

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 009**

51 Int. Cl.:

G03F 7/075 (2006.01)

C08L 83/06 (2006.01)

C08G 77/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2006 PCT/EP2006/000510**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.07.2006 WO06077140**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2006 E 06700851 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 1839090**

54 Título: **Composición compuesta para capas con micropatrones que tienen una capacidad de relajación elevada, resistencia química elevada, y estabilidad mecánica**

30 Prioridad:

21.01.2005 DE 102005002960

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

27.03.2019

73 Titular/es:

**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN
GEMEINNÜTZIGE GMBH (50.0%)**

Campus D2 2

66123 Saarbrücken, DE y

CANON KABUSHIKI KAISHA (50.0%)

72 Inventor/es:

BECKER-WILLINGER, CARSTEN;

KALMES, PAMELA;

SCHMIDT, HELMUT;

HINO, ETSUKO;

MITSUTOSHI, NOGUCHI;

YOSHIKAZU, SAITO y

OHKUMA, NORIO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 706 009 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

Composición compuesta para capas con micropatrones que tienen una capacidad de relajación elevada, resistencia química elevada, y estabilidad mecánica

5 La presente invención se refiere a una composición compuesta a base de componentes orgánicos e inorgánicos que contienen grupos epoxi, a artículos y sustratos moldeados con patrón que tienen un revestimiento con patrón obtenidos a partir de esta composición compuesta, y a un método para preparar tales sustratos y artículos moldeados. Los patrones pueden comprender micropatrones.

10 Los materiales inorgánicos derivados del sol-gel tienen típicamente una elevada resistencia a la temperatura, una elevada resistencia química, y una elevada estabilidad mecánica. Uno de los inconvenientes es la necesidad de usar temperaturas elevadas durante el procesamiento, para obtener sistemas completamente densos. Los denominados materiales híbridos o materiales compuestos moleculares inorgánicos-orgánicos pueden superar estas desventajas en parte, pero siguen sufriendo la falta de una elevada capacidad de relajación debido a la red que todavía tiene un grado elevado de reticulación tridimensional. En consecuencia, este tipo de material puede provocar graves problemas, si se han de fabricar películas o revestimientos libres de esfuerzos. Particularmente, el uso de este tipo de material es extremadamente difícil para aplicaciones en las que los esfuerzos son completamente inadecuados, tales como en óptica o microelectrónica, especialmente óptica o microelectrónica sensible.

15 La bibliografía describe muchos materiales híbridos, pero todos ellos se caracterizan por cadenas principales reticuladas tridimensionalmente que muestran los problemas descritos anteriormente. Ha habido muchos intentos para superar estos problemas añadiendo a estos materiales polímeros orgánicos. De esta manera, el comportamiento de la relajación se puede mejorar, pero a costa de la estabilidad mecánica y una menor resistencia a disolventes orgánicos. Esto da como resultado el hinchamiento o incluso la disolución de los componentes poliméricos en el disolvente orgánico, y no se puede lograr la estabilidad mecánica deseada, que es especialmente importante para mantener la forma después de la microimpresión.

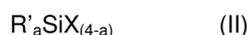
20 Si están implicados sistemas microimprimibles, los requisitos referidos a la estabilidad de la forma, resistencia química, relajación, y diseño del material, se hacen mucho más complejos, debido a que la mayoría de los monómeros orgánicos usados para los procedimientos de fotoimpresión tienen propiedades inadecuadas para los requisitos mencionados anteriormente.

25 El documento EP 0 466 025 A2 describe un material resistente que comprende hidrolizado y/o condensado de un alcoxilano que comprende un grupo oxirano y un arilsilano, un fotoiniciador, y un compuesto orgánico que tiene al menos 2 grupos epoxi.

30 De este modo, el objeto de la invención fue proporcionar un sistema formador de película para la preparación de micropatrones, por ejemplo mediante fotolitografía, que tiene un comportamiento de relajación suficiente para evitar esfuerzos residuales elevados en un sistema de patrón, y, al mismo tiempo, que es químicamente resistente y que tiene una elevada estabilidad de forma. Además, el sistema debería ser adecuado para la preparación de artículos moldeados con patrón correspondientes.

Sorprendentemente, este objeto se ha logrado mediante una composición compuesta que comprende

35 a) un hidrolizado y/o condensado de a1) al menos un alquilsilano hidrolizable que tiene al menos un grupo alquilo, preferiblemente en el que al menos un grupo alquilo contiene al menos 3 átomos de carbono, a2) al menos un arilsilano hidrolizable que tiene al menos un grupo arilo, o al menos un alquilarilsilano hidrolizable que tiene al menos un grupo alquilarilo, en el que dicho arilsilano o alquilarilsilano hidrolizable se selecciona de compuestos representados por la fórmula general (II)



40 en la que R', que puede ser igual o diferente, es un sustituyente no hidrolizable seleccionado de alquilo, arilo y alquilarilo, al menos uno de los cuales es un grupo arilo o alquilarilo, X es un sustituyente hidrolizable, y a es un número entero de 1 a 3; y a3) al menos un silano hidrolizable que contiene un grupo epoxi, en el que dicho silano hidrolizable que contiene un grupo epoxi se selecciona de compuestos representados por la fórmula general (III)



45 en la que R_c es un sustituyente no hidrolizable que tiene un grupo epoxi, R es un sustituyente no hidrolizable, X es un sustituyente hidrolizable, y b es un número entero de 0 a 2; y

b) al menos un compuesto orgánico que tiene al menos 2 grupos epoxi, que está en estado sólido a temperatura ambiente; y

c) un iniciador catiónico; y

en el que al menos un silano hidrolizable para dicho hidrolizado y/o condensado tiene 3 sustituyentes hidrolizables, y en el que en dicho hidrolizado y/o condensado la relación de abundancia de la suma total de T0 y T1 es menor que 50%, y la relación de abundancia de T3 es mayor que 15%, en el que

T0: un átomo de Si que no está enlazado a otra molécula de silano;

5 T1: un átomo de Si que está enlazado a una molécula de silano a través de un enlace siloxánico;

T2: un átomo de Si que está enlazado a dos moléculas de silano a través de un enlace siloxánico;

y

T3: un átomo de Si que está enlazado a tres moléculas de silano a través de un enlace siloxánico;

10 y la relación de abundancia de TX (%) = $\frac{TX}{T0 + T1 + T2 + T3} \times 100$ %, en la que X = 0, 1, 2 o 3; y en la que se usan para el hidrolizado y/o condensado de 15 a 60% en moles de al menos un alquilsilano hidrolizable a1), de 30 a 80% en moles de al menos un arilsilano o alquilarilsilano hidrolizable a2), y de 1 a 60% en moles de al menos un silano hidrolizable que contiene un grupo epoxi a3), basado en la cantidad total de compuestos hidrolizables.

15 Usando esta composición compuesta, se puede obtener una capa con patrón que tiene propiedades espectaculares. De este modo, la presente invención también proporciona un sustrato que tiene un revestimiento con patrón o un artículo moldeado con patrón, obtenible

A) aplicando dicha composición compuesta a un sustrato, o colocándola en un molde,

C) irradiando en forma de patrón la capa formada de la composición compuesta, para el curado parcial,

D) sometiendo el revestimiento a un tratamiento térmico para el curado adicional, y

20 E) desarrollando el revestimiento tratándolo con un disolvente.

Las capas en los sustratos y los artículos moldeados obtenidos están sustancial o completamente libres de esfuerzo, y muestran una notable estabilidad de forma, particularmente para micropatrones. Además, los sistemas obtenidos muestran una excelente resistencia al ataque químico, incluso por medios alcalinos.

