadě v přítomnosti rozpouštědel jako je toluen a/nebo xylen. Reakce se s výhodou provádí v přítomnosti katalytického množství transesterifikačního katalyzátoru. Příklady vhodných transesterifikačních katalyzátorů zahrnují kyseliny jako je kyselina p-toluen-sulfonová, báze jako jsou aminy, nebo sloučeniny

jako je kysličník vápenatý, kysličník zinečnatý, tetra-isopropylorthotitanát, oxid dibutylcínů a trifenylbenzyl-fosfoniumchlorid.

Vinyletherové, acetalové a/nebo alkokysilanové sloučeniny, použité jako část komponenty (a1), s výhodou obsahují přinejmenším dvě vinyletherové, acetalové a/nebo alkokysilanové skupiny a mají molekulovou hmotnost 150 nebo více. Tyto vinyletherové, acetalové a/nebo alkokysilanové sloučeniny je možno připravit z komerčně dostupných vinyletherů, acetalů a/nebo alkokysilanů, které vedle vinyletherové, acetalové a/nebo alkokysilanové skupiny obsahují ještě maximálně jednu z následujících funkčních skupin: aminovou skupinu, epoxidovou skupinu, thiolovou skupinu, isokyanátovou skupinu, akrylovou skupinu, hydridovou skupinu nebo hydroxylovou skupinu, a to například se sloučeninami, které mají přinejmenším dvě skupiny, schopné reakce s aminovou skupinou, epoxidovou skupinou, thiolovou skupinou, isokyanátovou skupinou, akrylovou skupinou, hydridovou skupinou nebo hydroxylovou skupinou. Jako příklad je možno uvést sloučeniny, obsahující přinejmenším dvě epoxidové skupiny, isokyanátové skupiny, hydroxylové skupiny a/nebo esterové skupiny, nebo sloučeniny, obsahující přinejmenším dvě ethylenicky nenasycené nebo ethinylenicky nenasycené skupiny.

Jako komponenta (a1) je preferována kompozice, ve které vinyletherové, acetalové a/nebo alkokysilanové sloučeniny jsou kovalentně vázány k alkydové pryskyřici adicí reaktivní skupiny jako je aminová skupina, hydroxylová skupina, thiolová skupina, hydridová skupina, epoxidová skupina a/nebo isokyanátová skupina. Za tím účelem tyto sloučeniny musí mít alespoň jednu skupinu, která je schopna utvořit adukt s reaktivními skupinami, přítomnými v alkydové pryskyřici.

K tomu, aby se do alkydové pryskyřice zabudovaly vinyletherové skupiny, se použije vinyloxyalkylová sloučenina, jejíž alkylová skupina je substituována reaktivní skupinou jako je hydroxylová skupina, aminová skupina, epoxidová skupina nebo isokyanátová

skupina, která je schopna utvořit adukt s jednou nebo více reaktivními skupinami v alkydové pryskyřici.

Jako komponenta (a1) jsou preferovány kompozice, ve kterých v alkydové pryskyřici poměr počtu skupin, způsobujících oxidační vysychání, k počtu skupin, reaktivních v přítomnosti kyseliny, je v rozmezí od 1/10 do 15/1, zvláště od 1/3 do 5/1. Místo jedné modifikované alkydové pryskyřice je rovněž možno použít více alkydových pryskyřic, přičemž jedna z nich je vysoce modifikovaná a ostatní jsou modifikovány méně, nebo nejsou modifikovány vůbec.

Příklady vinyletherových sloučenin, schopných kovalentní vazby k alkydové pryskyřici, jsou ethylenglykol-monovinylether, butandiol-monovinylether, hexandiol-monovinylether, triethylenglykol-monovinylether, cyklohexandimethanol-monovinylether, 2-ethylhexandiol-monovinylether, polytetrahydrofuran-monovinylether, tetraethylenglykol-monovinylether, trimethylolpropan-divinylether a aminopropylvinylether.

Adukty se mohou tvořit například reakcí vinyletherových sloučenin, obsahujících hydroxylové skupiny nebo aminové skupiny, s přebytkem diisokyanátu a následnou reakcí tohoto aduktu, obsahujícího volné isokyanátové skupiny, s volnými hydroxylovými skupinami alkydové pryskyřice. S výhodou se používá způsob, při kterém volné hydroxylové skupiny v alkydové pryskyřici napřed reagují s přebytkem polyisokyanátu, a potom volné isokyanátové skupiny reagují s vinyletherovou sloučeninou, obsahující aminové skupiny nebo hydroxylové skupiny. Místo diisokyanátu se může použít i diester. Transesterifikace hydroxylových skupin, přítomných v alkydové pryskyřici, s přebytkem diesteru, následovaná transesterifikací nebo transamidací zbylých esterových skupin hydroxy-vinyletherovými sloučeninami nebo amino-vinyletherovými sloučeninami, poskytuje alkydové pryskyřice s vinyletherovými funkčními skupinami. Je též možno zabudovat (met)akrylátové skupiny do alkydové

pryskyřice během přípravy alkydové pryskyřice, a to tím způsobem, že se příprava provede v přítomnosti hydroxylovaného (met)akrylátového esteru jako je hydroxyethylmetakrylát (HEMA), a pak se takto funkcionalizovaná alkydová pryskyřice podrobí Michaelově reakci se sloučeninou, obsahující vinyletherovou skupinu a sloučeninou obsahující primární aminovou skupinu, načež se nechá reagovat například s isokyanátovou sloučeninou, aby se získal nebázický atom dusíku.

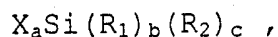
Příklad takové reakce je popsán například ve spisu WO 99/47617. Esterifikace ricininové mastné kyseliny s pentaerythritem a následná transesterifikace volných hydroxylových skupin s diethylmalonátem a 4-hydroxybutyl-vinyletherem ve vhodném poměru vede k alkydové pryskyřici s vinyletherovými funkčními skupinami, kterou lze použít jako komponentu (a1).

Pro přípravu alkydových pryskyřic, obsahujících acetalové funkční skupiny, se obvykle použijí dialkylacetal, funkcionalizované aminovou skupinou. Příklady vhodných acetalových sloučenin zahrnují dimethylacetal 4-aminobutyraldehydu a diethylacetal 4-aminobutyraldehydu. Alkydová pryskyřice se modifikuje přidavkem aminoacetalového monomeru k alkydové pryskyřici, funkcionalizované isokyanátovými skupinami, esterovými skupinami odvozenými od nízkovroucích alkoholů, nebo (met)akrylátovými skupinami. Vzniklá alkydová pryskyřice, modifikovaná dialkylacetalovými skupinami, se může zabudovat do nátěrové kompozice, která má vysoký obsah pevných látek a nízkou viskozitu. Alkydové pryskyřice, obsahující acetalové funkce, se mohou rovněž připravit reakcí hydroxyacetalů s karboxylovými skupinami alkydové pryskyřice, nebo reakcí diisokyanátové sloučeniny nebo diesterové sloučeniny s hydroxylovými skupinami alkydové pryskyřice.

Příklad této preparativní metody je popsán ve spisu WO 99/47617, například esterifikace alkydové pryskyřice, obsahující hydroxylové skupiny, s diethylmalonátem, a následná transamidace volných esterových skupin působením dimethyl-

acetalu 4-aminobutyraldehydu ve vhodném poměru. Získaná alkydová pryskyřice, modifikovaná acetalovými skupinami, je vhodná jako komponenta (a1).

Pro inkorporaci alkokysilanových skupin do alkydové pryskyřice se používá siloxanová sloučenina, obsahující jednu nebo více reaktivních skupin, které jsou pak podrobeny reakci s jednou nebo více složek, tvořících alkydovou pryskyřici. Takové sloučeniny jsou například alkokysilany vzorce:



kde

R_1 je alkoxylová skupina nebo oxyalkylenalkoxylová skupina, nebo, když X je atom vodíku, R_1 je atom halogenu;

R_2 je alifatická skupina, cykloalifatická skupina nebo aromatická skupina, a X je atom vodíku nebo alkylová skupina, substituovaná aminovou skupinou, isokyanátovou skupinou, merkaptoskupinou nebo epoxidovou skupinou;

a je rovno 1 až 3, b je rovno 1 až 3, c je rovno 0 až 2, a $a + b + c = 4$.

R_1 je s výhodou alkoxylová skupina o 1 až 4 atomech uhlíku v alkoxylové skupině, a R_2 je s výhodou skupina, obsahující ne více než 18 atomů uhlíku.

Příklady vhodných siloxanových sloučenin jsou 3-aminopropyl-triethoxysilan, polyglykoetherem modifikovaný aminosilan, 3-aminopropyl-trimethoxysilan, 3-aminopropyltris-methoxyethoxyethoxysilan, 3-aminopropyl-methyl-diethoxysilan, N-2-aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, N-2-aminoethyl-3-aminopropyl-methyldimethoxysilan, N-methyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, 3-ureidopropyl-triethoxysilan, 3,4,5-dihydroimidazol-1-yl-propyltriethoxysilan, 3-metakryloxypropyl-trimethoxysilan, 3-glycidylxypropyl-trimethoxysilan, 3-merkaptopropyl-trimethoxysilan a 3-merkaptopropyl-methyl-dimethoxysilan,

triethoxysilan, diethoxymethylsilan, dimethoxymethylsilan, trimethoxysilan, trichlorsilan, trijodsilan, tribromsilan, dichlormethylsilan a dibrommethylsilan.

Alkydová pryskyřice se může modifikovat například vložením alkokysilanu, modifikovaného aminovou skupinou, do alkydové pryskyřice, modifikované polyisokyanátem nebo polyesterem nízkovroucího alkoholu. Alkokysilany, modifikované hydridem, se mohou vázat přímo na alkyd, t.j. bez modifikace se spojovací molekulou jako je diisokyanát nebo diester, a to adicí sloučeniny, obsahující silylhydridovou skupinu, k ethylenicky nenasycené skupině v alkydové pryskyřici. Tato adice je katalyzována přechodnými kovy. Při tomto pochodu se s výhodou používá halogenovaný silylhydrid a adiční reakce se ukončí konverzí na alkokysilanovou sloučeninu působením nízkovroucího alkoholu. Adiční reakce se s výhodou provádí v nepřítomnosti stericky náročných skupin a má optimální průběh, když ethylenicky nenasycené skupiny jsou terminální skupiny, jako tomu je například v případě esterů kyseliny 10-undecen-karboxylové.

Příklady přípravy alkydových pryskyřic, modifikovaných alkokysilany, jsou popsány ve spisu WO 99/47617. Esterifikace hydroxy-funkcionalizované alkydové pryskyřice působením diethylmalonátu a následná transamidace volné esterové skupiny 3-aminopropyltriethoxysilanem ve vhodném poměru poskytuje alkokysilanem modifikovanou alkydovou pryskyřici. Hydroxy-modifikovaná alkydová pryskyřice může rovněž reagovat s přebytkem isoforon-diisokyanátu, načež se volné isokyanátové skupiny podrobí reakci s 3-aminopropyltriethoxysilanem. Alkokysiloxanem modifikované alkydové pryskyřice, získané oběma popsanými cestami, jsou vhodné pro použití jako komponenta (a1).

Když se přidají radikálově polymerizovatelné komponenty k formulaci podle vynálezu, může být výhodné přidat také vhodný radikálový fotoiniciátor nebo směs takových

fotoiniciátorů, například benzofenon a jeho deriváty, acetofenon a jeho deriváty, například α -hydroxycyklohexyl-fenylketon nebo 2-hydroxy-2-methyl-1-fenylpropanon, 2-hydroxy-1-[3-[4-(2-hydroxy-2-methylpropionyl)fenyl]-1,1,3-trimethylindan-5-yl]-2-methylpropan-1-on, α -hydroxyacetofenony nebo α -aminoacetofenony jako například (4-methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morfolinoethan, (4-morfolinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropan, 4-aryol-1,3-dioxolany, benzoin-alkylethery a benzilketaly jako například benzil-dimethylketal, fenylglyoxalát a jeho deriváty, mono- nebo bis-acylfosfinoxidy jako například (2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfinoxid, bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpent-1-yl)fosfinoxid, bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfinoxid nebo bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4-dipentyloxyfenyl)fosfinoxid.

Jiné přídavné složky mohou být například sloučeniny s hydroxylovou skupinou jako alkoholy, polyester-polyoly, polyether-polyoly, polyurethany, obsahující hydroxylovou skupinu, ricinový olej, atd. Jejich příklady zahrnují alifatické a cykloalifatické polyoly jako jsou alkylendioly, mající s výhodou 2 až 12 atomů uhlíku, například ethylenglykol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, pentandiol, hexandiol, oktandiol, dodekandiol, diethylenglykol, triethylenglykol, polyethylenglykoly o molekulové hmotnosti s výhodou od 200 do 1 500, 1,3-cyklopentandiol, 1,2-cyklohexandiol, 1,3-cyklohexandiol, 1,4-cyklohexandiol, 1,4-dihydroxymethylcyklohexan, glycerol, tris(β -hydroxyethyl)amin, trimethylolethan, trimethylolpropan, pentaerythrit, dipentaerythrit a sorbit. Polyoly mohou být parciálně nebo úplně esterifikovány jednou nebo různými nenasycenými karboxylovými kyselinami, přičemž volné hydroxylové skupiny v parciálních esterech mohou být modifikovány, například etherifikovány nebo esterifikovány jinými karboxylovými kyselinami. Příklady esterů jsou:

trimethylolpropan-triakrylát, trimethylolethan-triakrylát, trimethylolpropan-trimetakrylát, trimethylolethan-trimetakrylát, tetramethylenglykol-dimetakrylát, triethylenglykol-dimetakrylát, tetraethylenglykol-diakrylát, pentaerythrit-diakrylát, pentaerythrit-triakrylát, pentaerythrit-tetraakrylát, dipentaerythrit-diakrylát, dipentaerythrit-triakrylát, dipentaerythrit-tetraakrylát, dipentaerythrit-pentaakrylát, dipentaerythrit-hexaakrylát, tripentaerythrit-oktaakrylát, pentaerythrit-dimetakrylát, pentaerythrit-trimetakrylát, dipentaerythrit-dimetakrylát, dipentaerythrit-tetrametakrylát, tripentaerythrit-oktaketakrylát, pentaerythrit-diitakonát, dipentaerythrit-trisitakonát, dipentaerythrit-pentaitakonát, dipentaerythrit-hexaitakonát, ethylenglykol-diakrylát, 1,3-butandiol-diakrylát, 1,3-butandiol-dimetakrylát, 1,4-butandiol-diitakonát, sorbit-triakrylát, sorbit-tetraakrylát, pentaerythritem modifikovaný triakrylát, sorbit-tetrametakrylát, sorbit-pentaakrylát, sorbit-hexaakrylát, oligoesterové akryláty a metakryláty, glycerol-diakrylát a glycerol-triakrylát, 1,4-cyklohexandiol-diakrylát, bisakryláty a bismetakryláty polyethylenglykolů o molekulové hmotnosti od 200 do 1 500, nebo směsi uvedených esterů.

Jodoniové soli vzorce I se mohou rovněž použít například jako fotoaktivovatelná tvrdidla pro pryskyřice, obsahující siloxanové skupiny. Tyto pryskyřice mohou například buď podléhat autokondenzaci, a to kysele katalyzovanou hydrolýzou, nebo mohou být zesíťovány působením druhé složky v pryskyřici, jako například polyfunkčním alkoholem, akrylovou nebo polyesterovou pryskyřicí, obsahující hydroxylové skupiny, parciálně hydrolýzovaným polyvinylacetalem, nebo polyvinylalkoholem. Takový typ polykondenzace polysiloxanů je popsán (například J.J. Lebrun, H. Pode, Comprehensive Polymer Science, Vol. 5, str. 593, Pergamon Press, Oxford, 1989).

