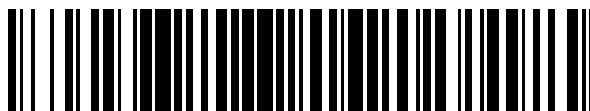


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 172**

51 Int. Cl.:
G03F 7/32 (2006.01)
C07C 43/178 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01100222 .7**
96 Fecha de presentación: **02.01.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1115035**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.07.2001**

54 Título: **Aductos de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico y su utilización en reveladores fotorresistentes**

30 Prioridad:
04.01.2000 US 477600

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.11.2012

73 Titular/es:
AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)
7201 Hamilton Boulevard
Allentown, PA 18195-1501, US

72 Inventor/es:
LASSILA, KEVIN RODNEY;
UHRIN, PAULA ANN y
SCHWARTZ, JOEL

74 Agente/Representante:
DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 391 172 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aductos de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico y su utilización en reveladores fotorresistentes

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a aductos de diol acetilénico óxido de alquileno, su fabricación y su utilización para reducir la tensión superficial en sistemas de base acuosa, en particular en reveladores acuosos de fotorresistentes.

10 La capacidad de reducir la tensión superficial del agua es de gran importancia en recubrimientos, tintas, adhesivos y formulaciones agrícolas con base de agua, dado que una menor tensión superficial se traduce en una mejor humectación del sustrato en formulaciones reales. La reducción de la tensión superficial en sistemas de base acuosa se consigue, generalmente, mediante la adición de surfactantes. Las características de rendimiento que resultan de la adición de surfactantes incluyen una cobertura superficial mejorada, menos defectos, y distribución
15 más uniforme. El comportamiento de la tensión superficial en equilibrio es importante cuando el sistema está en reposo. Sin embargo, la capacidad de reducir la tensión superficial en condiciones dinámicas es de gran importancia en aplicaciones en las que se utilizan altas velocidades de creación de superficie. Dichas aplicaciones incluyen pulverización, aplicación con rodillo y por cepillado de recubrimientos o pulverización de formulaciones agrícolas, o huecogrado a alta velocidad o impresión por inyección de tinta. La tensión superficial dinámica es una cualidad
20 fundamental que proporciona una medición de la capacidad de un surfactante para reducir la tensión superficial y proporcionar humectación en dichas condiciones de aplicación a alta velocidad.

Los surfactantes no iónicos tradicionales, tales como alquilfenol o etoxilatos de alcohol, y copolímeros de óxido de etileno (EO)/óxido de propileno (PO) tienen un excelente comportamiento de tensión superficial en equilibrio pero se
25 caracterizan generalmente por tener una mala reducción de la tensión superficial dinámica. Por el contrario, algunos surfactantes aniónicos tales como dialquilsulfosuccinatos sódicos pueden proporcionar buenos resultados dinámicos, pero estos son muy espumosos y otorgan sensibilidad al agua al recubrimiento acabado.

Los surfactantes basados en glicoles acetilénicos tales como 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol y sus etoxilatos son
30 conocidos por su buen equilibrio de capacidades de reducción de la tensión superficial en equilibrio y dinámica con pocas de las características negativas de los surfactantes no iónicos y aniónicos tradicionales.

Para muchas aplicaciones, sería deseable producir derivados de diol acetilénico que tengan propiedades alternativas. Por ejemplo, en aplicaciones en las que se requiere un excelente rendimiento dinámico, a menudo es
35 deseable tener un surfactante que tenga una mayor concentración de agregación crítica (límite de solubilidad o concentración micelar crítica) dado que mayores concentraciones globales de surfactante conducen a un mayor flujo difusivo de surfactante a una superficie recién creada y, por consiguiente, una menor tensión superficial dinámica. Tradicionalmente, los surfactantes de diol acetilénico con mayor solubilidad en agua se han obtenido mediante
40 reacción del compuesto original con óxido de etileno; mayores grados de etoxilación proporcionan mayor solubilidad en agua. Desafortunadamente, el aumento del nivel de etoxilación también introduce una tendencia a la formación de espuma, introduciendo ineficiencias durante la formulación, defectos durante la aplicación y problemas con el proceso en otras aplicaciones. El problema de la formación de espuma es particularmente conflictivo en reveladores de fotorresistentes utilizados en la fabricación de semiconductores.

45 Las demandas de fabricación de semiconductores han requerido la utilización de surfactantes de alto rendimiento y agentes humectantes en formulaciones reveladoras de fotorresistentes. A medida que las características de línea se contraen a tamaños más pequeños y los materiales de sustrato fotorresistente se vuelven de naturaleza más alifática (es decir, que tienen menos energía superficial), se han estado formulando soluciones reveladoras acuosas con agentes que reducen la tensión superficial. Otros requisitos para estos reveladores es que tengan baja
50 tendencia a formar espuma. Esto es acentuado por el movimiento hacia mayores tamaños de pastilla. La baja formación de espuma es particularmente importante cuando se utilizan técnicas de "spray-puddle" (pulverización en charco "puddle" del revelador), dado que el arrastre de microburbujas durante la extensión de la solución sobre la superficie fotorresistente puede conducir a defectos. Los surfactantes que se han utilizado en el pasado para aumentar la humectación del fotorresistente habitualmente conducen a una mayor formación de espuma. En su
55 mayor parte, la industria se ha centrado en el efecto de surfactantes sobre el rendimiento del fotorresistente, tales como contraste, dimensión crítica y nitidez de características. Aunque la capacidad de limpieza de sustratos subyacentes mejora mediante los surfactantes habituales, la formación de espuma sigue siendo un problema.

El hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) es el producto químico escogido en soluciones alcalinas acuosas para
60 revelar fotorresistentes según el documento Microlithography, Science and Technology [Microlitografía, ciencia y tecnología], editado por J. R. Sheats y B. W. Smith, Marcel Dekker, Inc., 1998, págs. 551-553. Los surfactantes se añaden a las soluciones acuosas de TMAH para reducir el tiempo de revelado y la formación de velo y para mejorar la humectación de la superficie.

65 El documento US 5.098.478 da a conocer composiciones de tinta de base acuosa que comprenden agua, un pigmento, un surfactante no iónico y un agente solubilizante para el surfactante no iónico. La tensión superficial

dinámica en composiciones de tinta para impresión por huecogrado para publicación debe reducirse a un nivel de aproximadamente 25 a 40 dinas/cm para garantizar que no surgirán problemas de imprimibilidad.

5 El documento US 5.562.762 da a conocer una tinta de inyección acuosa, a base de agua, colorantes disueltos y una amina terciaria que tiene dos sustituyentes de polietoxilato y que una baja tensión superficial dinámica es importante en la impresión por inyección de tinta.

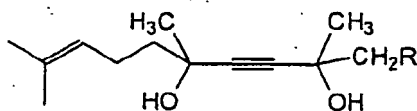
10 En aplicaciones que requieren un buen rendimiento dinámico y baja formación de espuma, los surfactantes a base de glicol acetilénico se han convertido en estándares para la industria. Las siguientes patentes y artículos describen diversos alcoholes acetilénicos y sus etoxilatos como agentes tensioactivos:

15 Los documentos US 3.268.593 y Leeds, y otros, *I&EC Product Research and Development* 1965, 4, 237, dan a conocer aductos de óxido de etileno de alcoholes acetilénicos terciarios representados mediante la fórmula estructural



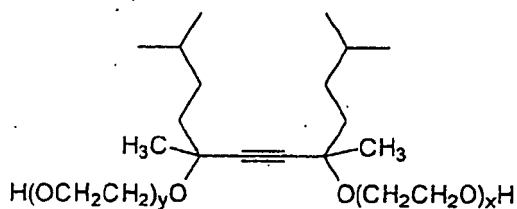
20 en la que R₁ y R₄ son radicales alquilo que tienen de 3-10 átomos de carbono y R₂ y R₃ son metilo o etilo y x e y tienen una suma en el intervalo de 3 a 60, ambos inclusive. Los aductos de óxido de etileno específicos incluyen los aductos de óxido de etileno de 3-metil-1-nonin-3-ol, 7,10-dimetil-8-hexadecino-7,10-diol; 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol y 4,7-dimetil-5-decino-4,7-diol. Preferentemente, los aductos de óxido de etileno varían entre 3 y 20 unidades. También se da a conocer un proceso para la fabricación de materiales de este tipo utilizando catalizadores de trialkilamina.

25 El documento US 4.117.249 da a conocer aductos con 3 a 30 moles de óxido de etileno (EO), de glicoles acetilénicos representados mediante la fórmula estructural



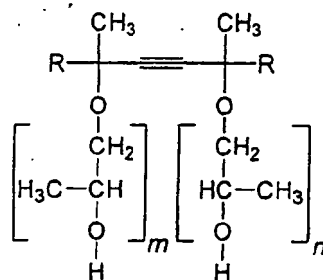
30 en la que R es hidrógeno o un radical alquileo. Se reconoce que los glicoles acetilénicos tienen utilidad como agentes tensioactivos, dispersantes, agentes antiespumantes no iónicos y estabilizantes de viscosidad.

El documento US 5.650.543 da a conocer glicoles acetilénicos etoxilados de la forma



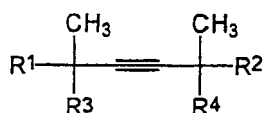
35 donde x e y son números enteros y la suma es de 2-50. Estos surfactantes son notables debido a que otorgan una capacidad de formular composiciones de recubrimiento y de tinta capaces de aplicación a alta velocidad.