25 Sin desear estar atados por ninguna teoría, se cree que las excelentes propiedades de los sistemas de la invención resultan, al menos en parte, de la interacción compleja de los componentes implicados. La combinación de silanos que contienen grupos epoxi, aquí en lo sucesivo denominados también epoxisilanos, y epóxidos multifuncionales orgánicos se pueden juntar en una reacción de policondensación iniciada mediante fotoiniciadores. Esta reacción es también la base para la aplicación del procesamiento fotolitográfico. Sin embargo, esta combinación sola muestra una fuerte contracción durante la reacción, conduciendo a esfuerzos residuales elevados. Inesperadamente, esto se pudo resolver mediante el uso adicional de alquilsilanos, preferiblemente monoalquilsilanos y/o dialquilsilanos, y arilsilanos o alquilarilsilanos. Se cree que la reducción de esfuerzo lograda en las capas al generar un comportamiento de relajación mejorado está provocada principalmente por los alquilsilanos. De hecho, el uso de tales alquilsilanos que tienen una cadena alquílica más larga, tal como por ejemplo un grupo hexilo, conduce a películas completamente libres de esfuerzo. Por lo tanto, preferiblemente se usan alquilsilanos que tienen al menos un grupo alquilo que tiene 3 o más átomos de carbono. Se puede observar el mismo comportamiento con alquilsilanos que tiene 2 grupos alquilo (dialquilsilanos) que forman estructuras lineales con menos densidad de reticulación. Por otro lado, los arilsilanos o alquilarilsilanos parecen contribuir significativamente a la buena estabilidad de forma observada de los micropatrones desarrollados por procedimientos formadores de patrones, tales como la fotolitografía.

40 Con respecto al buen comportamiento de fotoimpresión, las especies activas de la reacción de fotopolimerización catiónica de los grupos epoxi permanecen activas durante cierto tiempo también después de la irradiación, y la actividad de estas especies se promueve adicionalmente durante una etapa de post-tratamiento térmico (por ejemplo, varios minutos a 90°C), de manera que los grupos epoxi polimerizados catiónicamente se convierten en unidades estructurales de poliéter de peso molecular elevado. Mediante la reticulación tridimensional de unidades orgánicas de poliéter generadas con la red inorgánica precondensada vía epoxisilanos se forma una estructura muy reticulada con una temperatura de transición vítrea suficientemente elevada que muestra una elevada resistencia frente a disolventes de desarrollo orgánicos tales como cetonas, y que no fluye durante el post-tratamiento térmico (estabilidad de forma) a temperaturas elevadas, tales como, por ejemplo, hasta 200°C. Por otro lado, el arilsilano o alquilarilsilano en la porción de la red inorgánica mejora la solubilidad de las áreas no polimerizadas, de manera que la etapa de desarrollo es incluso posible con disolventes con menor poder de disolución que, por ejemplo, las cetonas, tales como, por ejemplo, alcoholes.

La elevada capacidad de relajación de los materiales obtenidos a partir de la composición compuesta según la presente invención es debida aparentemente a los alquilsilanos que portan preferiblemente cadenas alquílicas más largas de al menos 3 átomos de carbono, tal como hexilo. Se cree que éstas introducen grupos laterales

voluminosos en la red, reduciendo ligeramente la conectividad de la red e incrementando al mismo tiempo la capacidad de movimiento de los segmentos de las cadenas de la red (flexibilizador interno), lo que conduce a un menor esfuerzo interno en el material. También, los alquilsilanos que tienen 2 grupos alquilo, por ejemplo dialquildialcoxisilanos, reducen la densidad de red, y forman unidades estructurales lineales con mayor flexibilidad.

5 Esta mejora también se puede lograr hasta cierto grado si los dialquilsilanos usados no contienen grupos alquilo que tengan 3 o más átomos de carbono. Incluso pueden ser apropiados grupos metilo, por ejemplo dimetildialcoxisilano.

Además, las estructuras de poliéter orgánico de peso molecular elevado formadas en la reacción de fotopolimerización de las funciones epoxi muestran una elevada estabilidad hidrolítica (en contraste con, por ejemplo, estructuras de polimetacrilato), y protegen a la red de silano frente al ataque hidrolítico de medios básicos,

10 lo que conduce a una combinación ventajosa tanto de unidades estructurales orgánicas como inorgánicas.

De este modo, se pueden obtener capas con micropatrones que tienen una elevada capacidad de relajación y una elevada resistencia química y estabilidad mecánica. El procedimiento de formación del patrón es preferiblemente un procedimiento de fotoimpresión, tal como fotolitografía.

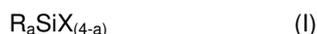
15 La composición compuesta curada comprende un armazón de siloxano (armazón inorgánico) formado a partir de los silanos hidrolizables, y un armazón orgánico formado por el compuesto multifuncional que tiene grupos epoxi, que están enlazados mediante enlaces de éter. De esta manera, la composición compuesta curada será un material híbrido en el que se combinan componentes orgánicos e inorgánicos. En lo siguiente, la presente invención se describirá con más detalle.

20 La composición compuesta de la invención comprende un producto de hidrólisis y/o de condensación de a1) al menos un alquilsilano hidrolizable que tiene al menos un grupo alquilo, en el que preferiblemente al menos un grupo alquilo contiene al menos 3 átomos de carbono, a2) al menos un arilsilano hidrolizable que tiene al menos un grupo arilo, o al menos un alquilarilsilano hidrolizable que tiene al menos un grupo alquilarilo, y a3) al menos un silano hidrolizable que contiene un grupo epoxi. Los silanos hidrolizables comprenden al menos un sustituyente hidrolizable.

25 El alquilsilano hidrolizable comprende al menos un grupo alquilo que está unido directamente al átomo de Si. Dicho grupo alquilo unido directamente a Si es un grupo no hidrolizable como se sabe generalmente. El grupo alquilo puede ser lineal o ramificado. El grupo alquilo puede tener sustituyentes tales como cloro, aunque es más preferido un alquilo no sustituido. El grupo alquilo es generalmente alquilo de C₁-C₃, preferiblemente alquilo de C₃-C₂₀, y más preferiblemente alquilo de C₅-C₁₂. Se prefiere particularmente un grupo hexilo. El alquilsilano puede contener otros grupos alquilo unidos directamente a Si. Los grupos hidrolizables son aquellos usados generalmente, y son bien conocidos por las persona expertas en la técnica.

30 grupos alquilo unidos directamente a Si. Los grupos hidrolizables son aquellos usados generalmente, y son bien conocidos por las persona expertas en la técnica.

El alquilsilano hidrolizable se selecciona de compuestos representados por la fórmula general (I)



35 en la que R, que puede ser igual o diferente, es un sustituyente alquílico, al menos uno de los cuales tiene preferiblemente al menos 3 átomos de carbono, X es un sustituyente hidrolizable, y a es un número entero de 1 a 3. a es preferiblemente 1 o 2, y más preferiblemente 1. El alquilsilano que tiene al menos un grupo alquilo que tiene al menos 3 átomos de carbono es preferiblemente un monoalquilsilano.

40 En la fórmula general (I), los sustituyentes hidrolizables X, que pueden ser idénticos o diferentes entre sí, son, por ejemplo, hidrógeno o halógeno (F, Cl, Br o I), alcoxi (preferiblemente alcoxi de C₁₋₆, tal como metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi y n-butoxi, sec-butoxi, isobutoxi, y terc-butoxi), ariloxi (preferiblemente ariloxi de C₆₋₁₀, tal como fenoxi), aciloxi (preferiblemente aciloxi de C₁₋₆, tal como acetoxi o propioniloxi), alquilcarbonilo (preferiblemente alquilcarbonilo de C₂₋₇, tal como acetilo), amino, monoalquilamino o dialquilamino que tiene preferiblemente de 1 a 12, en particular de 1 a 6, átomos de carbono. Los radicales hidrolizables preferidos son halógeno, grupos alcoxi, y grupos aciloxi. Los radicales hidrolizables particularmente preferidos son grupos alcoxi de C₁₋₄, especialmente metoxi y etoxi.

45 El sustituyente R no hidrolizable, que pueden ser idénticos o diferentes entre sí, es un grupo alquilo, seleccionado típicamente de alquilo de C₁-C₃₀. Al menos uno de los grupos R se selecciona preferiblemente de alquilo de C₃-C₂₀, más preferiblemente alquilo de C₅-C₁₂. El más preferido es un grupo hexilo. El grupo alquilo puede ser lineal o ramificado. Los ejemplos son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo y t-butilo, así como pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, hexadecilo lineales o ramificados. Un ejemplo para un alquilo ramificado superior es 2-etilhexilo. Los grupos alquilo incluyen también cicloalquilo, tal como ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo. Aunque los radicales R pueden contener uno o más sustituyentes tal como halógeno, esto no se prefiere.

