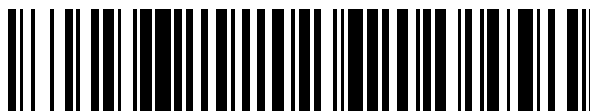


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 418 582**

51 Int. Cl.:

**C07C 43/178** (2006.01)

**G03F 7/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.01.2001 E 12000162 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 2441744**

54 Título: **Aductos de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico y su uso**

30 Prioridad:

**04.01.2000 US 477600**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**14.08.2013**

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:

**ARIAS SANZ, Juan**

**ES 2 418 582 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 uso

5 **Antecedentes de la invención**

La invención se refiere a aductos de óxido de alquileno de dioles acetilénicos, su fabricación y su uso para reducir la tensión superficial en sistemas acuosos. En otro aspecto se refiere al uso de tales aductos como un agente humectante en reveladores de capas fotosensibles (fotoresist) acuosos.

10 La capacidad para reducir la tensión superficial del agua es de gran importancia en recubrimientos, tintas, adhesivos y formulaciones agrícolas acuosos porque la tensión superficial reducida se traduce en un mojado del sustrato aumentado en formulaciones reales. La reducción de la tensión superficial en sistemas acuosos generalmente se alcanza mediante la adición de tensioactivos. Los atributos de rendimiento resultantes de la adición de tensioactivos incluyen cobertura de superficie aumentada, menos defectos, y distribución más uniforme. El rendimiento 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 donde se utilizan velocidades de creación de superficie altas. Tales aplicaciones incluyen rociado, aplanado y cepillado de recubrimientos o rociado de formulaciones agrícolas, o fotograbado de alta velocidad o impresión de inyección. La tensión superficial dinámica es una cantidad fundamental que proporciona una medida de la capacidad de un tensioactivo para reducir la tensión superficial y proporcionar humedecimiento en tales condiciones de aplicación a alta velocidad.

25 Los tensioactivos no iónicos tradicionales tales como alquilfenol o etoxilatos de alcohol, y copolímeros de óxido de etileno (OE)/óxido de propileno (OP) tienen un rendimiento excelente de tensión superficial en equilibrio pero generalmente se caracterizan como que tienen mala reducción de tensión superficial dinámica. En contraste, ciertos tensioactivos aniónicos tales como sulfosuccinatos de alquilo sódicos pueden proporcionar buenos resultados dinámicos, pero estos son muy espumosos e imparten sensibilidad al agua al recubrimiento terminado.

30 Los tensioactivos basados en glicoles acetilénicos tales como 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol y sus etoxilatos se conocen por su buen equilibrio de capacidades reductoras de tensión superficial en equilibrio y dinámica con pocas de las características negativas de los tensioactivos no iónicos y aniónicos tradicionales.

35 Para muchas aplicaciones sería deseable producir derivados de dioles acetilénicos que tengan propiedades alternativas. Por ejemplo, en aplicaciones en las que se requiere excelente rendimiento dinámico, con frecuencia es deseable tener un tensioactivo que tenga mayor concentración de agregación crítica (límite de solubilidad o concentración micelar crítica) porque mayores concentraciones de tensioactivos voluminosos producen un mayor flujo difusor del tensioactivo a superficie recién creada, y por consiguiente disminuyen la tensión superficial dinámica. Tradicionalmente, los tensioactivos de dioles acetilénicos con mayor solubilidad en agua se han obtenido mediante reacción del parental con óxido de etileno; mayores grados de etoxilación proporcionan mayor solubilidad en agua. Desafortunadamente, aumentar el nivel de etoxilación también introduce una tendencia a la espuma, lo que introduce ineficacias durante la formulación, defectos durante la aplicación y problemas de proceso en otras aplicaciones. El problema del espumado es particularmente molesto en reveladores de capas fotosensibles usados en la fabricación de semiconductores.

45 Las demandas de fabricación de semiconductores han requerido el uso de tensioactivos y agentes humectantes de alto rendimiento en formulaciones de reveladores de capas fotosensibles. Según se reducen las características de la línea a tamaños menores y los materiales de sustratos de capas fotosensibles se hacen más alifáticos en naturaleza (es decir, tienen menor energía superficial), las soluciones reveladoras acuosas se formulan con agentes reductores de tensión superficial. Otro requisito para estos reveladores es que tienen una tendencia baja a formar espuma. Esto se acentúa por el movimiento hacia tamaños mayores de oblea. La baja formación de espuma es particularmente importante cuando se usan técnicas de rociado-pudelage porque el arrastre de burbujas durante la dispersión de la solución sobre la superficie de la capa fotosensible puede producir defectos. Los tensioactivos que se han usado en el pasado para aumentar el humedecimiento de la capa fotosensible típicamente producen una mayor formación de espuma. Para la mayor parte la industria se ha enfocado en el efecto del tensioactivo sobre el rendimiento de la capa fotosensible, tal como contraste, dimensión crítica y nitidez característica. Aunque la capacidad de limpieza de los sustratos subyacentes aumenta por tensioactivos típicos, la formación de espuma aún permanece un problema.

60 La tensión superficial dinámica baja es de gran importancia en la aplicación de recubrimientos al agua. En un artículo, Schwartz, J. *"The Importance of Low Dynamic Surface Tension in Waterborne Coatings"*, Journal of Coatings Technology, Septiembre 1992, hay una discusión de propiedades de tensión superficial en recubrimientos al agua y una discusión de tensión superficial dinámica en tales recubrimientos. Se evaluaron la tensión superficial en equilibrio y dinámica para varios agentes tensioactivos. Se señala que la tensión superficial dinámica baja es un factor importante en al alcanzar una formación superior de película en recubrimientos al agua. Los métodos de aplicación de recubrimiento dinámicos requieren tensioactivos con bajas tensiones superficiales dinámicas para prevenir defectos tales como retracción, cráteres y espuma.

La aplicación eficaz de productos agrícolas también depende mucho de las propiedades de tensión superficial dinámica de la formulación. En un artículo, Wirth, W.; Storp, S.; Jacobsen, W. "Mechanisms Controlling Leaf Retention of Agricultural Spray Solutions", Pestic. Sci. 1991, 33, 411-420, se estudió la relación entre la tensión superficial dinámica de formulaciones agrícolas y la capacidad de estas formulaciones de ser retenidas en una hoja. Estos trabajadores observaron una buena correlación entre valores de retención y tensión superficial dinámica, con retención más eficaz de las formulaciones que muestran baja tensión superficial dinámica.

La tensión superficial dinámica baja también es importante en impresión de alta velocidad como se discute en el artículo "Using Surfactants to Formulate VOC Compliant Waterbased Inks", Medina, S. W.; Sutovich, M. N. Am. Ink Maker 1994, 72 (2), 32-38. En este artículo, se indica que las tensiones superficiales en equilibrio (EST) son oportunas solo para sistemas de tinta en reposo. Sin embargo, los valores de EST no son buenos indicadores de rendimiento en el medio de impresión a alta velocidad, dinámico en los que se usa la tinta. La tensión superficial dinámica es una propiedad más apropiada. Esta medida dinámica es un indicador de la capacidad del tensioactivo para migrar a una interfaz tinta/sustrato recién creada para proporcionar humedecimiento durante la impresión de alta velocidad.

El hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) es el producto químico de elección en soluciones alcalinas acuosas para revelar capas fotosensibles según *Microlithography, Science and Technology*, editado por J. R. Sheats y B. W. Smith, Marcel Dekker, Inc., 1998, pp. 551-553. Se añaden tensioactivos a las soluciones acuosas de TMAH para reducir el tiempo de revelado y espuma y para mejorar el humedecimiento de la superficie.

El documento US 5.098.478 divulga composiciones de tinta acuosas que comprenden agua, un pigmento, un tensioactivo no iónico y una agente de solubilización para el tensioactivo no iónico. La tensión superficial dinámica en las composiciones de tinta para impresión de huecograbado de publicación se debe reducir a un nivel de aproximadamente 25 a 40 dinas/cm para asegurar que no se encontrarán problemas de impresión.

El documento US 5.562.762 divulga una tinta de inyección acuosa, de agua, colorantes disueltos y una amina terciaria que tienen dos sustituyentes polietoxilato y que la baja tensión superficial dinámica es importante en la impresión de inyección.

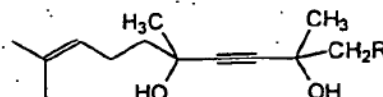
En aplicaciones que requieren buen rendimiento dinámico y bajo espumado, los tensioactivos basados en glicoles acetilénicos se han convertido en estándares industriales. Las siguientes patentes y artículos describen varios alcoholes acetilénicos y sus etoxilatos como agentes tensioactivos:

El documento US 3.268.593 y Leeds, et al, *I&EC Product Research and Development* 1965, 4, 237, divulgan aductos de óxido de etileno de alcoholes acetilénicos terciarios representados por la fórmula estructural



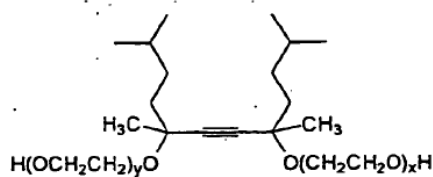
en donde R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> son radicales alquilo que tienen desde 3-10 átomos de carbono y R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son metilo o etilo y x e y tienen una suma en el intervalo de 3 a 60, inclusive. Los aductos de óxido de etileno específicos incluyen aductos de 3-metil-1-nonil-3-ol, 7,10-dimetil-8-hexadecin-7,10-diol; 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol y 4,7-dimetil-5-decin-4,7-diol. Preferiblemente, los aductos de óxido de etileno varían desde 3 a 20 unidades. También se divulga un proceso para la fabricación de materiales de este tipo usando catalizadores trialkilamina.

