



NUMERO DE PUBLICATION : 1003337A3

NUMERO DE DEPOT : 8901152

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: G03F

Date de délivrance : 03 Mars 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 26 Octobre 1989 à 14h20
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOMAR CORPORATION
11-2 Ginza 4-chome Chuo-ku, TOKYO(JAPON)

représenté(e)(s) par : DE PALMENAER Roger, BUREAU VANDER HAEGHEN, Rue
Colonel Bourg 108A,- B 1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : ENCRE DE RESERVE PHOTODURCISSABLE.

INVENTEUR(S) : Ogitani Osamu, 807 Mitsui-Sengendai Height, 1051-2, Oaza-Kamimakuri,
Koshigaya-shi, Saitama-ken (JP); Shimizu Takashi, 7-43 Akayama-cho, 4-chome,
Koshigaya-shi, Saitama-ken (JP); Fujii Ryuichi, 33-8-10-206, Harayama 2-chome,
Urawa-shi, Saitama-ken (JP)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 03 Mars 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

Encre de réserve photodurcissableArrière-plan de l'invention

La présente invention concerne, de manière générale, une composition photo-durcissable et, de manière plus spécifique, une encre de réserve qui convient à la fabrication de panneaux de circuits imprimés pour former, par sérigraphie, impression au cadre, impression au tamis ou impression à la lyonnaise, un motif de circuit qui puisse durcir sous l'effet de l'irradiation par des rayons UV et qui, par durcissement, devient résistant à une attaque par des produits chimiques, comme une solution d'électrodéposition et une solution d'attaque ou de mordantage.

On connaît un procédé de fabrication de panneaux de circuits imprimés qui comprend les étapes consistant en l'application par sérigraphie d'une encre de réserve sur un panneau, le durcissement de l'encre imprimée par irradiation à l'aide de rayons ultraviolets, l'attaque chimique avec, par exemple, une solution aqueuse de chlorure ferrique ou de chlorure cuivrique et l'enlèvement de la résine durcie du panneau en se servant, par exemple, de soude caustique en solution aqueuse. Un autre procédé comprend les étapes d'impression par sérigraphie d'une encre de réserve sur un panneau, le durcissement de l'encre imprimée par

irradiation par des rayons UV, l'électrodéposition avec l'emploi de, par exemple, du sulfate cuivrique et l'enlèvement de la résine durcie en utilisant, par exemple, une soude caustique aqueuse.

5 L'encre de réserve durcissable aux UV à utiliser dans les procédés précités doit répondre aux critères qui suivent :

(1) L'encre doit donner des motifs de circuit uniformes avec une bonne reproductibilité par impression
10 sérigraphique;

(2) L'encre durcie doit résister à l'attaque chimique au cours des étapes d'attaque ou gravure et d'électrodéposition; et

(3) L'encre durcie doit être facile à enlever,
15 généralement par dissolution, au cours de l'étape d'enlèvement.

Les encres de réserve connues ne donnent cependant pas totalement satisfaction à cet égard.

20 Bref résumé de l'invention

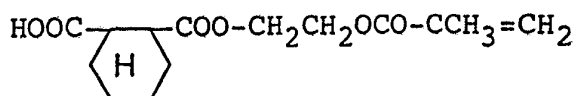
Par conséquent, le principal objectif de l'invention est de fournir une composition d'encre de réserve qui satisfasse à toutes les conditions susmentionnées.

25 La présente invention a donc plus particulièrement pour objet une composition photodurcissable qui comprend les ingrédients (a)-(f) qui suivent :

(a) 20-50% en poids d'une colophane modifiée;

(b) 20 à 40% en poids d'un premier dérivé acrylique

30 qui répond à la formule suivante :



35 (c) 5-35% en poids d'un second dérivé acrylique

choisi dans le groupe constitué par les acrylates d'hydroxyalkyle et les méthacrylates d'hydroxyalkyle;

(d) 10 à 40% en poids d'un monomère autre que lesdits premier et second dérivés acryliques et possédant un radical à insaturation éthylénique;

(e) 0,5 à 15% en poids d'un amorceur de photopolymérisation; et

(f) 0,5-10% en poids d'un complexe organique de la montmorillonite.

D'autres objets, caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront de toute évidence aux spécialistes de la technique à la lecture de la description détaillée de l'invention, qui va suivre.