50 Los ejemplos no limitantes específicos de dichos alquilsilanos hidrolizables son metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltripropoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltrietoxisilano, etiltripropoxisilano, propiltrimetoxisilano, propiltrietoxisilano, propiltripropoxisilano, dimetildietoxisilano, dimetildimetoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, n-butiltrietoxisilano, t-butiltrimetoxisilano, t-butiltrietoxisilano, hexiltrimetoxisilano, hexiltrietoxisilano, deciltrimetoxisilano, y deciltrietoxisilano.

5 Los arilsilanos o alquilarilsilanos hidrolizables comprenden al menos un grupo arilo o alquilarilo que está unido directamente al átomo de Si. Dichos grupos unidos directamente a Si son grupos no hidrolizables, como se sabe generalmente. Los grupos arilo o alquilarilo pueden estar sustituidos o no sustituidos, y son grupos no polimerizables. Los sustituyentes pueden ser halógeno, tal como cloro o bromo, y alquilo, por ejemplo los mencionados anteriormente.

Por tanto, arilo también incluye arilalquilo. Un grupo arilo preferido es fenilo sustituido o no sustituido. El arilsilano o alquilarilsilano hidrolizable también puede contener otros grupos no hidrolizables, tales como los grupos alquilo mencionados anteriormente.

10 El arilsilano o alquilarilsilano hidrolizable se selecciona preferiblemente de compuestos representados por la fórmula general (II)



en la que R', que puede ser igual o diferente, es un sustituyente no hidrolizable seleccionado de alquilo, arilo, y alquilarilo, al menos uno de los cuales es un grupo arilo o alquilarilo, X es un sustituyente hidrolizable, y a es un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1 o 2.

15 El grupo X tiene el mismo significado como en la fórmula general (I). Si un alquilo está contenido como un radical no hidrolizable R', se puede hacer referencia a las definiciones de la fórmula general (I) para grupos alquilo adecuados. Los ejemplos de grupos alquilo o alquilarilo R' son fenilo, naftilo, bencilo y toliolo sustituidos y no sustituidos. R' puede contener uno o más sustituyentes, tal como halógeno, alquilo, y alcoxi. R' puede contener, por ejemplo, 6 a 20 átomos de carbono.

20 Los ejemplos no limitantes específicos de dichos arilsilanos o alquilarilsilanos hidrolizables son feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, feniltripropoxisilano, difenildimetoxisilano, y difenildietoxisilano.

25 El silano hidrolizable que contiene un grupo epoxi, también denominado epoxisilano, comprende al menos un sustituyente hidrolizable y al menos un sustituyente no hidrolizable que contiene al menos un grupo epoxi. El grupo epoxi es un grupo polimerizable catiónicamente, que se puede polimerizar o reticular mediante un iniciador catiónico. Los grupos epoxi incluyen grupos glicidilo y glicidiloxi.

El silano hidrolizable que tiene un grupo epoxi es un compuesto de fórmula general (III):



30 en la que Rc es un sustituyente no hidrolizable que tiene un grupo epoxi, R es un sustituyente no hidrolizable, X es un sustituyente hidrolizable, y b es un número entero de 0 a 2, preferiblemente 0. Los grupos X son como se definen en la fórmula general (I) y en la fórmula (II) anteriores. R puede ser un grupo alquilo, arilo o alquilarilo, como se define para R en la fórmula (I) o para R' en la fórmula (II).

35 El sustituyente no hidrolizable Rc comprende al menos, y preferiblemente solo, un grupo epóxido (por ejemplo grupo glicidilo o glicidiloxi), que está unido al átomo de silicio por medio de un grupo orgánico divalente, tal como alquileno, incluyendo cicloalquileno, y grupos puente de alquilenilo, que pueden estar interrumpidos por oxígeno o grupos -NH-. El puente puede contener uno o más sustituyentes convencionales, tal como halógeno o alcoxi. El puente es preferiblemente alquileno de C₁₋₂₀, más preferiblemente un alquileno de C₁₋₆, que puede estar sustituido, por ejemplo metileno, etileno, propileno o butileno, especialmente propileno, o ciclohexilalquilo, especialmente ciclohexiletilo.

40 Los ejemplos específicos de dicho sustituyente Rc son glicidilo o glicidiloalquilo de C₁₋₂₀, tal como γ -glicidilpropilo, β -glicidiloxi-etilo, γ -glicidiloxi-propilo, δ -glicidiloxi-butilo, ϵ -glicidiloxi-pentilo, (ω -glicidiloxi-hexilo, y 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo. Los sustituyentes Rc más preferidos son glicidiloxi-propilo y epoxiciclohexiletilo.

Los ejemplos específicos de silanos correspondientes son γ -glicidiloxi-propiltrimetoxisilano (GPTS), γ -glicidiloxi-propiltri-etoxisilano (GPTEs), glicidiloxi-propilmetildialcoxisilano y glicidiloxi-propildimetilmonalcoxisilano, en los que alcoxi es metoxi o etoxi, epoxiciclohexiletiltrimetoxisilano, y epoxiciclohexiletiltri-etoxisilano. Sin embargo, la invención no está limitada a los compuestos mencionados anteriormente.

45 Generalmente, el hidrolizado y/o condensado es un producto de hidrólisis y/o de condensación de los silanos hidrolizables mencionados anteriormente preparados mediante hidrólisis y condensación de dichos compuestos de partida según el método de sol-gel, que es conocido por los expertos en la técnica. El método de sol-gel comprende generalmente la hidrólisis de dichos silanos hidrolizables, opcionalmente ayudada por catálisis ácida o básica. Las especies hidrolizables se condensarán típicamente de forma parcial. Las reacciones de hidrólisis y de condensación provocan la formación de productos de condensación que tienen, por ejemplo, grupos hidroxilo y/o puentes de oxo. El producto de hidrólisis/condensación se puede controlar ajustando apropiadamente parámetros tales como, por ejemplo, el contenido de agua para la hidrólisis, la temperatura, el período de tiempo, el valor del pH, el tipo de disolvente, y la cantidad de disolvente, a fin de obtener el grado de condensación y viscosidad deseados.

Además, también es posible añadir un alcóxido metálico a fin de catalizar la hidrólisis y controlar el grado de condensación. Para dicho alcóxido metálico, se pueden usar aquellos compuestos metálicos hidrolizables definidos más abajo, especialmente un alcóxido de aluminio, un alcóxido de titanio, un alcóxido de circonio, y son apropiados compuestos de complejos correspondientes (por ejemplo, con acetilacetona como el ligando del complejo).

- 5 En el procedimiento de sol-gel, se puede usar un disolvente. Sin embargo, también es posible llevar a cabo el procedimiento de sol-gel sin un disolvente. Se pueden usar disolventes habituales, por ejemplo agua, alcoholes tales como alcoholes alifáticos de C₁-C₈, por ejemplo metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol y n-butanol, cetonas, tales como alquilcetonas de C₁₋₆, por ejemplo acetona y metil isobutil cetona, éter, tal como éter dialquílico de C₁₋₆, por ejemplo éter dietílico, o diolmonoéter, amidas, por ejemplo dimetilformamida, tetrahidrofurano, dioxano, sulfóxidos, sulfonas, y glicol, por ejemplo butilglicol, y mezclas de los mismos. Los alcoholes son los disolventes preferidos. El alcohol obtenido durante la hidrólisis de los alcóxidos de silano hidrolizables pueden servir como disolvente.

En C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, New York, Sydney (1990), por ejemplo, se pueden encontrar detalles adicionales del procedimiento de sol-gel.

- 15 En lugar de los monómeros de silanos hidrolizables, se pueden usar como materiales de partida especies o precondensados ya parcial o completamente (pre)hidrolizados de dichos monómeros. El hidrolizado y/o condensado usado en la presente invención representa preferiblemente un policondensado inorgánico modificado orgánicamente, debido a los sustituyentes orgánicos no hidrolizables de los silanos usados. El grado de condensación y la viscosidad dependen de las propiedades deseadas, y pueden ser controlados por la persona experta. Habitualmente, en el producto curado final se obtendrá un grado de condensación más bien completo con respecto al silicio. Los grupos epoxi contenidos en el hidrolizado y/o condensado de la composición compuesta normalmente están aún esencialmente sin reaccionar, y sirven para la polimerización o reticulación durante la etapa de curado siguiente.