El documento US 4.117.249 divulga aductos de 3 a 30 moles de óxido de etileno (OE) de glicoles acetilénicos representados por la fórmula estructural



en donde R es hidrógeno o un radical alquenilo. Se reconoce que los glicoles acetilénicos tienen utilidad como agentes tensioactivos, dispersantes, agentes no iónicos antiespumantes y estabilizadores de viscosidad.

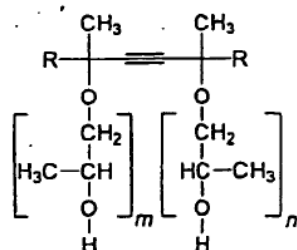
El documento US 5.650.543 divulga glicoles acetilénicos etoxilados de la forma



donde x e y son números enteros y la suma es de 2-50. Estos tensioactivos son notables porque imparten una capacidad para formular composiciones de recubrimiento y tinta capaces de aplicación a alta velocidad.

5

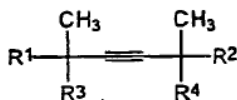
El documento JP 2636954 B2 divulga aductos de óxido de propileno de fórmula



10 donde R = alquilo de C1-8; m+n = número entero de 1 a 100. Estos compuestos se preparan haciendo reaccionar glicoles acetilénicos y óxido de propileno en presencia de catalizadores de ácidos de Lewis tales como BF<sub>3</sub>. Se indica que los catalizadores amina son inactivos para la adición de ácido de propileno a dioles acetilénicos. Se dice que los aductos de óxido de propileno son útiles como mejoradores de humectabilidad para aceite antioxidante, antiespumantes, esparcidores para pesticidas y agentes humectantes para adhesivos. Son eficaces en la mejora de la humectabilidad de aceites y tienen capacidad antiespumante mejorada.

15

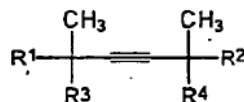
El documento JP 2621662 B2 describe dispersiones de agentes colorantes o reveladores para papel de registro térmico que contiene derivados de óxido de propileno (OP) de un diol acetilénico de la forma



20

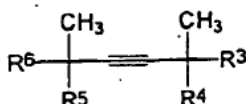
donde R1 y R2 son -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R3 y R4 son -(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)mOH u -OH donde, m es un número entero de 1-10.

25 El documento JP 04071894 A describe soluciones de recubrimiento que contienen una dispersión de un precursor de colorante donante de electrones incoloro y una dispersión de revelador. Al menos uno de ellos contiene un tipo de cera que tiene un punto de fusión de al menos 60°C y al menos un derivado de OE u OP de un diol acetilénico de la fórmula



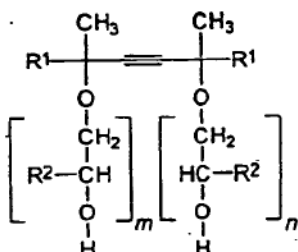
30 donde R1 y R4 representan cada uno metilo, etilo, propilo o butilo y R2 y R3 son cada uno -(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)nOH o -(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)nOH (n es 1-10), u OH, mezclados y dispersados.

35 El documento JP 2569377 B2 divulga un material de registro que contiene dispersiones de un precursor de colorante donante de electrones sustancialmente incoloro y un revelador. Cuando se prepara al menos uno de estas dispersiones, se añade al menos uno de los compuestos



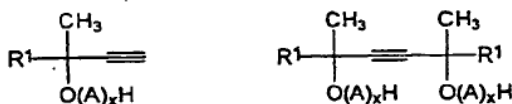
donde R<sup>3</sup> y R<sup>6</sup> = metilo, etilo, propilo o butilo; y R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> = -(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>m</sub>OH, -(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub>OH (donde m = un número entero de 1-10) u -OH.

- 5 El documento JP 09150577 A divulga un medio de registro sensible al calor que contiene en la capa sensible al calor un colorante leuco y del 0,1-1,0% en peso de un etoxilato o propoxilato de un glicol acetilénico de la forma



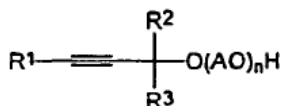
- 10 donde R<sup>1</sup> = metilo, etilo, propilo o butilo; R<sup>2</sup> = hidrógeno o metilo; y n y m = 1-10.

El documento JP 04091168 A divulga sílice que se ha tratado en superficie con compuestos de la forma



- 15 donde R<sup>1</sup> = alquilo de C1-8, A = residuo de alquilenglicol de C2-3, R<sup>1</sup> y A en una molécula pueden ser iguales o diferentes, x e y = cada uno un número entero de 0-25.

- 20 El documento JP 06279081 A describe un proceso de fabricación para un material de endurecimiento de cemento mortero-hormigón al que se añade del 0,5-1,0% en peso de un alcohol acetilénico o un alcoxilato de diol junto con tensioactivos con grupo flúor y/o tensioactivos con grupo silicio. El material acetilénico se puede expresar mediante la fórmula



- 25 donde R<sup>1</sup> = H o -C(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>)(O(AO)<sub>n</sub>H); R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> = radicales alquilo de C1-8, A = radicales alquilenos de C2-3 y n = 0-30.

- 30 El documento JP 03063187 A divulga el uso de productos de adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno con glicol acetilénico en composiciones de solución mojadora acuosa concentrada para impresión offset. En un ejemplo, se usa el aducto de 8 a 12 moles de óxido de etileno/1 a 2 moles de óxido de propileno de 3,5-dimetil-4-octin-3,5-diol en una solución mojadora. Otros ejemplos ilustran el uso de derivados solo de óxido de etileno de dioles acetilénicos.

- 35 Aunque se ha enseñado los derivados de dioles acetilénicos que contienen tanto óxido de etileno (OE) como óxido de propileno (OP) como una clase general de materiales, habitualmente como extensiones potenciales de trabajo que se ha realizado con derivados de óxido de etileno, no se han preparado y evaluado ejemplos reales de un derivado de OE/OP de dio acetilénico basados en 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol o 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-diol. Ni hay divulgaciones de ningún proceso que se pudiera usar para preparar materiales de este tipo.

- 40 El uso de tensioactivos en composiciones reveladoras de capa fotosensible se ha conocido durante al menos dos décadas.

- 45 El documento US 4.374.920 divulga el uso de un tensioactivo no iónico en una composición reveladora alcalina acuosa para placas de impresión litográfica y capas fotosensibles positivas. El tensioactivo era tetrametildecindiol o tetrametildecindiol etoxilado. Los tensioactivos específicos eran tensioactivos SURFYNOL® 440, 465 y 485 de Air Products and Chemicals, Inc.

El documento US 4.833.067 divulga soluciones reveladoras acuosas para composiciones de capas fotosensibles positivas que contienen un compuesto básico orgánico sin iones metálicos, tales como hidróxido de tetrametilamonio

y colina, como el ingrediente principal y de 50 a 5000 ppm de un alcohol acetilénico. Se dice que estas soluciones reveladoras acuosas han aumentado la superficie de mojado y disminuido el espumado.

5 El documento US 5.069.996 divulga composiciones reveladoras de capas fotosensibles que contienen TMAH, resina novolac, un tensioactivo de tetrametildecindiol etoxilado, un antiespumante y agua.

10 El documento US 5.756.267 divulga 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 basado en alcohol acetilénico que es el mismo que los divulgados por la patente '067.

15 El documento US 5.922.522 divulga soluciones reveladoras para capas fotosensibles que contienen un agente antiespuma que es una mezcla de un tensioactivo etoxilato y un tensioactivo propoxilato. Aunque no se da ejemplo de tal compuesto, se dice que las unidades de óxido de etileno y las unidades de óxido de etileno se pueden incorporar en una cadena en la misma molécula. Se dice que estos tensioactivos son preferiblemente aniónicos y tienen un extremo hidrofóbico en la molécula formado de alcoholes tales como nonilfenol, octilfenol y triestirilfenol.

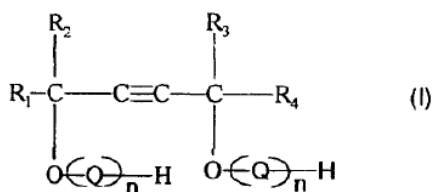
20 El documento JP 10-319606 divulga un revelador de capas fotosensibles que contiene agua, una sustancia alcalina y un copolímero en bloque que tiene la fórmula HO-A-B-A-H en donde A y B son un grupo óxido de polietileno o un grupo óxido de polipropileno, la molécula contiene ambos grupos. Sin embargo, estos copolímeros en bloque son muy susceptibles de formar micelas que pueden producir defectos en la superficie en aplicaciones microelectrónicas.

25 Se divulgan otros aductos de dioles de acetileno etoxilados para su uso en una solución eliminadora de capas fotosensibles no inflamable en el documento JP 07-64297 A.

Se divulgan aductos de óxido de propileno de derivados de dioles acetilénicos alquilados como agente que imparte humectabilidad para aceite que previene la oxidación, agente antiespumante, agente esparcidor para pesticidas o mojadador para adhesivos en el documento JP 03-163038 A.

30 Los documentos US 4.374.920 y US 4.833.067 también divulgan aductos de óxido de etileno de dioles acetilénicos como tensioactivos y/o aditivos en reveladores alcalinos acuosos.

35 El documento EP 0618243 A2 divulga una composición espesante basada en poliuretano que comprende al menos un diol acetilénico de fórmula (I)

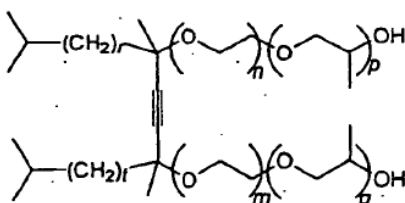


40 en donde n es desde 0 a 120, R1 y R3 son iguales o diferentes y representan grupos hidrocarbonados, R2 y R4 son iguales o diferentes y representan H o grupos hidrocarbonados, y Q representa grupos óxido de alqueno. Q preferiblemente representa grupos óxido de etileno y óxido de propileno que se distribuyen aleatoriamente a lo largo de la cadena.