Příklady sloučenin, jejichž rozpustnost se ve vývojce zvyšuje působením kyseliny (komponenta (a2)), zahrnují oligomery, polymery a kopolymery, které je možno získat kopolymerací například následujících monomerů: necyklické nebo cyklické sekundární a terciární alkyl(met)akryláty jako je terc-butylakrylát, terc-butylmetakrylát, 3-oxocyklohexyl(met)akrylát, tetrahydropyranyl(met)akrylát, 2-methyl-2-adamantyl(met)akrylát, cyklohexyl(met)akrylát, norbornyl(met)akrylát, isobornyl(met)akrylát, 5-norbornen-2-terc-butylester, 8-ethyl-8-tricyklodekanyl(met)akrylát, akryláty (2-tetrahydropyranyl)oxynorbornylalkoholu, metakryláty (2-tetrahydropyranyl)oxymethyltricyklo-dodekanmethanolu, trimethylsilylmethyl(met)akrylát, o-/m-/p-(3-oxocyklohexyloxy)styren, o-/m-/p-(1-methyl-1-fenylethoxy)styren, o-/m-/p-tetrahydropyranyloxystyren, o-/m-/p-adamantyloxystyren, o-/m-/p-cyklohexyloxystyren, o-/m-/p-norbornyloxystyren, necyklické nebo cyklické alkoxykarbonylstyreny jako je o-/m-/p-terc-butoxykarbonylstyren, o-/m-/p-(3-oxocyklohexyloxykarbonyl)styren, o-/m-/p-(1-methyl-1-fenylethoxykarbonyl)styren, o-/m-/p-tetrahydropyranyloxykarbonylstyren, o-/m-/p-adamantyloxykarbonylstyren, o-/m-/p-cyklohexyloxykarbonylstyren, o-/m-/p-norbornyloxykarbonylstyren, necyklické nebo cyklické alkoxykarbonyloxystyreny jako je o-/m-/p-terc-butoxykarbonyloxystyren, o-/m-/p-(3-oxocyklohexyloxykarbonyloxy)styren, o-/m-/p-(1-methyl-1-fenylethoxykarbonyloxy)styren, o-/m-/p-tetrahydropyranyloxykarbonyloxystyren, o-/m-/p-adamantyloxykarbonyloxystyren, o-/m-/p-cyklohexyloxykarbonyloxystyren, o-/m-/p-norbornyloxykarbonyloxystyren, necyklické nebo cyklické alkoxykarbonylalkoxystyreny jako je o-/m-/p-butoxykarbonylmethoxystyren,

p-terc-butoxykarbonylmethoxystyren,
o-/m-/p-(3-oxocyklohexyloxykarbonylmethoxy) styren,
o-/m-/p-(1-methyl-1-fenylethoxykarbonylmethoxy) styren,
o-/m-/p-tetrahydropyranyloxykarbonylmethoxystyren,
o-/m-/p-adamantyloxykarbonylmethoxystyren,
o-/m-/p-cyklohexyloxykarbonylmethoxystyren,
o-/m-/p-norbornyloxykarbonylmethoxystyren,
trimetylsiloxystyren, dimethyl(butyl)siloxystyren,
nenasycené alkylacetáty jako je isopropenylacetát a jeho
deriváty, 5-norbornenyl-2-terc-butylester;

rovněž monomery, které obsahují acidolabilní skupiny o nízké
aktivační energii, jako například

p- nebo m-(1-methoxy-1-methylethoxy) styren,
p- nebo m-(1-methoxy-1-methylethoxy)methylstyren,
p- nebo m-(1-methoxy-1-methylpropoxy) styren,
p- nebo m-(1-methoxy-1-methylpropoxy)methylstyren,
p- nebo m-(1-methoxyethoxy) styren,
p- nebo m-(1-methoxyethoxy)methylstyren,
p- nebo m-(1-ethoxy-1-methylethoxy) styreny,
p- nebo m-(1-ethoxy-1-methylethoxy)methylstyren,
p- nebo m-(1-ethoxy-1-methylpropoxy) styren,
p- nebo m-(1-ethoxy-1-methylpropoxy)methylstyren,
p- nebo m-(1-ethoxyethoxy) styren,
p- nebo m-(1-ethoxyethoxy)methylstyren,
p-(1-ethoxyfenylethoxy) styren,
p- nebo m-(1-n-propoxy-1-methylethoxy) styren,
p- nebo m-(1-n-propoxy-1-methylethoxy)methylstyren,
p- nebo m-(1-n-propoxyethoxy) styren,
p- nebo m-(1-n-propoxyethoxy)methylstyren,
p- nebo m-(1-isopropoxy-1-methylethoxy) styren,
p- nebo m-(1-isopropoxy-1-methylethoxy)methylstyren,
p- nebo m-(1-isopropoxyethoxy) styren,
p- nebo m-(1-isopropoxyethoxy)methylstyren,
p- nebo m-(1-isopropoxy-1-methylpropoxy) styren,
p- nebo m-(1-isopropoxy-1-methylpropoxy)methylstyren,

p- nebo m-(1-isopropoxypropoxy)styren,
 p- nebo m-(1-isopropoxypropoxy)methylstyren,
 p- nebo m-(1-n-butoxy-1-methylethoxy)styren,
 p- nebo m-(1-n-butoxyethoxy)styren,
 p- nebo m-(1-isobutoxy-1-methylethoxy)styren,
 p- nebo m-(1-terc-butoxy-1-methylethoxy)styren,
 p- nebo m-(1-n-pentyloxy-1-methylethoxy)styren,
 p- nebo m-(1-n-isoamyloxy-1-methylethoxy)styren,
 p- nebo m-(1-n-hexyloxy-1-methylethoxy)styren,
 p- nebo m-(1-cyklohexyloxy-1-methylethoxy)styren,
 p- nebo m-(1-trimethylsilyloxy-1-methylethoxy)styren,
 p- nebo m-(1-trimethylsilyloxy-1-methylethoxy)methylstyren,
 p- nebo m-(1-benzyloxy-1-methylethoxy)styren,
 p- nebo m-(1-benzyloxy-1-methylethoxy)methylstyren.

Další příklady polymerů, obsahujících alkoxyalkylesterové acidolabilní skupiny, je možno najít v patentových spisech US 5225316 a EP 829766. Příklady polymerů, obsahujících acetalové chránící skupiny, jsou popsány například v patentových spisech US 5 670 299, EP 780 732, US 5 627 006, US 5558976, US 5558971, US 5468589, EP 704762, EP 762206, EP 342498, EP 553737 a v publikacích ACS Symp. Ser. 614, Microelectronics Technology, str. 35-55 (1995), J. Photopolymer Sci. Technol. Vol. 10, No. 4 (1997), str. 571-578, J. Photopolymer Sci. Technol. Vol. 12, No. 4 (1999), str. 591-599, a v publikaci „Proceedings of SPIE“, Advances in Resist Technology and Processing XVII, Vol. 3999, Part One, str. 579-590, 28.Feb.-1.March 2000. Polymery, vhodné pro kompozici podle vynálezu, nejsou však tímto výčtem omezeny.

Pokud je to vhodné, monomery, obsahující acidolabilní skupiny, mohou být také kopolymerovány s jinými radikálově polymerizovatelnými monomery, které nemají acidolabilní skupiny, jako je například styren, akrylonitril, methyl(met)akrylát, kyselina (met)akrylová, 4-hydroxystyren, 4-acetoxystyren, 4-methoxystyren, 4-vinylcyklohexanol, norbornen, ethylnorbornen a anhydrid kyseliny maleinové, aby se

dosáhlo specifických rozpustnostních a adhezivních vlastností. Alternativně se acidolabilní skupiny mohou zavést až následně v polymeraci analogické reakci. Odborníkům je rovněž známo, že před takovou polymeraci analogickou reakcí může být prepolymer cíleně modifikován, například parciální hydrogenací, parciální alkylací nebo parciální acetylací. Není tudíž nutné, aby se polymer, obsahující acidolabilní skupiny, musel v každém případě syntetizovat z monomerů kopolymerací.

Je rovněž možno zavést acidolabilní síťování, jak je popsáno například v literatuře (H.-T. Schacht, P. Falcigno, N. Muenzel, R. Schulz a A. Medina, ACS Symp. Ser. 706 (Micro- and Nanopatterning Polymers) str. 78-94, 1997; H.-T. Schacht, N. Muenzel, P. Falcigno, H. Holzwarth a J. Schneider, J. Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, (1996), str. 573-586). Takové kyselí zesíťované systémy jsou preferovány v rezistových aplikacích pro svoji stálost vůči teple. Takové acidolabilní zesíťování je rovněž možno získat reakcí polymerů, obsahujících fenolické skupiny, jako například kopolymerů 4-hydroxystyrenu, s difunkčními a polyfunkčními vinylethery.

Další příklady složky (a2), která zvyšuje rozpustnost v alkalické vývojce po reakci s kyselinou, jsou monomerní sloučeniny, jako jsou například karboxylové kyseliny a sloučeniny, obsahující fenolové skupiny, ve kterých karboxylová skupina nebo fenolická hydroxylová skupina jsou blokovány acidolabilními chránícími skupinami. Taková acidolabilní blokace se docílí například konverzí karboxylové skupiny na terc-butylesterovou skupinu, 2-methyl-2-adamantylesterovou skupinu, 8-ethyl-8-tricyklodekanylesterovou skupinu, tetrahydropyranylesterovou skupinu, nebo na nějakou jinou kyselí štěpitelnou esterovou skupinu. Fenolové hydroxylové skupiny mohou být blokovány za použití známých postupů, například převedením na kyselí štěpitelné terc-butylkarbonátové skupiny, silylethery, acetalové skupiny a ketalové skupiny.

Předložený vynález se týká rovněž radiačně senzitivní kompozice, ve které komponenta (a2) je přinejmenším jedna sloučenina, zvolená za skupiny: cykloalifatické kopolymery, kopolymery obsahující 4-hydroxyfenylové skupiny, kopolymery, obsahující anhydrid kyseliny maleinové, kopolymery, obsahující kyselinu akrylovou, kopolymery, obsahující akrylátové estery a kopolymery, obsahující metakrylátové estery, za podmínky, že po reakci s kyselinou tyto kopolymery nesou funkční skupiny, zvyšující rozpustnost polymeru v alkalické vývojce.

V kompozicích podle vynálezu se fotoiniciátor (b) s výhodou použije v množství od 0,05 % do 15 %, například od 0,5 % do 10 %, zvláště od 0,5 % do 10 %, s výhodou od 0,1 % do 5 %, vztaženo na kompozici.

Kompozice podle vynálezu se mohou použít v mnoha aplikacích, například v kationtově radiačně tvrditelných tiskových barvách, v kationtově radiačně tvrditelných nátěrových hmotách, které mohou nebo nemusí být pigmentované, v kationtově radiačně tvrditelných adhezívech, nátěrech a výliscích, včetně sklolaminátů a laminátů z uhlíkových vláken, a ve vnitřních i vnějších vrstvách tištěných obvodů.

Kompozice podle vynálezu zahrnují rovněž adhezíva, používaná například pro adhezivní vazbu (DVD vazba) při výrobě digitálních verzatilních disků („digital versatile discs“, DVD), jak jsou například popsány ve spisech WO 99/66506, WO 99/63017, JP 11241055 A2 Heisei, JP 11181391 A2 Heisei, WO 98/31765, radiačně tvrditelná laminující adhezíva pro flexibilní obaly (viz například spis US 5328940), optická adhezíva (viz například německou patentovou přihlášku DD 225985) a samolepící adhezíva (například US 4988741 a EP 115870).

Kompozice podle vynálezu se s výhodou použijí v případech, kdy jsou požadovány tvrdé nátěry, adhezivní vazby nebo fotopolymerizované rozměrově stabilní trojrozměrné výlisky

(například pro rychlé zhotovení prototypů), které mají dobrou adhezi k papíru, sklu, kovu, silikonům, polykarbonátu, akrylátovým polymerům a jiným polymerním substrátům, a které během vytvrzování vykazují pouze malé smrštění.

Preferována je rovněž kompozice, jak je popsána výše, která vedle komponent (a1) nebo (a2) a (b) obsahuje další přísady (c) a/nebo senzibilátory (d) a popřípadě další fotoiniciátory (e).

Fotopolymerizovatelné směsi mohou vedle fotoiniciátoru obsahovat různé přísady (c). Jako příklady takových přísad je možno uvést tepelné inhibitory, stabilizátory vůči působení světla, optická zjasňovadla, plnidla a pigmenty, právě tak jako bílé a barevné pigmenty, barviva, antistatika, promotory adheze, smáčedla, regulátory tekutosti, lubrikanty, vosky, antiadhezivní činidla, dispergenty, emulgátory, antioxidanty, plnidla jako například mastek, sádra, kyselina křemičitá, rutil, saze, oxid zinečnatý, oxidy železa, urychlovače reakce, zahušťovadla, matovací činidla, odpěňovací prostředky, a jiné pomocné přísady, obvyklé například v technologii laků a nátěrů.

Formulace mohou jako další přísady (c) obsahovat rovněž barviva a/nebo bílé nebo barevné pigmenty. Podle zamýšleného použití je možno použít anorganické i organické pigmenty. Takové přísady jsou známy odborníkům v oboru; jako některé příklady je možno uvést titandioxidové pigmenty například rutilového nebo anatasového typu, saze, kysličník zinečnatý, jako je zinková běloba, kysličníky železa, jako je železitá žluť, železitá červeň, chromovou žluť, chromovou zeleň, nikl-titanovou žluť, ultramarinovou modř, kobaltovou modř, vanadát bizmutu, kadmiovou žluť a kadmiovou červeň. Příklady organických pigmentů jsou mono- nebo bis-azopigmenty a jejich kovové komplexy, ftalocyaninové pigmenty, polycyklické pigmenty jako například perylenové pigmenty, anthrachinonové pigmenty, thioindigové pigmenty, chinakridonové pigmenty a trifenylmethanové pigmenty, a diketopyrrolopyrrolové pigmenty,

isoindolinonové pigmenty jako například tetrachlorisoindolinon, isoindolinové pigmenty, dioxazinové pigmenty, benzimidazolonové pigmenty a chinoftalonové pigmenty.

Pigmenty se ve formulacích mohou použít jednotlivě nebo jako směs. Podle zamýšleného použití se pigmenty přidávají do formulací v množstvích, která jsou v oboru obvyklá, například v množství od 1 do 60 % hmotnostních, nebo od 10 do 30 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost.

Formulace mohou například rovněž obsahovat organická barviva velmi různých typů. Příklady takových barviv zahrnují azobarviva, methinová barviva, anthrachinonová barviva a barviva na bázi kovových komplexů. Obvyklé koncentrace se pohybují například od 0,1 do 20 %, zvláště od 1 do 5 %, vztaženo na celkovou hmotnost.

Přidané pigmenty, latentní pigmenty, nebo barviva, nebo různě zbarvené prekurzory takových pigmentů a barviv, se mohou volit tak, že mohou měnit barvu v přítomnosti kyseliny, utvořené z jodoniové soli ozářením. Takové kompozice pak pomocí barevné změny ukazují, že byly ozářeny, a mohou se použít například jako indikátory radiačních dávek, například pro ozáření UV-světlem, elektronovými svazky, paprsky X, atd.

Volba přísad bude záviset na dané oblasti použití a na vlastnostech, které jsou pro tuto oblast požadovány. Výšepopsané přísady (c) jsou v oboru obvyklé a jsou tedy používány v množstvích, v oboru obvyklých.

Fotopolymeraci je rovněž možno urychlit, když se jako další přísady (d) přidají fotosenzibilátory, které posunou nebo rozšíří spektrální citlivost. Jsou to zvláště aromatické karbonylové sloučeniny, jako jsou například benzofenon, thioxanthon, a obzvláště také isopropylthioxanthon, fenothiazinové deriváty, anthrachinonové deriváty a 3-acylkumarinové deriváty, terfenyly, styrylketony, 3-(aroylmethylen)thiazoliny, kafrchinon, a rovněž eosin,

rhodamin a eosinová barviva, také anthracenové deriváty jako například 9-methylantracen, 9,10-dimethylantracen, 9,10-diethoxyanthracen, 9-methoxyanthracen, 9-anthracen-methanol, zvláště 9,10-dimethoxy-2-ethylantracen a 9,10-diethoxyanthracen. Další vhodné fotosenzibilátory jsou uvedeny například v patentovém spisu WO 9847046.

Vynález se týká rovněž radiačně senzitivních kompozic, jak jsou uvedeny výše, které kromě komponent (a1) nebo (a2) a (b) obsahují přinejmenším jeden fotosenzibilátor (d), zvláště benzofenon, thioxanthon nebo anthracen, nebo deriváty těchto sloučenin.

V kompozici je též možno použít sloučeniny, které mají charakter elektrondonorů, jako jsou například alkylaminové a arylaminové donory. Takové sloučeniny jsou například kyselina 4-dimethylaminobenzoová, ethyl-4-dimethylaminobenzoát, kyselina 3-dimethylaminobenzoová, 4-dimethylaminobenzoin, 4-dimethylaminobenzaldehyd, 4-dimethylaminobenzonitril a 1,2,4-trimethoxybenzen. Takové donory se s výhodou použijí v koncentraci od 0,01 do 5 %, zvláště v koncentraci od 0,05 do 0,50 %, vztaženo na formulaci.

Další příklady vhodných fotosenzibilátorů (d) jsou:

1. Thioxanthy

Thioxanthon, 2-isopropylthioxanthon, 2-chlorthioxanthon, 2-dodecylthioxanthon, 2,4-diethylthioxanthon, 2,4-dimethylthioxanthon, 1-methoxykarbonylthioxanthon, 2-ethoxykarbonylthioxanthon, 3-(2-methoxyethoxykarbonyl)-thioxanthon, 4-butoxykarbonylthioxanthon, 3-butoxykarbonyl-7-methylthioxanthon, 1-chlor-4-propoxythioxanthon, 1-kyan-3-chlorthioxanthon, 1-ethoxykarbonyl-3-chlor-thioxanthon, 1-ethoxykarbonyl-3-ethoxythioxanthon, 1-ethoxykarbonyl-3-aminothioxanthon, 1-ethoxykarbonyl-3-fenylsulfurylthioxanthon, 3,4-di-[2-(2-methoxyethoxy)-ethoxykarbonyl]thioxanthon,

1-ethoxykarbonyl-3-(1-methyl-1-morfolinoethyl)thioxanthon,
2-methyl-6-dimethoxymethyl-thioxanthon, 2-methyl-
-6-(1,1-dimethoxybenzyl)thioxanthon, 2-morfolinomethyl-
thioxanthon, 2-methyl-6-morfolinomethylthioxanthon,
N-allylthioxanthon-3,4-dikarboximid, N-oktylthioxanthon-
-3,4-dikarboximid, N-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)thioxanthon-
-3,4-dikarboximid, 1-fenoxythioxanthon, 6-ethoxykarbonyl-
-2-methoxythioxanthon, 6-ethoxykarbonyl-2-methylthioxanthon,
1,3-dimethyl-2-hydroxy-9H-thioxanthen-9-on-2-ethylhexylether,
thioxanthon-2-polyethylenglykol-ester,
2-hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9-oxo-9H-thioxanthon-2-yloxy)-
-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid;

2. Benzofenony

Benzofenon, 4-fenylbenzofenon, 4-methoxybenzofenon,
4,4'-dimethoxybenzofenon, 4,4'-dimethylbenzofenon,
4,4'-dichlorbenzofenon, 4,4'-dimethylaminobenzofenon,
4,4'-diethylaminobenzofenon, 4-methylbenzofenon,
2,4,6-trimethylbenzofenon, 4-(4-methylthiofenyl)benzofenon,
3,3'-dimethyl-4-methoxybenzofenon, methyl-2-benzoylbenzoát,
4-(2-hydroxyethylthio)benzofenon, 4-(4-tolylthio)benzofenon,
4-benzoyl-N,N,N-trimethylbenzenmethanaminiumchlorid,
monohydrát 2-hydroxy-3-(4-benzoylfenoxy)-N,N,N-trimethyl-
-1-propanaminiumchloridu, 4-(13-akryloyl-1,4,7,10,13-penta-
oxatridecyl)benzofenon, 4-benzoyl-N,N-dimethyl-
-N-[2-(1-oxo-2-propenyl)oxy]ethylbenzenmethanaminiumchlorid;

3. Kumariny

3-benzoylkumarin, 3-benzoyl-7-methoxykumarin,
3-benzoyl-5,7-di(propoxy)kumarin,
3-benzoyl-6,8-dichlorkumarin, 3-benzoyl-6-chlorkumarin,
3,3'-karbonyl-bis[5,7-di(propoxy)kumarin],
3,3'-karbonyl-bis(7-methoxykumarin),
3,3'-karbonyl-bis(7-diethylaminokumarin),

3-isobutyroylkumarin, 3-benzoyl-5,7-dimethoxykumarin,
3-benzoyl-5,7-diethoxykumarin, 3-benzoyl-5,7-dibutoxykumarin,
3-benzoyl-5,7-di(methoxyethoxy)kumarin,
3-benzoyl-5,7-di(allyloxy)kumarin,
3-benzoyl-7-dimethylaminokumarin, 3-benzoyl-7-diethylamino-
kumarin, 3-isobutyroyl-7-dimethylaminokumarin,
5,7-dimethoxy-3-(1-naftoyl)kumarin,
5,7-diethoxy-3-(1-naftoyl)-kumarin, 3-benzoylbenzo[f]kumarin,
7-diethylamino-3-thienoylkumarin, 3-(4-kyanbenzoyl)-5,7-di-
methoxykumarin;

4. 3-(Aroylmethylen)thiazoliny

3-methyl-2-benzoylmethylen- β -naftothiazolin,
3-methyl-2-benzoylmethylenbenzothiazolin,
3-ethyl-2-propionylmethylen- β -naftothiazolin;

5. Jiné karbonylové sloučeniny

acetofenon, 3-methoxyacetofenon, 4-fenylacetofenon, benzil,
2-acetyl-naftalen, 2-naftaldehyd, 9,10-anthrachinon,
9-fluorenon, dibenzosuberone, xanthon,
2,5-bis(4-diethylaminobenzyliden)cyklopentanon,
 α -(para-dimethylaminobenzyliden)ketony jako jsou
2-(4-dimethylaminobenzyliden)indan-1-on nebo
3-(4-dimethylaminofenyl)-1-indan-5-yl-propenon,
2-benzoyl-3-(4-dimethylaminofenyl)-2-propennitril,
3-fenylthioftalimid, N-methyl-3,5-di(ethylthio)ftalimid,
N-methyl-3,5-di(ethylthio)ftalimid.