40 El documento JP 2636954 B2 da a conocer aductos de óxido de propileno de fórmula



5 donde R = alquilo C1-8; m+n = número entero de 1 a 100. Estos compuestos se preparan haciendo reaccionar a glicoles acetilénicos y óxido de propileno en presencia de catalizadores ácidos de Lewis tales como BF₃. Se expone que los catalizadores de amina son inactivos para la adición de óxido de propileno a dioles acetilénicos. Se dice que los aductos de óxido de propileno son útiles como mejoradores de la humectabilidad para aceite antioxidante, antiespumantes, dispersores para pesticidas y agentes humectantes para adhesivos. También son efectivos mejorando la humectabilidad de aceites y tienen una capacidad antiespumante mejorada.

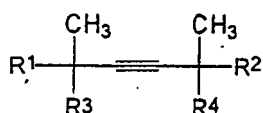
10 El documento JP 2621662 B2 describe dispersiones de colorante o agente de revelado para papel de impresión térmico que contiene derivados de óxido de propileno (PO) de un diol acetilénico de forma



15 donde R¹ y R² son -CH₃, -C₂H₅, -C₄H₉; R³ y R⁴ son -(OC₃H₇)_mOH o -OH, donde m es un número entero de 1-10.

El documento JP 04071894 A describe soluciones de recubrimiento que contienen una dispersión de un precursor de colorante donador de electrones incoloro y una dispersión de revelador. Como mínimo uno de ellos contiene, como mínimo, un tipo de cera que tiene un punto de fusión, como mínimo, de 60°C y, como mínimo, un derivado de EO o PO de un diol acetilénico de fórmula

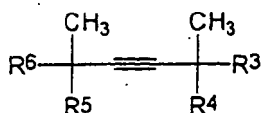
20



25 donde R¹ y R⁴ representan cada uno metilo, etilo, propilo, o butilo y R² y R³ son cada uno -(OC₂H₅)_nOH, o -(OC₃H₇)_nOH (n es 1-10), o OH, mezclados y dispersados.

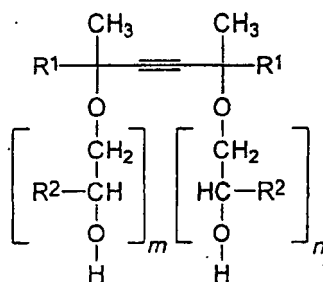
El documento JP 2569377 B2 da a conocer un material de registro que contiene dispersiones de un precursor de colorante donador de electrones sustancialmente incoloro y un revelador. Cuando se prepara, como mínimo, una de estas dispersiones, como mínimo uno de los compuestos

30



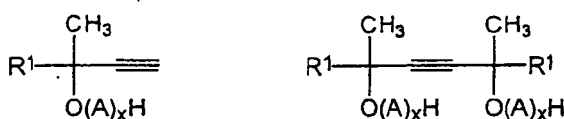
35 donde R³ y R⁶ = metilo, etilo, propilo o butilo; y R⁴ y R⁵ = -(OC₂H₄)_mOH, -(OC₃H₆)_mOH (donde m = un número entero de 1-10) o se añade -OH.

El documento JP 09150577 A da a conocer un medio de registro sensible al calor que contiene, en la capa sensible al calor, un leucocolorante y el 0,1-1,0% en peso de un etoxilato o propoxilato de un glicol acetilénico de forma



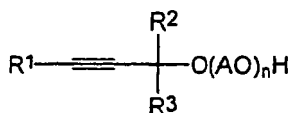
donde R¹ = metilo, etilo, propilo o butilo; R² = hidrógeno o metilo; y n y m = 1-10.

5 El documento JP 04091168 A da a conocer sílice que ha sido tratada en superficie con compuestos de forma



10 donde R¹ = alquilo C1-8, A = residuo de alquilenglicol C2-3, R¹ y A en una molécula pueden ser iguales o diferentes, x e y = cada uno un número entero de 0-25.

15 El documento JP 06279081 A describe un proceso de fabricación para un material endurecedor de mortero de cemento-hormigón al que se le añade el 0,5-10% en peso de un alcohol acetilénico o alcoxilato de diol, junto con surfactantes del grupo del flúor y/o surfactantes del grupo del silicio. El material acetilénico puede expresarse mediante la fórmula



20 donde R¹ = H o -C(R²)(R³)(O(AO)_nH); R² y R³ = radicales alquilo C1-8, A = radicales alquilenos C2-3 y n = 0-30.

25 El documento JP 03063187 A da a conocer la utilización de productos de adición de glicol acetilénico y óxido de etileno y/o óxido de propileno en composiciones de solución humectadora acuosa concentrada para impresión offset. En un ejemplo, el aducto con de 8 a 12 moles de óxido de etileno/de 1 a 2 moles de óxido de propileno de 3,5-dimetil-4-octino-3,5-diol se utiliza en una solución humectadora. Otros ejemplos muestran la utilización de solamente derivados de óxido de etileno de dioles acetilénicos.

30 Aunque los derivados de diol acetilénico que contienen tanto óxido de etileno (EO) como óxido de propileno (PO) se han enseñado como una clase general de materiales, habitualmente como potenciales extensiones de trabajo que se habían realizado con derivados de óxido de etileno, no se han preparado ni evaluado ejemplos reales de un derivado de EO/PO diol acetilénico en base a 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol o 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecino-5,8-diol. No hay descripciones de ningún proceso que podría utilizarse para preparar materiales de este tipo.

35 La utilización de surfactantes en composiciones reveladoras de fotorresistentes se ha conocido durante, como mínimo, dos décadas.

40 El documento US 4.374.920 da a conocer la utilización de un surfactante no iónico en una composición reveladora alcalina acuosa para planchas de impresión litográfica y fotorresistente de trabajo en positivo. El surfactante era tetrametildecinodiol o tetrametildecinodiol etoxilado. Los surfactantes específicos eran SURFYNOL® 440, 465 y 485 surfactantes de Air Products and Chemicals, Inc.

45 El documento US 4.833.067 da a conocer soluciones reveladoras acuosas para composiciones fotorresistentes de trabajo en positivo que contienen un compuesto básico orgánico libre de iones metálicos, tal como hidróxido de tetrametilamonio y colina, como ingrediente principal y de 50 a 5000 ppm de un alcohol acetilénico. Se dice que estas soluciones reveladoras acuosas tienen una mayor humectación de superficie y una menor formación de espuma.

El documento US 5.069.996 da a conocer composiciones reveladoras de fotorresistentes que contienen TMAH, resina novolac, un surfactante de tetrametildecinodiol etoxilato, un desespumante y agua.

El documento US 5.756.267 da a conocer soluciones reveladoras útiles en la fabricación de pantallas de cristal líquido. Estas soluciones contienen agua, una base de amonio cuaternario tal como TMAH, un agente tensioactivo de sal de amonio cuaternario, una alcanolamina y un agente tensioactivo a base de alcohol acetilénico que es el mismo que los dados a conocer por la patente '067.

El documento US 5.922.522 da a conocer soluciones reveladoras para fotorresistentes que contienen un agente anti-velo que es una mezcla de un surfactante de etoxilato y un surfactante de propoxilato. Aunque no se da ningún ejemplo de dicho compuesto, se dice que las unidades de óxido de etileno y las unidades de óxido de propileno pueden incorporarse en una cadena en la misma molécula. Se dice que estos surfactantes son, preferentemente, aniónicos y tienen un extremo hidrófobo en la molécula formada a partir de alcoholes tales como nonilfenol, octilfenol y tristirilfenol.

El documento JP 10-319606 da a conocer un revelador de fotorresistentes que contiene agua, sustancia alcalina y un copolímero de bloque que tiene la fórmula HO-A-B-A-H en la que A y B son un grupo óxido de polietileno o un grupo óxido de polipropileno, conteniendo la molécula ambos grupos. Estos copolímeros de bloque, sin embargo, son muy susceptibles a formar micelas que pueden causar defectos de superficie en aplicaciones microelectrónicas.

El documento EP 0 618 243 A2 se refiere a un agente espesante que comprende un derivado de poliuretano y alquileno alcoxilado en el que las unidades de óxido de alquileno pueden ser óxido de etileno o mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno.

El documento JP 03 163038 A se refiere al aducto de óxido de propileno de acetilenglicol.

A pesar de las ventajas en este sector de fabricación de semiconductores, sigue existiendo la necesidad de nuevos surfactantes que puedan rebajar eficientemente la tensión superficial en un revelador, a medida que éste se aplica a un fotorresistente expuesto mientras se minimiza la producción de espuma.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

La presente invención da a conocer dioles acetilénicos alcoxilados que actúan como surfactantes para composiciones de base acuosa de las estructuras indicadas en la reivindicación 1.

Por "base acuosa", "acuoso/a" o "medio acuoso" se entiende, para fines de la presente invención, un disolvente o medio dispersante líquido que comprende, como mínimo, aproximadamente el 90% en peso, preferentemente como mínimo aproximadamente el 95% en peso de agua. Obviamente, un medio completamente compuesto por agua también se incluye y es el más preferente. También para fines de la presente invención, las expresiones "revelador de fotorresistentes" y "limpieza de equipos electrónicos" son intercambiables.

Es deseable que una solución acuosa del diol acetilénico alcoxilado demuestre una tensión superficial dinámica de menos de 35 dinas/cm a una concentración de $\leq 0,5\%$ en peso en agua a 23°C y 1 burbuja/segundo según el método de presión máxima de burbuja. El método de presión máxima de burbuja de medición de la tensión superficial se describe en el documento *Langmuir* 1986, 2, 428-432.