- 25 Para la preparación del hidrolizado y/o condensado, también se pueden usar en cantidades menores otros compuestos metálicos o semimetálicos hidrolizables. Estos compuestos hidrolizables se pueden seleccionar de al menos un metal o semimetal M de los grupos principales III a V, especialmente III y IV, y/o grupos de transición II a V de la Tabla Periódica de los elementos, y preferiblemente comprenden compuestos hidrolizables de Si, Al, B, Sn, Ti, Zr, V o Zn, especialmente aquellos de Si, Al, Ti o Zr, o mezclas de dos o más de estos elementos. Estos compuestos satisfacen normalmente la fórmula MX_n, en la que X es como se define en la fórmula (I), típicamente alcoxi, y n es igual a la valencia del metal o semimetal M (habitualmente 3 o 4). Uno o más sustituyentes X pueden estar sustituidos por un ligando de quelato. También, se pueden usar compuestos hidrolizables de metales de los grupos principales I y II de la Tabla Periódica (por ejemplo, Na, K, Ca y Mg), de los grupos de transición VI a VIII de la Tabla Periódica (por ejemplo, Mn, Cr, Fe, y Ni), y de los lantánidos. Estos otros compuestos hidrolizables se usan generalmente en cantidades bajas, por ejemplo hasta 30% en moles con respecto al hidrolizado y/o condensado, o en cantidades catalíticas como se menciona anteriormente, si es que se usan.

- 40 El orden para hidrolizar y/o condensar los silanos hidrolizables mencionados que tienen grupos no hidrolizables y opcionalmente otros compuestos metálicos o semimetálicos hidrolizables no está específicamente limitado. Por ejemplo, los compuestos hidrolizables se pueden hidrolizar y condensar juntos. Como alternativa, uno o más compuestos hidrolizables se pueden hidrolizar o condensar por separado de los otros componentes al menos en parte, y después se pueden mezclar con los otros componentes.

El grado de la reacción de condensación se puede definir por la relación del número de grupos funcionales condensados al número de grupos funcionales condensables. En la práctica, se puede estimar mediante medida de RMN de Si, y por ejemplo, en el caso de un compuesto de silano trifuncional, el grado de condensación se puede calcular mediante la siguiente ecuación usando la relación entre los componentes mostrada a continuación:

- 45 T0: un átomo de Si que no está enlazado a otra molécula de silano;
 T1: un átomo de Si que está enlazado a una molécula de silano a través de un enlace de siloxano;
 T2: un átomo de Si que está enlazado a dos moléculas de silano a través de un enlace de siloxano; y
 T3: un átomo de Si que está enlazado a tres moléculas de silano a través de un enlace de siloxano;

$$\text{grado de condensación (\%)} = ((Ti + 2xT2 + 3xT3) \times 100)/(3 \times (T0 + T1 + T2 + T3))$$

- 50 El grado de condensación varía de acuerdo con los tipos de compuestos de silano y las condiciones sintéticas. Cuando el grado de condensación es excesivamente bajo, la compatibilidad con una resina y las propiedades de revestimiento pueden ser inferiores en algunos casos. Por tanto, el grado de condensación es preferiblemente 20% o más, y más preferiblemente 30% o más.

- 55 La imprimabilidad se puede mejorar mediante el control del grado de condensación. La relación de abundancia de T0 y T1 es 50% o menos en suma total. Además, es más preferiblemente 30% o menos. La relación de abundancia

de T3 es 15% o más, y más preferiblemente 20% o más. La relación de abundancia se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$\text{relación de abundancia de TX}(X = 0,1,2,3)(\%) = \text{TX}/(\text{T0} + \text{T1} + \text{T2} + \text{T3}) \times 100\%$$

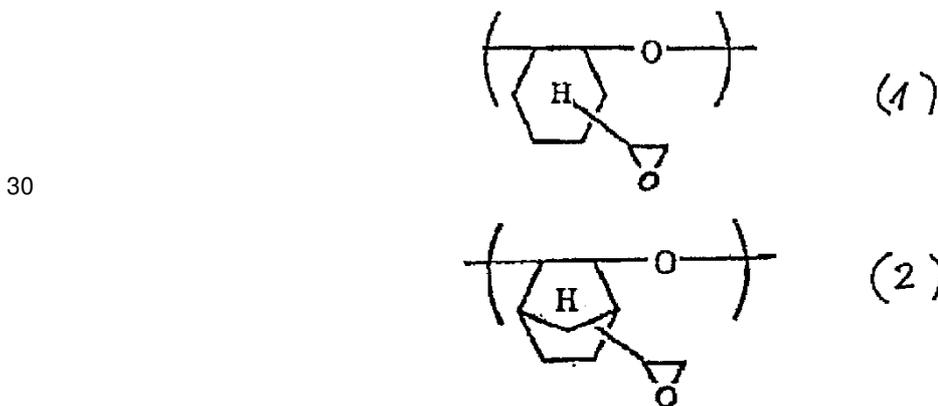
5 La proporción de los silanos usados para preparar el hidrolizado y/o condensado puede variar en intervalos amplios. Para el hidrolizado y/o condensado se usa de 15 a 60% en moles, preferiblemente 30 a 50% en moles, de al menos un alquilsilano hidrolizable, de 30 a 80% en moles, preferiblemente 35 a 55% en moles, de al menos un arilsilano o alquilarilsilano hidrolizable, y de 1 a 60% en moles, preferiblemente 5 a 35% en moles, de al menos un silano hidrolizable que contiene un grupo epoxi, basado en la cantidad total de compuestos hidrolizables. Por supuesto, si
10 ya se usan como compuestos de partida especies condensadas tales como dímeros u oligómeros, la proporción se ha de calcular con respecto a los compuestos hidrolizables o hidrolizados monoméricos a partir de los que derivan. Como se menciona anteriormente, opcionalmente se pueden añadir en cantidades menores, por ejemplo hasta 30% en moles, otros compuestos metálicos o semimetálicos hidrolizables.

15 La composición compuesta comprende además al menos un compuesto orgánico que tiene al menos 2 grupos epoxi. El compuesto orgánico que tiene al menos 2 grupos epoxi incluye monómeros, oligómeros (tales como dímeros, trímeros, etc.) o polímeros, o mezclas de los mismos. Tales compuestos orgánicos que tienen al menos 2 grupos epoxi son conocidos por los expertos en la técnica. Tales compuestos son catiónicamente polimerizables. Generalmente, la polimerización catiónica es acelerada mediante tratamiento térmico. Esto es, la reacción de polimerización depende de la difusión de las especies activadas (protones).

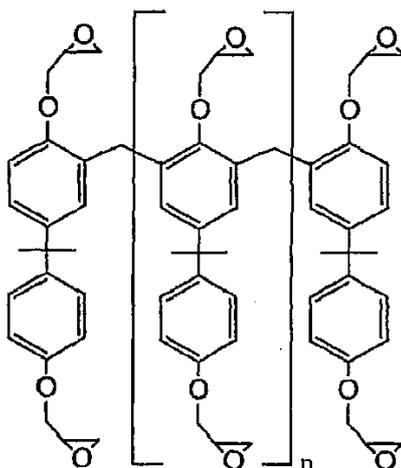
20 El compuesto orgánico catiónicamente polimerizable es sólido a temperatura ambiente (20°C). De este modo, se puede evitar la difusión innecesaria durante el procedimiento de exposición en forma de patrón, y se puede obtener una impresión del patrón de alta resolución. El punto de fusión del compuesto es preferiblemente 40°C o mayor, para producir una impresión del patrón de alta resolución. Preferiblemente, el compuesto es una resina epoxi.

25 Preferiblemente, dicho compuesto orgánico tiene un equivalente de epóxido de 2.000 o menos, y más preferiblemente un equivalente de epóxido de 1.000 o menos. Cuando el equivalente de epóxido es 2.000 o menos, la densidad de reticulación obtenida tras el curado aumenta, de manera que se puede evitar una Tg o temperatura de distorsión por calor demasiado baja del producto curado, y mejoran las propiedades de adhesión a un sustrato y la resistencia al ataque químico.

Los ejemplos de dichos compuestos epoxídicos son resinas epoxi que tienen al menos una o al menos 2 de las unidades estructurales (1) o (2):



Además, también se usa preferiblemente una resina epoxi de tipo novolaca que tiene una estructura de bisfenol como se muestra a continuación.



En esta fórmula, n indica 1, 2 o 3. Especialmente es preferible en el caso de $n = 2$.