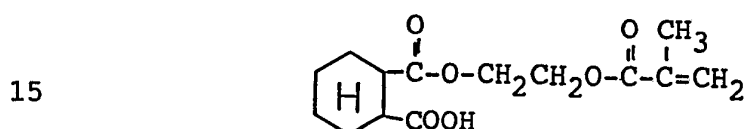
Description détaillée de l'invention

On explicitera ci-dessous les détails des ingrédients (a)-(f) qui constituent la composition d'encre photo-durcissable conforme à la présente invention.

La colophane modifiée à utiliser à titre d'ingrédient (a) en est de préférence une modifiée à l'aide d'un acide ou d'un alcool, comme l'acide maléique, l'acide fumarique, l'anhydride maléique, le pentaérythritol ou la glycérine. Il est préférable que la colophane modifiée possède un indice d'acide de 70-300. Lorsque la valeur de l'indice d'acide est inférieur à 70, il faut une durée relativement longue pour dissoudre une couche durcie de la composition d'encre de réserve dans un alcali aqueux, au cours de l'étape d'enlèvement. Une valeur d'indice d'acide trop importante de la colophane modifiée, supérieure à 300, tend à entraîner une fragilité de la couche durcie. La résine modifiée doit s'utiliser en une quantité de 20 à 50% en poids sur base du poids total des ingrédients (a)-(f). Une proportion de la résine modifiée inférieure

à 20% en poids est désavantageuse parce qu'une longue période est nécessaire pour enlever une couche durcie de la composition d'encre de réserve par dissolution dans un alcali aqueux. D'autre part, lorsque la proportion de la colophane modifiée excède 50% en poids, la composition résultante devient trop visqueuse pour imprimer des motifs de circuit avec une bonne reproductibilité.

Le premier dérivé acrylique à utiliser à titre d'ingrédient (b) est l'hexahydrophthalate de monométhacryloyloxyéthyle (hexahydrophthalate hydrogéné de méthacryloyloxyéthyle) qui répond à la formule :

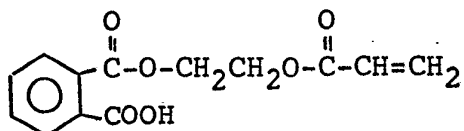


Ce composé peut s'obtenir par la réaction de l'anhydride hexahydrophthalique sur le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle. Le premier dérivé acrylique doit s'utiliser en une proportion de 20 à 40% en poids, sur base du poids total des ingrédients (a)-(f). Lorsque la proportion du premier dérivé acrylique est inférieure à 20% en poids, la durée nécessaire à la dissolution d'une couche durcie de la composition d'encre de réserve dans un alcali aqueux au cours de l'étape d'enlèvement est longue. Une proportion trop importante du premier dérivé acrylique, supérieure à 40% en poids, tend à provoquer une fragilité de la couche durcie.

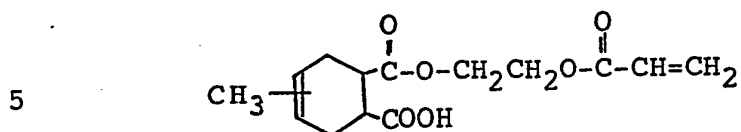
Le second dérivé acrylique à utiliser à titre d'ingrédient (c) est un acrylate d'hydroxyalkyle, ou un méthacrylate d'hydroxyalkyle. A titre illustratif d'acrylates et de méthacrylates appropriés, on peut citer l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle et le

méthacrylate de 2-hydroxypropyle. On peut utiliser les composés individuellement ou sous la forme d'un mélange de deux ou de plus de deux d'entre eux. La proportion du second dérivé acrylique doit comporter de 5 à 35% en poids, sur base du poids total des ingrédients (a)-(d). Une proportion du second dérivé acrylique inférieure à 5% en poids est désavantageuse parce que le caractère hydrophile d'une couche durcie de la composition d'encre de réserve se dégrade ou s'altère et parce qu'une longue période est nécessaire à l'enlèvement de la couche durcie par dissolution dans un alcali aqueux. Une trop forte proportion du second dérivé acrylique, supérieure à 35% en poids, est désavantageuse parce que le caractère hydrophile de la couche durcie s'élève au point que la résistance aux solutions d'attaque ou de gravure ou de mordantage, ou aux solutions d'électrodeposition devient médiocre.