45 A pesar de todos los avances en este campo de fabricación de semiconductores, continúa existiendo la necesidad para nuevos tensioactivos que puedan disminuir eficazmente la tensión superficial en un revelador como se aplica a una capa fotosensible expuesta mientras que se minimiza la producción de espuma.

**Compendio de la invención**

50 Un aspecto de la presente invención son dioles acetilénicos alcoxilados que actúan como tensioactivos para composiciones acuosas de la siguiente estructura, como se define en la reivindicación 1:



en donde  $r$  y  $t$  son, preferiblemente iguales, 1 o 2,  $(n + m)$  es de 1 a 30 y  $(p + q)$  es de 1 a 30. Las unidades de OE y OP pueden estar distribuidas a lo largo de la cadena de óxido de alquileno en bloques de OE y OP o aleatoriamente.

5 Esta invención también se refiere a un método según la reivindicación 8 para la fabricación de ciertos dioles acetilénicos alcoxilados.

10 Otra forma de realización de la invención proporciona composiciones acuosas que contienen un compuesto orgánico o inorgánico, particularmente un recubrimiento orgánico acuoso, tinta, composiciones agrícolas y de limpieza electrónica, que tienen tensión superficial en equilibrio y dinámica reducida mediante la incorporación de una cantidad eficaz de un diol acetilénico alcoxilado de la estructura anterior.

15 Mediante "basado en agua", "acuoso" o "medio acuoso" se quiere decir, para los fines de esta invención, un solvente o medio de dispersión líquido que comprende al menos aproximadamente el 90% en peso, preferiblemente al menos el 95% en peso de agua. Obviamente, también se incluye un medio todo agua y es el más preferido. También para los fines de la presente invención, los términos "revelador de capa fotosensible" y "limpieza electrónica" son intercambiables.

20 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 la presión máxima de burbuja de medir la tensión superficial se describe en *Langmuir* 1986, 2, 428-432, que se incorpora mediante referencia.

25 También se proporciona un método para disminuir la tensión superficial en equilibrio y dinámica de composiciones acuosas mediante la incorporación de estos compuestos dioles acetilénicos alcoxilados.

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

35 Hay ventajas significativas asociadas con el uso de estos dioles acetilénicos alcoxilados en recubrimientos orgánicos acuosos, tintas, soluciones mojadoras para procesos de fotograbado, composiciones agrícolas o de limpieza electrónica y estas ventajas incluyen:

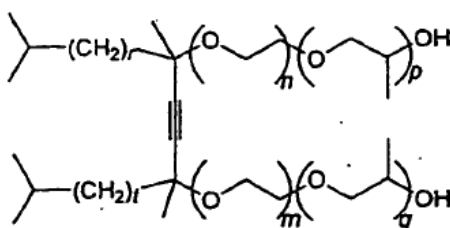
- una capacidad para formular composiciones al agua que se pueden aplicar a una variedad de sustratos con humectación excelente de las superficies de los sustratos incluyendo superficies contaminadas y de baja energía;
- una capacidad para proporcionar una reducción en los defectos de recubrimiento o impresión tales como piel de naranja y deficiencias de flujo/nivelación;
- una capacidad para producir recubrimientos al agua, soluciones mojadoras y tintas que tienen bajo contenido orgánico volátil, haciendo así estos tensioactivos de dioles acetilénicos alcoxilados medioambientalmente favorables;
- una capacidad para formular composiciones de recubrimiento, solución mojadora y tinta capaces de aplicaciones de alta velocidad;
- una capacidad para controlar las características de espumado de las composiciones al agua;
- una capacidad para formular soluciones de limpieza y procesamiento electrónicas acuosas de baja tensión superficial incluyendo soluciones reveladoras de capas fotosensibles, para la industria de fabricación de semiconductores con buen humedecimiento y espuma extremadamente baja; y
- una capacidad para producir algunos miembros de la clase usando un proceso químico similar al usado para producir etoxilatos de dioles acetilénicos.

55 Debido a sus excelentes propiedades tensioactivas y la capacidad de controlar la espuma, es probable que estos materiales encuentren uso en muchas aplicaciones en las que la reducción en la tensión superficial dinámica y en equilibrio y la baja espuma son importantes. Tales usos incluyen varias operaciones de procesamiento textil en húmedo, tales como la coloración de fibras, limpieza de fibras y limpieza a presión, donde las propiedades de bajo espumado serían particularmente ventajosas; también tienen aplicabilidad en jabones, perfumes acuosos, champús y varios detergentes donde su marcada capacidad para disminuir la tensión superficial mientras que simultáneamente no producen sustancialmente nada de espuma sería muy deseable.

60 El uso de estos materiales en formulaciones reveladoras de capas fotosensibles es de particular importancia debido a su capacidad para proporcionar todas las ventajas de disminución de la tensión superficial más rendimiento sobresaliente en reducir la formación de espuma.

65 **Descripción detallada de la invención**

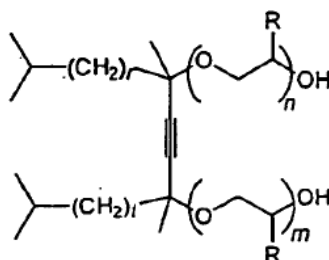
Esta invención se refiere a compuestos de las fórmulas A y B según la reivindicación 1



A

5 donde  $(n + m)$  y  $(p + q)$  pueden variar cada uno de 1 a 30. Se prefiere que  $(n + m)$  sea de 1,3 a 15 y lo más preferiblemente de 1,3 a 10. Se prefiere que  $(p + q)$  sea de 1 a 10, más preferido 1-3 y lo más preferido 2. En la fórmula A,  $r$  y  $t$  son 1 o 2, especialmente  $r = t$ , es decir, la parte de diol acetilénico de la molécula es 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol o 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-diol.

10 Los grupos de óxido de alqueno representados por  $(OC_2H_4)$  son las  $(n + m)$  unidades de óxido de etileno (OE) polimerizado y los representados por  $(OC_3H_6)$  son las  $(p + q)$  unidades de óxido de propileno (OP) polimerizadas. Los compuestos de la fórmula A son productos en los que las unidades de OE y OP están cada una segregadas juntas y se denominan derivados de alcoxilato en "bloque". Los productos en los que las unidades de OE y OP están distribuidas al azar a lo largo de la cadena polimérica se denominan derivados de alcoxilato "aleatorios". Los derivados aleatorios pueden estar representados por la fórmula B



B

20 donde R es hidrógeno o metilo y  $(n+m) = 2-60$  siempre que el compuesto contenga al menos una unidad de óxido de etileno y al menos una de óxido de propileno; y  $r$  y  $t$  son 1 o 2, especialmente  $r = t$ .

25 Las composiciones en bloque de estructura A se pueden preparar mediante reacción de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol o 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-diol con las cantidades precisas 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  $BF_3$ . De forma alternativa, las composiciones se pueden preparar mediante reacción de un etoxilato de diol acetilénico preformado con óxido de propileno en presencia de un catalizador apropiado. En este caso de un etoxilato de diol acetilénico preformado, puede ser posible usar KOH u otros catalizadores alcalinos para realizar la reacción con óxido de propileno, siempre que la cantidad de óxido de etileno que se haya añadido sea suficiente para cubrir esencialmente toda la funcionalidad del alcohol terciario.

35 El proceso preferido para hacer los alcoxilatos de diol acetilénico usa  $BF_3$  o catalizadores trialkilamina. El uso de  $BF_3$  permite la preparación rápida de derivados que contienen cantidades relativamente grandes de óxido de propileno. Sin embargo, las composiciones preparadas con catalizadores trialkilamina, especialmente trimetilamina, se prefieren por varias razones. Se pueden preparar usando un proceso muy similar al usado para la fabricación de etoxilatos de diol acetilénico sin químicos de subproductos significativa. En particular, los catalizadores trialkilamina permiten la preparación de derivados protegidos con 2 moles de óxido de propileno en alta selectividad usando un proceso en un único recipiente altamente eficaz.

40 Con respecto a los procesos para la preparación de aductos de OE/OP de diol acetilénico, los materiales de partida de diol acetilénico terciario se pueden preparar de varias maneras conocidas tales como las descritas en los documentos US 2.250.445; US 2.106.180 y US 2.163.720, que se incorporan mediante referencia. El material de partida de diol acetilénico puede contener de 8 a 26 carbonos. Se prefiere que el material de partida de diol



acetilénico contenga de 14 a 16 carbonos, y es más particularmente preferido que sea 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol o 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecino-5,8-diol.

Se pueden usar varios catalizadores básicos para fomentar 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 respecto a los enlaces acetilénicos según esta invención. Las aminas alifáticas terciarias, es decir trialkilaminas tales como trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, dimetiletilamina, dietilmetilamina y similares, son catalizadores particularmente ventajosos para la reacción. Tales aminas alifáticas terciarias catalizan la reacción de adición a una velocidad rápida a temperaturas y presiones moderadamente bajas sin inducir corte del glicol acetilénico. La trimetilamina es preferida debido a su alta actividad catalítica y longevidad en la reacción.