Výšepopsané senzibilátory (d) jsou v oboru obvyklé a jsou tedy používány v množstvích v oboru obvyklých, s výhodou v koncentraci od 0,05 do 5 %, zvláště v koncentraci od 0,1 do 2 %, vztaženo na kompozici.

Kompozice podle vynálezu mohou ještě jako koiniciátory navíc obsahovat další fotoiniciátory (e), například kationtové fotoiniciátory, sloučeniny, generující fotochemicky kyselinu, a

radikálové fotoiniciátory, a to v množstvích od 0,01 do 15 %, s výhodou od 0,1 do 5 %.

Příklady takových kationtových fotoiniciátorů a kyselinotvorných sloučenin jsou fosfoniové soli, diazoniové soli, pyridiniové soli, sulfoniové soli, ferroceniové soli, jako například hexafluorofosfát (η^6 -isopropylbenzen)-(η^5 -cyklopentadienyl)železa(II) ^{RTM}Irgacure 261, nitrobenzylsulfonáty, alkyl-N-sulfonyloxyimidy, aryl-N-sulfonyloxyimidy a dále známé estery kyselin alkylsulfonových, estery kyselin haloalkylsulfonových, 1,2-disulfony, sulfonáty oximů, tosylát benzoinu, tolylsulfonyloxy-2-hydroxy-2-methyl-1-fenyl-1-propanon, a dále známé β -ketosulfony, β -sulfonylsulfony, bis(alkylsulfonyl)-diazomethan, bis(4-terc-butylfenylsulfonyl)diazomethan, benzoyltosyldiazomethan, iminosulfonáty a imidosulfonáty a trichlormethyl-s-triaziny, a jiné sloučeniny, obsahující haloalkylové skupiny, a další sloučeniny, zmíněné pod (b1).

Příklady radikálových iniciátorů, použitých jako koiniciátory, jsou karbonylové sloučeniny, popsané v americkém patentovém spisu 4 560 709, 1-benzoylcyklohexanol, 2-benzoyl-2-propanol, oligo[2-hydroxy-2-methyl-1-[4-(1-methylvinyl)fenyl]propanon] a 2-hydroxy-1-[3-[4-(2-hydroxy-2-methylpropionyl)fenyl]-1,1,3-trimethylindan-5-yl]-2-methylpropan-1-on.

Kompozice podle vynálezu se může využít pro mnoho různých účelů, například pro tiskové barvy, jako barvy pro sítotisk, flexografii nebo pro ofsetový tisk, pro čiré povrchové nátěry, bílé nebo barevné povrchové nátěry například na dřevo nebo kov, jako materiál pro práškové obalování, jako nátěrový materiál, mezi jiným na papír, dřevo, kov nebo plasty, jako nátěry pro značení budov a silnic, tvrditelné denním světlem, jako materiál pro fotografické reprodukční techniky, jako holografický záznamový materiál, jako materiál pro

videozáznamové techniky nebo pro výrobu tiskových desek, které se mohou vyvolat organickými rozpouštědly nebo vodnými alkáliemi, jako materiál pro výrobu sítotiskových šablon, jako kompozice pro zubní výplně, jako radiačně tvrditelná adheziva, jako samolepicí adheziva, jako antiadhezivní potahy, jako pryskyřice pro laminování, jako fotorezisty, například jako pokovovací rezisty, leptové rezisty nebo permanentní rezisty, jako tekuté i suché filmy, jako fotostrukturovatelná dielektrika, a jako pájecí masky pro elektronické obvody, jako rezisty pro výrobu barevných filtrů pro jakýkoliv typ obrazovky, nebo pro tvorbu struktur při výrobě plazmových displejů a elektroluminiscenčních displejů, pro výrobu optických spínačů, pro výrobu optických mřížek (interferenční mřížka), pro potahování nebo zalévání elektronických komponent, například jako elektroizolační materiály nebo jako potahy pro optická vlákna, jako potahy pro cívky, jako systémy pro indikaci UV-záření, paprsků X a elektronových svazků, pro výrobu trojrozměrných výrobků, například stereolitografii, a pro kompozity, například pro lamináty se skleněnými, uhlíkatými nebo grafitovými vlákny. Kompozice podle vynálezu jsou rovněž vhodné pro výrobu optických čoček, například kontaktních čoček nebo Fresnelových čoček, a rovněž pro výrobu lékařských potřeb, pomocného příslušenství nebo implantátů.

Nové světlem tvrditelné kompozice podle vynálezu jsou vhodné například jako nátěrové hmoty pro nejrozličnější materiály, například pro dřevo, textilní materiály, papír, keramické materiály, sklo, mramor, pro plasty jako jsou polyestery, polyethylentereftalát, polyolefiny nebo acetát celulózy, zvláště ve formě filmů, a také pro kovy jako jsou Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg nebo Co, a GaAs, Si nebo SiO₂, na které se může nanést ochranná vrstva, nebo se na nich mohou expozicí utvořit obrazce, nebo se na ně může nanést strukturovaná vrstva rezistu.

Nanášení kompozice na podložku se může provádět aplikací tekuté kompozice, jejího roztoku nebo suspenze. Volba rozpouštědla a koncentrace závisí v podstatě na typu kompozice a na nanášení technice. Rozpouštědlo by mělo být inertní, t.zn. nemělo by se složkami chemicky reagovat, a po nanesení by se mělo dát opět odstranit vysušením. Příklady vhodných rozpouštědel jsou ketony, ethery a estery, jako methylethylketon, isobutyl-methylketon, cyklopentanon, cyklohexanon, 2-heptanon, methylamylketon, N-methylpyrrolidon, γ -butyrolakton, dioxan, tetrahydrofuran, 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, 1-methoxy-2-propanol, 1,2-dimethoxyethan, ethylacetát, n-butylacetát, acetát propylenglykolmonomethyletheru, ethyllaktát, propylenkarbonát a ethylester kyseliny 3-ethoxypropionové. Po nanesení na substrát se rozpouštědlo obvykle odstraní sušením.

Formulace se nanáší stejnoměrně na substrát za použití známých nanášecích technik, například odstředivým nanášením, máčením, nožovým natíráním, clonovým nanášením, nanášením štětcem, nebo nástřikem, zvláště elektrostatickým nástřikem, nanášením s protiběžným válcem, a také elektroforetickým nanášením. Je rovněž možné nanést fotosenzitivní vrstvu na pomocnou flexibilní podložku, a pak vrstvu přenést laminací na konečný substrát, například na poměděnou destičku pro tištěný obvod.

Aplikované množství (síla potahu) a typ substrátu (podložky) závisejí na žádaném oboru použití. Síla potahu se obvykle pohybuje v rozmezí od přibližně 0,1 μm do více než 100 μm , s výhodou od 0,5 μm do 50 μm . Při výrobě trojrozměrných výrobků, například s použitím stereolitografie, jsou rozměry výrobků omezeny pouze velikostí expozičního zařízení.

Radiačně senzitivní kompozice podle vynálezu se používají například jako negativní rezisty o velmi vysoké fotosenzitivitě, které mohou být vyvolávány ve vodně alkalickém prostředí, aniž by bobtnaly. Jsou vhodné jako fotorezisty pro

elektroniku, jako jsou pokovovací rezisty, leptové rezisty, v kapalných i suchých filmech, jako pájecí rezisty, jako rezisty pro výrobu barevných filtrů pro jakýkoliv typ obrazovky, nebo pro tvorbu struktur při výrobě plazmových displejů a elektroluminiscenčních displejů, pro výrobu tiskových desek, jako například ofsetových tiskových desek, pro výrobu matic pro knihtisk, rovinný tisk, hlubotisk, flexografii nebo sítotisk, pro výrobu reliéfních kopií jako například textů v Braillově písmu, pro tisk známek, pro použití při leptání výlisků, nebo jako mikrorezisty ve výrobě integrovaných spínacích obvodů. Dále se tyto kompozice mohou použít jako fotostrukturovatelná dielektrika, jako zapouzdřovací materiál a jako izolační potahový materiál při výrobě počítačových čipů, tištěných obvodů a jiných elektrických nebo elektronických komponent. Výběr možných podložek pod vrstvami a podmínek zpracování potahovacích kompozic je tudíž velmi rozmanitý.

Kompozice podle vynálezu naleznou rovněž uplatnění při výrobě jednovrstevných nebo vícevrstevných materiálů pro obrazový záznam nebo obrazovou reprodukci (kopie, reprografie), ať už monochromatickou nebo polychromatickou. Týká se to i materiálů pro holografické uchovávání informací, například pro holografické obrazy nebo pro uchovávání trojrozměrných holografických dat. Tyto materiály mohou dále být vhodné pro výrobu systémů pro testování barev. Při této technologii se mohou použít i formulace, obsahující mikrokapsule, a pro zhotovení obrazu může být po expozičním kroku provedeno tepelné zpracování. Takové systémy a technologie a jejich aplikace jsou popsány například v patentovém spisu US 5376459.

Pro fotografické záznamy informací se jako podložky používají například polyesterové filmy, filmy z acetátu celulózy nebo papíry potažené plastem; pro ofsetové tiskové formy je to speciálně zpracovaný hliník, pro výrobu tištěných obvodů jsou to poměděné lamináty; a pro výrobu integrovaných spínacích

obvodů se používají křemíkové destičky. Síla vrstvy pro fotografické materiály a ofsetové tiskové formy je obvykle přibližně 0,5 μm až 10 μm , zatímco pro tištěné obvody je od 1,0 μm do přibližně 100 μm .

Vynález se týká také použití sloučenin vzorce I jako radiačně senzitivních donorů kyselin při výrobě povrchových nátěrových kompozic, tiskových barev, tiskových desek, dentálních pomůcek, pryskyřic pro stereolitografii, adhezív, antiadhezivních potahů, barevných filtrů, rezistových materiálů nebo materiálů pro obrazový záznam.

Vynález se rovněž týká potaženého substrátu, který je potažen alespoň na jednom povrchu kompozicí podle vynálezu, a metody produkce reliefních obrazů, při které se kompozice podle vynálezu aplikuje na substrát a je potom obrazotvorně („image-wise“) exponována.

Výraz „obrazotvorná expozice“ („image-wise exposure“) zahrnuje expozici přes fotomasku, obsahující určený vzor, například přes diapozitiv, kovovou masku, chromovou masku na transparentní podložce, nebo expozici s použitím laserového paprsku (řízeného například počítačem), který se pohybuje po povrchu potažené podložky, a tak vytváří obraz, nebo také ozáření svazky elektronů, řízenými počítačem. Obrazy se také mohou tvořit interferencí mezi dvěma paprsky nebo obrazy, například pro holografické použití. Je rovněž možno použít masek z tekutých krystalů, kde se může adresovat pixel po pixelu a vytvořit tak digitální obrazce, jak například popisují A. Bertsch, J. Y. Jezequel a J. C. Andre (Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, str. 275-281) a K.-P. Nicolay (Offset Printing 1997, 6, str. 34-37).

Jak již bylo zmíněno, sloučeniny vzorce I se mohou použít zvláště také jako donory kyselin ve fotorezistech. Rezistové systémy se mohou získat obrazotvornou expozicí formulací, obsahujících sloučeniny vzorce I, a následným vyvoláním. Termín

„fotorezist“ není omezen jenom na chemicky zesílené rezisty, které jsou detailněji popsány níže, ale zahrnuje všechny rezistové materiály, ve kterých reakce jsou iniciovány radičně-chemickou tvorbou kyseliny, a ve kterých ve vyvolávacím stadiu nastávají rozdíly v rozpustnosti mezi exponovanými a neexponovanými oblastmi. Tak například jsou rovněž zahrnuty rezisty, které mohou být zpracovány ve vodném prostředí, jak jsou popsány například v patentovém spisu US 5998092 a v publikaci SPIE, Vol. 3999, str. 569-578 (2000), právě tak jako rezisty na bázi pinakolového přesmyku, jak jsou popsány například v SPIE, Vol. 3999, str. 62-73 (2000).

Vynález se tedy týká i fotorezistu, obsahujícího jako radiačně senzitivní donor sloučeninu vzorce I.

Chemicky zesíleným („chemically enhanced“) rezistem se rozumí rezistová formulace, ve které radiačně senzitivní komponenta poskytne katalytické množství kyseliny, která pak katalyzuje chemickou reakci alespoň jedné ke kyselinám citlivé (acidosenzitivní) komponenty rezistu. To vede k rozdílné rozpustnosti ozářených a neozařených oblastí rezistu. V důsledku katalytické povahy tohoto pochodu může jedna molekula kyseliny iniciovat reakce na mnoha reakčních místech, protože difunduje matricí reaktivního polymeru od jednoho reakčního místa k druhému, za předpokladu, že není zachycena nebo zničena nějakými sekundárními reakcemi. I nízká koncentrace kyseliny může tedy postačovat k tomu, aby vznikly velké rozdíly v rozpustnosti mezi ozářenými a neozařenými oblastmi v rezistu. Proto stačí obvykle přidat jenom malé množství latentně kyselých sloučenin. Je však nezbytné, aby latentně kyselí donory byly chemicky a tepelně stálé až do okamžiku ozáření. Je rovněž nezbytné, aby tyto latentní katalyzátory byly snadno rozpustné v kapalném rezistové formulaci a v pevném rezistovém filmu, protože se musí zabránit tvorbě částic, které by působily škodlivě na použití rezistu při pochodech, užitých v mikroelektronickém zpracování.

Z výše uvedených poznámek je jasné, že chemická a tepelná stabilita latentně kyselých donorů je klíčová pro jejich použití v chemicky zesílených fotorezistech.

Rozdíl v rozpustnosti mezi exponovanými a neexponovanými oblastmi v rezistu, který je způsoben kysele katalyzovanou reakcí, záleží na ostatních složkách rezistu. Jestliže kompozice podle vynálezu obsahují komponenty, které zvyšují rozpustnost kompozice ve vývojce po ozáření a popřípadě po následném tepelném zpracování, pak se jedná o pozitivní fotorezist.

Předložený vynález se tedy týká i pozitivních fotorezistů.

Jestliže však komponenty kompozice snižují rozpustnost ve vývojce po ozáření a popřípadě po následném tepelném zpracování, pak se jedná o negativní fotorezist.

Předložený vynález se tedy týká i negativních fotorezistů.

Přehled chemicky zesílených fotorezistů je možno nalézt například v publikacích: H. Ito, IBM Journal of Research and Development, Vol. 41, No. 1/2, str. 69 (1997); H. Ito, SPIE Vol. 3678, str. 2 (1999); negativními rezisty se zabývá J.M. Shaw a spol., IBM Journal of Research and Development, Vol. 41, No. 1/2, str. 81 (1997).

Monomerní, oligomerní nebo polymerní sloučenina, která v neexponovaných oblastech snižuje rozpustnost v alkáliích rozpustného pojivového polymeru, rovněž přítomného v rezistu, a která sama o sobě je v neexponovaných oblastech v alkáliích nerozpustná a způsobuje, že rezistový film po vyvolání v alkalickém roztoku zůstává v neexponovaných oblastech nerozpuštěný, ale která je štěpena v přítomnosti kyseliny nebo je schopna přesmyku takovým způsobem, že reakční produkt se stává rozpustným v alkalické vývojce, je zde nazývána inhibítozem rozpustnosti.

Vynález se rovněž týká chemicky zesílené pozitivní fotorezistové kompozice, kterou je možno vyvolat v alkalickém prostředí, kterážto fotorezistová kompozice obsahuje:

(a3) přinejmenším jeden polymer, obsahující acidolabilní skupiny, které se rozkládají v přítomnosti kyseliny a zvyšují rozpustnost ozářených oblastí rezistového filmu v alkalické vývojce, a

(b) přinejmenším jednu sloučeninu vzorce I.

Vynález se týká rovněž chemicky zesílené pozitivní fotorezistové kompozice, kterou je možno vyvolat v alkalickém prostředí, kterážto fotorezistová kompozice obsahuje:

(a4) přinejmenším jeden monomerní nebo oligomerní inhibitor rozpustnosti, obsahující přinejmenším jednu acidolabilní skupinu, která se rozkládá v přítomnosti kyseliny a zvyšuje rozpustnost ve vodných roztocích alkalických vývojek, a přinejmenším jeden v alkáliích rozpustný polymer, a

(b) přinejmenším jednu sloučeninu vzorce I.

Vynález se rovněž týká chemicky zesílené pozitivní fotorezistové kompozice, kterou je možno vyvolat v alkalickém prostředí, kterážto fotorezistová kompozice obsahuje:

(a3) přinejmenším jeden polymer, obsahující acidolabilní skupiny, které se rozkládají v přítomnosti kyseliny a zvyšují rozpustnost ve vodném roztoku alkalické vývojky v exponované oblasti;

(a4) monomerní nebo oligomerní inhibitor rozpustnosti, obsahující přinejmenším jednu acidolabilní skupinu, která se rozkládá v přítomnosti kyseliny a zvyšuje rozpustnost ve vodném roztoku alkalické vývojky v exponované oblasti;

(a5) monomerní, oligomerní nebo polymerní v alkáliích rozpustnou sloučeninu v koncentraci, která udržuje rezistový film v neexponovaných oblastech zcela nerozpustný v alkalické vývojce, a

(b) přinejmenším jednu sloučeninu vzorce I.