También se da a conocer un método para rebajar la tensión superficial en equilibrio y dinámica de composiciones acuosas mediante la incorporación de estos compuestos de diol acetilénico alcoxilado.

También se da a conocer un método para aplicar una composición que contiene un compuesto inorgánico u orgánico de base acuosa a una superficie para recubrir parcial o totalmente la superficie con la composición de base acuosa, conteniendo la composición una cantidad efectiva de un compuesto de diol acetilénico alcoxilado de la estructura anterior para reducir la tensión superficial dinámica de la composición de base acuosa.

Existen ventajas significativas asociadas con la utilización de estos dioles acetilénicos alcoxilados en composiciones de limpieza de base acuosa de equipos electrónicos y estas ventajas incluyen:

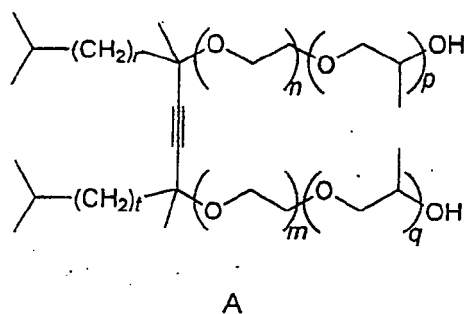
- capacidad de producir composiciones que tienen bajo contenido orgánico volátil, haciendo de este modo a estos surfactantes de diol acetilénico alcoxilado favorables para el medio ambiente;
- capacidad de formular composiciones capaces de aplicación a alta velocidad;
- capacidad de controlar las características de formación de espuma de la composiciones de base acuosa;
- capacidad de formular soluciones de limpieza de equipos electrónicos y procesamiento de baja tensión superficial, incluyendo soluciones reveladoras de fotorresistentes, para la industria de fabricación de semiconductores con buena humectación y espuma extremadamente baja; y
- capacidad de producir algunos miembros de la clase utilizando un proceso químico similar al utilizado para producir etoxilatos de diol acetilénico.

Debido a sus excelentes propiedades surfactantes y a la capacidad de controlar la espuma, es probable que estos materiales sean útiles en muchas aplicaciones en las que la reducción de la tensión superficial dinámica y en equilibrio y una espuma baja son importantes.

La utilización de estos materiales en formulaciones reveladoras de fotorresistentes es de particular importancia, debido a su capacidad para proporcionar todas las ventajas de la reducción de la tensión superficial más un extraordinario rendimiento en la reducción de la formación de espuma.

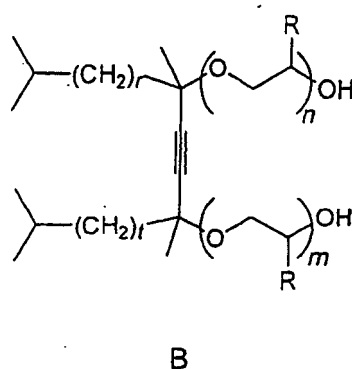
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a compuestos de las fórmulas A y B.



donde $(n + m)$ y $(p + q)$ pueden variar, cada uno entre 1 y 30. Es preferente que $(n + m)$ sea de 1,3 a 15 y de la forma más preferente de 1,3 a 10. Es preferente que $(p + q)$ sea de 1 a 10, más preferente 1-3 y de la forma más preferente 2. En la fórmula A, r y t son 1 ó 2, especialmente $r = t$, es decir, la parte de diol acetilénico de la molécula es 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol o 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecino-5,8-diol.

Los restos de óxido de alquileo representados por (OC_2H_4) son las $(n + m)$ unidades de óxido de etileno (EO) polimerizado y los representados por (OC_3H_6) son las $(p + q)$ unidades de óxido de propileno (PO) polimerizado. Los productos en los que las unidades de EO y PO están, cada una, segregadas conjuntamente se denominan como derivados de alcoxilato de "bloque". Los productos en los que las unidades de EO y PO están distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica se denominan como derivados de alcoxilato "aleatorios". Los derivados aleatorios pueden representarse mediante la fórmula B



donde R es hidrógeno o metilo y $(n+m) = 2 - 60$ con la condición de que el compuesto contenga, como mínimo, un óxido de etileno y, como mínimo, una unidad de óxido de propileno; y r y t son 1 ó 2, especialmente $r = t$.

Las composiciones de bloque de estructura A pueden prepararse mediante reacción de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol o 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecino-5,8-diol con las cantidades requeridas de óxido de etileno, seguido por óxido de propileno en presencia de un catalizador adecuado. Los catalizadores adecuados incluyen trialkilaminas y ácidos de Lewis, particularmente BF_3 . Como alternativa, las composiciones pueden prepararse mediante reacción de un etoxilato de diol acetilénico pre-formado con óxido de propileno en presencia de un catalizador apropiado. En este caso de un etoxilato de diol acetilénico preformado, puede ser posible utilizar KOH u otros catalizadores alcalinos para llevar a cabo la reacción con óxido de propileno, siempre que la cantidad de óxido de etileno que se ha añadido sea suficiente para cubrir esencialmente toda la funcionalidad del alcohol terciario.

El proceso preferente para preparar los alcoxilatos de diol acetilénico utiliza BF_3 o catalizadores de trialquilamina. La utilización de BF_3 permite la rápida preparación de derivados que contienen cantidades relativamente grandes de óxido de propileno. Sin embargo, las composiciones preparadas con catalizadores de trialquilamina, especialmente trimetilamina, son preferentes por varias razones. Pueden prepararse utilizando un proceso muy similar al utilizado para fabricar etoxilatos de diol acetilénico sin química de sub-productos significativa. En particular, los catalizadores de trialquilamina permiten la preparación de 2 moles de derivados recubiertos en el extremo por óxido de propileno a alta selectividad, utilizando un proceso en un solo recipiente, altamente eficaz.

Con respecto a los procesos para la preparación de aductos de diol acetilénico EO/PO, los materiales de partida de diol acetilénico terciario pueden prepararse de diversas maneras conocidas, tales como las descritas en los documentos US 2.250.445; US 2.106.180 y US 2.163.720. El material de partida de diol acetilénico puede contener de 8 a 26 carbonos. Es preferente que el material de partida de diol acetilénico contenga de 14 a 16 carbonos, y es preferente de la forma más particular que sea 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol o 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecino-5,8-diol.

Pueden utilizarse diversos catalizadores básicos para promover la reacción entre el óxido de alquileo y los glicoles terciarios acetilénicos en los que los grupos hidroxilo están unidos a un átomo de carbono en una posición alfa con respecto a los enlaces acetilénicos según la presente invención. Las aminas alifáticas terciarias, concretamente trialquilaminas tales como trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, dimetiletilamina, dietilmetilamina y similares, son catalizadores particularmente ventajosos para la reacción. Dichas aminas alifáticas terciarias catalizan la reacción de adición a una velocidad rápida a temperaturas y presiones moderadamente bajas sin inducir escisión del glicol acetilénico. Es preferente trimetilamina, debido a su alta capacidad catalítica y longevidad en la reacción.

Tal como se conoce en la técnica, la utilización de catalizadores fuertemente básicos tales como hidróxido sódico, especialmente a altas temperaturas de aproximadamente 150°C , induce la escisión de los glicoles terciarios acetilénicos y, por esta razón, debe evitarse, a menos por supuesto, que se haya añadido suficiente óxido de etileno para impedir la sustancial descomposición de la funcionalidad de alcohol acetilénico terciario. Una vez que los grupos hidroxilo terciarios del glicol acetilénico han reaccionado con óxido de etileno, el aducto resultante muestra la marcada estabilidad de un éter. Los aductos son tan estables que pueden calentarse con una base concentrada tal como hidróxido sódico a temperaturas elevadas, mientras que un tratamiento comparable de glicol acetilénico inicial viene acompañado por una importante degradación. Por consiguiente, pueden utilizarse catalizadores fuertemente básicos, tales como los hidróxidos de metales alcalinos, para aumentar la longitud de la cadena de óxido de polialquileo una vez que los aductos iniciales se han formado y protegido contra la descomposición. Se prevé que también podrían utilizarse hidróxidos de metales alcalinos para promover la adición de óxido de propileno a aductos de EO o PO iniciales con cantidades suficientemente bajas de funcionalidad de alcohol acetilénico terciario residual.

La reacción de adición catalizada con trialquilamina puede realizarse a presión atmosférica (15 psig; 1 bar) o superatmosférica de moderada a baja (30-300 psig; 2-20 bar). La utilización de presiones superatmosféricas de moderadas a bajas es preferente, dado que obvia la necesidad de reciclar el óxido de etileno y el óxido de propileno que no reaccionaron; y generalmente avanza a velocidades más rápidas que las adiciones llevadas a cabo a presiones atmosféricas. El efecto de la presión sobre la velocidad es particularmente importante en la reacción con óxido de propileno, y es preferente, por lo tanto, que las reacciones se realicen a presiones por encima de 30 psig (2 bar). Es particularmente preferente que el proceso se lleve a cabo a una presión mayor de 60 psig (4 bar). Otro beneficio de realizar la reacción a presión es que dichas reacciones pueden llevarse a cabo con agitación eficiente ordinaria, mientras que las reacciones realizadas a presión atmosférica a menudo funcionan mejor cuando se utiliza un agitador de tipo de dispersión. Aunque la reacción puede llevarse a cabo a presión más baja, las velocidades de reacción y, por lo tanto, la productividad del reactor, se resienten. Realizar la reacción a presiones muy por encima de aproximadamente 300 psig (20 bar) probablemente tendría solamente beneficios marginales y aumentaría el coste del equipo requerido para la fabricación. Es preferente operar a 100 psig (6,7 bar).