Como se sabe en la técnica, el uso de catalizadores fuertemente básicos tales como hidróxido de sodio, especialmente a altas temperaturas de aproximadamente 150°C, induce la rotura de los glicoles terciarios acetilénicos y por esta razón se debe evitar, a menos que por supuesto, se haya añadido suficiente óxido de etileno para prevenir la descomposición sustancial de la funcionalidad alcohol acetilénico terciario. Una vez que los grupos hidroxilo terciarios del glicol acetilénico han reaccionado con el óxido de etileno, el aducto resultante muestra la marcada estabilidad de un éter. Tan estables son los aductos que se pueden calentar con una base concentrada como hidróxido de sodio a temperaturas elevadas, mientras que un tratamiento comparable del glicol acetilénico inicial está acompañado por degradación extensa. Por consiguiente, los catalizadores fuertemente básicos, tales como los hidróxidos de metales alcalinos, se pueden usar para aumentar la longitud de la cadena de óxido de polialquileo una vez que se han formado los aductos iniciales y protegido contra la descomposición. Se anticipa que los hidróxidos de metales alcalinos también se podrían usar para fomentar la adición de óxido de propileno a los aductos de OE u OP iniciales con cantidades suficientemente bajas de funcionalidad alcohol acetilénico terciario residual.

La reacción de adición catalizada por trialkilamina se puede realizar bien a presiones atmosféricas (15 psig; 1 bar) o superatmosféricas de moderadas a bajas (30-300 psig; 2-20 bares). El uso de presiones superatmosféricas de moderadas a bajas se prefiere ya que obvia la necesidad de reciclar el óxido de etileno y óxido de propileno sin reaccionar; y generalmente procede a velocidades más rápidas que las adiciones llevadas a cabo a presiones atmosféricas. El efecto de la presión en la velocidad es particularmente importante en la reacción con óxido de propileno, y por tanto se prefiere que las reacciones se realicen a presiones en exceso de 30 psig (2 bares). Es particularmente preferido que el proceso se lleve a cabo a una presión mayor de 60 psig (4 bares). Otro beneficio de realizar la reacción a presión es que tales reacciones se pueden lograr con agitación eficaz normal, mientras que las reacciones llevadas a cabo a presión atmosférica con frecuencia funcionan mejor cuando se usa un agitador de tipo dispersión. Mientras que la reacción se puede llevar a cabo a presiones menores, las velocidades de reacción, y por tanto la productividad del reactor, sufren. Realizar la reacción a presiones muy en exceso de aproximadamente 300 psig (20 bares) probablemente tendría solo beneficio marginal, y aumentaría el coste del equipo requerido para la fabricación. Se prefiere operar a 100 psig (6,7 bares).

La temperatura a la que la reacción se corre para reacciones catalizadas por trialkilamina dependerá del sistema particular y la concentración del catalizador. Generalmente, a mayores concentraciones de catalizador, las reacciones se pueden correr a temperaturas y presiones menores. Las temperaturas de reacción deben ser lo suficientemente altas para permitir que la reacción proceda a una velocidad razonable, pero lo suficientemente bajas para prevenir la descomposición de los reactivos y productos. Las temperaturas en el intervalo de 40-150°C son adecuadas, de 50-120°C preferidas, y de 70-90°C particularmente preferidas.

En el proceso catalizado por trialkilamina en el que se añade óxido de propileno a un aducto de OE de diol acetilénico, la reacción se para en un protector extremo de OP en cada cadena, es decir, el producto obtenido es un aducto de OE/OP de diol acetilénico que contiene dos protectores extremos de OP,  $p$  y  $q$  son cada uno 1 en la fórmula A. Cuando se añade una mezcla de OE y OP a un diol acetilénico o aducto de OE de diol acetilénico, el proceso catalizado por trialkilamina da un aducto que tiene unidades de OE y OP al azar, en el último caso extendiéndose más allá del bloque original de OE.

Para preparar los aductos de OE/OP de la invención, el glicol acetilénico se licúa por fusión y el catalizador se añade con agitación. Se añaden óxido de etileno y/o óxido de propileno como líquidos con agitación y la reacción se termina cuando se alcanza la longitud de la cadena de óxido de polialquileo deseada determinado por cromatografía de filtración por gel (GPC), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), resonancia magnética nuclear (RMN), punto de enturbiamiento (ASTM D2024-65) o titulación en agua de una solución de alcohol isopropílico. No son necesarios solventes durante la reacción, pero se pueden usar solventes inertes tales como hidrocarburos aromáticos (benceno y tolueno) y éteres (éter etílico) para facilitar el manejo. En algunos casos puede ser conveniente usar un diol acetilénico etoxilado con pocos moles, ya que estos productos son líquidos y por tanto son fáciles de manejar.

En reacciones catalizadas por ácidos de Lewis, las condiciones de reacción se determinarán por la identidad y concentración del catalizador. Los ejemplos de catalizadores ácidos de Lewis incluyen  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y similares. El catalizador ácido de Lewis preferido es  $\text{BF}_3$ . En reacciones catalizadas por  $\text{BF}_3$ , el control de la

temperatura durante las fases iniciales de la reacción es crítico, ya que una temperatura demasiado alta producirá la deshidratación del diol acetilénico. Se prefiere que la temperatura se mantenga por debajo de 80°C, preferiblemente por debajo de 60°C, y lo más preferiblemente por debajo de 50°C. La presión de reacción puede variar desde presión atmosférica a superatmosférica de baja a moderada, es decir, desde 15 a 300 psig (de 1 a 20 bares). Debido a la alta actividad de BF<sub>3</sub>, se pueden obtener buenos resultados a presiones más moderadas de aproximadamente 1 bar que para esas reacciones realizadas usando catalizadores trialquilaminas.

Al añadir óxido(s) de alquileo líquido(s) al glicol acetilénico y el catalizador, se debe tener cuidado para evitar la presencia de un exceso de óxido(s) de alquileo en la mezcla de reacción ya que la reacción es muy exotérmica y podría demostrar ser muy perjudicial. El peligro de una reacción incontrolable se puede evitar añadiendo óxido(s) de alquileo de una manera y a una velocidad tal que los óxido(s) de alquileo reaccionen esencialmente tan rápidamente como se introducen en la mezcla de reacción. La formación de una mezcla inflamable en el espacio de cabeza se evita mejor presurizando el espacio de cabeza del reactor a una presión suficiente con un gas inerte tal como nitrógeno de modo que los óxido(s) de alquileo permanezcan por debajo de límite explosivo inferior (LEL).

Tanto en los procesos catalizados por ácidos de Lewis como en los catalizados por trialquilamina, los catalizadores se pueden usar del 0,001 al 10% en peso, preferiblemente del 0,01 al 5% en peso y lo más preferiblemente del 0,1 al 1% en peso, basado en la masa de reactivos totales final. En ambos casos, puesto que se puede producir desactivación durante la alcoxilación, puede ser necesario añadir catalizador adicional para completar la reacción, particularmente si se añaden cantidades grandes de OE y OP.

En los procesos para hacer los aductos de OE/OP distribuidos al azar, se pueden añadir el OE y OP a la reacción al mismo tiempo como cargas o corrientes separadas, o añadirse como una única carga o corriente que comprende una mezcla de OE y OP. Al hacer aductos de OE/OP en bloque, el OE y OP se añaden consecutivamente.

Los dioles acetilénicos alcoxilados son útiles para la reducción de la tensión superficial de equilibrio y dinámica en composiciones acuosas que contienen un compuesto orgánico, particularmente composiciones acuosas de recubrimiento, tinta, solución mojadora, agrícolas y de procesamiento electrónico que contienen compuestos orgánicos tales como resinas poliméricas, macromoléculas, bases orgánicas, herbicidas, fungicidas, insecticidas o agentes modificadores del crecimiento de plantas. Es deseable que una solución acuosa de diol acetilénico alcoxilado demuestre una tensión superficial dinámica de menos de 35 dinas/cm a una concentración de ≤ 0,5% en peso en agua a 23°C y 1 burbuja/segundo según el método de presión máxima de burbuja. El método de la presión máxima de burbuja de medir la tensión superficial se describe en *Langmuir* 1986, 2, 428-432, que se incorpora mediante referencia.

En un aspecto de la invención ciertos dioles acetilénicos alcoxilados de la fórmula anterior muestran excelente capacidad para reducir la tensión superficial en equilibrio y dinámica mientras que sustancialmente no producen espuma. Este comportamiento es particularmente ventajoso en formulaciones de revelador de capas fotosensibles.

Los dioles acetilénicos alcoxilados son adecuados para su uso en una composición acuosa que comprende en agua un compuesto inorgánico que es, por ejemplo, una mena mineral o un pigmento o un compuesto orgánico que es un pigmento, un monómero polimerizable, tal como monómeros de adición, condensación y vinilo, una resina oligomérica, una resina polimérica, una macromolécula tal como goma arábiga o carboximetilcelulosa, un detergente, un agente de limpieza caustico, un agente de disolución tal como hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), un herbicida, un fungicida, un insecticida, o un agente modificador del crecimiento de plantas.

Se añade una cantidad del compuesto diol acetilénico alcoxilado que es eficaz para reducir la tensión superficial en equilibrio y/o dinámica de la composición acuosa que contiene el compuesto orgánico o inorgánico. Tal cantidad eficaz puede variar desde 0,001 hasta 10 g/100 ml, preferiblemente desde 0,01 hasta 1 g/100 ml, y lo más preferiblemente de 0,05 hasta 0,5 g/100 ml de la composición acuosa. Para las composiciones acuosas reveladoras de capas fotosensibles/de limpieza electrónica las cantidades eficaces pueden variar desde 0,001 hasta 1 g/100 ml, preferiblemente, de 0,002 hasta 0,8 g/100 ml, y lo más preferiblemente de 0,005 hasta 0,5 g/100 ml. Naturalmente, la cantidad más eficaz dependerá de la aplicación particular y la solubilidad del diol acetilénico alcoxilado particular.