Vynález se rovněž týká chemicky zesílené fotorezistové kompozice, obsahující

(a3) přinejmenším jeden polymer, obsahující acidolabilní skupinu, která se rozkládá v přítomnosti kyseliny a zvyšuje rozpustnost ve vodném roztoku alkalické vývojky, a/nebo

(a4) přinejmenším jeden monomerní nebo oligomerní inhibitor rozpustnosti, obsahující přinejmenším jednu acidolabilní skupinu, která se rozkládá v přítomnosti kyseliny a zvyšuje rozpustnost ve vodném roztoku alkalické vývojky, a/nebo

(a5) přinejmenším jednu v alkáliích rozpustnou monomerní, oligomerní nebo polymerní sloučeninu; a

(b) jako fotosenzitivní donor kyseliny přinejmenším jednu sloučeninu vzorce I.

Kromě komponenty (b) mohou kompozice obsahovat i jiné fotosenzitivní donory kyselin a/nebo jiné přísady (c) a/nebo fotosenzibilátory (d).

Vhodné přísady (c) a fotosenzibilátory (d) byly již popsány výše.

Takové systémy chemicky zesílených pozitivních fotorezistů jsou popsány například v publikacích E. Reichmanis, F.M. Houlihan, O. Nalamasu, T.X. Neenan, Chem. Mater. 1991, 3, 394; nebo C.G. Willson, „Introduction to Microlithography“, 2nd Ed.; L.S. Thompson, C.G. Willson, M.J. Bowden, Eds., Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1994, str. 139.

Vhodné příklady acidolabilních skupin, které se rozkládají v přítomnosti kyseliny a tvoří aromatické hydroxylové skupiny, karboxylové skupiny, ketoskupiny, a aldehydové skupiny, a které zvyšují rozpustnost ve vodných roztocích alkalických vývojek, zahrnují alkoxyetherové skupiny, benzyletherové skupiny, tetrahydrofuranyletherové skupiny, tetrahydropyranyletherové skupiny, terc-alkylesterové skupiny, 2-methyl-2-adamantyl-

esterové skupiny, 8-ethyl-8-tricyklodekanylesterové skupiny, trityletherové skupiny, silyletherové skupiny, alkylkarbonátové skupiny, jako například terc-butylkarbonyloxylovou skupinu, tritylesterové skupiny, silylesterové skupiny, alkoxy methylesterové skupiny, kumylesterové skupiny, acetalové skupiny, ketalové skupiny, tetrahydropyranylesterové skupiny, tetrahydrofuranylesterové skupiny, terc-alkyletherové skupiny, terc-alkylesterové skupiny, atd.

Ke kompozicím podle předloženého vynálezu je možno přidat polymery s funkčními skupinami, rozkládajícími se působením kyseliny a tím zvyšujícími rozpustnost rezistového filmu, obsahujícího tyto polymery, v roztoku alkalické vývojky. Tyto polymery mohou nést acidolabilní skupiny v hlavním řetězci a/nebo v postranních řetězcích. Preferovány jsou acidolabilní skupiny, umístěné v postranním řetězci polymeru.

Vhodné polymery, obsahující acidolabilní skupiny, se mohou získat reakcemi, analogickými polymeraci, ve kterých některé nebo všechny v alkáliích rozpustné skupiny se přemění na acidolabilní skupiny. Rovněž je možná přímá příprava (ko)polymerací monomerů, které již acidolabilní skupiny obsahují. Příklady takové přípravy byly publikovány v patentových spisech EP 254853, EP 878738, EP 877293, JP-A-2-25850, JP-A-3-223860 a JP-A-4-251259.

V polymerech, obsahujících například silyletherovou skupinu, acetalovou skupinu, ketalovou skupinu a alkoxyalkylesterovou skupinu (t.zv. chránící skupiny o nízké aktivační energii), se takové chránící skupiny štěpí v přítomnosti kyseliny dokonce i při relativně nízkých teplotách během zahřátí po expozici (obvykle při teplotách mezi teplotou místnosti a 110 °C). Polymery, nesoucí terc-butylesterové skupiny, adamantylesterové skupiny nebo terc-butyloxykarbonylové (TBOC) skupiny nebo jiné esterové skupiny se sekundárním nebo terciárním atomem uhlíku vedle atomu kyslíku esterické vazby (t.zv. chránící skupiny o

vysoké aktivační energii), obvykle vyžadují zahřívání, aby se dosáhlo úplného rozštěpení chránících skupin v přítomnosti kyseliny po expozici. Mohou se použít i hybridní systémy, ve kterých jsou v tomtéž polymeru přítomny jak chránicí skupiny o vysoké aktivační energii, tak i skupiny o nízké aktivační energii. Jsou rovněž známy t.zv. „dvojitě“ („dual-mode“) chránicí skupiny, ve kterých je spojena snadno štěpitelná vazba, jaká je například v acetalové skupině, s vazbou, která je obtížněji štěpitelná, jaká je například v terc-butylesterové skupině; příslušné příklady jsou popsány v „Proceedings of SPIE“, Advances in Resist Technology and Processing XVII, Vol. 3999, Part One, str. 579-590, 28. Feb.-1. March 2000. Ve fotosenzitivních kompozicích podle vynálezu se mohou rovněž použít směsi polymerů, obsahujících chránicí skupiny o různém chemickém charakteru.

Preferované polymery s acidolabilními chránicími skupinami jsou polymery a kopolymery, obsahující následující různé monomerní typy:

- 1) monomery, obsahující acidolabilní skupiny, které se rozkládají v přítomnosti kyseliny a zvyšují rozpustnost ve vodném roztoku alkalické vývojky, a
- 2) monomery, které neobsahují žádné acidolabilní skupiny ani skupiny, přispívající k rozpustnosti v alkalickém roztoku, a/nebo
- 3) monomery, které přispívají k rozpustnosti polymeru ve vodných alkáliích.

Příklady monomerů typu 1) jsou popsány výše jako vhodné komponenty (a2).

Příklady komonomerů typu 2) jsou:

aromatické vinylové monomery jako je styren, α -methylstyren, acetoxystyren, α -methylnaftalen, acenaftalen, vinylethery jako je ethylvinylether a 3,4-dihydro-2H-pyran, cyklohexylvinyl-

ether, cykloolefiny jako je norbornen, 2-hydroxy-5-norbornen, 2-norbornen-5-yl-(2-hydroxyethyl)karboxylát, vinylové alicyklické sloučeniny jako je vinylnorbornan, vinyladamantan, vinylcyklohexan, alkyl(met)akryláty jako je methylmetakrylát, akrylonitril, vinylcyklohexan, vinylcyklohexanol a anhydrid kyseliny maleinové.

Příklady komonomerů typu 3) jsou:

vinylové aromatické sloučeniny jako je hydroxystyren, akrylové deriváty jako je kyselina metakrylová, ethylkarbonyloxystyren a jeho deriváty, a cykloolefinické kyseliny jako je kyselina 5-norbornen-2-karboxylová. Takové polymery jsou popsány například v patentových spisech US 5827634, US 5625020, US 5492793, US 5372912, EP 660187, US 5679495, EP 813113 a EP 831369. Další příklady jsou kyselina krotonová, kyselina isokrotonová, kyselina 3-butenová, kyselina akrylová, kyselina 4-pentenová, kyselina propionová, kyselina 2-butinová, kyselina maleinová, kyselina fumarová a kyselina acetylenkarboxylová. Polymery, které jsou vhodné pro kompozici podle vynálezu, nejsou ovšem omezeny pouze na tento výčet.

Obsah acidolabilního monomeru v polymeru se může pohybovat v širokém rozmezí a závisí na obsahu ostatních komonomerů a na rozpustnosti chráněného polymeru v alkáliích. Obvykle se obsah monomeru, majícího acidolabilní skupiny, v polymeru pohybuje od 5 do 60 mol%.

Kopolymery, obsahující acidolabilní skupiny mají s výhodou molekulovou hmotnost M_w od přibližně 3 000 do přibližně 200 000, zvláště od přibližně 5 000 do přibližně 50 000 a distribuce molekulové hmotnosti je přibližně 3 nebo méně, zvláště přibližně 2 nebo méně. Nefenolové monomery, například kopolymer alkylakrylátu jako například terc-butylakrylátu nebo terc-butylmetakrylátu, a alicyklických vinylových sloučenin jako vinylnorbornanylových nebo vinylcyklohexanolových sloučenin, se mohou připravit radikálovou polymerací nebo

jinými známými pochody, a mají s výhodou M_w od přibližně 8 000 do přibližně 50 000, a distribuci molekulové hmotnosti přibližně 3 nebo méně.

Mohou se přidat s výhodou i další komonomery ve vhodném množství, aby se například ovlivnila teplota skelného přechodu nebo podobně.

V předloženém vynálezu je rovněž možné použít směsi dvou nebo více polymerů, obsahujících acidolabilní skupiny. Tak například se může použít směs polymerů, obsahujících velmi snadno štěpitelné acidolabilní skupiny, jako například acetalové skupiny nebo tetrahydropyranyloxylové skupiny, a polymeru, obsahujícího méně snadno štěpitelné acidolabilní skupiny jako například terc-alkylesterové skupiny. Je rovněž možno použít acidolabilní skupiny o různé velikosti tak, že se smísí více polymerů, obsahujících různé acidolabilní skupiny, jako například terc-butylesterovou skupinu a 2-methyladamantylovou skupinu nebo 1-ethoxyethoxylovou skupinu a tetrahydropyranyloxylovou skupinu. Rovněž se může použít směs nesíťované pryskyřice a síťované pryskyřice.

Podle vynálezu je množství takových polymerů s výhodou od přibližně 30 do 99 % hmotnostních, zvláště od 50 do 98 % hmotnostních, vztaženo na obsah pevných látek. Do kompozice je možno také zavést v alkáliích rozpustnou pryskyřici nebo v alkáliích rozpustnou monomerní nebo oligomerní sloučeninu bez acidolabilních skupin, aby se například mohla ovlivňovat rozpustnost v alkáliích. Příklady polymerních směsí, obsahujících různé acidolabilní skupiny, je možno najít například v patentových spisech EP 780732, EP 679951 a US 5817444.

V kompozici podle vynálezu se s výhodou používají monomerní a oligomerní inhibitory rozpustnosti (a4).

Vhodné monomerní nebo oligomerní inhibitory rozpustnosti (a4) v kompozicích podle vynálezu jsou sloučeniny, obsahující

přínejmenším jednu acidolabilní skupinu, která se štěpí v přítomnosti kyseliny a zvyšuje rozpustnost ve vodném roztoku alkalické vývojky. Příklady takových skupin zahrnují alkoxyethyletherové skupiny, tetrahydrofuranyletherové skupiny, tetrahydropyranyletherové skupiny, alkoxyethyletherové skupiny, trityletherové skupiny, silyletherové skupiny, alkylkarbonátové skupiny, tritylesterové skupiny, silylesterové skupiny, alkoxymethylesterové skupiny, vinylkarbamátové skupiny, terc-alkylkarbamátové skupiny, tritylaminové skupiny, kumylesterové skupiny, acetalové skupiny, ketalové skupiny, tetrahydropyranylesterové skupiny, tetrahydrofuranylesterové skupiny, terc-alkyletherové skupiny, terc-alkylesterové skupiny, atd. Molekulová hmotnost acidolabilních inhibitorů rozpustnosti, vhodných podle předloženého vynálezu, je přibližně 3 000 nebo méně, zvláště od přibližně 100 do 3 000, s výhodou od přibližně 200 do 2 500.

Příklady monomerních a oligomerních inhibitorů rozpustnosti, které obsahují acidolabilní skupiny, jsou popsány například v patentovém spisu EP 831369 jako sloučeniny vzorců (I) až (XVI). Jiné vhodné příklady takových sloučenin jsou popsány ve spisech US 5356752, US 5037721, US 5015554, JP-A-1-289946, JP-A-1-289947, JP-A-2-2560, JP-A-3-128959, JP-A-3-158855, JP-A-3-179353, JP-A-3-191351, JP-A-3-200251, JP-A-3-200252, JP-A-3-200253, JP-A-3-200254, JP-A-3-200255, JP-A-3-259149, JP-A-3-279958, JP-A-3-279959, JP-A-4-1650, JP-A-4-1651, JP-A-11260, JP-A-4-12356, JP-A-4-123567, JP-A-1-289946, JP-A-3-128959, JP-A-3-158855, JP-A-3-179353, JP-A-4-12357, a japonské patentové přihlášky č. 3-33229, 3-230790, 3-320438, 4-254157, 4-52732, 4-103215, 4-104542, 4-107885, 4-107889, 4-152195, 4-254157, 4-103215, 4-104542, 4-107885, 4-107889 a 4-152195. Pro rezisty v oblasti krátkovlnného UV záření jsou zvláště vhodné například sloučeniny jako terc-butylcholátové, terc-butyldeoxycholátové a terc-butylcholátové glutarátové dimery (viz například SPIE Vol. 3999, str. 127 (2000)).

Kompozice podle vynálezu může rovněž obsahovat polymerní inhibitory rozpustnosti, například polyacetal, jak je popsáno v patentovém spisu US 5354643, nebo poly-N,O-acetal, jak je popsáno v patentovém spisu US 5498506, v kombinaci s polymerem, rozpustným v alkáliích, a také v kombinaci s polymerem, obsahujícím acidolabilní skupiny, které zvyšují rozpustnost rezistového filmu ve vývojce po expozici, nebo kombinaci těchto dvou typů polymerů.

V kompozicích podle vynálezu se obsah inhibitoru rozpustnosti pohybuje od přibližně 3 do 55 % hmotnostních, zvláště od přibližně 5 do 45 % hmotnostních, nejlépe od 10 do 35 % hmotnostních, vztaženo na obsah pevných látek, když se inhibitory rozpustnosti, obsahující acidolabilní skupiny, použijí v kombinaci s polymery, rozpustnými v alkáliích a/nebo s polymery, obsahujícími acidolabilní skupiny.

V kompozicích podle předloženého vynálezu se s výhodou použijí polymery (a5), rozpustné ve vodných roztocích alkálií. Příklady takových polymerů jsou novolakové pryskyřice, hydrogenované novolakové pryskyřice, acetonpyrogalolové pryskyřice, poly(o-hydroxystyren), poly(m-hydroxystyren), poly(p-hydroxystyren), hydrogenované poly(hydroxystyreny), halogen-substituované poly(hydroxystyreny), alkyl-substituované poly(hydroxystyreny), kopolymery hydroxystyren/N-substituovaný maleimid, kopolymery o-/p- a m/p-hydroxystyrenu, parciálně o-alkylované poly(hydroxystyreny) [například o-methylované, o-(1-methoxy)ethylované, o-(1-ethoxy)ethylované, o-2-tetrahydropyranylované a o-(terc-butoxykarbonyl)methylované poly(hydroxystyreny) s podílem substituce hydroxylovými skupinami přibližně od 5 do 30 mol%], o-acylované poly(hydroxystyreny) [například o-acetylované a o-(terc-butoxy)karbonylované poly(hydroxystyreny) s podílem substituce hydroxylovými skupinami přibližně od 5 do 30 mol%], kopolymery styren/anhydrid kyseliny maleinové, kopolymery styren/hydroxystyren, kopolymery α -methylstyren/hydroxystyren,

karboxylované metakrylové pryskyřice, a deriváty těchto látek. Rovněž vhodné jsou kyselina poly(met)akrylová [například poly(akrylová kyselina)], kopolymery kyselina (met)akrylová/(met)akrylát [například kopolymery kyselina akrylová/methylakrylát, kopolymery kyselina metakrylová/methylmetakrylát, nebo kopolymery kyselina metakrylová/methylmetakrylát/terc-butylmetakrylát], kopolymery kyselina (met)akrylová/alken [například kopolymery kyselina akrylová/ethylen], kopolymery kyselina (met)akrylová/(met)akrylamid [například kopolymery kyselina akrylová/akrylamid], kyselina (met)akrylová/vinylchlorid [například kopolymery kyselina akrylová/vinylchlorid], kopolymery kyselina (met)akrylová/vinylacetát [například kopolymery kyselina akrylová/vinylacetát], kopolymery kyselina maleinová/vinylether [například kopolymery kyselina maleinová/methylvinylether], kopolymery kyselina maleinová/methylvinylester [například kopolymery monomethylester kyseliny maleinové/methylvinylether], kopolymery kyselina maleinová/kyselina (met)akrylová [například kopolymery kyselina maleinová/kyselina akrylová nebo kopolymery kyselina maleinová/kyselina metakrylová], kopolymery kyselina maleinová/(met)akrylát [například kopolymery kyselina maleinová/methylakrylát], kopolymery kyselina maleinová/vinylchlorid, kopolymery kyselina maleinová/vinylacetát, a kopolymery kyselina maleinová/alken [například kyselina maleinová/ethylen a kopolymery kyselina maleinová/1-chlorpropen]. Polymery, vhodné pro kompozice podle předloženého vynálezu, nejsou však omezeny pouze na výše uvedená příklady.

Jako v alkáliích rozpustné polymery (a5) jsou zvláště preferovány novolakové pryskyřice, poly(m-hydroxystyren), poly(p-hydroxystyren), kopolymery odpovídajících hydroxystyrenových monomerů, například s p-vinylcyklohexanolem,

alkyl-substituované poly(hydroxystyreny), parciálně o- nebo m-alkylované a o- nebo m-acylované poly(hydroxystyreny), kopolymer styren/hydroxystyren a kopolymery α -methylstyren/hydroxystyren. Novolakové sloučeniny se získají například adičně kondenzačními reakcemi jednoho nebo více monomerů jako hlavní(ch) složky(složek) s jedním nebo více aldehydů v přítomnosti kyselého katalyzátoru.