Otros ejemplos son resinas epoxi del tipo bisfenol (por ejemplo, éter diglicídico de bisfenol A (Araldit® GY 266 (Ciba)), éter diglicídico de bisfenol F), resinas epoxi del tipo novolaca, tales como novolaca fenólica (por ejemplo, poli[(fenil-2,3-epoxipropileter)- ω -formaldehído]) y novolaca cresólica, y resinas epoxi del tipo trifenilolmetano, por ejemplo éter triglicídico de trifenilolmetano, así como resinas epoxi cicloalifáticas, por ejemplo diepóxido de 4-vinilciclohexeno, éster 3,4-epoxiciclohexilmetílico del ácido 3,4-epoxiciclohexanocarboxílico (Union Carbide), éter diglicídico del ácido tetrahidro- y hexahidroftálico, y éter glicídico de polioles. Ejemplos adicionales son N,N-bis-(2,3-epoxipropil)-4-(2,3-epoxipropoxi)anilina y bis-{4-[bis-(2,3-epoxipropil)-amino]-fenil}metano.

La relación en peso de mezclamiento de dicho hidrolizado y/o condensado y dicho compuesto epoxídico orgánico en la composición compuesta es preferiblemente alrededor de 1:10 a 4:1. El hidrolizado y/o condensado se refiere al hidrolizado y/o condensado como tal, es decir, sin disolvente.

La cantidad de hidrolizado y/o condensado de silano puede variar dentro de intervalos amplios. La composición compuesta comprende preferiblemente 9 a 79,99% en peso, más preferiblemente 25 a 69,99% en peso, y de forma particularmente preferible 30 a 64,99% en peso, de hidrolizado y/o condensado (a), y 20 a 90,99% en peso, más preferiblemente 30 a 74,99% en peso, y de forma particularmente preferible 35 a 69,99% en peso del compuesto orgánico que tiene al menos 2 grupos epoxi (b), basado en el contenido de sólidos total de la composición compuesta.

La composición compuesta según la presente invención contiene además un fotoiniciador catiónico. Los iniciadores catiónicos están comercialmente disponibles, y son conocidos en la técnica. El tipo específico del iniciador catiónico usado puede depender, por ejemplo, del tipo de grupos polimerizables catiónicamente presentes, del modo de iniciación (térmica o fotolítica), de la temperatura, del tipo de radiación (en el caso de iniciación fotolítica), etc.

Los ejemplos representativos de iniciadores catiónicos son sales de onio, tales como sales de sulfonio, yodonio, carbonio, oxonio, silicenio, dioxolenio, arildiazonio, selenonio, ferrocenio e imonio, sales de borato, por ejemplo $[\text{BF}_3\text{OH}]\text{H}$ (obtenible a partir de BF_3 y trazas de agua), y sales correspondientes de ácidos de Lewis tales como AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , compuestos que contienen una estructura de imida o una estructura de triazeno, complejos de Meerwein, por ejemplo $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{BF}_4$, ácido perclórico, azocompuestos y peróxidos. Los iniciadores térmicos catiónicos adecuados son 1-metilimidazol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+[\text{SbCl}_6]^-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+[\text{SbF}_6]^-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+[\text{ClO}_4]^-$, $(\text{C}_7\text{H}_7)^+[\text{SbCl}_6]^-$, $(\text{C}_7\text{H}_7)^+[\text{ClO}_4]^-$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+[\text{SbCl}_6]^-$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+[\text{BF}_4]^-$ y $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}^+[\text{BF}_4]^-$. Como fotoiniciadores catiónicos, son ventajosas las sales de sulfonio aromáticas o sales de yodonio aromáticas, a la vista de la sensibilidad y estabilidad. Los fotoiniciadores catiónicos están comercialmente disponibles, siendo los ejemplos los fotoiniciadores Degacure® QUI 85 (bis-hexafluorofosfato de sulfuro de bis[4-(difenilsulfonio)fenilo]), Ciracure® UVI-6974/UVI-6990, Rhodorsil® 2074 (tetraquis(pentafluorofenilborato) de tolitcumilyodonio), Silicolease UV200 Cata® (tetraquis(pentafluorofenilborato) de difenilyodonio), y SP170® (bis-hexafluoroantimoniato de sulfuro de 4,4'-bis[di(β -hidroxietoxi)fenilsulfonio]fenilo).

Los iniciadores catiónicos se emplean en las cantidades habituales, preferiblemente de 0,01-10% en peso, especialmente 0,1-5% en peso, basado en el contenido de sólidos total de la composición compuesta.

Los componentes se pueden combinar de cualquier manera convencional y en cualquier orden. El hidrolizado y/o condensado también se puede preparar in situ en presencia del compuesto epoxídico polimerizable catiónicamente.

La composición compuesta puede comprender además aditivos convencionales según el fin y las propiedades deseadas. Los ejemplos específicos son agentes tixotrópicos, agentes de reticulación, disolventes, absorbentes de la radiación UV, lubricantes, agentes niveladores, agentes humectantes, promotores de la adhesión, y tensioactivos. El contenido de disolventes se puede ajustar a fin de lograr propiedades adecuadas, tal como la viscosidad, para la

aplicación pretendida. Los ejemplos para disolventes son, por ejemplo, los disolventes mencionados anteriormente. También se pueden usar otros disolventes, tales como hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, y compuestos aromáticos.

5 Para la preparación de una capa con patrón como revestimiento o como pieza moldeada, la composición compuesta de la presente invención se puede aplicar a un sustrato o se puede colocar en un molde.

10 Para preparar un sustrato que tiene un revestimiento o capa con patrón, la composición de revestimiento compuesta según la presente invención se puede aplicar a cualquier sustrato deseado. Sus ejemplos son sustratos metálicos, de vidrio, cerámicos, cristalinos y plásticos, pero también papel, materiales de construcción, tales como piedras (naturales), y hormigón, y textiles. Los ejemplos de sustratos metálicos incluyen cobre, aluminio, hierro, incluyendo 15 policarbonato, poliamida, polimetacrilato de metilo, poliácridatos, y politereftalato de etileno. Los sustratos de vidrio o cerámicos se pueden basar principalmente en, por ejemplo, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , PbO , B_2O_3 , Al_2O_3 , y/o P_2O_5 . Los ejemplos de sustratos cristalinos son silicio, cuarzo, niobato de litio, y piedras preciosas. Un sustrato particularmente preferido es silicio. El sustrato puede estar presente en cualquier forma, tal como, por ejemplo, una plancha, una 20 lámina, una oblea o una película. Por supuesto, también son adecuados los sustratos tratados en su superficie, por ejemplo sustratos que tienen superficies granalladas, revestidas o metalizadas, por ejemplo planchas de hierro galvanizadas. En una realización particular, el sustrato se reviste con al menos una placa base.

20 La composición compuesta se puede aplicar al sustrato por cualquier medio convencional. En este contexto, se pueden usar todos los métodos de revestimiento químico en húmedo habituales. Los métodos representativos son, por ejemplo, revestimiento por rotación, revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización, revestimiento en banda, revestimiento con barra, revestimiento con cepillo, revestimiento por flujo, revestimiento con cuchilla, y revestimiento por rodillo, y métodos de impresión, tales como tampografía, serigrafía, flexografía, y tampografía. Un método adecuado adicional es el revestimiento directo.

25 Para preparar una pieza moldeada con un patrón, la composición compuesta de la invención se coloca en un molde y se usa como material de moldeo. Se pueden usar cualesquiera métodos de moldeo convencionales, por ejemplo colada y colada de película. El molde o las partes para el contacto con la composición compuesta son antiadhesivos. Por lo tanto, los materiales adecuados son PTFE, vidrio antiadhesivo, metal tal como Ni, o materiales a los que se les aplican agentes de desmoldeo.

30 Tras la aplicación, si es necesario, el revestimiento se puede secar. Esto se puede efectuar permitiendo que repose a temperatura ambiente (alrededor de 20°C), opcionalmente ayudado por ventilación. La etapa B) opcional de secado implica preferiblemente un tratamiento con calor, por ejemplo a una temperatura en el intervalo de 40 a 130°C , más preferiblemente de 70 a 110°C , y particularmente de 80 a 100°C . Una temperatura de secado particularmente preferida es alrededor de 90°C . Por supuesto, el tiempo de secado depende del tipo de composición compuesta y de la temperatura usada. En general, puede ser suficiente un tiempo de secado de 1 a 5 min., 35 preferiblemente 2 a 4 min., particularmente alrededor de 3 min., por ejemplo usando un tratamiento con calor a alrededor de 90°C .