En las siguientes composiciones acuosas de recubrimiento orgánico, tinta, solución mojadora y agrícolas que contienen un diol acetilénico alcoxilado según la invención, los otros componentes enumerados de tales composiciones son esos materiales bien conocidos para los expertos en la materia.

Una composición de recubrimiento orgánico protectora o decorativa acuosa para la que se pueden añadir los tensioactivos de dioles acetilénicos alcoxilados de la invención comprendería los siguientes componentes en un medio acuoso del 30 al 80% en peso de ingredientes:

Composición de recubrimiento orgánica acuosa	
del 0 al 50% en peso	Dispersante de pigmento/resina de moler
del 0 al 80% en peso	Pigmentos colorantes/pigmentos extensores/pigmentos anticorrosivos/otros tipos de pigmentos

del 5 al 99,9% en peso	Resinas al agua/dispersables en agua/solubles en agua
del 0 al 30% en peso	Aditivos deslizantes/antimicrobianos/ayudas de procesamiento/antiespumantes
del 0 al 50% en peso	Solventes coalescentes u otros
del 0,01 al 10% en peso	Tensioactivo/agente humectante/agentes de flujo y nivelación
del 0,01 al 5% en peso	Derivado de OE/OP de diol acetilénico

Una composición de tinta acuosa típica a la se pueden añadir los tensioactivos de dioles acetilénicos alcoxilados de la invención comprendería los siguientes componentes en un medio acuoso del 20 al 60% en peso de ingredientes:

Composición de tinta acuosa	
del 1 al 50% en peso	Pigmento
del 0 al 50% en peso	Dispersante de pigmento/resina de moler
del 0 al 50% en peso	Arcilla base en un vehículo de solución de resina apropiado
del 5 al 99,9% en peso	Resinas al agua/dispersables en agua/solubles en agua
del 0 al 30% en peso	Solventes coalescente
del 0,01 al 10% en peso	Tensioactivo/agente humectante
del 0,01 al 10% en peso	Ayudas de procesamiento/antiespumantes/agentes solubilizantes
del 0,01 al 5% en peso	Derivado de OE/OP de diol acetilénico

5 Una composición agrícola acuosa típica a la se pueden añadir los tensioactivos de dioles acetilénicos alcoxilados de la invención comprendería los siguientes componentes en un medio acuoso del 0,1 al 80% en peso de ingredientes:

Composición agrícola acuosa	
del 0,1 al 50% en peso	Insecticida, herbicida o agente modificador del crecimiento de plantas
del 0,01 al 10% en peso	Tensioactivo
del 0 al 5% en peso	Colorantes
del 0 al 20% en peso	Espesantes/estabilizantes/cotensioactivos/inhibidores en gel/antiespumantes
del 0 al 25% en peso	Anticongelante
del 0,01 al 50% en peso	Derivado de OE/OP de diol acetilénico

10 Una composición de solución mojadora típica a la que se pueden añadir los tensioactivos de dioles acetilénicos alcoxilados de la invención comprendería los siguientes componentes en un medio acuoso del 30 al 70% en peso de ingredientes:

Solución mojadora para impresión planográfica	
del 0,05 al 30% en peso	Macromolécula soluble en agua formable en película
del 1 al 75% en peso	Alcohol, glicol o poliál con 2-12 átomos de carbono, soluble en agua o que se puede hacer soluble en agua
del 0,01 al 60% en peso	Ácido orgánico, ácido inorgánico soluble en agua o una sal de los mismos
del 0,01 al 50% en peso	Derivado de OE/OP de diol acetilénico

15 Otras composiciones en las que el uso del aducto de OE/OP de diol acetilénico como tensioactivo es particularmente ventajoso son los reveladores para capas fotosensibles que se emplean en la industria de semiconductores. Tales reveladores y su uso se conocen bien en la técnica y no se necesita describirlos en detalle. De hecho, como se ha señalado en la sección de antecedentes de esta divulgación, el uso de aductos de dioles acetilénicos etoxilados en tales formulaciones se conoce y está bien documentado. La mejora proporcionada por esta invención, que no se podía haber previsto, implica el uso en estas formulaciones reveladoras de ciertos aductos de dioles acetilénicos que también contienen grupos propoxi.

20 Una composición reveladora de capas fotosensibles, o limpiadora electrónica, acuosa típica a la se pueden añadir los tensioactivos de dioles acetilénicos alcoxilados de la invención comprendería un medio acuoso que contiene los siguientes ingredientes:

Composición reveladora de capas fotosensibles 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 OE/OP de diol acetilénico

30 Brevemente, el proceso para la fabricación de circuitos integrados implica la aplicación de una película de una composición de capa fotosensible a un sustrato adecuado, tal como una oblea de silicio, que se expone después a radiación actínica en un patrón diseñado que se impone sobre la película de capa fotosensible. Dependiendo de si la capa fotosensible funciona en positivo o en negativo, la radiación aumenta o disminuye su solubilidad en una solución reveladora posteriormente aplicada. Por consiguiente, en una capa fotosensible que funciona en positivo las áreas enmascaradas de la radiación permanecen después del revelado mientras que las áreas expuestas se

disuelven. En la capa fotosensible que funciona en negativo se produce lo opuesto. El tensioactivo de esta invención se puede usar en reveladores para cualquier tipo de capa fotosensible. El carácter del revelador es muy importante en determinar la calidad de los circuitos formados y el control preciso del revelado es esencial. Para alcanzar mejor humectación de superficie por el revelador ha sido común añadir un tensioactivo a la formulación para reducir la tensión superficial de la solución. Sin embargo, esta adición puede producir que el revelador forme espuma lo que produce defectos en los circuitos. Este problema de espumado también se reconoce en la técnica y se ha dirigido considerable atención en la industria hacia su solución.

Las soluciones reveladoras, o de limpieza electrónica, en cuyo uso del aducto de la invención es preferido son las soluciones acuosas de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH). Estos reveladores también se conocen en la técnica. Los reveladores comerciales habitualmente contienen niveles bajos de tensioactivo del orden de 50 a 1000 ppm en peso. El nivel de tensioactivo no debe superar el requerido para alcanzar la tensión superficial deseada de la solución. Por ejemplo, tensiones superficiales de aproximadamente 40 a 45 dinas/cm serían apropiadas para resinas de capa fotosensible basadas en novolac. Las resinas avanzadas que con frecuencia incorporan grupos alifáticos podrían requerir un revelador con menor tensión superficial para aumentar el humedecimiento. Una de las ventajas de los tensioactivos de esta invención es que se pueden obtener tensiones superficiales adecuadas a menores niveles de lo que requieren otros agentes humectantes. Esto en sí mismo es un paso hacia la solución del problema de espumado en la fabricación de microcircuitaría.

### 20 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra que se pueden preparar propoxilatos de dos moles de etoxilatos de diol acetilénico con alta selectividad cuando se usa catalizadores trialquilamina. En este ejemplo, se intentó la preparación de propoxilato de 7 moles del tensioactivo Surfynol® 465, que es el etoxilato de 10 moles de 2,4,7,9-tetrametil-4-decin-4,7-diol.

Se cargó un autoclave de 1000 ml con tensioactivo Surfynol® 465 (300 g, 0,45 moles) y dimetiletilamina (53,7 g, 0,73 moles). El reactor se selló, purgó libre de aire con tres ciclos presión-purga de nitrógeno, después se presurizó a 100 psig (6,7 bares) 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. Al completar 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 (OP sin reaccionar y catalizador); se retiraron 68 g de material.

La espectrometría de masas de desorción/ionización laser asistida por matriz (MALDI) indicó que casi todos los oligómeros individuales en el producto poseían uno o dos residuos de óxido de propileno con solo cantidades muy pequeñas de producto que contenían tres o más unidades de OP. El destino de una cantidad sustancial del óxido de propileno parecía ser la formación de óxido de polipropileno terminado en dimetilamino.

Estos resultados son consistentes con la reacción relativamente fácil del hidroxilo primario con óxido de propileno, pero la reacción solo muy lenta de cadenas terminadas en óxido de propileno. Parece que después de las cadenas terminadas en OE reaccionan con un óxido de propileno, el crecimiento de la cadena esencialmente se para. Puesto que hay aproximadamente dos cadenas de OE por cada diol acetilénico de partida, se produce alta selectividad hacia 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 anticiparía basado en las enseñanzas del documento JP 2636954 B2 que los catalizadores trialquilamina tendrían ninguna eficacia para fomentar la reacción de óxido de propileno. Tampoco se anticiparía que se pudiera alcanzar la alta selectividad de los propoxilatos de dos moles de un diol acetilénico.

### 50 Ejemplos 2-5

El ejemplo 3 ilustra la preparación del etoxilato de 3,5 moles de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol protegido con 2 moles de óxido de propileno usando un catalizador trimetilamina y un etoxilato preformado. El etoxilato de 3,5 moles de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol está comercialmente disponible de Air Products and Chemicals, Inc., y se comercializa como tensioactivo Surfynol® 440.

Se cargó un autoclave de 1000 ml con tensioactivo Surfynol® 440 (400 g, 1,05 moles) que se había secado previamente calentado con nitrógeno. El reactor se selló y se comprobó la presión, el aire se eliminó con tres ciclos de presión-purga de nitrógeno, y se añadió trimetilamina (2,7 g, 0,5% en peso de la masa de reacción final) por medio de una jeringa hermética a gas. El reactor se presurizó a 100 psig (6,7 bares) con nitrógeno y se calentó hasta 100°C después de 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. Al completar 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 redondeado y se calentó al vacío (0,25 torr) a temperatura ambiente (aprox. 23°C) durante 16 horas para eliminar el catalizador trimetilamina. El producto se caracterizó por espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN). Los datos se resumen en la tabla 1 que muestra las composiciones de diol acetilénico preparadas usando catálisis de trimetilamina.