Příklady monomerů, vhodných pro přípravu v alkáliích rozpustných pryskyřic, jsou hydroxylované aromatické sloučeniny jako fenol, kresoly, tedy m-kresol, p-kresol nebo o-kresol, dimethylfenoly (xylenoly) jako například 2,5-dimethylfenol, 3,5-dimethylfenol, 3,4-dimethylfenol a 2,3-dimethylfenol, alkoxyfenoly jako například p-methoxyfenol, m-methoxyfenol, 3,5-dimethoxyfenol, 2-methoxy-4-methylfenol, m-ethoxyfenol, p-ethoxyfenol, m-propoxyfenol, p-propoxyfenol, m-butoxyfenol a p-butoxyfenol, dialkylfenoly jako například 2-methyl-4-iso-propylfenol, a jiné hydroxylované aromatické sloučeniny včetně m-chlorfenolu, p-chlorfenolu, o-chlorfenolu, dihydroxybifenyly, bisfenolu-A, fenylfenolu, resorcinu a naftenu. Může se použít jedna nebo směs dvou nebo více takových sloučenin. Monomery pro novolakové pryskyřice nejsou však výše uvedenými příklady omezeny.

Vhodné příklady aldehydů pro polykondenzaci s fenolovými sloučeninami při přípravě novolaků jsou formaldehyd, paraformaldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd, benzaldehyd, fenylacetaldehyd, α -fenylpropionaldehyd, β -fenylpropionaldehyd, o-hydroxybenzaldehyd, m-hydroxybenzaldehyd, p-hydroxybenzaldehyd, o-chlorbenzaldehyd, m-chlorbenzaldehyd, p-chlorbenzaldehyd, o-nitrobenzaldehyd, m-nitrobenzaldehyd, o-methylbenzaldehyd, m-methylbenzaldehyd, p-methylbenzaldehyd, p-ethylbenzaldehyd, p-n-butylbenzaldehyd, furfural, chloracetaldehyd a z něho odvozené acetaly jako diethylacetal chloracetaldehydu. Preferován je formaldehyd.

Může se použít jeden aldehyd nebo kombinace dvou nebo více aldehydů. Mezi příklady vhodných kyselých katalyzátorů patří kyselina chlorovodíková, kyselina sírová, kyselina mravenčí, kyselina octová a kyselina šťavelová.

Průměrná molekulová hmotnost získaných novolaků se s výhodou pohybuje v rozmezí přibližně od 1 000 do 30 000, zvláště přibližně od 2 000 do 20 000.

Poly(hydroxystyreny) a jejich deriváty a kopolymery, jak jsou popsány výše jako v alkáliích rozpustné polymery (jiné než novolakové pryskyřice), mají s výhodou průměrnou molekulovou hmotnost přibližně 2 000 nebo vyšší, zvláště od 4 000 do 200 000, nejlépe od 5 000 do 50 000. Když se má připravit polymerní film o vyšší odolnosti vůči teplu, je průměrná molekulová hmotnost s výhodou přinejmenším 5 000 nebo vyšší.

V souvislosti s předloženým vynálezem se výrazem „průměrná molekulová hmotnost“ rozumí molekulová hmotnost, určená gelovou permeační chromatografií (kalibrovanou na polystyrenový standard).

V kompozicích podle vynálezu mohou být v alkáliích rozpustné polymery použity jako směs dvou nebo více polymerů.

Podíl v alkáliích rozpustného polymeru je s výhodou až do 80 % hmotnostních, zvláště až do 60 % hmotnostních, obzvláště do 40 % hmotnostních, vztaženo na obsah pevných látek ve formulaci (t.j. nepočítaje rozpouštědlo), když se použije směs v alkáliích rozpustného polymeru a polymeru, který za účelem lepší rozpustnosti v alkalické vývojce obsahuje skupiny, rozkládající se účinkem kyseliny.

Když se použije v alkáliích rozpustný polymer spolu s inhibitorem rozpustnosti, ale bez polymeru, obsahujícího skupiny, které se rozkládají účinkem kyseliny, pak podíl v alkáliích rozpustného polymeru je s výhodou od 40 do 90 % hmotnostních, zvláště od 50 do 85 % hmotnostních, a obzvláště od 60 do 80 % hmotnostních.

Podíl sloučenin vzorce I (komponenta (b)) ve formulacích pozitivních rezistů je s výhodou přibližně od 0,01 do 20 % hmotnostních, vztaženo na obsah pevných látek ve fotorezistu.

Použití jodoniových solí vzorce I v chemicky zesílených systémech, založených na principu odstranění chránících skupin z polymeru, vede normálně k pozitivnímu rezistu. V mnoha aplikacích je pozitivním rezistům dávána přednost před negativními rezisty, zvláště pro jejich lepší rozlišení.

Existují však rovněž snahy vytvořit negativní obrazy s použitím pozitivních rezistových mechanismů, aby se tak spojily výhody dobrého rozlišení pozitivního rezistu s vlastnostmi negativního rezistu. Toho se dosáhne například tím, že se zavede takzvaný obrazový reverzní krok („image-reversal step“), jak je popsáno například v patentovém spisu EP 361906. Zatím účelem se rezistový materiál po obrazové expozici například podrobí před vyvoláním účinku plynné báze, čímž se zneutralizuje kyselina, vytvořená v ozářených oblastech obrazu. Celý rezist se pak exponuje, podrobí se tepelnému zpracování a negativní obraz se obvyklým způsobem vyvolá.

Acidosenzitivní komponenty, které tvoří negativní rezisty, jsou obvykle sloučeniny schopné síťovací reakce samy se sebou a/nebo s jednou nebo více složkami kompozice za katalytického působení kyseliny (například kyseliny, vzniklé expozicí sloučenin vzorce I podle vynálezu). Sloučeniny tohoto typu jsou například známe kyselí tvrditelné pryskyřice, jako akrylátové pryskyřice, polyesterové pryskyřice, alkydové pryskyřice, melaminové pryskyřice, močovinnové pryskyřice, epoxidové pryskyřice, a fenolové pryskyřice, nebo jejich směsi. Obzvláště vhodné jsou aminové pryskyřice, fenolové pryskyřice a epoxidové pryskyřice. Kyselí tvrditelné pryskyřice takového typu jsou běžně známy a jsou popsány například v knize „Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie“, Edition 4, Vol. 15 (1978), str. 613-628. Síťovací komponenty by měly být s výhodou přítomny v koncentraci přibližně od 2 do 40 % hmotnostních, zvláště

od 5 do 30 % hmotnostních, vztaženo na obsah pevných látek ve formulaci negativního rezistu.

Vynález se tudíž rovněž týká chemicky zesíleného negativního fotorezistu, který může být vyvolán v alkalickém prostředí, a který obsahuje:

(a6) v alkáliích rozpustnou pryskyřici jako síťovací komponentu,

(a7) komponentu, která podstoupí síťovací reakci sama se sebou a/nebo se síťovací komponentou působením kyseliny, a

(b) jako fotosenzitivní donor kyseliny sloučeninu vzorce I.

Kompozice může obsahovat vedle komponenty (b) další fotosenzitivní donory kyseliny a/nebo další přísady (c) a fotosenzibilátory (d). Vhodné komponenty (c) a (d) jsou popsány výše.

Jako komponenta (a7) přicházejí v úvahu sloučeniny, uvedené výše při popisu komponenty (a1).

Zvláště preferované kysele síťovatelné pryskyřice (a7) jsou aminové pryskyřice jako jsou neetherifikované nebo etherifikované melaminové, močovinové, guanidinové nebo biuretové pryskyřice, zvláště methylované melaminové pryskyřice nebo butylované melaminové pryskyřice, vhodné glykolurily (tetrahydroimidazo[4,5-d]imidazol-2,5-(1H,3H)-diony) a urony.

V této souvislosti výraz „pryskyřice“ znamená jak běžné technické směsi, obvykle obsahující i oligomery, tak i čisté a vysoce čisté sloučeniny. Preferované kysele síťovatelné pryskyřice jsou N-hexa(methoxymethyl)melamin, tetramethoxy-methylglukoluril a N,N'-dimethoxymethyluron.

Koncentrace sloučeniny vzorce I v negativním rezistu je s výhodou přibližně od 0,1 do 30 % hmotnostních, zvláště až do 20 % hmotnostních, obzvláště od 1 do 15 % hmotnostních, vztaženo na celkový obsah pevných látek v kompozici.

Negativní rezistové kompozice mohou popřípadě obsahovat filmotvorné polymerní síťovací činidlo (pojivo) (a6), které bude s výhodou v alkáliích rozpustná fenolová pryskyřice. Velmi vhodné pro tento účel jsou také například novolaky, odvozené od aldehydů, například od acetaldehydu nebo furfuraldehydu, zvláště od formaldehydu, a od fenolů, například od nesubstituovaného fenolu, mono- nebo dichlorfenolů jako je p-chlorfenol, od fenolů, které jsou mono- nebo disubstituovány C₁-C₉alkylovou skupinou, jako je o-kresol, m-kresol nebo p-kresol, různé xylenoly, p-terc-butylfenol, p-nonylfenol, p-fenylfenol, resorcin, bis(4-hydroxyfenyl)methan nebo 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan. Rovněž vhodné jsou homopolymery a kopolymery na bázi ethylenicky nenasycených fenolů, například homopolymery vinyl-substituovaných nebo 1-propenyl-substituovaných fenolů, jako je p-vinylfenol nebo p-(1-propenyl)fenol, nebo kopolymery těchto fenolů s jednou nebo více ethylenicky nenasycenými sloučeninami, například se styreny. Podíl síťovacího činidla se obvykle pohybuje v rozmezí přibližně od 30 do 95 % hmotnostních, zvláště od 40 do 80 % hmotnostních.

Zvláště preferovaná formulace negativního rezistu obsahuje sloučeninu vzorce I (komponenta (b)) v množství od 0,5 do 15 % hmotnostních, fenolovou pryskyřici jako síťovací činidlo (komponenta (a6)) v množství od 40 do 99 % hmotnostních a melaminovou pryskyřici (komponenta (a7)) v množství od 0,5 do 30 % hmotnostních, přičemž procentové údaje se vztahují na celkový obsah pevných látek ve formulaci.

Sloučeniny vzorce I se mohou rovněž použít jako donory kyselin, které je možno fotochemicky aktivovat pro síťování například poly(glycidyl)-metakrylátů v negativních rezistových systémech. Takové síťovací reakce popsal například Chae a spol., Pollimo 1993, 17(3), 292.

Pozitivní i negativní fotorezistové formulace mohou vedle komponenty (b) obsahovat další fotosenzitivní donory kyselin (b1), další přísady (c), senzibilátory (d) a/nebo jiné fotoiniciátory (e).

Vynález se tedy týká také chemicky zesílených rezistových kompozic jak jsou popsány výše, které obsahují vedle komponent (a1) nebo (a2) a (b), nebo komponent (a3), (a4), (a5) a (b), nebo komponent (a6), (a7) a (b), další přísady (c), další fotosenzitivní donory kyselin (b1), jiné fotoiniciátory (e) a/nebo senzibilátory (d).

Sloučeniny vzorce I se mohou použít v kompozicích podle vynálezu v kombinaci s dalšími známými fotolatentními donory kyselin (b1), jako jsou například další oniové soli, 6-nitrobenzylsulfonáty, bis-sulfonyldiazomethanové sloučeniny, sulfonáty oximů, atd. Příklady známých fotolatentních kyselin pro chemicky zesílené fotorezisty je možno najít například v patentových spisech US 5731364, US 5800964, EP 704762, US 5468589, US 5558971, US 5558976, a zvláště ve spisech EP 794457 a EP 795786.

Když se použijí směsi sloučenin vzorce I (b) s jinými fotolatentními kyselinami (b1), poměr (b):(b1) se pohybuje například od 1:99 do 99:1.

Příklady vhodných fotolatentních kyselin (b1) zahrnují:

1) oniové soli, například další jodoniové soli, sulfoniové soli, fosfoniové soli, diazoniové soli, nebo pyridiniové soli. Preferovány jsou difenyljodonium-triflát, difenyljodonium-pyrensulfonát, difenyljodonium-dodecylfenylsulfonát, trifenylsulfonium-triflát, trifenylsulfonium-hexafluorantimonát, difenyljodonium-hexafluorantimonát, trifenylsulfonium-naftalensulfonát, (hydroxyfenyl)benzylmethylsulfonium-toluylsulfonát, atd.;

2) halogenované sloučeniny:

heterocyklické sloučeniny, obsahující haloalkylovou skupinu, uhlovodíky, obsahující haloalkylovou skupinu, atd. Preferovány jsou (trichlormethyl)-s-triazinové deriváty jako je fenyl-bis(trichlormethyl)-s-triazin, methoxyfenyl-bis(trichlormethyl)-s-triazin, naftyl-bis(trichlormethyl)-s-triazin atd., 1,1-bis(4-chlorfenyl)-2,2,2-trichlorethan, atd.;

3) sulfonové sloučeniny, například

β -ketosulfony, β -sulfonylsulfony a jejich α -diazoderiváty, atd. Preferovány jsou fenacylfenylsulfon, mesitylfenacylsulfon, bis(fenylsulfonyl)methan, bis(fenylsulfonyl)diazomethan;

4) sulfonátové sloučeniny, například

estery alkylsulfonových kyselin, estery haloalkylsulfonových kyselin, estery arylsulfonových kyselin, iminosulfonáty, imidosulfonáty, atd. Preferovány jsou imidosulfonáty, například N-(trifluormethylsulfonyloxy)sukcinimid, N-(trifluormethylsulfonyloxy)ftalimid, N-(trifluormethylsulfonyloxy)naftylimid, N-(trifluormethylsulfonyloxy)difenylmaleimid, N-(trifluormethylsulfonyloxy)bicyklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboximid, N-(trifluormethylsulfonyloxy)-7-oxa-bicyklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboximid, N-(trifluormethylsulfonyloxy)bicyklo[2.2.1]heptan-5,6-oxy-2,3-dikarboximid, N-(kamfanylsulfonyloxy)sukcinimid, N-(kamfanylsulfonyloxy)ftalimid, N-(kamfanylsulfonyloxy)naftylimid, N-(kamfanylsulfonyloxy)difenylmaleimid, N-(kamfanylsulfonyloxy)bicyklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboximid, N-(kamfanylsulfonyloxy)-7-oxa-bicyklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboximid, N-(kamfanylsulfonyloxy)-bicyklo[2.2.1]heptan-5,6-oxy-2,3-dikarboximid, N-(4-methylfenylsulfonyloxy)sukcinimid, N-(4-methylfenylsulfonyloxy)ftalimid, N-(4-methylfenylsulfonyloxy)naftylimid, N-(4-methylfenylsulfonyloxy)difenylmaleimid,

N-(4-methylfenylsulfonyloxy)bicyklo[2.2.1]hept-5-en-
-2,3-dikarboximid, N-(4-methylfenylsulfonyloxy)-7-oxa-
bicyklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboximid,
N-(4-methylfenylsulfonyloxy)bicyklo[2.2.1]heptan-5,6-oxy-
-2,3-dikarboximid, N-(2-trifluormethylfenylsulfonyloxy)-
sukcinimid, N-(2-trifluormethylfenylsulfonyloxy)naftylimid,
N-(2-trifluormethylfenylsulfonyloxy)difenylmaleimid,
N-(2-trifluormethylfenylsulfonyloxy)bicyklo[2.2.1]hept-5-en-
-2,3-dikarboximid, N-(2-trifluormethylfenylsulfonyloxy)-
-7-oxabicyklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboximid,
N-(2-trifluormethylfenylsulfonyloxy)bicyklo[2.2.1]heptan-
-5,6-oxy-2,3-dikarboximid, atd.

Další vhodné sulfonátové sloučeniny jsou například
benzointosylát, pyrogalloltristriflát, triester kyseliny
pyrogallolmethansulfonové, nitrobenzyl-9,10-diethyloxy-
anthracyl-2-sulfonát, α -(4-toluensulfonyloxyimino)-
-benzylkyanid, α -(4-toluensulfonyloxyimino)-4-methoxybenzyl-
kyanid, α -(4-toluensulfonyloxyimino)-2-thienylmethylkyanid,
 α -(methylsulfonyloxyimino)-1-cyklohexenyl-acetonitril,
 α -(butylsulfonyloxyimino)-1-cyklopentenyl-acetonitril,
(4-methylsulfonyloxyiminocyklohexa-2,5-dienyliden)fenyl-
acetonitril, (5-methylsulfonyloxyimino-5H-thiofen-2-yliden)-
fenyl-acetonitril, (5-methylsulfonyloxyimino-5H-thiofen-
-2-yliden)-(2-methylfenyl)-acetonitril, (5-methylsulfonyloxy-
imino-5H-thiofen-2-yliden)-(2-chlorfenyl)-acetonitril, atd.

V kompozicích podle vynálezu jsou zvláště preferovány
sulfonátové sloučeniny jako jsou triester kyseliny pyrogallol-
methansulfonové, N-(trifluormethylsulfonyloxy)-bicyklo[2.2.1]-
hept-5-en-2,3-dikarboximid, N-(kamfanylsulfonyloxy)naftylimid,
N-(2-trifluormethylfenylsulfonyloxy)ftalimid, N-(trifluor-
methylsulfonyloxy)bicyklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboximid,
N-(kamfanylsulfonyloxy)naftylimid, N-(2-trifluormethylfenyl-
sulfonyl-oxy)ftalimid, atd.

5) chinondiazidové sloučeniny,

například estery kyseliny 1,2-chinondiazidsulfonové a polyhydroxysloučenin. Preferovány jsou sloučeniny obsahující 1,2-chinondiazidsulfonovou skupinu, například 1,2-benzochinondiazid-4-sulfonovou skupinu, 1,2-naftochinondiazid-4-sulfonovou skupinu, 1,2-naftochinondiazid-5-sulfonovou skupinu, 1,2-naftochinondiazid-6-sulfonovou skupinu, atd. Zvláště jsou preferovány sloučeniny, obsahující 1,2-naftochinondiazid-4-sulfonovou skupinu nebo 1,2-naftochinondiazid-5-sulfonovou skupinu. Obzvláště vhodné jsou estery kyseliny 1,2-chinondiazidsulfonové a (poly)-hydroxyfenylarylketonů jako je 2,3,4-trihydroxybenzofenon, 2,4,6-trihydroxybenzofenon, 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzofenon, 2,2',3,4-tetrahydroxybenzofenon, 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzofenon, 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzofenon, 2,2',3,4,4'-penta-hydroxybenzofenon, 2,2',3,2,6-pentahydroxybenzofenon, 2,3,3',4,4',5'-hexahydroxybenzofenon, 2,3',4,4',5',6-hexahydroxybenzofenon, atd.; estery kyseliny 1,2-chinondiazidsulfonové a bis[(poly)hydroxy-fenyl]alkanů jako jsou bis(4-hydroxyfenyl)-ethan, bis(2,4-dihydroxyfenyl)ethan, 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-propan, 2,2-bis(2,4-dihydroxy-fenyl)propan, 2,2-bis(2,3,4-trihydroxyfenyl)propan, atd.; estery kyseliny 1,2-chinondiazidsulfonové a (poly)hydroxyfenyl-alkanů jako jsou 4,4'-dihydroxytrifenylmethan, 4,4',4''-trihydroxytrifenylmethan, 4,4',5,5'-tetramethyl-2,2',2''-trihydroxytrifenylmethan, 2,2,5,5'-tetramethyl-4,4',4''-trihydroxytrifenylmethan, 1,1,1-tris(4-hydroxyfenyl)ethan, 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)-1-fenylethan, 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)--1-(4-[1-(hydroxyfenyl)-1-methylethyl]fenyl)ethan, atd.; estery kyseliny 1,2-chinondiazidsulfonové a (poly)hydroxyfenylflavanů jako jsou 2,4,4-trimethyl-2',4',7-trihydroxy-2-fenylflavan, 2,4,4-trimethyl-2',4',5',6,7-pentahydroxy-2-fenylflavan, atd.