40 La composición de revestimiento aplicada al sustrato o colocada en el molde se cura (endurece) en al menos 2 o 3 etapas. La etapa de curado incluye una polimerización catiónica de dicho compuesto orgánico y también de los grupos epoxi en el hidrolizado y/o condensado, habitualmente en el producto de condensación de los silanos. En la etapa de curado, se puede potenciar el grado de condensación del policondensado inorgánico. Además, generalmente se polimerizará el compuesto orgánico polimerizable catiónicamente, que puede incluir la reticulación, formando de ese modo el material híbrido inorgánico-orgánico deseado.

45 En la etapa C, la capa formada se irradia en forma de un patrón. Se puede usar cualquier método convencional, por ejemplo un método fotolitográfico, o un método de mezclamiento de dos ondas. La irradiación apropiada depende, por ejemplo, del tipo de materiales y del iniciador catiónico usado. Típicamente, la radiación usada puede comprender una longitud de onda en el intervalo de 360 a 420 nm. Por ejemplo, se puede emplear radiación UV, radiación en la región visible (VIS), especialmente luz azul, o luz de láser.

50 Durante la etapa de exposición a luz o radiación (fotocurado), y también durante el curado térmico, el iniciador catiónico puede generar un ácido. Además de la polimerización del compuesto polimerizable catiónicamente y de los grupos epoxi del producto de condensación, este ácido puede también ayudar a curar el armazón de siloxano (condensación inorgánica).

Mediante la irradiación en forma de patrón, el curado mediante las reacciones de reticulación y condensación pueden transcurrir, por supuesto, en las áreas expuestas a la luz o a la radiación, en las que se potencia el grado de curado.

55 El tratamiento térmico posterior de la capa (etapa D), también denominado cocción post-exposición, es importante para la formación de la red orgánica. Habitualmente, la temperatura usada para esta cocción post-exposición debería ser mayor que la temperatura de transición vítrea de la capa tratada. El tratamiento con calor se puede llevar a cabo, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 40 a 130°C , preferiblemente de 70 a 110°C , y más

preferiblemente de 80 a 100°C. Una temperatura de curado preferida particular es alrededor de 90°C. Por supuesto, el tiempo de curado depende del tipo de composición compuesta y de la temperatura usada. En general, puede ser suficiente un tiempo de curado de 1 a 10 min., preferiblemente 2 a 4 min., particularmente alrededor de 3 min., por ejemplo usando un tratamiento de calor a alrededor de 90°C.

5 Tras la cocción post-exposición, la capa se somete a una etapa E) de desarrollo, en la que la etapa se trata con un disolvente. El tratamiento se puede lograr, por ejemplo, sumergiendo la capa en el disolvente, o enjuagando o frotando la capa con el disolvente. Se puede usar cualquier disolvente adecuado conocido en la técnica. Se pueden usar todos los disolventes mencionados anteriormente. Los disolventes preferidos son disolventes orgánicos polares, tales como cetonas, éteres o alcoholes. También pueden ser apropiados el agua o las disoluciones acuosas. En la etapa de desarrollo, el disolvente disuelve las áreas de la capa que no se han expuesto a la radiación durante la etapa C), mientras que no se disuelven las áreas expuestas a la radiación durante la etapa C). Normalmente, las áreas no expuestas se disuelven hasta que se alcanza el sustrato o la superficie del molde, es decir, las áreas no expuestas se disolverán completamente. A fin de incrementar la velocidad de desarrollo, el disolvente se puede agitar o calentar. El disolvente apropiado se puede seleccionar fácilmente por la persona experta. Sorprendentemente, en el procedimiento de la presente invención se pueden usar disolventes de menor poder de disolución que, por ejemplo, cetonas, tales como, por ejemplo, alcoholes.

Opcionalmente, la capa con patrón se puede someter finalmente a un curado final (etapa F), en el que el curado se completa esencialmente o casi se completa. De ese modo, se puede mejorar la resistencia mecánica y química. La etapa de curado final se puede efectuar irradiando toda la capa con patrón, o preferiblemente calentando la capa. Para el fotocurado, también se pueden usar los métodos y dispositivos descritos para la etapa C), con la condición de que no es necesaria ninguna irradiación en forma de patrón. Si el curado final se lleva a cabo mediante el tratamiento con calor preferido, por ejemplo son apropiadas las temperaturas en el intervalo de 140 a 220°C. La temperatura está preferiblemente en el intervalo de 160 a 220°C, y más preferiblemente en el intervalo de 180 a 220°C. Se prefiere particularmente una temperatura de alrededor de 200°C.

25 En el caso de preparar un artículo moldeado, la capa con patrón se desmoldea. Esto se puede hacer, por ejemplo, durante o después de la etapa E) de desarrollo, o tras la etapa F) de curado final. El artículo moldeado final puede estar en forma de una lámina, una película, una plancha, o cualquier otra forma, y puede comprender un patrón. Por conveniencia, tales artículos moldeados también se denominan en la descripción como capa.

El grosor de la capa final con patrón puede variar dentro de intervalos amplios, habitualmente en el intervalo de 5 a 80 µm, preferiblemente en el intervalo de 10 a 50 µm, y especialmente alrededor de 20 µm para sustratos revestidos con la capa con patrón, y en el intervalo de 0,5 mm a 0,5 cm, por ejemplo alrededor de 1 mm, para artículos moldeados con patrón.

De este modo, la composición compuesta se puede usar ventajosamente para métodos que forman patrones tanto para revestimientos como para artículos moldeados. Usando la composición de revestimiento compuesta de la presente invención en tal método formador de patrones, es posible obtener un patrón que incluya porciones que tengan una relación de aspecto $H/W \geq 1$ (H: altura del patrón, W: anchura del patrón), preferiblemente una relación de aspecto $H/W \geq 3$. También es posible formar micropatrones que comprendan porciones que tienen una anchura del patrón de 100 micrómetros o menos.

Fue inesperado que, mediante el uso de la composición compuesta de la presente invención, se pudiesen formar capas con micropatrones que no muestran esfuerzos residuales tras ser revestidas sobre un sustrato, tal como obleas de silicio, o colocadas en un molde. Esto se pudo mostrar midiendo la curvatura de flexión de un sustrato de silicio revestido tras el curado. No se observó ninguna flexión.

Los revestimientos o los artículos moldeados de la invención son especialmente útiles, si el revestimiento o el artículo moldeado se ha de poner en contacto con disoluciones alcalinas, pero también son útiles en combinación con disoluciones neutras y/o ácidas.

La composición compuesta de la presente invención es especialmente adecuada para revestir superficies de metales, sustratos cristalinos tales como silicio, plásticos, sustancias naturales modificadas o no modificadas, cerámica, hormigón, arcilla, vidrio, materiales cerámicos de cerámica o de vidrio. Las superficies metálicas también incluyen superficies de compuestos metálicos. Los ejemplos que se pueden mencionar de ellos son los metales cobre, plata, oro, platino, paladio, hierro, níquel, cromo, cinc, estaño, plomo, aluminio, y titanio, y aleaciones que contienen estos metales, por ejemplo acero (inoxidable), latón y bronce.

La composición de revestimiento anterior también se puede aplicar a superficies de óxidos, carburos, siliciuros, nitruros, boruros, etc., de metales y no metales, por ejemplo superficies que comprenden o consisten en óxidos metálicos, carburos tales como carburo de silicio, carburo de wolframio y carburo de boro, nitruro de silicio, dióxido de silicio, etc.

Entre las superficies de sustancias naturales (modificadas o no modificadas), se puede hacer mención, en particular, de aquellas de piedra natural (por ejemplo arenisca, mármol, granito), materiales de arcilla (pirolizada) y de celulosa, mientras que por supuesto también es posible revestir superficies de hormigón, cerámica, porcelana, yeso, vidrio, y

papel (incluyendo papel sintético), de manera ventajosa usando las composiciones de revestimiento anteriores. El término "vidrio" incluye aquí todos los tipos de vidrio con una variedad muy amplia de composiciones, siendo los ejemplos el vidrio de sílice-cal-sosa, vidrio de potasa, vidrio de borosilicato, vidrio de plomo, vidrio de bario, vidrio de fosfato, vidrio óptico, y vidrio histórico.