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

5 Puesto que el documento JP 2636954 B2 indica que las aminas son inactivas para la adición de óxido de propileno, no se anticiparía que la trimetilamina fuera un catalizador eficaz para la preparación de un derivado de OE/OP de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol.

Tabla 1

Ejemplo	Teórico		Determinado por RMN	
	Moles de OE	Moles de OP	Moles de OE	Moles de OP
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

10

**Ejemplos 6-21**

15 Estos ejemplos ilustran la preparación de derivados de óxido de etileno/óxido de propileno de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol (designado S104) y 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-diol (designado S124) usando catálisis de  $\text{BF}_3$ . Según nuestro conocimiento no se ha divulgado previamente un procedimiento para la preparación de derivados de óxido de etileno/óxido de propileno de dioles acetilénicos usando ácidos de Lewis tales como  $\text{BF}_3$ . El procedimiento se ilustra para la preparación del aducto óxido de etileno de 5 moles, óxido de propileno de 2 moles de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol (S104) en el que las unidades de OE y OP están situadas aleatoriamente a lo largo de la cadena de óxido de alquileno.

20

25 Se cargó un autoclave de 1000 ml con el aducto de óxido de etileno de 1,3 moles de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol (313 g, 1,1 moles; tensioactivo Surfynol 104 de Air Products and Chemicals, Inc.) que se había secado previamente calentado al vacío. El reactor se selló y se comprobó la presión, el aire se eliminó con tres ciclos de presión-purga de nitrógeno. El reactor se presurizó a 100 psig (6,7 bares) con nitrógeno, y el contenido se calentó a 40°C. Se añadió eterato de dietilo  $\text{BF}_3$  (1,3 g) y se añadieron simultáneamente óxido de etileno y óxido de propileno 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) fueron tales que la relación molar final de diol:OE:OP fue 1:5:2. Después de completar la adición, se añadieron 0,7 g adicionales de eterato de dietilo  $\text{BF}_3$ , después de lo cual se observó un exotermo a 45,5°C. En este punto el análisis cromatográfico de gas indicó que la reacción estaba completa. El producto (ejemplo 6) se analizó por RMN y MALDI y se determinó que tenía una estructura consistente con la estructura deseada.

30

35 Se prepararon dieciséis materiales similares (ejemplos 7-22) por 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 alquileno. La tabla 2 muestra las composiciones de dioles acetilénicos preparadas usando catálisis de  $\text{BF}_3$ . En la tabla 2, A designa "aleatorio", mientras que b designa "bloque".

35

40 La composición del ejemplo 22 se ha divulgado en el documento JP 03063187 A (sin embargo, el documento JP'187 no enseña un método para su preparación ni si el aducto es un copolímero en bloque o aleatorio), y se ha mostrado que tiene eficacia en soluciones mojadoras para impresión litográfica. La designación S82 corresponde a 3,6-dimetil-4-hexin-3,6-diol.

40

Tabla 2

Ejemplo	Diol	A/B	Teórico		Determinado por RMN	
			Moles de OE	Moles de OP	Moles de OE	Moles de OP
6	S104	A	5	2	6,5	2,9
7	S104	B	5	2	5,5	2,2
8	S104	A	5	10	3,2	11,5
9	S104	B	5	10	3,5	11,1
10	S104	A	15	2	16,2	2,2
11	S104	B	15	2	14,4	2,1
12	S104	A	15	10	17,3	8,6
13	S104	B	15	10	15,0	9,7
14	S124	A	5	2	6,9	3,2
15	S124	B	5	2	4,8	2,2
16	S124	A	5	10	8,0	7,6
17	S124	B	5	10	5,1	10,0
18	S124	A	15	2	16,3	1,9

19	S124	B	15	2	14,9	2,1
20	S124	A	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 los datos de tensión superficial dinámica se obtuvieron para soluciones acuosas de varios compuestos usando el método de la presión máxima de burbuja a velocidades de burbuja desde 0,1 burbujas/segundo (b/s) hasta 20 b/s. El método de presión máxima de burbuja de medir la tensión superficial se describe en *Langmuir* 1986, 2, 428-432. Estos datos proporcionan información respecto al rendimiento de un tensioactivo en condiciones desde cerca del equilibrio (0,1 b/s) hasta velocidades de creación de superficie extremadamente altas (20 b/s). En términos prácticos, las velocidades altas de burbujas corresponden a velocidades altas de impresión en impresión litográfica, velocidad altas de rociado o aplanado en aplicaciones de recubrimiento y velocidades rápidas de aplicación para productos agrícolas.

### Ejemplo comparativo 25

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

Tabla 3

Tensión superficial dinámica (dina/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 ilustran que este producto es razonablemente eficaz en reducir la tensión superficial del agua, aunque se requieren concentraciones relativamente altas para obtener rendimiento razonable.

### Ejemplo 26

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

Tabla 4

Tensión superficial dinámica (dina/cm) - Ejemplo 5					
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
1,0	32,4	33,6	35,1	36,6	37,2
5,0	29,8	30,5	32,1	33,0	33,7

Estos ilustran que la composición de esta invención es marcadamente superior en su capacidad de reducir la tensión superficial relativa a la composición del estado de la técnica. La comparación de los datos para la solución al 1,0% en peso del tensioactivo del ejemplo 5 con los de la solución al 5,0% en peso del derivado de S82 (ejemplo 22) muestra que el compuesto de la invención proporciona un rendimiento superior a todas las velocidades de creación de superficie al 20% del nivel de uso. Puesto que la reducción de la tensión superficial dinámica es de tal importancia en una aplicación dinámica en la que se utilizan las soluciones mojadoras acuosas, no se anticiparía basado en las enseñanzas del estado de la técnica que la modificación del grupo hidrofóbico (el grupo del diol acetilénico) tendría tal efecto ventajoso.

### Ejemplos comparativos 27-31


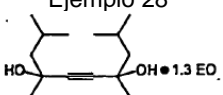
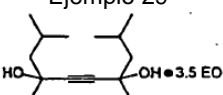
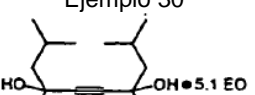
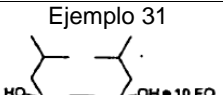
Se prepararon soluciones en agua destilada de los etoxilatos de 1,3, 3,5, 5,1 y 10 moles de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol. Los etoxilatos de 1,3, 3,5, y 10 moles están comercializados por Air Products and Chemicals, Inc., como tensioactivos Surfynol® 420, 440, 465, respectivamente. Sus tensiones superficiales dinámicas se midieron usando el procedimiento descrito anteriormente, y estos datos se usaron para determinar las cantidades proporcionadas en la tabla 5.

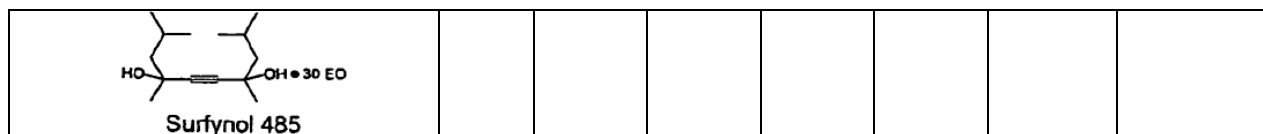
El valor de  $pC_{20}$  se define como el logaritmo negativo de la concentración molar de tensioactivo requerida para disminuir la tensión superficial de una solución acuosa a 52,1 dinas/cm, es decir, 20 dinas/cm por debajo de la del agua pura cuando la medida se realiza a 0,1 b/s. Este valor es una medida de la eficacia de un tensioactivo. En general un aumento en el valor de  $pC_{20}$  de 1,0 indica que se requerirán 10 veces menos de tensioactivo para observar un efecto determinado.

Las concentraciones de agregación crítica (límite de solubilidad o concentración micelar crítica) se determinaron mediante intersección de la parte lineal de una curva tensión superficial/ ln concentración con la tensión superficial limitante 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 mínimas en agua que se pueden alcanzar a la velocidad de creación de superficie determinada para un tensioactivo determinado independientemente de la cantidad de tensioactivo usado. Estos valores dan información sobre la capacidad relativa de un tensioactivo para reducir los defectos de superficie en condiciones de casi equilibrio (0,1 b/s) hasta condiciones muy dinámicas (20 b/s). Las tensiones superficiales menores permitirían la eliminación de defectos tras la aplicación a una formulación sobre superficies de menor energía.

Se examinaron las propiedades de espumado de las soluciones al 0,1% en peso de los tensioactivos del estado de la técnica usando un procedimiento basado en ASTM D 1173 - 53. En esta prueba, se añade una solución al 0,1% en peso del tensioactivo desde una pipeta de espuma elevada a un receptor de espuma que contiene la misma solución. Se mide la altura de la espuma al final de la adición ("Altura de espuma inicial") y se registra el tiempo requerido para que la espuma se disipe ("Tiempo a espuma 0"). Esta prueba proporciona una comparación entre las características de espumado de varias soluciones de tensioactivos. En general, en recubrimientos, tintas y formulaciones agrícolas, la espuma es indeseable ya que complica el manejo y puede producir defectos de recubrimiento e impresión, y aplicación ineficaz de los materiales agrícolas.