Další vhodné přísady (c) jsou popsány výše.

Další příklady bázeických organických sloučenin, které mohou být použity v rezistových kompozicích podle předloženého vynálezu, jsou sloučeniny, které jsou silnější báze nežli fenol, zvláště dusíkaté báze. Takové sloučeniny mohou být iontové, jako jsou tetraalkylamoniové soli, nebo neiontové. Preferovány jsou dusíkaté báze, které v molekule obsahují dva nebo více atomů dusíku v různém chemickém okolí. Zvláště jsou preferovány sloučeniny, obsahující přinejmenším jednu substituovanou nebo nesubstituovanou aminovou skupinu a přinejmenším jeden dusíkatý kruh, právě tak jako sloučeniny, obsahující přinejmenším jednu alkylaminovou skupinu. Příklady takových sloučenin zahrnují guanidin, aminopyridin, aminoalkylpyridiny, aminopyrrolidin, indazol, imidazol, pyrazol, pyrazin, pyrimidin, purin, imidazolin, pyrazolin, piperazin, aminomorfolin a aminoalkylmorfoliny. Vhodné jsou nesubstituované i substituované deriváty těchto sloučenin. Preferované substituenty jsou aminové skupiny, aminoalkylové skupiny, alkylaminové skupiny, aminoarylové skupiny, arylaminové skupiny, alkylové skupiny, alkoxylové skupiny, acylové skupiny, acyloxylové skupiny, arylové skupiny, aryloxylové skupiny, nitroskupiny, hydroxylové skupiny a kyanskupiny. Konkrétní příklady zvláště preferovaných bázeických sloučenin jsou guanidin, 1,1-dimethylguanidin, 1,1,3,3-tetramethylguanidin, 2-aminopyridin, 3-aminopyridin, 4-aminopyridin, 2-dimethylaminopyridin, 4-dimethylaminopyridin, 2-diethylaminopyridin, 2-(aminomethyl)pyridin, 2-amino-3-methylpyridin, 2-amino-4-methylpyridin, 2-amino-5-methylpyridin, 2-amino-6-methylpyridin, 3-aminoethylpyridin, 4-aminoethylpyridin, 3-aminopyrrolidin, piperazin, N-(2-aminoethyl)piperazin, N-(2-aminoethyl)piperidin, 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-piperidinopiperidin, 2-iminopiperidin, 1-(2-aminoethyl)pyrrolidin, pyrazol, 3-amino-5-methylpyrazol, 5-amino-3-methyl-1-p-tolylpyrazol, pyrazin, 2-(aminomethyl)-5-methylpyrazin, pyrimidin,

2,4-diaminopyrimidin, 4,6-dihydroxypyrimidin, 2-pyrazolin, 3-pyrazolin, N-aminomorfolin a N-(2-aminoethyl)morfolin.

Další příklady lze nalézt v patentových spisech DE 4408318, US 5609989, US 5556734, EP 762207, DE 4306069, EP 611998, EP 813113, EP 611998 a US 5498506. Bázické sloučeniny, vhodné pro kompozice podle vynálezu, nejsou však omezeny výčtem výše uvedených příkladů.

Dusíkaté bázické sloučeniny se mohou použít samotné nebo v kombinaci dvou nebo více sloučenin. Podíl těchto sloučenin je obvykle přibližně od 0,001 do 10 dílů hmotnostních, zvláště od 0,01 do 5 dílů hmotnostních, vztaženo na 100 dílů hmotnostních fotosenzitivní kompozice podle vynálezu (bez rozpouštědla).

Kompozice může rovněž obsahovat organickou bázickou sloučeninu, která se rozkládá působením účinného záření („suicide base“), jak je například popsáno ve spisech EP 710885, US 5663035, US 5595855, US 5525453 a EP 611998.

Vhodné příklady barviv (c) jsou uvedeny výše; jsou to ale i v olejích rozpustná barviva a bázická barviva, například Oil Yellow #101, Oil Yellow #103, Oil Pink #312, Oil Green BG, Oil Blue BOS, Oil Blue #603, Oil Black BY, Oil Black BS, Oil Black T-505 (všechny od firmy Orient Chemical Industries Ltd., Japonsko), krystalová violet (CI 42555), methylová violet (CI 42535), rhodamin B (CI 45170B), malachitová zeleň (CI 42000) a methylenová modř (CI 52015).

Příklady senzibilátorů (d) jsou jak je uvedeno výše a jsou to například p,p'-tetramethyldiaminobenzofenon, p,p'-tetraethylaminobenzofenon, anthron, pyren, perylen, fenothiazin, benzil, akridinová oranž, benzoflavin, cetoflavin T, 9,10-difenylnanthracen, 9-fluorenon, fenanthren, acetofenon, 2-nitrofluoren, 5-nitroacenaften, benzochinon, 2-chlor-4-nitroanilin, N-acetyl-p-nitroanilin, p-nitroanilin, N-acetyl-4-nitro-1-naftylamin, pikramid, anthrachinon, 2-ethylanthrachinon, 2-terc-butylanthrachinon,

1,2-benzanthrachinon, 3-methyl-1,3-diaza-1,9-benzanthron, dibenzalaceton, 1,2-naftochinon, 3-acylkumarinové deriváty, 3,3'-karbonyl-bis(5,7-dimethoxykarbonylkumarin), 3-(aroylmethylen)thiazoliny, eosin, rhodamin, erythrosin a koronen.

Vhodné senzibilátory však nejsou omezeny pouze na výše uvedené - výčet příkladů.

Takové senzibilátory se mohou rovněž použít jako fotoabsorbenty pro absorpci určitých vlnových délek UV světla, vyzařovaného světelnými zdroji. V takovém případě fotoabsorbent snižuje odraz světla od substrátu a zmenšuje efekt násobného odrazu v rezistovém filmu. To snižuje efekt stojatých vln.

Dalšími vhodnými přísadami (c) jsou zesilovače kyselosti, což jsou sloučeniny, které urychlují tvorbu kyseliny nebo zvyšují její koncentraci. Takové sloučeniny se mohou použít v rezistových kompozicích podle vynálezu, ale mohou být také výhodné i v jiných aplikacích kompozic podle vynálezu, jako například v nátěrech. Příklady takových sloučenin jsou popsány v literatuře (Arimitsu K. a spol., J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, str. 43 a násl.; Kudo K. a spol., J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, str. 45 a násl.; Huang W. a spol., SPIE, Vol. 3999, str. 591-597 (2000), a Ichimura K. a spol., Chem. Letters 1995, str. 551 a násl.).

Obvykle se kompozice podle vynálezu před aplikací na podložku rozpustí ve vhodném rozpouštědle. Příklady takových rozpouštědel zahrnují ethylendichlorid, cyklohexanon, cyklopentanon, 2-heptanon, γ -butyrolakton, methylethylketon, ethylenglykolmonomethylether, ethylenglykolmonoethylether, 2-methoxyethylacetát, 2-ethoxyethylacetát, 2-ethoxyethanol, diethylenglykoldimethylether, ethylenglykolmonoethylether-acetát, propylenglykolmonomethylether, propylenglykolmonomethylether-acetát, toluen, ethylacetát, methyllaktát, ethyllaktát, methylmethoxypropionát, ethylethoxypropionát,

methylypyruvát, ethylypyruvát, propylypyruvát, N,N-dimethylformamid, dimethylsulfoxid, N-methylpyrrolidon a tetrahydrofuran. Taková rozpouštědla se mohou použít samotná nebo v kombinacích. Preferované příklady jsou estery jako 2-methoxyethylacetát, ethylenglykolmonoethylether-acetát, propylenglykolmonomethylether-acetát, methylmethoxypropionát, ethylethoxypropionát a ethyllaktát.

K rozpouštědlu se může přidat povrchově aktivní činidlo. Příklady vhodných povrchově aktivních činidel jsou neiontová povrchově aktivní činidla jako polyoxyethylen-alkylethery, například polyoxyethylen-laurylether, polyoxyethylen-stearylether, polyoxyethylen-acetylether a polyoxyethylen-oleylether; polyoxyethylen-alkylarylethery, například polyoxyethylen-oktylfenoylether a polyoxyethylen-nonylfenoylether; blokové kopolymery polyoxyethylen/polyoxypropylen, sorbit/estery mastných kyselin, například sorbit-monolaurát, sorbit-monopalmitát, sorbit-monostearát, sorbit-monooleát, sorbit-trioleát; fluoridová povrchově aktivní činidla jako F-top EF301, EF303 a EF352 (New Akita Chemical Company, Japonsko), Megafac F171 a F17.3 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Japonsko), Fluorad FC 430 a FC 431 (Sumitomo #M Ltd., Japonsko), Asahi Guard AG710 a SURFLON S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105 a SC106 (Asahi Glass Co., Ltd., Japonsko), organosiloxanový polymer KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Japonsko); a akrylové nebo metakrylové (ko)polymery Poly-flow Now.75 a NO.95 (Kyoeshu Chemical Co., Ltd., Japonsko). Podíl povrchově aktivního činidla je obvykle 2 díly hmotnostní nebo méně, například 0,1 dílu hmotnostního nebo méně, na 100 dílů hmotnostních pevných látek v kompozici. Povrchově aktivní činidla se mohou použít samotná nebo v kombinaci.

Roztok kompozice podle vynálezu se aplikuje stejnoměrně na podložku za použití běžně známých metod, které již byly popsány výše. Vhodné síly vrstev byly již rovněž naznačeny výše.

Po nanesení se rozpouštědlo obvykle odstraní zahřátím, čímž na podložce zůstane vrstva fotorezistu. Sušicí teplota musí být samozřejmě nižší než teplota, při které se složky rezistové formulace mohou rozkládat nebo reagovat. Sušicí teplota se obvykle pohybuje v rozmezí přibližně od 60 do 160 °C.

Expozice potažených substrátů již byla popsána výše. Po expozici, a pokud je to nutné, po tepelném zpracování, se exponované oblasti kompozice (v případě pozitivního rezistu), nebo neexponované oblasti kompozice (v případě negativního rezistu) odstraní pomocí vývojky, a to způsobem, který je odborníku v oboru obecně znám.

Aby se urychlila katalytická reakce a zajistil se tak dostatečný rozdíl v rozpustnosti mezi exponovanými a neexponovanými plochami rezistového potahu, potah se s výhodou před vyvoláním zahřeje. Je rovněž možno jej zahřívat během expozice. Obvykle se používají teploty od 60 do 160 °C. Optimální doba zahřívání závisí na metodě ohřevu a odborník v oboru ji může stanovit jednoduchými pokusy. Tato doba se obvykle pohybuje od několika vteřin do několika minut, například od 10 do 300 vteřin, když se k zahřátí použije plotna, a například od 1 do 30 minut, když se použije horkovzdušná sušárna.

Pak se provede vyvolání, při kterém se odstraní části potahu, které jsou rozpustné ve vývojce. Jestliže je to nutné, může být vyvolávací krok urychlen mírným pohybem vzorku, jemným kartáčováním potahu ve vyvíjecí lázni, nebo vyvíjením ve sprejové vývojnici. K tomu účelu je možno použít obvyklé vodně alkalické kapalně vývojky. Příklady takových vývojek zahrnují hydroxid sodný a hydroxid draselný, odpovídající uhličitany, kyselé uhličitany, silikáty a metasilikáty, nekovové báze jako amoniak, nebo aminy jako ethylamin, n-propylamin, diethylamin, di-n-propylamin, triethylamin, methyldiethylamin, alkanolaminy, například dimethylethanolamin, triethanolamin,

kvarterní amoniové hydroxidy, například tetramethylamonium-hydroxid, nebo tetraethylamoniumhydroxid. Roztoky vývojek normálně mají koncentraci až 0,5 N, ale obvykle se před použitím vhodně zředí. Tak například jsou velmi vhodné roztoky o normalitě 0,1 až 0,3. Volba vývojky bude záviset na charakteru fototvrditelného potahu, zvláště na charakteru síťovacího činidla nebo vzniklých produktů fotolýzy. Vodné roztoky vývojek mohou podle potřeby rovněž obsahovat malá množství smáčedel a/nebo organických rozpouštědel. Příklady typických organických rozpouštědel, které je možno přidat k roztokům vývojek, zahrnují cyklohexanon, 2-ethoxyethanol, toluen, aceton, isopropanol a směsi dvou nebo více takových rozpouštědel. Typickým vodně-organickým vývojkovým systémem je systém na bázi butylcellosolve^{RTM}/voda.

Vynález se rovněž týká metody přípravy fotorezistu, vyznačující se tím, že

- (1) na substrát se aplikuje kompozice, jak je popsána výše;
- (2) kompozice se zahřívá na teplotu od 60 °C do 160 °C;
- (3) provede se expozice obrazu světlem o vlnové délce od 150 nm do 1 500 nm;
- (4) kompozice se popřípadě zahřeje na teplotu od 60 °C do 160 °C; a
- (5) pak se podrobí vyvolání v rozpouštědle nebo ve vodné alkalické vývojce.

Fotorezistové kompozice se mohou použít na všechny typy substrátů a mohou se použít všechny v oboru známé ozařovací techniky. Tak například se mohou použít polovodičové substráty, jako jsou křemík, arsenid gallia, germanium, nebo antimonid india; mohou se použít i substráty s nanesenými vrstvami oxidů nebo nitridů, jako jsou kysličník křemičitý, nitrid křemíku, nitrid titanu, siloxany, kovové substráty, a substráty, potažené kovem, jako hliník, měď, wolfram, atd. Substrát může být také potažen polymerními materiály, například organickými

antireflexními vrstvami, izolačními vrstvami a dielektrickými potahy z polymerních materiálů.

Fotorezistová vrstva se může ozářit za použití všech obvyklých technik, jako je přímé psaní, t.j. laserovým paprskem nebo projekční litografií, a to opakovacím způsobem nebo skenováním, nebo kontaktní expozicí přes masku.

V případě projekční litografie se může zvolit velké množství optických podmínek, jako je koherentní, parciálně koherentní nebo inkoherentní ozáření. To zahrnuje neaxiální ozařovací techniky jako například anulární ozáření i kvadrupolární ozáření, kde záření prochází pouze určitými oblastmi čočky, ale nikoliv jejím středem.

Maska, kterou se tvoří obrazec, může být tuhá nebo flexibilní, a může zahrnovat transparentní, semitransparentní i opakní obrazce. Velikost obrazce může zahrnovat také obrazce, které jsou pod rozlišovacím prahem projekční optiky a jsou na masce uspořádány určitým způsobem, aby modifikovaly jasný obraz, intenzitu a fázovou modulaci záření po jeho průchodu maskou. To zahrnuje i masky pro fázový posun i masky pro polotónový fázový posun.

Obrazotvorný proces na fotorezistové kompozici se může použít pro tvorbu obrazců jakékoliv žádané geometrie a tvaru, například hustých a izolovaných čar, kontaktních otvorů, kanálů, zářezů, teček, atd.

Preferována je metoda, při které se obrazotvorná expozice provádí monochromatickým nebo polychromatickým zářením v oblasti vlnových délek od 190 do 450 nm, zvláště od 190 do 260 nm.

Vynález se rovněž týká použití sloučenin vzorce I, jak jsou popsány výše, jako donorů fotolatentních kyselin při polymeraci nebo síťování kationtově nebo kysele katalyticky polymerizovatelných nebo síťovatelných sloučenin, nebo jejich

použití ke zvýšení rozpustnosti sloučenin, jejichž rozpustnost ve vývojce se zvyšuje působením kyseliny, a rovněž se týká metody fotopolymerace nebo síťování kationtově nebo kyselé katalyticky polymerizovatelných nebo síťovatelných sloučenin působením elektromagnetického záření, při kteréžto metodě je sloučenina vzorce I použita jako donor fotolatentní kyseliny.

K uvolnění kyseliny je obecně používáno ozáření UV světlem o vlnové délce od 157 do 600 nm. Vhodné záření je přítomno například ve slunečním světle nebo ve světle umělých světelných zdrojů. Je možno použít velkého množství různých světelných zdrojů. Vhodné zdroje jsou bodové i plošné (světelné koberce). Příklady takových zdrojů zahrnují: uhlíkové obloukové lampy, xenonové obloukovky, středotlaké, vysokotlaké a nízkotlaké rtuťové výbojky, eventuálně dotované halogenidy kovů (halogenidové výbojky), mikrovlnami stimulované výbojky s kovovými parami, excimerové lampy, superaktivní zářivky, fluorescenční lampy, argonové žárovky, fotografické blesky, fotografické světlomety, svazky elektronů a paprsky X.

Vzdálenost mezi lampou a ozařovaným substrátem může být různá v závislosti na zamýšlené aplikaci a na typu a výkonu lampy, a může se pohybovat například od 2 cm do 150 cm. Rovněž jsou vhodné laserové světelné zdroje, například excimerové lasery. Je možno použít i lasery v oblasti viditelného světla.