La temperatura a la cual se ejecuta la reacción para reacciones catalizadas con trialquilamina dependerá del sistema particular y la concentración de catalizador. Generalmente, a concentraciones de catalizador más altas, las reacciones pueden realizarse a temperaturas y presiones más bajas. Las temperaturas de reacción deben ser lo suficientemente altas para permitir que la reacción avance a una velocidad razonable, pero lo suficientemente bajas para impedir la descomposición de los reactivos y productos. Las temperaturas en el intervalo de 40 - 150°C son adecuadas, 50 - 120°C preferentes y 70 - 90°C particularmente preferentes.

En el proceso catalizado por trialquilamina en el que se añade óxido de propileno a un aducto de diol acetilénico EO, la reacción se detiene en una caperuza del extremo de PO en cada cadena, es decir, el producto obtenido es un aducto de diol acetilénico EO/PO que contiene dos caperuzas del extremo de PO, p y q que son, cada una, 1 en la fórmula A. Cuando se añade una mezcla de EO y PO a un aducto de diol acetilénico o diol EO, el proceso catalizado por trialquilamina produce un aducto que tiene unidades de EO y PO aleatorias que, en el último caso, se extienden más allá del bloque de EO original.

Para preparar los aductos de EO/PO de la presente invención, el glicol acetilénico se licua mediante fusión y el catalizador se añade con agitación. Se añaden óxido de etileno y/o óxido de propileno en forma de líquidos con agitación y la reacción se realiza cuando se alcanza la longitud de la cadena de óxido de polialquileno deseada, según lo determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC), cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), resonancia magnética nuclear (RMN), punto de enturbiamiento (ASTM D2024-65) o valoración volumétrica en agua de una solución de alcohol isopropílico. No se necesitan disolventes durante la reacción, pero pueden utilizarse disolventes inertes tales como hidrocarburos aromáticos (benceno y tolueno) y éteres (éter etílico) para facilitar el manejo. En algunos casos puede ser conveniente utilizar un diol acetilénico etoxilado con pocos moles, dado que estos productos son líquidos y son, por lo tanto, fáciles de manejar.

En reacciones catalizadas por ácidos de Lewis, las condiciones de reacción se determinarán mediante la identidad y la concentración del catalizador. Los ejemplos de catalizadores ácidos de Lewis incluyen BCl_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , BF_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 y similares. El catalizador ácido de Lewis preferente es BF_3 . En reacciones catalizadas por BF_3 , el control de la temperatura durante las fases iniciales de la reacción es crítico, dado que una temperatura demasiado alta dará como resultado la deshidratación del diol acetilénico. Es preferente que la temperatura se mantenga por debajo de 80°C , preferentemente por debajo de 60°C , y de la forma más preferente por debajo de 50°C . La presión de reacción puede variar entre presión atmosférica y presión superatmosférica de baja a moderada, es decir de 15 a 300 psig (1 a 20 bar). Debido a la alta actividad de BF_3 , pueden obtenerse buenos resultados a presiones más moderadas de aproximadamente 1 bar que para aquellas reacciones realizadas utilizando catalizadores de trialquilamina.

Al añadir óxido u óxidos de alquileno líquidos al glicol acetilénico y al catalizador, hay que tener cuidado de evitar la presencia de un exceso de óxido u óxidos de alquileno en la mezcla de reacción, dado que la reacción es muy exotérmica y podría demostrar ser muy peligrosa. El peligro de una reacción incontrolable puede evitarse añadiendo el óxido u óxidos de alquileno de una manera y a una velocidad tales que el óxido u óxidos de alquileno se hagan reaccionar esencialmente tan rápidamente como se introducen en la mezcla de reacción. La formación de una mezcla inflamable en la cámara volátil se evita de la mejor manera presurizando la cámara volátil del reactor a una presión suficiente con un gas inerte, tal como nitrógeno, de modo que el óxido u óxidos de alquileno permanezcan por debajo de su límite inferior de explosividad (LEL).

En ambos procesos, es decir, el catalizado por ácido de Lewis y el catalizado por trialquilamina, los catalizadores pueden utilizarse a del 0,001 al 10% en peso, preferentemente del 0,01 al 5% en peso y de la forma más preferente del 0,1 al 1% en peso, en base a masa de reactante final total. En ambos casos, dado que la desactivación puede producirse durante la alcoxilación, puede ser necesario añadir catalizadores adicionales para completar la reacción, particularmente si se están añadiendo grandes cantidades de EO y PO.

En los procesos para preparar los aductos de EO/PO distribuidos aleatoriamente, el EO y el PO pueden añadirse a la reacción de forma concurrente como cargas o flujos diferentes, o añadirse como una única carga o flujo que comprende una mezcla de EO y PO. En la preparación de los aductos de EO/PO de bloque el EO y el PO se añaden de forma consecutiva.

Los dioles acetilénicos alcoxilados son útiles para la reducción de la tensión superficial en equilibrio y dinámica en composiciones de base acuosa que contienen un compuesto orgánico, particularmente recubrimiento acuoso, tinta, solución humectadora, composiciones de procesamiento agrícola y de electrónica que contienen compuestos orgánicos tales como resinas poliméricas, macromoléculas, bases orgánicas, herbicidas, fungicidas, insecticidas o agentes modificantes del crecimiento vegetal. Es deseable que una solución acuosa del diol acetilénico alcoxilado demuestre una tensión superficial dinámica de menos de 35 dinas/cm a una concentración de $\leq 0,5\%$ en peso en agua a 23°C y 1 burbuja/segundo, según el método de presión máxima de burbuja. El método de presión máxima de burbuja de medición de la tensión superficial se describe en el documento *Langmuir* 1986, 2, 428-432.

En un aspecto de la presente invención, algunos dioles acetilénicos alcoxilados de la fórmula anterior muestran una excelente capacidad para reducir la tensión superficial en equilibrio y dinámica mientras no producen sustancialmente espuma. Este comportamiento es particularmente ventajoso en formulaciones reveladoras de fotorresistentes.

Se añade una cantidad del compuesto de diol acetilénico alcoxilado que es efectiva para reducir la tensión superficial en equilibrio y/o dinámica de la composición de base acuosa. Dicha cantidad efectiva puede variar entre 0,001 y 10 g/100 ml, preferentemente 0,01 y 1 g/100 ml y de la forma más preferente de 0,05 a 0,5 g/100 ml de la composición acuosa. Para composiciones reveladoras de fotorresistentes/de limpieza de equipos electrónicos de base acuosa, las cantidades efectivas pueden variar entre 0,001 y 1 g/100 ml, preferentemente entre 0,002 y 0,8 g/100 ml, y de la forma más preferente entre 0,005 y 0,5 g/100 ml. Naturalmente, la cantidad más efectiva dependerá de la aplicación particular y la solubilidad del diol acetilénico alcoxilado particular.

Composiciones en las que la utilización del aducto de diol acetilénico EO/PO como surfactante es particularmente ventajosa son los reveladores para fotorresistentes que se emplean en la industria de los semiconductores. Dichos reveladores y su utilización son bien conocidos en la técnica y no es necesario describirlos en detalle. De hecho, tal

como se ha señalado en la sección de antecedentes de esta descripción, la utilización de aductos de diol acetilénico etoxilado en dichas formulaciones es bien conocida y está bien documentada. La mejora proporcionada por la presente invención, que pudo no haber sido prevista, implica la utilización en estas formulaciones reveladoras de ciertos aductos de diol acetilénico que también contienen grupos propoxi.

5 Una composición reveladora de fotorresistentes o de limpieza de equipos electrónicos de base acuosa habitual, a la que se le pueden añadir los surfactantes de diol acetilénico alcoxilado de la presente invención, comprendería un medio acuoso que contiene los siguientes componentes:

Composición reveladora de fotorresistentes de base acuosa	
del 0,1 al 3% en peso	Hidróxido de tetrametilamonio
del 0 al 4% en peso	Compuesto fenólico
de 10 a 10.000 ppm	Derivado de diol acetilénico EO/PO

10 En resumen, el proceso para la fabricación de circuitos integrados implica la aplicación de una película de composición fotorresistente a un sustrato adecuado, tal como una pastilla de silicio, que a continuación se expone a radiación actínica en un patrón diseñado que se impone sobre la película fotorresistente. Dependiendo de si el fotorresistente es de trabajo en positivo o en negativo, la radiación aumenta o disminuye su solubilidad en una solución reveladora aplicada posteriormente. Por consiguiente, en un fotorresistente de trabajo en positivo, las zonas enmascaradas de la radiación permanecen después del revelado mientras que las zonas expuestas se eliminan al disolverse. En el fotorresistente de trabajo en negativo ocurre lo contrario. El surfactante de la presente invención puede utilizarse en reveladores para cualquier tipo de fotorresistente. El carácter del revelador es muy importante para determinar la calidad de los circuitos formados y el control preciso del revelado es esencial. Para conseguir una mejor humectación de la superficie por el revelador, ha sido habitual añadir surfactante a la formulación para reducir la tensión superficial de la solución. Esta adición, sin embargo, puede hacer que el revelador forme espuma, lo que conduce a defectos del circuito. Este problema de formación de espuma también se reconoce en la técnica y en la industria se ha centrado una atención considerable en su solución.