Tabla 5

Estructura	$pC_{20}$	Límite sol.	$\gamma$ limitante		$\gamma$ (solución al 0,1%)		Espuma RM inicial (t a 0)
			0,1 b/s	20 b/s	1 b/s	6 b/s	
Ejemplo 27  Surfydol 104	3,74	0,1	32,1	40,3	33,1	36,4	2,0 (3 s)
Ejemplo 28  Surfydol 420	3,84	0,18	28,8	31,7	32,8	34,2	0,5 (3 s)
Ejemplo 29  Surfydol 440	3,90	0,29	26,9	29,3	34,3	36,2	1,4 (9 s)
Ejemplo 30  Surfydol 450	3,95	0,40	26,9	29,8	36,1	38,3	1,3 (32 s)
Ejemplo 31  Surfydol 465	3,79	(0,89)	29,0	32,7	42,5	44,8	1,5 (0,6 cm)
Ejemplo 32	3,43	(2,91)	35,7	39,9	51,5	53,2	1,5 (0,6 cm)



### Ejemplos 33-36

5 Se obtuvieron los datos de tensión superficial y espuma de una manera similar para los tensioactivos de los ejemplos 1-4 basados en 2,4,7,9-tetrametil-5-decín-4,7-diol. Los datos se muestran en la tabla 6.

Tabla 6

Estructura	$pC_{20}$	Límite sol.	$\gamma$ limitante		$\gamma$ (solución al 0,1%)		Espuma RM inicial (t a 0)
			0,1 b/s	20 b/s	1 b/s	6 b/s	
Ejemplo 33 OE 1,3/OP 2 (Ejemplo 2)	3,51	0,07	31,6	40,6	33,4	40,6	1,6 (3 s)
Ejemplo 34 OE 3,5/OP 2 (Ejemplo 3)	4,07	0,21	29,3	31,4	33,6	36,6	1,0 (10 s)
Ejemplo 35 OE 5,1/OP 2 (Ejemplo 4)	4,13	0,32	27,3	29,9	35,3	37,6	0,3 (6 s)
Ejemplo 36 OE 10/OP 2 (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 ilustran que la propoxilación con 2 moles de óxido de propileno en presencia de trimetilamina produjo tensioactivos con eficacias mayores que sus homólogos sin propoxilar. 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 las soluciones al 0,1% a 1 b/s, que disminuyen en aproximadamente 1 dina/cm. Además, las características de espumado de los tensioactivos cambian significativamente como resultado de la modificación con óxido de propileno. Este cambio puede ser en la dirección de mayor espuma (por ejemplo, para los etoxilatos de 10 y 30 moles) o de menor espuma (para el etoxilato de 5,1 moles). La capacidad de controlar la espuma es ventajosa en muchas aplicaciones, incluyendo recubrimientos, tintas, adhesivos, soluciones mojadoras, formulaciones agrícolas, jabones y detergentes.

### 20 Ejemplos 37-52

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

25

Tabla 7

Estructura	$pC_{20}$	CAG <sup>c</sup>	$\gamma$ limitante <sup>a</sup>		$\gamma$ (solución al 0,1%) <sup>a</sup>		Espuma RM <sup>b</sup> inicial (t a 0)
			0,1 b/s	20 b/s	1 b/s	6 b/s	
Ejemplo 37 104/5/2/A (Ejemplo 6)	4,16	0,10	28,6	31,2	30,0	37,1	1,1 (5 s)
Ejemplo 38 104/5/2/B (Ejemplo 7)	4,15	0,11	27,9	33,1	33,6	38,4	1,9 (4 s)
Ejemplo 39 104/5/10/A (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/A (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/A (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/A (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/A (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)
Ejemplo 49 124/15/2/A (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/A (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)

<sup>a</sup> dina/cm

<sup>b</sup> espuma Ross-Miles: cm (tiempo a espuma 0 en segundos o cm después de 5 minutos)

<sup>c</sup> Concentración de agregación crítica (% en peso).

- 5 Estos datos ilustran que la variación de la estructura de diol acetilénico, el contenido en OE y OP, y el motivo estructural de estos tensioactivos permiten adaptar las propiedades del tensioactivos a una aplicación específica. Se pueden producir tensioactivos con espuma muy baja (ejemplos 39 y 40) o espuma relativamente alta (ejemplos 41 y 42). Además, la mayoría de estos materiales muestran rendimiento de tensión superficial dinámica excelente, como se muestra por sus valores de tensión superficial limitantes a 20 b/s. La combinación de propiedades será de valor
- 10 en muchas aplicaciones, incluyendo recubrimientos, tintas, adhesivos, soluciones mojadoras, formulaciones agrícolas, jabones y detergentes.

### Ejemplo 53

- 15 Se etoxiló 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol para producir el etoxilato de 5,1 moles usando catálisis de trimetilamina y un procedimiento similar al de los ejemplos 2-5. Se retiró una pequeña muestra, y se añadió suficiente óxido de propileno para producir un propoxilato de 0,4 moles. De nuevo se retiró una muestra. De forma similar, se añadió más óxido de propileno para producir los aductos de óxido de propileno de 0,9 y 1,4 moles. En una carrera separada, se preparó el propoxilato de 2,0 moles del etoxilato de 5,1 moles.

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

Tabla 8

25

Moles de OP	$\gamma$ (solución al 0,1%) <sup>a</sup>					Espuma RM <sup>b</sup> inicial (t a 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	37,6	41,5	43,3	0,6 (0,6 s)

<sup>a</sup> dina/cm

<sup>b</sup> alturas de espuma inicial en cm (altura de espuma después de 5 minutos o tiempo a espuma 0).

Los datos en la tabla 8 muestran que mientras la propoxilación tiene poco impacto en el rendimiento de tensión superficial del etoxilato de 5,1 moles de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol, tiene un impacto positivo significativo en el control de espuma, con mayor control observado con mayores grados de propoxilación. Tal efecto no se ha observado previamente con derivados alcoxilados de dioles acetilénicos. La capacidad para controlar la espuma es de importancia crucial en la aplicación de muchas formulaciones acuosas, ya que la espuma generalmente produce defectos.

**Ejemplo 54**

(a) Se recubrió una oblea de silicio de 4 pulgadas con una capa fotosensible comercial basado en una resina de cresol/formaldehído de tipo novolac y un agente fotosensible de diazonoftoquinona (DNQ) (SPR510A, Shipley) hasta un espesor de aproximadamente 1 micrómetro siguiendo las instrucciones del fabricante. Se expusieron diferentes áreas de la capa protectora a radiación UV centrada en 365 nm (línea i de mercurio) a varios niveles de intensidad posicionando la oblea bajo una apertura y operando obturador. La oblea expuesta resultante se reveló (60 segundos) en un baño de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) 0,262 M que contenía suficiente derivado de alcohol acetilénico terminado con OP (aducto del ejemplo 4) para disminuir la tensión superficial del revelador a 42 dinas/cm. La oblea se reveló (60 segundos) en un baño de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) 0,262 M que contenía suficiente derivado de alcohol acetilénico terminado con OP (aducto del ejemplo 4) para disminuir la tensión superficial del revelador a 42 dinas/cm. A continuación se examinaron las varias partes de la oblea para el espesor de la película usando un sistema de medida de película fina Filmetrics F20 (San Diego, CA) y los resultados se compararon al espesor de la película antes de la exposición y revelado. El espesor de película normalizado es una relación sin dimensiones y se calculó dividiendo el espesor de la película antes de la exposición por el espesor de la película después de la exposición. Los resultados se muestran en la tabla 9, ejemplo 54(a).

(b) De forma similar, la capa fotosensible se expuso a través de un filtro de transmisión variable (obtenido de Opto-Line Associates, Wilmington MA) que consistía en un área circular en una placa de cuarzo rota en cuñas de niveles de transmisión variables. Los resultados se muestran en la tabla 9, ejemplo 54(b). Estos datos muestran selectividad sobresaliente de la solución reveladora para la disolución de la capa protectora altamente expuesta frente a la capa protectora moderadamente expuesta.

(c) Se usó otra capa fotosensible comercialmente disponible (OCG 825 20 cS, Olin Corporation) para recubrir una oblea de silicio de 4 pulgadas con un espesor de película de aproximadamente 1 micrómetro. La capa protectora se diseñó para ser mucho más soluble en soluciones reveladoras y se usó con TMAH 0,131 M. La tabla 9, ejemplo 54(c) muestra los datos para la disolución de la capa protectora expuesta con TMAH 0,131 M que contenía el 0,00625% en peso (62,5 ppm) del aducto del ejemplo 4. De nuevo, se usó un tiempo de revelado de 60 segundos. Los datos muestran selectividad sobresaliente, incluso con la formulación de capa fotosensible altamente sensible.

Tabla 9

Ejemplo 54(a)		Ejemplo 54(b)		Ejemplo 54(c)	
Dosis (mJ/cm <sup>2</sup> )	Espesor de película normalizado	Dosis (mJ/cm <sup>2</sup> )	Espesor de película normalizado	Dosis (mJ/cm <sup>2</sup> )	Espesor de película normalizado
19,42	0,98	2,66	0,998	0,81	0,992
28,24	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 hicieron comparaciones de la eficacia del aducto del ejemplo 4 con aductos etoxilados del estado de la técnica en reducir la tensión superficial en soluciones de TMAH 0,262 M. Como se puede ver de los datos de la tabla 10, se requerían cantidades significativamente mayores de los aductos etoxilados del estado de la técnica para obtener

tensiones superficiales comparables al aducto del ejemplo 4 que estaba tanto etoxilado como propoxilado, que contenía 5,1 moles de OE y 2,0 moles de OP por molécula. Los aductos del estado de la técnica eran los descritos en la tabla 5 para los ejemplos comparativos 29, 30 y 31 contenían 3,5, 5,1 y 10 moles, respectivamente, de OE por molécula.