Vynález je dále ilustrován následujícími příklady provedení. Pokud není uvedeno jinak, v celém popisu i v nárocích jsou všechny údaje v dílech nebo procentech vztaženy k hmotnostním množstvím. Pokud jsou v příkladech uvedeny alkylové nebo alkoxylové substituenty o více než třech atomech uhlíku, jejichž isomerní formy nejsou specifikovány, jedná se o příslušné n-izomery.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava (4-isobutylfenyl)-p-tolyljodonium-hexafluorofosfátu

Směs 45,22 g (0,21 mol) 4-jodtoluenu a 326 g 75%ní kyseliny sírové se vnese do 750 ml baňky, opatřené zpětným chladičem, teploměrem, míchadlem a rourkou na uvádění dusíku. Pak se přidá 29,2 g (0,22 mol) isobutylbenzenu a heterogenní směs se ochladí na 10 °C. Přidá se po částech 94,7 g (0,41 mol) peroxydisulfátu amonného tak, aby teplota nepřekročila 15 °C, a míchá se při teplotě místnosti po dobu 5 hodin. Pak se reakční směs přidá během 40 minut při 5 - 10 °C k dobře míchané suspenzi 38,18 g (0,21 mol) hexafluorofosfátu draselného v 600 ml vody a 500 ml ethyl-acetátu. Po 1,5 hodiny při teplotě místnosti se vrstvy oddělí. Organická fáze se promyje vodou a 5%ním roztokem hydrogen-uhličitanu sodného a rozpouštědlo se odstraní ve vakuu. Získá se 89 g (0,18 mol; 86 %) p-isobutylfenyl-p-tolyljodonium-hexafluorofosfátu ve formě nažnědlé pryskyřice. Produkt se dále přečistí chromatografií na silikagelu (dichlormethan-ethanol 95:5) nebo rekrystalizací ze směsi chloroform-hexan.

Analyticky čistý vzorek má následující fyzikální vlastnosti:

bílý prášek, t.t. 90-92 °C. ^1H -NMR spektrum (CDCl_3): δ (ppm): 7,9 (4H, m, ArH), 7,23 (4H, m, ArH), 2,45 (2H, d, $J = 6,2$ Hz, CH_2), 1,81 (1H, m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,85 (6H, d, $J = 6,2$ Hz, 2 CH_3).

Elementární analýza: pro $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{IP}$ (496,21)

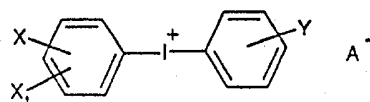
vypočteno: 41,15 %C, 4,06 %H, 22,97 %F, 6,24 %P;

nalezeno: 41,15 %C, 4,19 %H, 22,82 %F, 5,95 %P.

Příklady 2 - 13

Sloučeniny příkladů 2-13 se připraví z příslušných substitovaných aromatických sloučenin analogicky, jak je popsáno v příkladu 1. Struktury a fyzikální data jsou v Tabulce 1.

Tabulka 1



Ex.	X / X ₁	Y	A	fyzikální vlastnosti	elementární analýza		
					vyp. [%]	nal. [%]	
					C	H	F
2	4-C(CH ₃) ₃ / H	4-CH ₃	PF ₆	bílý prášek t.t. 105-108°C	41.15 41.27	4.06 4.23	22.97 22.81
3	4-C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅ / H	4-CH ₃	PF ₆	bělavý prášek t.t. 94-98°C	42.37 42.73	4.35 4.59	22.34 20.44
4	4-cyclohexyl / H	4-CH ₃	PF ₆	sklovitá hnědá pryskyřice	43.70 46.41	4.25 4.66	21.83 19.84
5	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ / H	2-CH ₃	PF ₆	bělavý prášek t.t. 120°C	41.15 40.99	4.06 4.00	22.97 22.80
6	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ / H	3-CH ₃	PF ₆	sklovitá hnědá pryskyřice	41.15 41.66	4.06 3.87	22.97 22.64
7	4-C(CH ₃) ₃ / H	3-CH ₃	PF ₆	žluté krystaly t.t. 104-106°C	41.15 41.53	4.06 4.27	22.97 22.07
8	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ / H	4-C ₂ H ₅	PF ₆	sklovitá hnědá pryskyřice	42.37 43.02	4.35 4.32	22.34 21.70
9	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ / H	4-CH ₃	SbF ₆	viskózní olej	34.79 34.75	3.43 3.47	19.42 19.29
10	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ / H	4-CH- (CH ₃) ₂	PF ₆	žlutá pryskyřice	43.53 43.55	4.61 4.77	21.74 20.63
11	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ / H	4-CH ₃	4-CH ₃ -Ph- SO ₃	sklovitá hnědá pryskyřice	55.18 54.75	5.21 5.43	- -
12	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ / H	4-CH ₃	(±)-kafr- sulfonát	sklovitá hnědá pryskyřice	55.67 55.71	6.06 6.21	- -
13	4-CH(CH ₃) ₂ / 2-CH(CH ₃) ₂	4-CH ₃	PF ₆	běžový prášek t.t. 137-141°C	43.53 43.68	4.61 4.71	21.74 21.24

Příklad 14

(4-Methylfenyl) (4'-isobutylfenyl)jodonium-nonaflát

V 15 ml vody se suspenduje 4,5 g nonaflátu draselného.

K roztoku se přidá 4,93 g surového (4-methylfenyl) (4'-isobutylfenyl)jodonium-hydrogensulfátu, rozpuštěného v 10 ml methanolu, a míchá se 1 hodinu při teplotě místnosti. K roztoku se přidá 15 ml methylenchloridu a směs se míchá přes noc při teplotě místnosti. Produkt se extrahuje methylenchloridem a organická vrstva se promyje vodou, vysuší se síranem hořečnatým a zahustí se. Zbytek se přečistí flash chromatografií na silikagelu ve směsi methylenchlorid-ethanol (95:5). Výtěžek 2,46 g (3,8 mmol; 34 %) (4-methylfenyl) (4'-isobutylfenyl)jodonium-nonaflátu ve formě hnědé pryskyřice. Struktura je potvrzena ^1H -NMR spektrem (CDCl_3); δ (ppm): 0,88 (d, 6H), 1,84 (m, 1H), 2,41 (s, 3H), 2,50 (d, 2H), 7,21 - 7,26 (m, 4H), 7,84 (d, 4H).

Elementární analýza: Pro $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{F}_9\text{SI}$

vypočteno: 38,78 %C, 3,10 %H, 26,29 %F;

nalezeno: 38,80 %C, 3,09 %H, 26,17 %F.

Příklad 15

Fotovytvrzování kompozice na bázi epoxidové pryskyřice s bílým pigmentem

Fototvrditelná formulace se připraví smísením následujících složek:

- 36,0 dílů epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A ($^{\text{RTM}}$ Araldit GY 250, Vantico),
- 14,4 dílů trimethylolpropan-triglycidyletheru ($^{\text{RTM}}$ Grinolit V51-31, Emschemie),
- 9,6 dílů $\text{C}_{12/14}$ alkylglycidyletheru ($^{\text{RTM}}$ Grinolit Epoxid 8, Emschemie), a
- 40,0 dílů rutil titandioxid ($^{\text{RTM}}$ R-TC2, Tioxide).

Formulace se zahřívá na 50 °C a dobře se promísí mícháním 20

minut v přítomnosti skleněných kuliček. Přidá se 1,5 % sloučeniny z příkladu 1 a 0,5 % směsi 2-isopropylthioxanthonu a 4-isopropylthioxanthonu (^{RTM}Quantacure ITX) a přidané látky se rozpustí ve formulaci za míchání. Formulace se aplikuje v síle 12 mikrometrů na očištěnou aluminiovou fólii a ozáří se v expoziční aparatuře (firma Fördertechnik) M-lampou (120 W/cm) tím způsobem, že se vzorek vloží na pás, pohybující se pod lampou rychlostí 10 m/min. Získá se plně vytvrzený nelepivý povrch. Lesk povrchu se měří při úhlu dopadu 60 ° a je 97.

Příklad 16

Postup je analogický postupu v příkladu 15, s tím rozdílem, že se použije sloučenina z příkladu 7 místo sloučeniny z příkladu 1. Získá se plně vytvrzený nelepivý povrch. Lesk povrchu se měří při úhlu dopadu 60 ° a je 96.

Příklad 17

Určení fotosíťovací reaktivity v kationtové tvrditelné epoxidové kompozici

Kompozice se připraví rozpuštěním

30,0 dílů epoxykresolového novolaku (^{RTM}Araldit ECN 9699, Vantico), a

10,0 dílů 3,4-epoxycyklohexylmethyl-3,4-epoxycyklohexan-karboxylátu (^{RTM}Araldit CY 179, Vantico)

v 60 dílech propylenglykolmethylether-acetátu (PGMEA).

K tomuto roztoku se přidá 1,6 dílu jodoniové soli a 0,4 dílu směsi 2-isopropylthioxanthonu a 4-isopropylthioxanthonu (^{RTM}Quantacure ITX) a vše se rozpustí za míchání ve formulaci.

Kompozice se aplikuje na 0,5 mm silnou anodicky oxidovanou aluminiovou fólii za použití odstředivého nanášení (Convac Spincoater) při 500 ot/min po dobu 30 vteřin, a pak se suší při teplotě 110 °C na ploténce po dobu 60 vteřin. Získá se tuhý film o síle 5 mikrometrů. Tento film na aluminiové podložce se

pak exponuje po dobu 100 vteřin v Süssově kontaktní expoziční aparatuře MJB 55 za použití vysokotlaké rtuťové výbojky přes 15tistupňovou křemennou transmisní masku („Photoresist Multi Density Step Tablet“) za použití kontaktního způsobu, a pak se zahřívá na ploténce po dobu 120 vteřin při teplotě 140 °C. Pak se vyvolá po dobu 30 vteřin v propylenglykolmethylether-acetátu (PGMEA), promyje se 2-propanolem po dobu 10 vteřin a nakonec se vysuší stlačeným vzduchem. Pak se stanoví nejnižší hodnota transmise, při které se film pod odpovídajícím transmisním polem masky již nevymyje. Tato hodnota charakterizuje síťovací reaktivitu, a tedy fotosenzitivitu použitého fotoiniciátoru, v téže kompozici a za stejných experimentálních podmínek. Protože expoziční energie se počítá podle následujícího vzorce:

$$\text{expoziční energie [mJ/cm}^2\text{]} = \text{transmise} \times \text{expoziční doba [s]} \times \text{intenzita záření [mW/cm}^2\text{]},$$

pak, při stejné expoziční době a radiační intenzitě, nejmenší expoziční dávka, nutná pro plné zesíťování (fotosenzitivita), je přímo úměrná nejmenší transmisní hodnotě, při které je film ještě dostatečně zesíťován tak, aby se nerozpustil ve vývojcce. Radiační intenzita ve všech provedených testech je konstantní a je 7,1 mW/cm² (OAI Powermeter se sondou OAI 400).

Protože při expozici v použité Süssově kontaktní expoziční aparatuře není během ozařování substrát vystaven prakticky žádnému ohřevu, může se tepelná aktivace epoxidového síťování fotochemicky generovanými kationty uskutečnit velice reprodukovatelným způsobem odděleně od ozařování, a to v následném zahřívacím stupni na ploténce s nastavenou teplotou. Při stejné teplotě a době ohřevu se proto rozdíly v měřeném stupni transmise, při kterém film ještě není odmyt ze substrátu během vyvolávání, mohou přímo připsat různé fotosenzitivitě nebo fotoreaktivitě použitých jodoniových solí nebo senzibilátorů. Hodnota transmise se tak může užít přímo jako relativní měřítko potřebné expoziční energie. Nízká hodnota odpovídá vysoké fotoreaktivitě (vysoké fotosenzitivitě), vysoká hodnota odpovídá

nízké fotoreaktivitě (nízké fotosenzitivitě) použitého foto-iniciátoru (jodoniové soli) nebo senzibilátorového systému. Takto získané minimální hodnoty transmise, nutné pro zesíťování, jsou uvedeny v tabulce 2 pro příklady jodoniových solí podle vynálezu a v Tabulce 2a pro srovnávací příklady, a to ve sloupci „Příklad 17“.

Příklad 18

Určení fotosíťovací reaktivity v kyselé katalyticky tvrditelné kompozici melaminová pryskyřice/fenolová pryskyřice

Kompozice se připraví rozpuštěním

- 18,0 dílů poly(4-hydroxystyrenu) (VP 8 000, Nisso),
- 8,3 dílů hexamethoxymethylmelaminové pryskyřice (^{RTM}Cymel 301, Dyno Cyanamid),
- 1,2 dílu jodoniové soli podle vynálezu, jako fotoiniciátoru,
- 0,3 dílu směsi 2-isopropylthioxanthonu a 4-isopropylthio-xanthonu (^{RTM}Quantacure ITX)

v 72,2 dílech propylenglykolmethylether-acetátu (PGMEA).

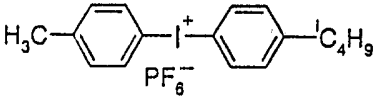
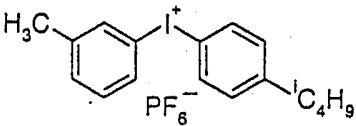
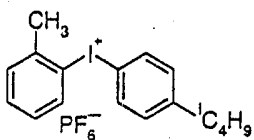
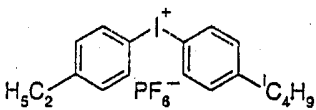
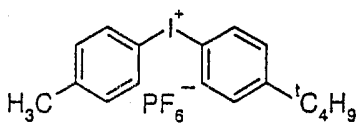
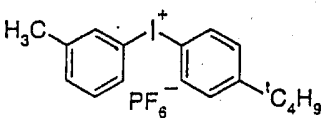
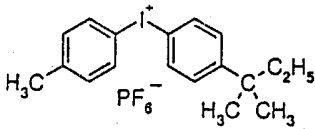
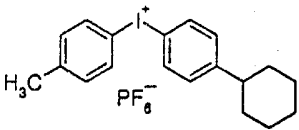
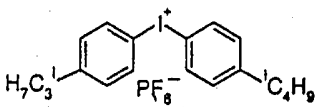
Kompozice se aplikuje analogicky jak je popsáno v příkladu 17.

Po odstředivém nanesení a vysušení má vrstva kompozice sílu 5 mikrometrů. Před vyvoláním se provede poexpoziční zahřátí při 140 °C na plotně po dobu 120 vteřin. Vyvolává se po dobu 60 vteřin ve 2,38%ním vodném roztoku tetramethylamoniumhydroxidu, opláchne se vodou po dobu 10 vteřin a vysuší se proudem stlačeného vzduchu. Minimální hodnoty transmise, nutné pro zesíťování, se stanoví jako v příkladu 17. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 2 pro sloučeniny podle vynálezu a v Tabulce 2a pro srovnávací příklady, a to ve sloupci „Příklad 18“.

Kompozice podle vynálezu spojují vysokou fotosenzitivitu (nízké minimální hodnoty transmise) pro úplné zesíťování v epoxidovém tvrzení i v kyselé katalyzovaném vytvrzení melaminové pryskyřice, a při expozici neuvolňují zdraví škodlivý benzen.

Tabulka 2

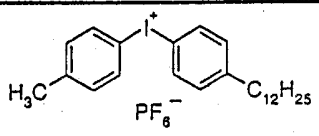
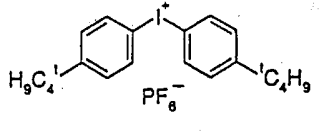
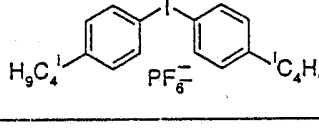
Ve všech případech bylo použito 4 % fotoiniciátoru podle vynálezu a 1 % ^{RTM}Quantacure ITX.

Fotoiniciátor z příkladu	minimální relativní expoziční dávka [% transmise]	
	Příklad 17	Příklad 18
1 	12	10
6 	14	5
5 	12	5
8 	22	5
2 	14	20
7 	12	5
3 	20	5
4 	22	14
10 	25	14

Tabulka 2a

Srovnávací příklady s použitím jodoniových solí, které nejsou solemi podle vynálezu

Ve všech případech bylo použito 4 % jodoniového fotoiniciátoru a 1 % Quantacure ITX.

Srovnávací sloučenina	Vzorec	minimální relativní expoziční dávka [% transmise]	
		Příklad 17	Příklad 18
A		40	40
B		25	40
C		30	50

Příklad 19

Provedení je analogické jako v příkladu 17, s tím rozdílem, že se místo jodoniové soli z příkladu 1 použije (4-isobutylfenyl)-p-tolyljodonium-hexafluorantimonát z příkladu 9. Aplikace kompozice a vyhodnocení výsledků se provede stejně jako v příkladu 17. Minimální transmise, potřebná pro zesíťování, je pouze 1 %.

Příklad 20

Formulace se připraví stejně, jak je popsáno v příkladu 17, za použití jodoniové soli z příkladu 1, s tím rozdílem, že se senzibilizační směs 2-isopropylthioxanthonu a 4-isopropylthioxanthonu (^{RTM}Quantacure ITX) zcela nahradí stejným množstvím (1 díl) 1-chlor-4-propoxythioxantheň-9-onu (^{RTM}Quantacure CPTX).

Aplikace kompozice a vyhodnocení výsledků se provede stejně jako v příkladu 17. Minimální transmise, potřebná pro zesíťování, je 12 %.

Příklad 21

Formulace se připraví stejně, jak je popsáno v příkladu 17, za použití jodoniové soli z příkladu 1, s tím rozdílem, že se senzibilační směs 2-isopropylthioxanthonu a 4-isopropylthioxanthonu (^{RTM}Quantacure ITX) zcela nahradí stejným množstvím (1 díl) 3,3'-karbonyl-bis(7-dimethylaminokumarinu). Aplikace kompozice a vyhodnocení výsledků se provede stejně jako v příkladu 17. Minimální transmise, potřebná pro zesíťování, je 10 %.

Příklad 22

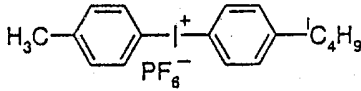
Formulace se připraví stejně, jak je popsáno v příkladu 17, za použití jodoniové soli z příkladu 1, s tím rozdílem, že se senzibilační směs 2-isopropylthioxanthonu a 4-isopropylthioxanthonu (^{RTM}Quantacure ITX) zcela nahradí stejným množstvím (1 díl) 9,10-dimethoxy-2-ethylanthracenu (Aldrich). Aplikace kompozice a vyhodnocení výsledků se provede stejně jako v příkladu 17. Minimální transmise, potřebná pro zesíťování, je 5 %.