25 Las soluciones reveladoras, o de limpieza de equipos electrónicos, en las que la utilización del aducto de la presente invención es preferente, son las soluciones acuosas de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH). Estos reveladores también son bien conocidos en la técnica. Los reveladores comerciales habitualmente contienen niveles bajos de surfactante del orden de 50 a 1000 ppm en peso. El nivel de surfactante no debe superar el requerido para conseguir la tensión superficial deseada de la solución. Por ejemplo, tensiones superficiales de aproximadamente 40 a 45 dinas/cm serían apropiadas para resinas fotorresistentes a base de novolac. Las resinas avanzadas que, a menudo, incorporan grupos alifáticos podrían requerir un revelador con menor tensión superficial para mejorar la humectación. Una de las ventajas de los surfactantes de la presente invención es que pueden obtenerse tensiones superficiales adecuadas a niveles más bajos que los requeridos por otros agentes humectantes. Esto es, en sí mismo, un paso hacia la resolución del problema de formación de espuma en la fabricación de microcircuitos.

35 Ejemplo 1

Este ejemplo muestra que pueden prepararse dos moles de propoxilatos de etoxilatos de diol acetilénico con alta selectividad cuando se utilizan catalizadores de trialkilamina. En este ejemplo, se intentó la preparación de propoxilato de surfactante Surfynol® 465 de 7 moles, que es el etoxilato de 2,4,7,9-tetrametil-4-decino-4,7-diol de 10 moles.

40 Un autoclave de 1000 ml se cargó con surfactante Surfynol® 465 (300 g, 0,45 moles) y dimetiletilamina (53,7 g, 0,73 moles). El reactor se selló, se purgó para sacar el aire con tres ciclos de ventilación con presión de nitrógeno, a continuación se presurizó a 100 psig (6,7 bar) con nitrógeno y se calentó a 120°C. Se añadió óxido de propileno (183 g, 3,15 moles) durante un periodo de 70 minutos por medio de una bomba de jeringa. Una vez finalizada la adición, la mezcla de reacción se calentó durante 12 horas adicionales a 120°C. El contenido del reactor se enfrió y se descargó. El producto se calentó al vacío para eliminar los volátiles (PO sin reaccionar y catalizador); se eliminaron 68 g de material.

50 La espectrometría de masas por desorción/ionización láser asistida por matriz (MALD/I) indicaba que casi todos los oligómeros individuales en el producto poseían uno o dos residuos de óxido de propileno solamente con cantidades muy pequeñas de producto que contenía tres o más unidades de PO. El destino de una cantidad sustancial del óxido de propileno parecía ser la formación de óxido de polipropileno terminado en dimetilamino.

55 Estos resultados son coherentes con la relativamente fácil reacción de hidroxilo primario con óxido de propileno, pero solamente reacción muy lenta de las cadenas terminadas en óxido de propileno. Parece que, después de que las cadenas terminadas en EO reaccionen con un óxido de propileno, el crecimiento de la cadena esencialmente se detiene. Dado que hay aproximadamente dos cadenas de EO por cada diol acetilénico de partida, resulta una alta selectividad por el propoxilato de dos moles. En este entorno, la descomposición del catalizador para formar óxido de polipropileno terminado en dimetilamino es la reacción predominante.

No se prevería, en base a las enseñanzas del documento JP 2636954 B2, que los catalizadores de trietilamina tuvieran eficacia alguna para promover la reacción de óxido de propileno. Tampoco se anticiparía que pudiera conseguir la alta selectividad para los propoxilatos de dos moles de un diol acetilénico.

5 Ejemplos 2-5

El ejemplo 3 muestra la preparación del etoxilato de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol de 3,5 moles recubierto en el extremo por 2 moles de óxido de propileno utilizando catalizador de trimetilamina y un etoxilato preformado. El etoxilato de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol de 3,5 moles está disponible en el mercado de Air Products y Chemicals, Inc., y se comercializa como surfactante Surfynol® 440.

Un autoclave de 1000 ml se cargó con surfactante Surfynol® 440 (400 g, 1,05 moles) que se había secado previamente mediante calentamiento en nitrógeno. El reactor se selló y se comprobó la presión, el aire se eliminó con tres ciclos de ventilación con presión de nitrógeno y se añadió trimetilamina (2,7g, 0,5% en peso de la masa de reacción final) por medio de una jeringa hermética a gases. El reactor se presurizó a 100 psig (6,7 bar) con nitrógeno y se calentó a 100°C con lo cual se añadió óxido de propileno (122 g, 147 ml, 2,10 moles) a una velocidad de 1,0 ml/min por medio de una bomba de jeringa. Una vez finalizada la adición, el contenido del reactor se agitó a 100°C durante 14,5 horas. El reactor se enfrió y el contenido se descargó en un matraz de fondo redondo y se calentó al vacío (0,25 torr) a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) durante 16 horas para eliminar el catalizador de trimetilamina. El producto se caracterizó por espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN). Los datos se resumen en la tabla 1 que muestra composiciones de diol acetilénico preparadas utilizando catálisis con trimetilamina.

Otros derivados de óxido de etileno/óxido de propileno de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol (ejemplos 2, 4 y 5) se prepararon de manera similar. Las composiciones también se resumen en la tabla 1.

Dado que el documento JP 2636954 B2 expone que las aminas son inactivas para la adición de óxido de propileno, no se prevería que la trimetilamina fuera un catalizador efectivo para la preparación de un derivado de EO/PO de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol.

30

Tabla 1

Ejemplo	Teóricos		Determinados mediante RMN	
	Moles de EO	Moles de PO	Moles de EO	Moles de PO
2	1,3	2,0	1,5	1,9
3	3,5	2,0	3,9	1,8
4	5,1	2,0	5,9	2,0
5	10,0	2,0	10,7	2,0

Ejemplos 6-21

Estos ejemplos muestran la preparación de derivados de óxido de etileno/óxido de propileno de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol (designado S104) y 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecino-5,8-diol (designado S124) utilizando catalizador de BF₃. Que sepan los inventores, un procedimiento para la preparación de derivados de óxido de etileno/óxido de propileno de dioles acetilénicos utilizando ácidos de Lewis tales como BF₃ no se ha dado a conocer previamente. El procedimiento se muestra para la preparación del aducto de 5 moles de óxido de etileno, 2 moles de óxido de propileno de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol (S104) en el que las unidades de EO y PO están situadas aleatoriamente a lo largo de la cadena de óxido de alquileo.

Un autoclave de 1000 ml se cargó con el aducto de 1,3 moles de óxido de etileno de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol (313 g, 1,1 moles; surfactante Surfynol 104 de Air Products and Chemicals, Inc.) que se había secado previamente calentándolo al vacío. El reactor se selló y se comprobó la presión, el aire se eliminó con tres ciclos de ventilación con presión de nitrógeno. El reactor se presurizó a 100 psig (6,7 bar) con nitrógeno y el contenido se calentó a 40°C. Se añadió BF₃ eterato de dietilo (1,3 g) y se añadieron óxido de etileno y óxido de propileno simultáneamente a velocidades de 91,05 ml/h y 68,95 ml/h, respectivamente, por medio de dos bombas de jeringa. La cantidad total de óxido de etileno (180 g, 204 ml, 4,08 moles) y óxido de propileno (128 g, 155 ml, 2,2 moles) eran tales que la relación molar final de diol:EO:PO era de 1:5:2. Una vez completada la adición, se añadieron 0,7 g adicionales de BF₃ eterato de dietilo, con lo cual se observó una exoterminia de 45,5°C. En este punto, el análisis por cromatografía de gases indicaba que la reacción estaba completa. El producto (ejemplo 6) se analizó mediante RMN y MALD/I y se descubrió que tenía una estructura coherente con la estructura deseada.

Se prepararon dieciséis materiales similares (ejemplos 7-22) mediante variación de la estructura del diol, las cantidades de óxido de etileno y óxido de propileno y el motivo estructural de la cadena de óxido de alquileo. La tabla 2 muestra las composiciones de diol acetilénico preparadas utilizando catálisis con BF₃. En la tabla 2, R designa "aleatorio" mientras que B designa "bloque".

La composición del ejemplo 22 se ha dado a conocer en el documento JP 03063187 A (sin embargo, el documento JP '187 no indica método para su preparación ni si el aducto es un copolímero de bloque o aleatorio), y ha demostrado ser eficaz en soluciones humectadoras para impresión litográfica. La designación S82 corresponde a 3,6-dimetil-4-hexino-3,6-diol.

5

Tabla 2

Ejemplo	Diol	R/B	Teóricos		Determinados mediante RMN	
			Moles de EO	Moles de PO	Moles de EO	Moles de PO
6	S104	R	5	2	6,5	2,9
7	S104	B	5	2	5,5	2,2
8	S104	R	5	10	3,2	11,5
9	S104	B	5	10	3,5	11,1
10	S104	R	15	2	16,2	2,2
11	S104	B	15	2	14,4	2,1
12	S104	R	1,5	10	17,3	8,6
13	S104	B	15	10	15,0	9,7
14	S124	R	5	2	6,9	3,2
15	S124	B	5	2	4,8	2,2
16	S124	R	5	10	8,0	7,6
17	S124	B	5	10	5,1	10,0
18	S124	R	15	2	16,3	1,9
19	S124	B	15	2	14,9	2,1
20	S124	R	15	10	15,4	9,3
21	S124	B	15	10	13,6	8,1
22	S82	B	10	2	9,6	1,9

En los siguientes ejemplos se obtuvieron datos de tensión superficial dinámica para soluciones acuosas de diversos compuestos utilizando el método de presión máxima de burbuja a velocidades de burbuja de 0,1 burbujas/segundo (b/s) a 20 b/s. El método de presión máxima de burbuja de medición de la tensión superficial se describe en el documento *Langmuir* **1986**, 2, 428-432. Estos datos proporcionan información sobre el rendimiento de un surfactante en condiciones desde cercanas al equilibrio (0,1 b/s) hasta velocidades de creación de superficie extremadamente altas (20 b/s). En términos prácticos, altas velocidades de burbuja corresponden a altas velocidades de impresión en impresión litográfica, altas velocidades de pulverización o de rodillo en aplicaciones de recubrimiento y velocidades de aplicación rápidas para productos agrícolas.