5

Tabla 10

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

### Ejemplo 56

10

Se hicieron ensayos de espuma en soluciones reveladoras de TMAH formuladas con el aducto de OE/OP del ejemplo 4 y el aducto de OE del ejemplo 31 como tensioactivos con seis soluciones reveladoras comerciales que contienen tensioactivos. Los datos se recogieron utilizando un aparato generador de espuma en el cual se pasó gas nitrógeno a través de una frita y se burbujeó a través de 100 ml de las soluciones a 50 ml/min. Excepto para las soluciones reveladoras comerciales que se usaron como se recibieron, todas las soluciones contenían TMAH al 2,4% en peso en agua con suficiente tensioactivo para disminuir la tensión superficial a 41-43 dina/cm. Los resultados se dan en la tabla 11.

15

Tabla 11

20

Volumen de espuma (ml)								
Tiempo (min)	Ej. 4	Ej. 31	OCG 934 3:2 <sup>a</sup>	MF-702 <sup>b</sup>	MF-319 <sup>b</sup>	10R5 <sup>c</sup>	17R2 <sup>c</sup>	L21 <sup>c</sup>
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
12	7,8	7,5	26,9	438,6	594,7	22,6	17,6	22,6
13	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

<sup>a</sup> Solución reveladora comercial de Olin (ahora Arch Chemical)

<sup>b</sup> Revelador comercial comercializado bajo la marca registrada Microposist® por Shipley

<sup>c</sup> Tensioactivo comercial comercializado bajo la marca registrada Pluronic® por BASF.

Los datos anteriores muestran que las soluciones reveladoras de TMAH que contienen el tensioactivo del aducto de OE/OP del ejemplo 4 desarrollaron considerablemente menos espuma que las soluciones reveladoras comerciales que contenían otros tipos de tensioactivos. Aunque los volúmenes de espuma para la solución reveladora que contenía el aducto de OE del ejemplo 31 estaban cerca de los del revelador que contenía el aducto de OE/OP del ejemplo 4, los datos de la tabla 10 muestran que se requería considerablemente menos tensioactivo del aducto de OE/OP para alcanzar una reducción comparable en la tensión superficial.

30

### Ejemplo 57

35

Se hicieron carreras adicionales para examinar la tendencia de espumado de los reveladores de capa fotosensible que contenían los tensioactivos de los ejemplos 4, 29 y 30. Estas medidas se hicieron usando la técnica de Ross-Miles y se determinaron en soluciones de TMAH 0,262 M. Los resultados se dan en la tabla 12.

Tabla 12

Agente humectante	Conc. (ppm)	Espuma RM, inicial (t a 0)
Ej. 29 - aducto de OE de 3,5	150	1,7 cm (15 s)
Ej. 30 - aducto de OE de 5,1	150	2,7 cm (27 s)
Ej. 4 - aducto de OE/OP	125	1,5 cm (6 s)

5 Los datos anteriores en la tabla 12 muestran que se alcanza baja espuma con el aducto etoxilado-propoxilado. Es bastante sorprendente que la propoxilación parcial de alcoholes acetilénicos que también están etoxilados aumente la capacidad de estos aductos para reducir tanto la tensión superficial como la tendencia al espumado en soluciones reveladoras de TMAH mientras que mantienen buen contraste para aplicaciones de revelado de capa fotosensible. Estos fines se alcanzan al tiempo que se baja el nivel de derivado de alcohol acetilénico requerido para una reducción de tensión superficial deseada.

10 En suma, la capacidad de un tensioactivo para reducir la tensión superficial tanto en condiciones de equilibrio como dinámicas es de gran importancia en el rendimiento de recubrimientos, tintas, adhesivos, soluciones mojadoras, composiciones agrícolas y reveladores de capa fotosensible acuosos. La tensión superficial dinámica baja produce humedecimiento y expansión aumentados en las condiciones dinámicas de aplicación, lo que produce un uso más eficaz de las composiciones y menos defectos. El control de la espuma también es un atributo importante en muchas aplicaciones, pero particularmente así en revelador de capa fotosensible, o composiciones de limpieza electrónica.

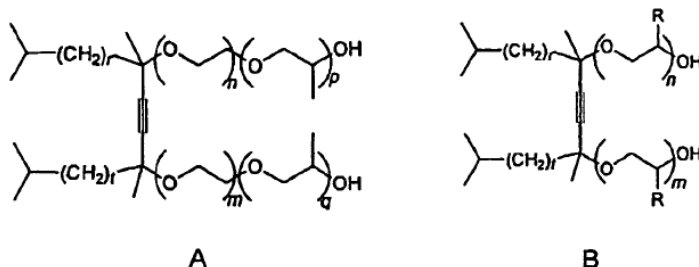
15 La familia de tensioactivos divulgada en esta invención proporciona una capacidad para controlar la espuma al tiempo que proporciona excelente reducción de la tensión superficial dinámica. Por tanto, tendrán utilidad en aplicaciones tales como recubrimientos, tintas, adhesivos, soluciones mojadoras, composiciones agrícolas, jabones y detergentes. Su uso en composiciones de revelado de capa fotosensible/ limpieza electrónica es especialmente ventajosa.

#### 25 **Declaración de aplicación industrial**

La invención proporciona composiciones adecuadas para reducir la tensión superficial en equilibrio y dinámica en composiciones acuosas de recubrimiento, tinta, solución mojadora, agrícolas y de revelado de capa fotosensible/limpieza electrónica.

## REIVINDICACIONES

1. Un aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico de estructura A o B



- 5
- en donde en la estructura A r y t son 1 o 2, (n + m) es de 1 a 30 y (p + q) es de 1 a 10, las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno están distribuidas a lo largo de la cadena de óxido de alquileno en bloques,
- 10 en donde en la estructura B, R es hidrógeno o metilo y (n + m) = 2-60 siempre que el compuesto contenga al menos una unidad de óxido de etileno y al menos una unidad de óxido de propileno; y r y t son 1 o 2 y las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno están distribuidas aleatoriamente o en bloques a lo largo de la cadena de óxido de alquileno.
- 15 2. El aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico de la reivindicación 1 en el que el grupo de diol acetilénico deriva de 2,4,7,9-tetrametil-5-decín-4,7-diol.
3. El aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico de la reivindicación 1 en el que el grupo de diol acetilénico deriva de 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecín-5,8-diol.
- 20 4. El aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que en la estructura A, (n + m) es de 1,3 a 15.
5. El aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que en la estructura A, (n + m) es de 1,3 a 10 y (p + q) es de 1 a 3.
- 25 6. El aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico de la reivindicación 5 en el que (p + q) es 2.
- 30 7. El aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico de la reivindicación 6 que es el aducto etoxilato de 5,1 moles/propoxilato de 2 moles de 2,4,7,9-tetrametil-5-decín-4,7-diol.
8. Un método para hacer el aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende hacer reaccionar un aducto de óxido de etileno de un diol acetilénico con óxido de propileno en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de una trialkilamina.
- 35 9. Una composición acuosa que comprende un aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 40 10. La composición acuosa de la reivindicación 9 que es una composición de recubrimiento orgánica que comprende en un medio acuoso del 30 al 80% en peso:
- del 0,01 al 5% en peso del aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico de cualquiera de las reivindicaciones 1-7;
- 45 del 0 al 50% en peso de un dispersante de pigmento/resina de molido;
- del 0 al 80% en peso de pigmentos colorantes/pigmentos extensores/otros tipos de pigmentos;
- del 5 al 99,9% en peso de resinas al agua/dispersables en agua/solubles en agua;
- del 0 al 30% en peso de aditivos deslizantes/antimicrobianos/ayudas de procesamiento/antiespumantes;
- 50 del 0 al 50% de solventes coalescentes u otros; y
- del 0,01 al 10% de tensioactivo/agente humectante/agentes de flujo y nivelación.
11. La composición acuosa de la reivindicación 9 que es una composición de tinta que comprende en un medio acuoso del 20 al 60% en peso:
- 55 del 0,01 al 5% en peso del aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico de cualquiera de las reivindicaciones 1-7;

- del 1 al 50% en peso de pigmento;  
 del 0 al 50% en peso de un dispersante de pigmento/resina de molido;  
 del 0 al 50% en peso de base de arcilla en vehículo de solución de resina apropiada;  
 del 5 al 99,9% en peso de resinas al agua/dispersables en agua/solubles en agua;  
 del 0 al 30% de solventes coalescentes;  
 del 0,01 al 10% en peso de tensioactivo/agente humectante; y  
 del 0,01 al 10% en peso de ayudas de procesamiento/antiespumantes/agentes solubilizantes.
- 5
12. La composición acuosa de la reivindicación 9 que es una composición agrícola que comprende en un medio acuoso del 0,1 al 80% en peso:
- 10
- del 0,01 al 50% en peso del aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico de cualquiera de las reivindicaciones 1-7;  
 del 0,1 al 50% en peso de insecticida, herbicida o agente modificante del crecimiento vegetal;  
 del 0,01 al 10% en peso de tensioactivo;  
 del 0 al 5% en peso de colorantes;  
 del 0 al 20% en peso de espesantes/estabilizantes/cotensioactivos/inhibidores de gel/ antiespumantes; y  
 del 0 al 25% en peso de anticongelante.
- 15
13. La composición acuosa de la reivindicación 9 que es una composición de limpieza de electrónica acuosa que comprende en agua los siguientes componentes
- 20
- del 0,1 al 3% en peso de hidróxido de tetrametilamonio;  
 del 0 al 4% de un compuesto fenólico, y  
 de 10 a 10.000 ppm del aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 25
14. El uso del aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en una composición de limpieza de electrónica acuosa.
- 30
15. El uso del aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en una composición de tinta o recubrimiento.
- 35
16. El uso del aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para reducir la tensión superficial en sistemas acuosos.
17. El uso del aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para controlar la formación de espuma en sistemas acuosos.
- 40
18. Un jabón, perfume acuoso, champú y composición detergente que comprende el aducto de óxido de etileno/óxido de propileno de diol acetilénico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.