- 5 Entre los plásticos que forman superficies que se pueden revestir con las composiciones de revestimiento anteriores están los termoplásticos, termoendurecibles, elastómeros, y plásticos espumados. Se prefieren especialmente los plásticos térmicamente estables. Los ejemplos específicos de plásticos incluyen: homo- y copolímeros de compuestos olefínicamente insaturados, por ejemplo olefinas tales como etileno, propileno, butenos, pentenos, hexenos, octenos y decenos; dienos tales como butadieno, cloropreno, isopreno, hexadieno, etilideno, norborneno y
- 10 dicitopentadieno; compuestos vinílicos aromáticos, por ejemplo estireno y sus derivados (por ejemplo α -metilestireno, cloroestirenos, bromoestirenos, metilestirenos); compuestos vinílicos halogenados, por ejemplo cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, y tetrafluoroetileno; compuestos carbonílicos α,β -insaturados, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico y ácido fumárico, y sus derivados (Ejemplo ésteres (alquílicos), amidas, anhídridos, imidas, nitrilos, y sales, por ejemplo acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, (met)acrilamida y anhídrido maleico); y acetato de vinilo.

15 Otros ejemplos son poliésteres, tales como, por ejemplo, politereftalato de etileno y politereftalato de butileno; poliamidas tales como náilon; poliimidas; poliuretanos; poliéteres; polisulfonas; poliacetales; resinas epoxídicas; policarbonatos; polisulfuros de fenileno; cauchos sintéticos (vulcanizados o no vulcanizados); caucho natural (vulcanizado); resinas de fenol-formaldehído; resinas de fenol-urea; resinas de fenol-melamina; resinas alquídicas; y

20 polisiloxanos.

Por supuesto, los plásticos de este tipo pueden contener los aditivos de plásticos habituales, por ejemplo cargas, pigmentos, colorantes, agentes reforzantes (por ejemplo fibras (de vidrio)), estabilizantes, agentes ignífugos, inhibidores, y lubricantes.

25 La composición compuesta de la invención son particularmente adecuadas para revestimientos de y pieza moldeada para instrumentos, accesorios y dispositivos para fines médicos y personas enfermas, tales como prótesis (especialmente para las piernas), implantes, catéteres, prótesis anales, aparatos dentales, falsos dientes. La composición compuesta también puede ser adecuada para una pieza moldeada que es parte de los artículos mencionados, o que es el artículo como tal.

30 Además de los artículos anteriores, por supuesto también es posible revestir otros artículos y sus partes, ventajosamente, con las composiciones de revestimiento anteriores, o preparar tales artículos o componentes de tales artículos en forma de una pieza moldeada de la composición compuesta, siendo los ejemplos joyería, monedas, trabajos de arte (por ejemplo pinturas), tapas de libros, lápidas, urnas, señales (por ejemplo señales de tráfico), señales de neón, pilares de semáforos, y CDs. Es posible dar fotosensibilidad a la capa repelente de líquidos, y es posible formar enrejados ópticos u otras estructuras ópticas.

35 Los siguientes ejemplos ilustran la invención, sin limitarla.

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

Para preparar una composición compuesta, se mezclaron 19,2 g de feniltrietoxisilano (0,08 moles) con 8,6 g de ácido clorhídrico 0,01 M como catalizador, y se hicieron reaccionar durante 1 h a reflujo y con agitación. Subsiguientemente se añadieron a esto 17,9 g de hexiltrietoxisilano (Hexyl-TES, 0,07 moles), y la mezcla resultante

40 se agitó durante otra 1 hora con reflujo. Tras enfriar hasta 50°C, se añadieron 2,2 g de glicidiloxipropiltriétoxisilano (GPTES, 0,008 moles), y la agitación se continuó durante 24 h a 50°C. Tras enfriar a temperatura ambiente, se añadieron 5,4 g de resina epoxídica orgánica EHPE-3150 (producto de Daicel Chemical; resina epoxídica que tiene unidades estructurales (1) mencionadas anteriormente, punto de fusión 70°C) a la disolución de silano, y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente hasta que se disolvió EHPE-3150. Subsiguientemente, se le añadió, en

45 una cantidad catalítica, un fotoiniciador catiónico SP-170 o SP-172. La disolución de revestimiento resultante se agitó a temperatura ambiente durante alrededor de 1 h. También fue posible disolver EHPE-3150 en etanol antes de mezclarla con la disolución de silano, y no fue necesario ninguna agitación adicional, pero tras la adición del fotoiniciador, la disolución de revestimiento se agitó a temperatura ambiente durante alrededor de 16 h. La disolución de revestimiento se puede filtrar mediante un filtro de fibra de vidrio de un diámetro de poros de aprox. 5 μm , antes

50 de la aplicación.

La composición compuesta obtenida se aplicó a obleas de silicio usando el método de revestimiento por rotación (500 rpm durante 10 a 30 s), seguido de una cocción previa a 90°C durante 3 minutos, una estructuración exponiéndola a luz UV (325-380 nm) durante 20 s usando una máscara especial, y una cocción post-exposición a 90°C durante 4 min. Después, las partes no expuestas se eliminaron por lavado mediante inmersión en 4-metil-2-pentanona (MIBK) durante 1 min., y aclarado con alcohol isopropílico. A fin de curar a conciencia la resina de revestimiento, se llevó a cabo el tratamiento con calor, en primer lugar a una temperatura de 100°C durante 1 h, seguido de un tratamiento a 200°C durante 1 h.

Ejemplos 2 a 8

Los condensados hidrolizables mostrados en la Tabla 1 se sintetizaron de manera similar al Ejemplo 1. Como se describe anteriormente, el material de revestimiento curado se obtuvo llevando a cabo la aplicación, exposición y calentamiento.

5

Tabla 1

	silano hidrolizable 1	silano hidrolizable 2	silano hidrolizable 3	Relación / % en moles
Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)	GPTES	HexylTES	PhTES	5/45/50
Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)	GPTES	HexylTES	PhTES	15/35/50
Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)	ECETES	HexylTES	PhTES	5/45/50
Ejemplo 4	GPMDES	HexylTES	PhTES	5/45/50
Ejemplo 5	GPTES	DMDEOS	PhTES	5/45/50
Ejemplo 6	GPTES	HexylTES	DPhDES	5/45/50
Ejemplo 7	GPTES	DMDEOS	PhTES	20/40/40
Ejemplo 8	GPTES	DMDEOS	PhTES	50/10/40

En la tabla anterior,

GPTES: 3-glicidoxipropiltriatoxisilano

HexilTES: hexiltriatoxisilano

10

PhTES: feniltriatoxisilano

ECETES: 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriatoxisilano

GPMDES: 3-glicidoxipropilmetildietoxisilano

DMDEOS: dimetildietoxisilano

DPhDES: difenildietoxisilano

15

Ejemplo 1a Comparativo

Para el Ejemplo 1a Comparativo, se preparó una película de revestimiento de la misma manera como se describió anteriormente, usando el mismo material como en el Ejemplo 1, excepto el condensado hidrolizable. Se obtuvo un material de revestimiento curado.

Resultados

20

El esfuerzo de los materiales de revestimiento de los Ejemplos 1 a 8 y Ejemplo 1a Comparativo se midió usando un dispositivo de medida de la propiedad de la película delgada (FLX-2320, KLA-Tencor). El grosor del revestimiento fue 20 μm .

25

Las propiedades de resolución de cada composición se evaluaron usando una máscara de línea y espacio como patrón de evaluación. Las relaciones de abundancia de T0, T1 y T3 se midieron mediante RMN ^{29}Si . Estos resultados se muestran en la Tabla 2. Se confirmó que el esfuerzo del material de revestimiento curado disminuyó, y se obtienen propiedades de resolución superiores para las composiciones de la presente invención.