10

15

Ejemplo comparativo 25

Se obtuvieron datos de tensión superficial dinámica para soluciones acuosas de la composición del ejemplo 22 (S82/10 EO/2PO/B) utilizando la técnica de presión máxima de burbuja. Este material se ha dado a conocer en el documento JP 03063187 A y se enseña como un componente en una composición de solución humectadora acuosa. Las tensiones superficiales se determinaron a velocidades de burbuja de 0,1 burbujas/segundo (b/s) a 20 b/s. Los datos se presentan en la tabla 3.

20

25

Tabla 3

Tensión superficial dinámica (dinas/cm) - Ejemplo 22						
Concentración (% en peso)	0,1 b/s	1 b/s	6 b/s	15 b/s	20 b/s	
0,1	39,1	42,3	46,5	51,6	53,0	
1,0	34,4	34,9	35,5	37,7	38,5	
5,0	33,8	34,0	34,7	36,3	36,4	

Los datos muestran que este producto es razonablemente efectivo para reducir la tensión superficial del agua, aunque se requieren concentraciones relativamente altas para obtener un rendimiento razonable.

Ejemplo 26

Se prepararon soluciones en agua destilada de derivado de bloque de 10moles de EO/2 moles de PO de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol (ejemplo 5) y sus propiedades de tensión superficial dinámica se midieron utilizando el procedimiento descrito anteriormente. Los datos se muestran en la tabla 4.

35

Tabla 4

Tensión superficial dinámica (dinas/cm) - Ejemplo 22					
Concentración (% en peso)	0,1 b/s	1 b/s	6 b/s	15 b/s	20 b/s
0,1	40,5	42,0	44,3	47,1	48,1
0,5	32,4	33,6	35,1	36,6	37,2
1,0	29,8	30,5	32,1	33,0	33,7

Estos datos muestran que la composición de la presente invención es marcadamente superior en su capacidad para reducir la tensión superficial con respecto a la composición de la técnica anterior. La comparación de los datos para la solución al 1,0% en peso del surfactante del ejemplo 5 con los de la solución al 5,0% del derivado S82 (ejemplo 22) muestra que el compuesto de la presente invención proporciona un rendimiento superior a todas las velocidades de creación de superficie al nivel de utilización del 20%. Dado que la reducción de la tensión superficial dinámica es de tal importancia en una aplicación dinámica en la que se utilizan soluciones humectadoras acuosas, no se prevería en base a las enseñanzas de la técnica anterior que la modificación del grupo hidrófobo (el resto de diol acetilénico) tuviera dicho efecto ventajoso.

Ejemplos comparativos 27-32

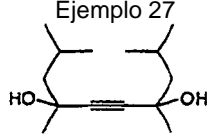
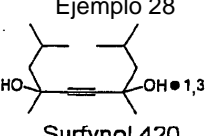
Se prepararon soluciones en agua destilada de 1,3, 3,5, 5,1 y 10 moles de los etoxilatos de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol. Los 1,3, 3,5 y 10 moles de etoxilatos son comercializados por Air Products and Chemicals, Inc. como surfactantes Surfynol® 420, 440 y 465, respectivamente. Sus tensiones superficiales dinámicas se midieron utilizando el procedimiento descrito anteriormente, y estos datos se utilizaron para determinar las cantidades que se dan a conocer en la Tabla 5.

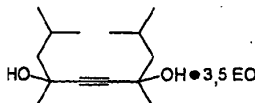
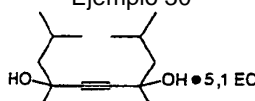
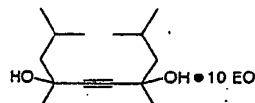
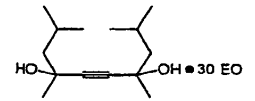
El valor pC_{20} se define como el logaritmo negativo de la concentración molar de surfactante requerida para reducir la tensión superficial de una solución acuosa a 52,1 dinas/cm, es decir, 20 dinas/cm por debajo de la del agua pura cuando la medición se realiza a 0,1 b/s. Este valor es una medición de la eficiencia de un surfactante. En general, un aumento del valor pC_{20} de 1,0 indica que se requerirá 10 veces menos surfactante para observar un efecto dado.

Las concentraciones de agregación crítica (límite de solubilidad o concentración micelar crítica) se determinaron mediante intersección de la parte lineal de una curva de tensión superficial/concentración en ln con la tensión superficial limitante tal como se describe en muchos libros de texto. Las tensiones superficiales limitantes a 0,1 y 20 burbujas/segundo (b/s) representan las tensiones superficiales más bajas en agua que pueden conseguirse a la velocidad de creación de superficie dada para un surfactante dado, independientemente de la cantidad de surfactante utilizada. Estos valores dan información sobre la capacidad relativa a un surfactante para reducir defectos de superficie en condiciones de cercanías al equilibrio (0,1 b/s) a condiciones muy dinámicas (20 b/s). Tensiones superficiales más bajas permitirían la eliminación de defectos durante la aplicación de una formulación sobre superficies de menor energía.

Las propiedades de formación de espuma de soluciones al 0,1% en peso de surfactantes de la técnica anterior se examinaron utilizando un procedimiento basado en ASTM D 1173 - 53. En este ensayo, una solución al 0,1% en peso del surfactante se añade desde una pipeta de formación espuma elevada a un receptor de espuma que contenía la misma solución. La altura de la espuma se mide una vez finalizada la adición ("altura de espuma inicial") y se registra el tiempo requerido para que la espuma se disipe ("tiempo hasta espuma 0"). Este ensayo proporciona una comparación entre las características de formación de espuma de diversas soluciones de surfactante.

Tabla 5

Estructura	pC_{20}	Sol Limit	γ limitante		γ (solución al 0,1%)		Espuma RM inicial (t hasta 0)
			0,1 b/s	20 b/s	1 b/s	6 b/s	
Ejemplo 27  Surfynol 104	3,74	0,1	32,1	40,3	33,1	36,4	2,0 (3 s)
Ejemplo 28  Surfynol 420	3,84	0,18	28,8	31,7	32,8	34,2	0,5 (3 s)

Estructura	pC_{20}	Sol Limit	γ limitante		γ (solución al 0,1%)		Espuma RM inicial (t hasta 0)
			0,1 b/s	20 b/s	1 b/s	6 b/s	
Ejemplo 29  Surfynol 440	3,90	0,29	26,9	29,3	34,3	36,2	1,4 (9 s)
Ejemplo 30  Surfynol 450	3,95	0,40	26,9	29,8	36,1	38,3	1,3 (32 s)
Ejemplo 31  Surfynol 465	3,79	(0,89)	29,0	32,7	42,5	44,8	1,5 (0,6 cm)
Ejemplo 32  Surfynol 485	3,43	(2,91)	35,7	39,9	51,5	53,2	1,5 (0,6 cm)

Ejemplos 33-36

5 Los datos de tensión superficial y espuma se obtuvieron de manera similar para los surfactantes de los ejemplos 1-4 en base a 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol. Los datos se exponen en la tabla 6.

Tabla 6

Estructura	pC_{20}	Sol Limit	γ limitante		γ (solución al 0,1%)		Espuma RM inicial (t hasta 0)
			0,1 b/s	20 b/s	1 b/s	6 b/s	
Ejemplo 33 1,3 EO/2 PO (Ejemplo 2)	3,51	0,07	31,6	40,6	33,4	40,6	1,6 (3 s)
Ejemplo 34 3,5 EO/2 PO (Ejemplo 3)	4,07	0,21	29,3	31,4	33,6	36,6	1,0 (10s)
Ejemplo 35 5,1 EO/2 PO (Ejemplo 4)	4,13	0,32	27,3	29,9	35,3	37,6	0,3 (6s)
Ejemplo 36 10 EO/2 PO (Ejemplo 5)	4,05	(0,78)	29,8	33,7	42,0	44,3	2,1 (1,3)

10 Los datos en la tabla 6 muestran que la propoxilación con 2 moles de óxido de propileno en presencia de trimetilamina daba como resultado mayores eficiencias que sus contrapartidas no propoxiladas. Este efecto se refleja tanto en los valores de pC_{20} , que aumentan en aproximadamente 0,2 unidades, como en los resultados de tensión superficial para soluciones al 0,1% en peso a 1 b/s, que disminuyen en aproximadamente una dina/cm. Además, las características de formación de espuma de los surfactantes cambian significativamente como resultado de la modificación con óxido de propileno. Este cambio puede ser en la dirección de más espuma (por ejemplo, para los etoxilatos de 10 y 30 moles) o a menos espuma (para el etoxilato de 5,1 moles). La capacidad de controlar la

15 espuma es ventajosa en muchas aplicaciones.

ES 2 391 172 T3

Ejemplos 37-52

Se prepararon soluciones en agua destilada de los materiales de los ejemplos 37-52 y su tensión superficial y rendimiento de espuma se evaluaron tal como en el ejemplo anterior. Los resultados se exponen en la tabla 7.