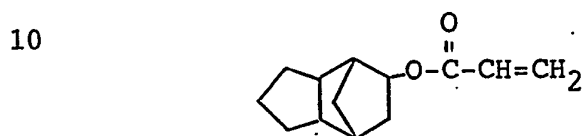
Le monomère à utiliser à titre d'ingrédient (d) est un composé autre que les premier et second dérivés acryliques susmentionnés et ne comporte seulement qu'un radical à insaturation éthylénique. A titre illustratif de monomères appropriés, on peut citer le monoacrylate de polycaprolactone, l'acrylate de l'éther monométhyllique de l'éthylène glycol, l'acrylate de l'éther monoéthyllique de l'éthylène glycol, l'acrylate de l'éther monobutylique de l'éthylène glycol, l'acrylate de l'éther monométhyllique du diéthylèneglycol, l'acrylate de l'éther monoéthyllique du diéthylène glycol, l'acrylate de l'éther monobutylique du diéthylène glycol, l'acrylate de l'éther phénylglycidylque, l'acrylate de phénoxyéthyle, l'acrylate de phénoxypropyle, l'acrylate de phénoxypolyéthylène glycol, l'acrylate de phénoxypolypropylène glycol, le phtalate de monoacryloyloxyéthyle de la formule :



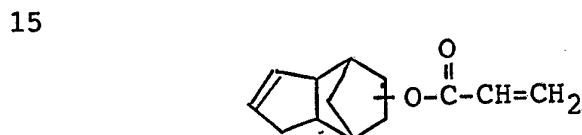
le phtalate de monoacryloyloxypropyle, le tétrahydrométhylphtalate de monoacryloyloxyéthyle de la formule :



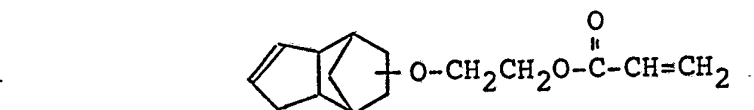
le tétrahydrométhylphtalate de monoacryloyloxypropyle, l'acrylate de dicyclopentanyle de la formule :



l'acrylate de dicyclopentényle de la formule :



l'acrylate de dicyclopentényle modifié à l'oxyde d'éthylène, de la formule :



25 l'acrylate d'isobornyle, le phosphate de monoacryloyloxyéthyle, le monométhacrylate de polycaprolactone, le méthacrylate de l'éther monométhylique de l'éthylène glycol, le méthacrylate de l'éther monoéthylique de l'éthylène glycol, le méthacrylate de l'éther monobutylique de l'éthylène glycol, le méthacrylate de l'éther monométhylique du diéthylène glycol, le méthacrylate de

30

1 l'éther monoéthylique du diéthylène glycol, le
méthacrylate de l'éther monobutylique du diéthylène
glycol, le méthacrylate de l'éther phénylglycidyle,
le méthacrylate de phénoxyéthyle, le méthacrylate de
5 phénoxypropyle, le méthacrylate de phénoxypolyéthylène
glycol, le méthacrylate de phénoxypolypropylène glycol,
le phtalate de monométhacryloyloxyéthyle, le phtalate de
monométhacryloyloxypropyle, le tétrahydrométhylphtalate
de monométhacryloyloxyéthyle, le tétrahydrométhylphta-
10 late de monométhacryloyloxypropyle, le méthacrylate de
dicyclopentanyle, le méthacrylate de dicyclopentényle,
le méthacrylate de dicyclopentényle modifié à l'oxyde
d'éthylène, le méthacrylate d'isobornyle et le phosphate
de monométhacryloyloxyéthyle.

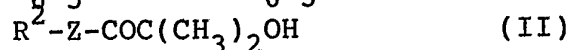
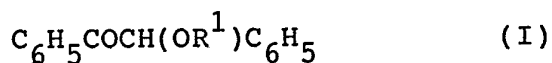
15 On peut utiliser ces composés individuellement ou
sous la forme d'un mélange de deux ou de plus de deux
d'entre eux.

On doit utiliser le monomère en une proportion de
10 à 40% en poids, sur base du total des ingrédients
20 (a)-(f). Une proportion du monomère inférieure à 10% en
poids est désavantageuse parce que le caractère
hydrophile de la couche durcie devient important au
point que la résistance aux solutions d'attaque ou de
gravure ou aux solutions d'électrodéposition devient
25 médiocre. D'autre part, lorsque la quantité du monomère
excède 40% en poids, la composition qui en résulte voit
sa viscosité trop diminuer pour parvenir à l'impression
de motifs de circuits avec une bonne reproductibilité.