Příklad 23

Kationtový čirý lak na bázi epoxidovaného sojového oleje
Ke 100 dílům epoxidovaného sojového oleje (Edenol D 81, Cognis) se přidají 2 % jodoniové soli jako fotoiniciátoru.
Směsi se nanášejí na bílé dřevotřískové desky, potažené melaminem, za použití 100 µm nože a ozáření se provádí pod 2 x 120 W/cm středotlakými rtuťovými výbojkami při rychlosti pásu 3 x 5 m/min. Použité iniciátory a výsledky vytvrzení jsou

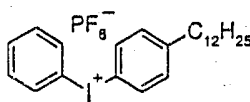
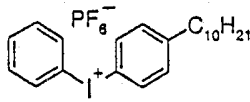
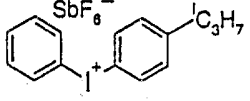
uvedeny v tabulce 3 (s iniciátorem podle vynálezu) a v tabulce 3a (s jodoniovými solemi, které nejsou solemi podle vynálezu).

Tabulka 3

Fotoiniciátor z příkladu	Pozorování po ozáření
1 	dobře vytvrzený film

Tabulka 3a

Porovnání s jodoniovými solemi, které nejsou solemi podle vynálezu

Fotoiniciátor	Pozorování po ozáření
D 	žádné vytvrzení
E 	žádné vytvrzení
F 	žádné vytvrzení

Příklad 24

Modrá tisková barva pro flexografii se připraví důkladným rozetřením:

- 73,2 dílů ^{RTM}Cyracure UVR-6105 (3,4-epoxycyklohexylmethylkarboxylát, Union Carbide),
- 10,5 dílů ^{RTM}Cyracure UVR-6000 (3-ethyl-3-hydroxymethyloxetan, Union Carbide),
- 5,3 dílů ^{RTM}TONE 0301 (ε-kaprolaktone-triol, Union Carbide),
- 0,5 dílů ^{RTM}BYK 307 (polyetherem modifikovaný dimethylpolysiloxanový kopolymer, Byk),
- 10,5 dílů ^{RTM}Irgalit Blue GLO (ftalocyanin mědi, Ciba Specialty Chemicals),

a ještě 6 % (4-isobutylfenyl)-p-tolyljodonium-hexafluorofosfátu (sloučenina z příkladu 1) a 0,5 % směsi 2-isopropylthioxanthonu a 4-isopropylthioxanthonu (^{RTM}Quantacure ITX).

Tato kationtová tisková barva se aplikuje v síle vrstvy 4 mikrometry na aluminiovou fólii za použití nanášecího zařízení K-bar coater a vytvrdí se v expozičním zařízení IST, vybaveným středotlakou rtuťovou výbojkou (120 W/cm). Potištěný substrát se pak zahřívá v sušárně na 100 °C po dobu 5 minut a pevnost povrchu k otěru a odolnost vrstvy vytvrzené tiskové barvy se vyhodnotí podle počtu dvojitých stíracích testů za použití celulózy, napuštěné methylethylketonem (MEK), při kterých ještě nedojde k setření tiskové barvy.

V tomto příkladu při rychlosti tvrzení 100 m/min je tisková barva odolná k otěru a je odolná vůči 12 dvojitým stíracím testům s MEK.

Příklad 25

Tisková barva pro flexografii se připraví a testuje analogicky jak je popsáno v příkladu 24, s tím rozdílem, že místo foto-iniciátoru z příkladu 1 se použije (4-isobutylfenyl)-p-ethylfenyljodonium-hexafluorofosfát (sloučenina z příkladu 8).

Při rychlosti tvrzení 20 m/min je tisková barva odolná k otěru a odolná vůči >50 dvojitým stíracím testům s MEK.

Příklad 26

Tisková barva pro flexografii se připraví a testuje analogicky jak je popsáno v příkladu 24, s tím rozdílem, že místo fotoiniciátoru z příkladu 1 se použije 4-terc-butylyfenyl-p-tolylyjodonium-hexafluorofosfát (sloučenina z příkladu 2).

Při rychlosti tvrzení 70 m/min je tisková barva odolná k otěru a odolná vůči 43 dvojitým stíracím testům s MEK.

Příklad 27

Tisková barva pro flexografii se připraví a testuje analogicky jak je popsáno v příkladu 24, s tím rozdílem, že místo fotoiniciátoru z příkladu 1 se použije 4-[2-(2-methylbutyl)fenyl]-p-tolylyjodonium-hexafluorofosfát (sloučenina z příkladu 3).

Při rychlosti tvrzení 20 m/min je tisková barva odolná k otěru a odolná vůči 48 dvojitým stíracím testům s MEK.

Porovnání se sloučeninou B

Tisková barva pro flexografii se připraví a testuje analogicky jak je popsáno v příkladu 24, s tím rozdílem, že místo fotoiniciátoru z příkladu 1 podle vynálezu se použije di(4-terc-butylyfenyl)jodonium-hexafluorofosfát (B).

I při snížené rychlosti tvrzení 5 m/min není tisková barva ještě odolná k otěru a nevydrží ani jeden dvojitý stírací test s MEK.

Porovnání se sloučeninou C

Tisková barva pro flexografii se připraví a testuje analogicky jak je popsáno v příkladu 24, s tím rozdílem, že místo

fotoiniciátoru z příkladu 1 podle vynálezu se použije di(4-isobutylfenyl)jodonium-hexafluorfosfát (C).

Až do rychlosti tvrzení 20 m/min není tisková barva odolná k otěru a je odolná vůči 9 dvojitým stíracím testům s MEK.

Porovnání se sloučeninou E

Tisková barva pro flexografii se připraví a testuje analogicky jak je popsáno v příkladu 24, s tím rozdílem, že místo fotoiniciátoru z příkladu 1 podle vynálezu se použije n-decylfenyl-fenyljodonium-hexafluorfosfát (E).

Až do rychlosti tvrzení 30 m/min není tisková barva odolná k otěru a je odolná vůči 2 dvojitým stíracím testům s MEK.

Příklad 28

Pozitivní fotorezist

Kompozice se připraví rozpuštěním 37,5 dílů poly[(4-tetrahydropyranyloxystyren)-ko-(4-hydroxystyrenu)], sestávajícího ze 31 mol% 4-tetrahydropyranyloxystyrenu a 69 mol% 4-hydroxystyrenu, ve 120 dílech propylenglykolmethylether-acetátu (PGMEA) a následným rozpuštěním jedné z níže uvedených jodoniových solí, ve všech případech v koncentraci 2,0 %, vztaženo na množství přítomného polymeru. Analogicky jako v příkladu 17, kompozice se nanese ve vrstvě síly 1 mikrometru na aluminiovou fólii za použití odstředivého nanášení při 2 000 ot/min. Po 60tívteřinovém vysušení při 110 °C na plotně, analogicky jako v příkladu 17, se provede expozice přes chromovou masku o různých optických hustotách za použití kontaktní metody. Ozáření se provede vysokotlakou rtuťovou výbojkou po dobu 120 vteřin v přístroji Oriel („penetrative UV exposure apparatus Oriel Type 7 800"). Intenzita radiace, měřená sondou OAI 220, je 1,4 mW/cm², intenzita, naměřená sondou OAI 400 je 2,3 mW/cm². Před vyvoláním se provede

poexpoziční vypečení při teplotě 100 °C na horké plotně po dobu 60 vteřin. Vrstva se vyvolává po dobu 60 vteřin ve 2,38%ním vodném roztoku tetramethylamoniumhydroxidu, propláchne se ve vodě po dobu 10 vteřin a vysuší se proudem stlačeného vzduchu. Stanovení minimální relativní expoziční dávky se provede stejně jak je popsáno v příkladu 17, s tím rozdílem, že v tomto případě se stanoví první transmisní pole, při kterém se ve vývojce odstraní pozitivní rezist.

Získají se tyto výsledky:

- a) (4-isobutylfenyl)-p-tolyljodonium-hexafluorfosfát, sloučenina z příkladu 1, použitá jako jodoniová sůl: Minimální hodnota transmise, při které se rezist úplně vyvolá, je 16 %, což odpovídá expoziční energii 26,9 mJ/cm² (při použití sondy OAI 220).
- b) (4-isobutylfenyl)-m-tolyljodonium-hexafluorfosfát, sloučenina z příkladu 6, použitá jako jodoniová sůl: Minimální hodnota transmise, při které se rezist úplně vyvolá, je také 16 %, což odpovídá expoziční energii 26,9 mJ/cm² (při použití sondy OAI 220).
- c) (4-isobutylfenyl)-p-tolyljodonium-p-tosylát, sloučenina z příkladu 11, použitá jako jodoniová sůl: Minimální hodnota transmise, při které se rezist úplně vyvolá, je také 16 %, což odpovídá expoziční energii 26,9 mJ/cm² (při použití sondy OAI 220).

Příklad 29

Chemicky zesílený pozitivní fotorezist

Formulace, obsahující chemicky zesílený pozitivní rezist, se připraví smísením následujících složek:

100,00 dílů pryskyřičného pojiva (kopolymer ze 22 mol% styrenu, 69 mol% p-hydroxystyrenu a 9 mol% terc-butylakrylátu, o molekulové hmotnosti Mw 9 850; ^{RTM}Maruzen MARUKA LYN CUR PHS/STY/TBA, Maruzen Oil Company, Japonsko),

08.02.01

- 0,48 dílů egalizačního činidla (FC-430, firma 3M),
- 475,00 dílů propylenglykolmethylether-acetátu (PGMEA) (Tokyo Kasei, Japonsko),
- 4,0 dílů fotokyselinového generátoru z příkladu 14.

Rezistová formulace se nanese na křemíkovou destičku, modifikovanou hexamethyl-dimethylsilanem, odstředivou metodou při 3 000 ot/min po dobu 45 vteřin a zahřeje se na 140 °C na horké plotně po dobu 90 vteřin, čímž se získá film o síle 800 nm. Rezistový film se pak exponuje UV zářením vlnové délky 254 nm skrze úzkopásmový interferenční filtr a křemennou masku s více optickými hustotami, s použitím vysokotlaké rtuťové výbojky UXM-501MD (Ushio) a soukrytového přípravku Canon PLA-521. Po expozici se vzorky vypékají po dobu 90 vteřin při 140 °C na horké plotně a vyvolají se. Expoziční intenzita se měří přístrojem Unimeter UIT-150 (Ushio). Ze změřené kontrastní křivky se určí dávka „Dose to Clear“ (E_0), která je právě zapotřebí k tomu, aby se zcela odstranil rezistový film při 60ti vteřinovém ponoření do 1,79%ního vodného roztoku tetramethylamoniumhydroxidu jako vývojky. Hodnota E_0 je 0,68 mJ/cm².

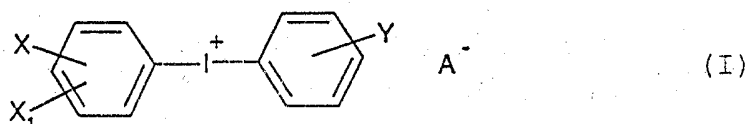
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Radiačně senzitivní kompozice, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje

(a1) kationtově nebo kyselé katalyticky polymerizovatelnou nebo zesíťovatelnou sloučeninu, nebo

(a2) sloučeninu, která zvyšuje její rozpustnost ve vývojce působením kyseliny; a

(b) přinejmenším jednu diaryljodoniovou sůl vzorce I



kde

X je rozvětvená C₃-C₂₀alkylová skupina nebo C₃-C₈cykloalkylová skupina;

X₁ je atom vodíku, lineární C₁-C₂₀alkylová skupina, rozvětvená C₃-C₂₀alkylová skupina nebo C₃-C₈cykloalkylová skupina;

za podmínky, že součet atomů uhlíku v X a X₁ je roven přinejmenším 4;

Y je lineární C₁-C₁₀alkylová skupina, rozvětvená C₃-C₁₀alkylová skupina nebo C₃-C₈cykloalkylová skupina;

A⁻ je nenukleofilní anion, zvolený ze skupiny: (BF₄)⁻, (SbF₆)⁻, (PF₆)⁻, (B(C₆F₅))₄⁻, C₁-C₂₀alkylsulfonátová skupina, C₂-C₂₀haloalkylsulfonátová skupina, nesubstituovaná C₆-C₁₀arylsulfonátová skupina, kafrsulfonátová skupina, C₁-C₂₀perfluoralkylsulfonylmethidová skupina, C₁-C₂₀perfluoralkylsulfonylimidová skupina, a C₆-C₁₀arylsulfonátová skupina, substituovaná atomem halogenu,

skupinou NO_2 , $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylovou skupinou, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ haloalkylovou skupinou, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkoxylovou skupinou nebo skupinou COOR_1 ; a

R_1 je $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alkylová skupina, fenylová skupina, benzylová skupina; nebo fenylová skupina, která je monosubstituována nebo polysubstituována $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylovou skupinou, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkoxylovou skupinou nebo atomem halogenu;

za podmínky, že dva fenylové kruhy na atomu jodu nejsou identicky substituovány.

2. Radiačně senzitivní kompozice podle nároku 1, k t e r á s e v y z n a č u j e t í m , že ve sloučeninách vzorce I substituent X je rozvětvená $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ alkylová skupina nebo cyklohexylová skupina.

3. Radiačně senzitivní kompozice podle nároku 1, k t e r á s e v y z n a č u j e t í m , že ve sloučeninách vzorce I substituent Y je lineární $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkylová skupina nebo cyklohexylová skupina.

4. Radiačně senzitivní kompozice podle nároku 1, k t e r á s e v y z n a č u j e t í m , že ve sloučeninách vzorce I substituent A^- je nenukleofilní anion, zvolený ze skupiny: $(\text{PF}_6)^-$, $(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5))_4^-$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylsulfonátová skupina, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ haloalkylsulfonátová skupina, nesubstituovaná fenylsulfonátová skupina, kafersulfonátová skupina, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ perfluoralkylsulfonylmethidová skupina, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ perfluoralkylsulfonylimidová skupina, a fenylsulfonátová skupina, substituovaná atomem halogenu, skupinou NO_2 , $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylovou skupinou, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ haloalkylovou skupinou, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkoxylovou skupinou nebo skupinou COOR_1 .

5. Radiačně senzitivní kompozice podle nároku 1, k t e r á s e v y z n a č u j e t í m , že ve sloučeninách vzorce I

X je rozvětvená C₄-C₆alkylová skupina nebo cyklohexylová skupina;

X₁ je atom vodíku nebo rozvětvená C₄-C₆alkylová skupina;

Y je lineární C₁-C₄alkylová skupina, rozvětvená C₃-C₄alkylová skupina nebo cyklohexylová skupina;

A⁻ je nenukleofilní anion, zvolený ze skupiny: (PF₆)⁻, kafrsulfonátová skupina a C₁-C₄alkylsubstituovaná fenylsulfonátová skupina.

6. Radiačně senzitivní kompozice podle nároku 1, k t e r á s e v y z n a č u j e t í m , že komponenta (a1) je přinejmenším jedna sloučenina, zvolená ze skupiny: cykloalifatické epoxysloučeniny, glycidylethery, oxetanové sloučeniny, vinylethery, kysele síťovatelné melaminové pryskyřice, kysele síťovatelné hydroxymethylenové sloučeniny a kysele síťovatelné alkoxymethylenové sloučeniny.

7. Radiačně senzitivní kompozice podle nároku 1, k t e r á s e v y z n a č u j e t í m , že komponenta (a2) je přinejmenším jedna sloučenina, zvolená ze skupiny: cykloalifatické kopolymery, kopolymery obsahující 4-hydroxyfenylovou skupinu, kopolymery obsahující anhydrid kyseliny maleinové, kopolymery obsahující kyselinu akrylovou, kopolymery obsahující estery kyseliny akrylové, a kopolymery obsahující estery kyseliny metakrylové, za podmínky, že tyto kopolymery nesou funkční skupiny, které zvyšují rozpustnost polymeru v alkalické vývojce po reakci s kyselinou.

8. Radiačně senzitivní kompozice podle nároku 1, k t e r á s e v y z n a č u j e t í m , že vedle komponent (a1) nebo (a2) a (b) ještě obsahuje přinejmenším jednu senzibilátorovou

sloučeninu (d), zvláště benzofenon, thioxanthon, anthracen, nebo jejich deriváty.

9. Použití sloučeniny vzorce I podle nároku 1 jako donoru fotolatentní kyseliny v polymeraci nebo síťování kationtově nebo kyselou katalýzou polymerizovatelných nebo síťovatelných sloučenin, nebo pro zvýšení rozpustnosti sloučenin, zvyšujících jejich rozpustnost ve vývojce působením kyseliny.
10. Metoda fotopolymerace nebo síťování kationtově nebo kyselou katalýzou polymerizovatelných nebo síťovatelných sloučenin, která se vyznačuje působením elektromagnetického záření nebo svazku elektronů, při kteréžto metodě se sloučenina vzorce 1 podle nároku 1 použije jako donor fotolatentní kyseliny.
11. Potažený substrát, který se vyznačuje tím, že je potažen alespoň na jednom povrchu kompozicí podle nároku 1.
12. Metoda přípravy reliéfních obrazů, která se vyznačuje tím, že se sloučenina podle nároku 1 aplikuje na substrát a pak se obrazotvorně exponuje.
13. Fotorezist, který se vyznačuje tím, že obsahuje sloučeninu vzorce I jako radiačně senzitivní donor kyseliny.
14. Fotorezist podle nároku 13, který se vyznačuje tím, že je negativní fotorezist.

15. Fotorezist podle nároku 13, k t e r ý s e v y z n a -
č u j e t í m , že je pozitivní fotorezist.

16. Fotorezist podle nároku 13, k t e r ý s e v y z n a -
č u j e t í m , že je chemicky zesílený fotorezist.

17. Použití sloučeniny vzorce I jako radiačně senzitivního
donoru kyseliny při přípravě nátěrových kompozic, kompozic
pro práškové potahování, tiskových barev, tiskových desek,
dentálních přípravků, pryskyřic pro stereolitografii,
adhezív, antiadhezivních potahů, barevných filtrů,
rezistových materiálů nebo materiálů pro obrazový záznam.

18. Metoda podle nároku 10, k t e r á s e v y z n a č u j e
t í m , že se používá při výrobě nátěrových kompozic, kompozic
pro práškové potahování, tiskových barev, tiskových desek,
dentálních přípravků, pryskyřic pro stereolitografii,
adhezív, antiadhezivních potahů, barevných filtrů,
rezistových materiálů nebo materiálů pro obrazový záznam.

19. Sloučenina vzorce I podle nároku 1.