5

Tabla 7

Estructura	pC_{20}	CAG ^c	γ limitante ^a		γ (solución al 0,1%) ^a		Espuma ^b RM inicial (t hasta 0)
			0,1 b/s	20 b/s	1 b/s	6 b/s	
Ejemplo 37 104/5/2/R (Ejemplo 6)	4,16	0,10	28,6	31,2	30,0	37,1	1,1 (5s)
Ejemplo 38 104/5/2/B (Ejemplo 7)	4,15	0,11	27,9	33,1	33,6	38,4	1,9 (4s)
Ejemplo 39 104/5/10/R (Ejemplo 8)	4,50	0,04	31,2	35,0	33,7	39,9	0,5 (1 s)
Ejemplo 40 104/5/10/B (Ejemplo 9)	4,58	0,08	31,0	34,1	37,2	40,5	0,5 (10 s)
Ejemplo 41 104/15/2/R (Ejemplo 10)	4,20	0,07	28,3	30,7	36,0	43,8	4,5 (1,1 cm)
Ejemplo 42 104/15/2/B (Ejemplo 11)	5,04	0,18	27,6	31,7	36,8	42,9	5,3 (0,5 cm)
Ejemplo 43 104/15/10/R (Ejemplo 12)	4,42	0,05	28,8	30,9	33,8	44,5	2,8 (0,7 cm)
Ejemplo 44 104/15/10/B (Ejemplo 13)	4,35	0,09	28,3	34,4	35,5	45,6	4,0 (0,4 cm)
Ejemplo 45 124/5/2/R (Ejemplo 14)	4,39	0,03	26,5	30,8	28,2	33,5	2,4 (0,2 cm)
Ejemplo 46 124/5/2/B (Ejemplo 15)	4,42	0,04	26,9	29,7	28,5	32,5	3,0 (0,3 cm)
Ejemplo 47 124/5/10/R (Ejemplo 16)	4,57	0,02	30,3	36,7	31,8	40,8	1,8 (0,3 cm)
Ejemplo 48 124/5/10/B (Ejemplo 17)	4,56	0,02	31,3	36,2	33,4	40,3	1,4(12 s)

Estructura	ρC_{20}	CAG ^c	γ limitante ^a		γ (solución al 0,1%) ^a		Espuma ^b RM inicial (t hasta 0)
			0,1 b/s	20 b/s	1 b/s	6 b/s	
Ejemplo 49 124/15/2/R (Ejemplo 18)	4,36	0,06	27,9	32,2	30,5	40,8	2,6 (1,3 cm)
Ejemplo 50 124/15/2/B (Ejemplo 19)	4,16	0,02	27,9	35,6	31,1	42,5	2,5 (1,2 cm)
Ejemplo 51 124/15/10/R (Ejemplo 20)	4,58	0,06	29,1	32,3	32,8	43,2	2,0 (1,0 cm)
Ejemplo 52 124/15/10/B (Ejemplo 21)	4,55	0,05	28,0	33,3	33,7	41,4	4,8 (1,0 cm)

^a dinas/cm.

^b espuma Ross-Miles: cm (tiempo hasta espuma 0 en segundos o cm después de 5 minutos)

^c Concentración de agregación crítica (% en peso).

- 5 Estos datos muestran la variación de la estructura de diol acetilénico, el contenido de EO y PO y el motivo estructural de estos surfactantes permite diseñar a medida las propiedades surfactantes para una aplicación específica. Pueden producirse surfactantes con espuma muy baja (ejemplos 39 y 40) o espuma relativamente alta (ejemplos 41 y 42). Además, la mayoría de estos materiales muestran un excelente rendimiento de tensión superficial dinámica, tal como se muestra mediante sus valores de tensión superficial limitante a 20 b/s. La combinación de propiedades será valiosa en muchas aplicaciones.

Ejemplo 53

- 15 Se etoxiló 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol para producir los 5,1 moles de etoxilato utilizando catalizador de trimetilamina y un procedimiento similar al del los ejemplos 2-5. Se extrajo una pequeña muestra, y se añadió suficiente óxido de propileno para producir los 0,4 moles de propoxilato. De nuevo se extrajo una muestra. Análogamente, se añadió más óxido de propileno para producir los 0,9 y 1,4 moles de aductos de óxido de propileno. En una ejecución diferente, se prepararon 2,0 moles de propoxilato de los 5,1 moles de etoxilato.

- 20 Se obtuvieron los datos de tensión superficial y espuma para los propoxilatos de 5,1 moles de etoxilato de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol tal como se ha descrito anteriormente. Los datos se muestran en la tabla 8.

Tabla 8

Moles de PO	γ (solución al 0,1%) ^a					Espuma ^b RM inicial (t hasta 0)
	0,1 b/s	1 b/s	6 b/s	15 b/s	20 b/s	
0	35,1	36,2	38,1	42,0	44,4	1,6 (0,7 cm)
0,4	34,8	35,8	37,9	42,0	44,4	1,4 (0,3 cm)
0,9	34,9	35,9	38,2	42,7	45,3	1,4 (27 s)
1,4	34,6	35,9	38,3	42,0	44,5	1,2 (21 s)
2,0	34,0	35,3	37,3	41,5	43,3	0,6 (6 s)

^a dinas/cm.

- 25 ^b espuma Ross-Miles en cm (altura de la espuma después de 5 minutos o tiempo hasta espuma 0)

- 30 Los datos en la tabla 8 muestran que, aunque la propoxilación tiene poco impacto sobre el rendimiento de tensión superficial de los 5,1 moles de etoxilato de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol, tiene un significativo impacto positivo sobre el control de la espuma, con más control observado con mayores grados de propoxilación. Dicho efecto no se ha observado previamente con derivados alcoxilados de dioles acetilénicos. La capacidad para controlar la espuma es de crucial importancia en la aplicación de muchas formulaciones con base de agua, dado que la espuma generalmente conduce a defectos.

Ejemplo 54

- 35 (a) Un fotorresistente comercial a base de una resina de cresol/formaldehído de tipo novolac y un agente

fotosensible de diazonoftoquinona (DNQ) (SPR510A, Shipley) se extendió sobre una pastilla de silicio de 4 pulgadas (10,16 cm) a un grosor de aproximadamente 1 micrómetro siguiendo las instrucciones del fabricante. Diferentes zonas del resistente se expusieron a continuación a radiación UV centrada a 365 nm (línea i de mercurio) a diversos niveles de intensidad colocando la pastilla bajo una abertura de apertura y accionando un obturador. La pastilla expuesta resultante se reveló (60 segundos) en un charco de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) 0,262 M que contenía suficiente derivado de alcohol acetilénico terminado en PO (aducto del ejemplo 4) para rebajar la tensión superficial del revelador a 42 dinas/cm. La pastilla se reveló (60 segundos) en un charco de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) 0,262 M que contenía suficiente derivado de alcohol acetilénico terminado en PO (aducto del ejemplo 4) para rebajar la tensión superficial del revelador a 42 dinas/cm. Las diversas partes de la pastilla se examinaron a continuación para el grosor de la película utilizando un sistema de medición de película fina Filmetrics F20 (San Diego, CA) y los resultados se compararon con los grosores de la película antes de la exposición y el revelado. El grosor de la película normalizado es una proporción sin dimensiones y se calculó dividiendo el grosor de la película previo a la exposición por el grosor de la película después del revelado. Los resultados se muestran en la tabla 9, ejemplo 54(a)

(b) Análogamente, el fotorresistente se expuso a través de un filtro de transmisión variable (obtenido de Opto-Line Associates, Wilmington MA) que comprendía una zona circular en una placa de cuarzo dividida en cuñas de niveles de transmisión variables. Los resultados se muestran en la tabla 9, ejemplo 54(b). Estos datos muestran una extraordinaria selectividad de la solución reveladora para la disolución del resistente altamente expuesto frente a resistente medianamente expuesto.

(c) Se utilizó otro fotorresistente disponible en el mercado (OCG 825 20 cS, Olin Corporation) para recubrir una pastilla de silicio de 4 pulgadas (10,16 cm) con una película fina de aproximadamente 1 micrómetro. Este resistente está diseñado para ser mucho más soluble en soluciones reveladoras y se utilizó con TMAH 0,131 M. La tabla 9, ejemplo 54(c) muestra datos para la disolución de resistente expuesto con TMAH 0,131 M que contenía el 0,00625% en peso (62,5 ppm) del aducto del ejemplo 4. De nuevo, se utilizó un tiempo de revelado de 60 segundos. Los datos muestran una extraordinaria selectividad, incluso con la formulación fotorresistente altamente sensible.

Tabla 9

Ejemplo 54(a)		Ejemplo 54(b)		Ejemplo 54(c)	
Dosis (mJ/cm ²)	Grosor de película normalizado	Dosis (mJ/cm ²)	Grosor de película normalizado	Dosis (mJ/cm ²)	Grosor de película normalizado
19,42	0,98	2,66	0,998	0,81	0,992
24,28	0,96	2,81	0,997	0,86	0,993
30,35	0,83	3,26	0,996	0,99	0,990
38,85	0,61	9,99	0,994	3,05	0,983
48,56	0,40	11,92	0,994	3,64	0,979
60,70	0,20	17,47	0,988	5,34	0,962
95,91	0,00	25,39	0,972	7,75	0,933
121,40	0,00	36,26	0,707	11,1	0,854
152,96	0,00	52,92	0,204	16,2	0,697
191,81	0,00	66,39	0,096	20,3	0,561
242,80	0,00	92,44	0,001	28,2	0,345
304,71	0,00	117,9	0,000	36,0	0,196
		152,83	0,000	46,7	0,025
		196,71	0,000	60,1	0,000
		221,8	0,000	67,8	0,000

Ejemplo 55

Se realizaron comparaciones de las efectividades del aducto del ejemplo 4 con aductos etoxilados de la técnica anterior en la reducción de la tensión superficial en soluciones de TMAH 0,262 M. Tal como puede verse a partir de los datos de la Tabla 10, se requirieron cantidades significativamente más altas de los aductos etoxilados de técnica anterior para obtener tensiones superficiales comparables al aducto del ejemplo 4 que estaba tanto etoxilado como propoxilado, que contendría 5,1 moles de EO y 2,0 moles de PO por molécula. Los aductos de la técnica anterior fueron los descritos en la tabla 5 para los ejemplos comparativos 29, 30 y 31 y contenían 3,5, 5,1 y 10 moles, respectivamente, de EO por molécula.