	Esfuerzo / MPa	Imprimabilidad / μm	T0 + T1 / %	T3/%
Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)	13	8	19	28

ES 2 706 009 T3

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)	14	8	17	28
Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)	14	8	26	27
Ejemplo 4	12	10	30	20
Ejemplo 5	14	8	42	22
Ejemplo 6	12	12	50	15
Ejemplo 7	16	8	35	24
Ejemplo 8	14	8	23	26
Ejemplo comparativo 1a	31	8	-	-

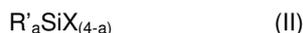
REIVINDICACIONES

1. Una composición compuesta, que comprende

a) un hidrolizado y/o condensado de

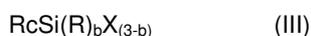
a1) al menos un alquilsilano hidrolizable que tiene al menos un grupo alquilo,

5 a2) al menos un arilsilano hidrolizable que tiene al menos un grupo arilo, o al menos un alquilarilsilano hidrolizable que tiene al menos un grupo alquilarilo, en el que dicho arilsilano o alquilarilsilano hidrolizable se selecciona de compuestos representados por la fórmula general (II)



10 en la que R', que puede ser igual o diferente, es un sustituyente no hidrolizable seleccionado de alquilo, arilo y alquilarilo, al menos uno de los cuales es un grupo arilo o alquilarilo, X es un sustituyente hidrolizable, y a es un número entero de 1 a 3; y

a3) al menos un silano hidrolizable que contiene un grupo epoxi, en el que dicho silano hidrolizable que contiene un grupo epoxi se selecciona de compuestos representados por la fórmula general (III)



15 en la que R_c es un sustituyente no hidrolizable que tiene un grupo epoxi, R es un sustituyente no hidrolizable, X es un sustituyente hidrolizable, y b es un número entero de 0 a 2; y

b) al menos un compuesto orgánico que tiene al menos 2 grupos epoxi, que está en estado sólido a temperatura ambiente; y

c) un iniciador catiónico; y

20 en el que al menos uno de los tres silanos (a1, a2, a3) contiene dos grupos sustituyentes hidrolizables; y

en el que al menos un silano hidrolizable para dicho hidrolizado y/o condensado tiene 3 sustituyentes hidrolizables, y en el que en dicho hidrolizado y/o condensado la relación de abundancia de la suma total de T0 y T1 es menor que 50%, y la relación de abundancia de T3 es mayor que 15%, en el que

T0: un átomo de Si que no está enlazado a otra molécula de silano;

25 T1: un átomo de Si que está enlazado a una molécula de silano a través de un enlace siloxánico;

T2: un átomo de Si que está enlazado a dos moléculas de silano a través de un enlace siloxánico; y

T3: un átomo de Si que está enlazado a tres moléculas de silano a través de un enlace siloxánico;

y la relación de abundancia de TX (%) = TX/(T0 + T1 + T2 + T3) x 100 %, en la que X = 0, 1, 2 o 3; y

30 en la que se usan, para el hidrolizado y/o condensado, de 15 a 60% en moles de al menos un alquilsilano hidrolizable a1), de 30 a 80% en moles de al menos un arilsilano o alquilarilsilano hidrolizable a2), y de 1 a 60% en moles de al menos un silano hidrolizable que contiene un grupo epoxi a3), basado en la cantidad total de compuestos hidrolizables.

2. La composición compuesta según la reivindicación 1, en la que al menos un grupo alquilo del alquilsilano contiene al menos 3 átomos de carbono.

35 3. La composición compuesta según la reivindicación 1, en la que dicho alquilsilano hidrolizable se selecciona de compuestos representados por la fórmula general (I)



en la que R, que puede ser igual o diferente, es un sustituyente alquílico, X es un sustituyente hidrolizable, y a es un número entero de 1 a 3.

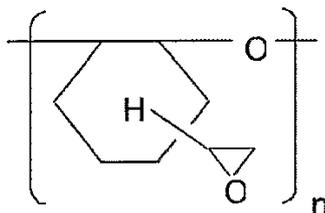
40 4. La composición compuesta según la reivindicación 1, en la que al menos un silano hidrolizable para dicho hidrolizado y/o condensado tiene 3 sustituyentes hidrolizables.

5. La composición compuesta según la reivindicación 1, en la que dicho alquilsilano hidrolizable es un alquiltrialcoxisilano, dicho arilsilano hidrolizable es un ariltrialcoxisilano, y/o dicho silano hidrolizable que contiene un grupo epoxi es un glicidiloxialquiltrialcoxisilano.

45 6. La composición compuesta según la reivindicación 1, en la que dicho compuesto orgánico que tiene al menos 2

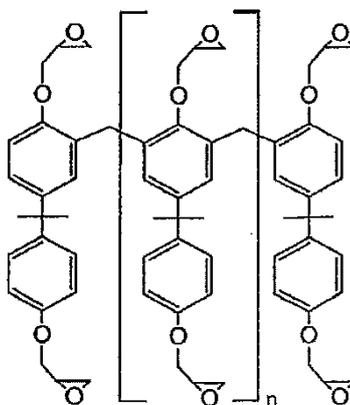
grupos epoxi se selecciona de un compuesto monomérico, oligomérico, o polimérico.

7. La composición compuesta según la reivindicación 1, en la que dicho compuesto orgánico que tiene al menos 2 grupos epoxi b) se selecciona de compuestos que comprenden la unidad estructural (iv)



5 en la que n indica un número entero.

8. La composición compuesta según la reivindicación 1, en la que dicho compuesto orgánico que tiene al menos 2 grupos epoxi b) se selecciona de compuestos representados por la fórmula general (v).



en la que n indica un número entero.

10 9. La composición compuesta según la reivindicación 1, en la que se usan compuestos metálicos o semimetálicos hidrolizables adicionales para el hidrolizado y/o condensado.

10. La composición compuesta según la reivindicación 1, en la que la composición compuesta comprende 9 a 79,99% en peso de hidrolizado y/o condensado (a), y 20 a 90,99% en peso del compuesto orgánico que tiene al menos 2 grupos epoxi (b), basado en el contenido de sólidos total de la composición compuesta.

15 11. La composición compuesta según la reivindicación 1, que comprende además un disolvente y/o uno o más aditivos.

12. Un procedimiento para preparar una capa con un patrón como un revestimiento o como un artículo moldeado, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas

20 A) aplicar a un sustrato la composición compuesta según la reivindicación 1, o colocar una composición compuesta según la reivindicación 1 en un molde,

C) irradiar en forma de patrón la capa formada de la composición compuesta, para el curado parcial,

D) someter la capa a un tratamiento térmico para el curado adicional, y

E) desarrollar la capa tratándola con un disolvente.

13. El procedimiento según la reivindicación 12, que comprende además al menos una de las siguientes etapas:

25 B) secar la capa aplicada a un sustrato o colocada en un molde según la etapa A), antes de la etapa C), y

F) irradiar o calentar la capa con patrón, para el curado final después de la etapa E).

14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 y 13, en el que la etapa B) de secado se lleva a cabo mediante un tratamiento térmico.

30 15. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que se usa luz ultravioleta, luz azul, o luz de láser, para la irradiación en forma de patrón en la etapa C) de irradiación.

16. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que la etapa D) de tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 40 a 130°C.
17. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que se usa un disolvente polar orgánico para la etapa E) de desarrollo.
- 5 18. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que la etapa F) de curado final se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 140 a 220°C, o irradiando todo el área de la capa.
19. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que el sustrato se selecciona de sustratos cristalinos, metal, vidrio, cerámica, sustratos de vidrio-cerámica, o de polímero, estando dichos sustratos opcionalmente tratados previamente o revestidos previamente.
- 10 20. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que se usa un método fotolitográfico o un método de mezclamiento de dos ondas para la formación del patrón de la capa.
21. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que la composición compuesta se coloca en el molde mediante moldeo por colada o colada de película.
- 15 22. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que la capa se desmoldea durante o después del desarrollo, o después del curado final.
23. Un sustrato que tiene en él una capa con un patrón, siendo dicha capa una composición compuesta curada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
24. El sustrato que tiene una capa con un patrón según la reivindicación 23, en el que el patrón comprende porciones con una anchura del patrón de 100 micrómetros o menos.
- 20 25. El sustrato que tiene una capa con un patrón según una cualquiera de las reivindicaciones 23 y 24, obtenible mediante un procedimiento según la reivindicación 12.
26. Un artículo moldeado que comprende una composición compuesta curada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 25 27. El artículo moldeado según la reivindicación 26, en el que el patrón comprende porciones con una anchura del patrón de 100 micrómetros o menos.
28. El artículo moldeado según una cualquiera de las reivindicaciones 26 y 27, obtenible mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 22.