Tabla 10

Agente humectante	Conc. (ppm)	Tensión superficial (dinas/cm)
Ej 29 (EO 3,5 moles)	150	41,9
Ej 30 (EO 5,1 moles)	150	42,7
Ej 31 (EO 10 moles)	500	41,3
Ej 4 (5,1 EO, 2,0 PO)	125	41,9

Ejemplo 56

Se realizaron ensayos de formación de espuma en soluciones reveladoras de TMAH formuladas con el aducto de EO/PO del ejemplo 4 y el aducto de EO del ejemplo 31 como surfactantes y con seis soluciones reveladoras comerciales que contenían surfactantes. Los datos se recogieron utilizando un aparato generador de espuma con el cual se hizo pasar gas nitrógeno a través de un material sinterizado y se burbujeo a través de 100 ml de las soluciones a 50 ml/min. Excepto por las soluciones reveladoras comerciales que se utilizaron tal como se recibieron, todas las soluciones contenían el 2,4% en peso de TMAH en agua con suficiente surfactante para rebajar la tensión superficial a 41-43 dinas/cm. Los resultados se dan en la tabla 11.

Tabla 11

Volumen de espuma (ml)								
Tiempo (min)	Ej. 4	Ej. 31	OCG 934 3:2 ^a	MF-702 ^b	MF-319 ^b	10R5 ^c	17R2 ^c	L31 ^c
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	7,8	7,5	15,6	39,5	51,1	20,5	15,4	20,2
2	7,2	7,5	17,2	72,6	91,4	21,1	16,2	20,5
3	7,1	7,5	24,2	107,4	135,3	22,6	16,7	21,4
4	7,2	7,5	22,9	156,4	176,8	21,7	16,9	21,1
5	7,2	7,5	22,3	172,8	237,8	22,3	16,5	21,4
6	7,3	7,5	22,0	236,2	275,1	22,6	16,9	22,3
7	7,1	7,5	25,8	287,0	321,3	22,6	16,9	21,7
8	7,1	7,5	25,8	307,6	372,6	22,0	17,4	22,0
9	7,1	7,5	25,5	326,9	416,7	22,9	17,2	22,0
10	7,5	7,5	26,2	301,3	460,6	22,6	17,4	22,3
11	7,7	7,5	26,5	340,2	502,0	22,3	17,6	22,6
12	7,9	7,5	26,9	404,8	544,9	22,0	17,4	22,3
13	7,8	7,5	26,9	438,6	594,7	22,6	17,6	22,6
14	7,9	7,5	26,9	488,6	647,5	22,0	17,6	22,3
15	7,8	7,5	27,3	514,9	681,1	22,3	18,1	22,6

^a solución reveladora comercial de Olin (ahora Arch Chemical)

^b revelador comercial comercializada con la marca registrada Microposist[®] por Shipley

^c surfactante comercial comercializado con la marca comercial Pluronic[®] por BASF

Los datos anteriores muestran que las soluciones reveladoras de TMAH que contienen el surfactante aducto de EO/PO del ejemplo 4 desarrollaban considerablemente menos espuma que las soluciones reveladoras comerciales que contienen otros tipos de surfactante. Aunque los volúmenes de espuma para la solución reveladora que contiene el aducto de EO del ejemplo 31 estaban cerca de los del revelador que contiene el aducto de EO/PO del ejemplo 4, los datos de la tabla 10 muestran que se requirió considerablemente menos aducto de EO/PO para conseguir una reducción comparable de la tensión superficial.

Ejemplo 57

Se realizaron ejecuciones adicionales para examinar las tendencias de formación de espuma de reveladores de fotorresistentes que contienen los surfactantes del ejemplo 4, 29 y 30. Estas mediciones se realizaron utilizando la técnica de Ross-Miles y se determinaron en soluciones de TMAH 0,262 N. Los resultados se dan en la tabla 12.

Tabla 12

Agente humectante	Conc. (ppm)	Espuma RM, inicial (t hasta 0)
Ej 29 - aducto de 3,5 EO	150	1,7 cm (15 s)
Ej 30 - aducto de 5,1 EO	150	2,7 cm (27 s)
Ej 4 - aducto EO/PO	150	1,5 cm (6 s)

Los datos anteriores en la tabla 12 muestran que se consigue una baja formación de espuma con el aducto etoxilado-propoxilado. Es bastante sorprendente que la propoxilación parcial de alcoholes acetilénicos que también están etoxilados aumenta la capacidad de estos aductos para reducir tanto la tensión superficial como la tendencia a la formación de espuma en soluciones reveladoras de TMAH, mientras se mantiene un buen contraste para aplicaciones reveladoras de fotorresistentes. Estas metas se consiguen mientras se rebaja el nivel de derivado de alcohol acetilénico requerido para una reducción de la tensión superficial deseada.

En suma, la capacidad de un surfactante para reducir la tensión superficial en condiciones tanto de equilibrio como dinámicas es de gran importancia en el rendimiento de recubrimientos de base acuosa, tintas, adhesivos, soluciones humectadoras, composiciones agrícolas y reveladores de fotorresistentes. La baja tensión superficial dinámica da

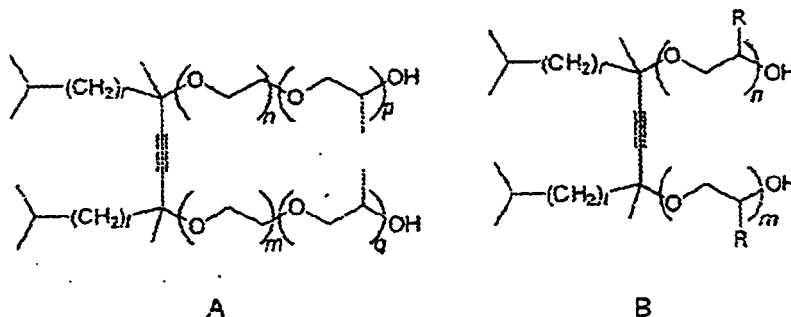
como resultado mejores humectación y extensión en las condiciones dinámicas de aplicación, dando como resultado una utilización más eficiente de las composiciones y menos defectos. El control de la espuma también es una importante característica en muchas aplicaciones, pero particularmente en composiciones reveladoras de fotorresistentes o de limpieza de equipos electrónicos.

5 La familia de surfactantes dados a conocer en la presente invención proporciona una capacidad de controlar la espuma mientras se proporciona una excelente reducción de la tensión superficial dinámica. Por lo tanto, serán útiles en composiciones reveladoras de fotorresistentes/de limpieza de equipos electrónicos.

REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa reveladora de fotorresistentes que contiene, como surfactante, un aducto de diol acetilénico óxido de etileno/óxido de propileno representado por las estructuras generales A o B:

5



en las que, en la estructura A, r y t representan, independientemente entre sí, 1 o 2, (n+m) es de 1 a 30 y (p+q) es de 1 a 30; y

10 en las que, en la estructura B, r y t representan, independientemente entre sí, 1 o 2, (n+m) es de 2 a 60 y R representa hidrógeno o metilo con la condición de que el compuesto contenga, como mínimo, una unidad de óxido de etileno y, como mínimo, una unidad de óxido de propileno, en el que las unidades de óxido de etileno y las unidades de óxido de propileno se distribuyen a lo largo de las cadenas de alquileo en orden aleatorio.

15 2. Composición, según la reivindicación 1, en la que, en la estructura A, (n+m) es de 1,3 a 10 y (p+q) es de 1 a 3.

3. Composición, según la reivindicación 1, en la que, en la estructura A, ambas cadenas de óxido de etileno están terminadas en óxido de propileno.

20 4. Composición, según la reivindicación 3, en la que, en la estructura A, (p+q) es 2.

5. Composición, según la reivindicación 4, en la que, en la estructura A, p y q son 1.

25 6. Composición, según la reivindicación 1, en la que el resto de diol acetilénico del aducto de diol acetilénico óxido de etileno/óxido de propileno se deriva de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol o 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecino-5,8-diol.

7. Composición, según la reivindicación 6, en la que, en la estructura A, (n+m) es de 1,3 a 10 y (p+q) es de 1 a 3.

30 8. Composición, según la reivindicación 7, en la que (p+q) es 2.

9. Composición, según la reivindicación 1, en la que la composición contiene hidróxido de tetrametilamonio.

35 10. Composición, según la reivindicación 1, que comprende de 0,1 a 3% en peso de hidróxido de tetrametilamonio; de 0 a 4% en peso de compuesto fenólico; y en la que el aducto de diol acetilénico óxido de etileno/óxido de propileno está presente en una cantidad de 10 a 10.000 ppm.

40 11. Proceso para revelar un fotorresistente después de la exposición a radiación aplicando a la superficie fotorresistente una solución reveladora, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.