L'amorceur de photopolymérisation à utiliser à
30 titre d'ingrédient (e) peut être, par exemple, constitué
d'éthers alkyliques de la benzoïne, comme l'éther
propylique de la benzoïne, l'éther isopropylique de la
benzoïne, l'éther butylique de la benzoïne, l'éther
isobutylique de la benzoïne; des composés du type
35 acétophénone, comme la 2,2-diéthoxyacétophénone et la

2,2-dichloro-4-phénoxyacétophénone; des composés de propiophénone, comme la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone et la 4-isopropyl-2-hydroxy-2-méthylpropiophénone; des composés d'anthraquinone, comme la 2-éthylanthraquinone, la 2-tert-butyl-anthraquinone, la 2-chloro-anthraquinone; la thioxanthone et des thioxanthonés substituées, comme la 2-chlorothioxanthone et la 2,4-diéthylthioxanthone; le dibenzyl-diméthylcétal; la 1-hydroxy-cyclohexyl-phényl-cétone et la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one. On peut utiliser les amorceurs individuellement ou sous la forme d'un mélange de deux ou de plus de deux d'entre eux. En outre, on peut utiliser ces amorceurs en combinaison avec un benzoate d'aminoalkyle, comme le p-diméthylaminobenzoate d'éthyle, le p-diméthylaminobenzoate d'isoamyle, ou une amine, comme la méthyl-diéthanolamine.

Il est préférable d'utiliser, à titre d'amorceur de photopolymérisation, un mélange d'un composé de la benzoïne de la formule (I) et d'un composé de propiophénone de la formule (II) qui suit :



dans lesquelles les symboles R^1 et R^2 , représentent, indépendamment l'un de l'autre, des atomes d'hydrogène ou des radicaux alkyle et Z représente le radical 1,4-phénylène. L'utilisation conjointe de ces composés (I) et (II) peut améliorer la photosensibilité de l'encre, la dureté de la couche durcie et l'adhérence du circuit imprimé à un panneau. De préférence, le symbole R^1 du composé (I) est l'hydrogène ou un radical alkyle qui comporte de 1 à 4 atomes de carbone, comme le radical méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle ou n-butyle et le symbole R^2 du composé (II) représente un atome

d'hydrogène ou un radical alkyle qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone, comme les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle ou n-hexyle.

Il faut utiliser l'amorceur de photopolymérisation en une proportion de 0,5 à 15% en poids, sur base du total des ingrédients (a)-(f). Une proportion de l'amorceur inférieure à 0,5% en poids ne suffit pas à provoquer le durcissement à une vitesse satisfaisante. D'autre part, lorsque l'on utilise l'amorceur en une proportion de plus de 15% en poids, une couche durcie de l'encre qui en résulte devient si tendre qu'elle en est aisément abîmée.

Le complexe organique de montmorillonite à utiliser à titre de l'ingrédient (f) est une montmorillonite dont le cation échangeable a subi un échange ionique avec un cation organique, comme un alkylammonium de la formule $(R^1)_n(R^2)_m$ dans laquelle R^1 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, R^2 représente un radical alkyle supérieur comportant de 8 à 20 atomes de carbone, n est un nombre entier dont la valeur est égale à 2 ou à 3 et m est un nombre entier tel que la somme de m+n soit égale à 4. Le radical alkyle inférieur comporte de préférence de 1 à 3 atomes de carbone et le radical alkyle supérieur comporte de préférence de 14 à 18 atomes de carbone. Un sol de bentonite traité par du chlorure de diméthylsuifalkylammonium, ou du chlorure de triméthylsuifalkylammonium s'utilise d'une manière tout particulièrement avantageuse. Un tel complexe organique de la montmorillonite est disponible dans le commerce sous l'appellation de Esben (Hojun Yoko K. K.), New olben (Shiraishi Kogyo K. K.) ou Olben M (Shiraishi Kogyo K. K.). La proportion de l'ingrédient actif (f) doit varier de 0,5 à 10% en poids sur base du total des ingrédients (a)-(f). Une proportion du complexe organique de la

montmorillonite qui est située en-dehors de la plage précitée ne donne pas de motifs imprimés avec une bonne reproductibilité, en raison d'une thixotropie insuffisante ou excessive de l'encre que l'on en obtient.

Les proportions préférées des ingrédients (a)-(f), sur base du poids total des ingrédients (a)-(f), sont celles qui suivent :

- 10 (a) 22-45% en poids;
- (b) 22-35% en poids;
- (c) 10-30% en poids;
- (d) 12-35% en poids;
- (e) 1-10% en poids; et
- 15 (f) 1-8 % en poids.

La composition d'encre photodurcissable de la présente invention peut contenir toute une série d'additifs classiques, comme un inhibiteur de polymérisation, (par exemple méthoquinone, BHT, kupferron), un pigment (par exemple bleu de cyanine, noir de carbone, vert de cyanine), une charge (par exemple silice, sulfate de baryum, carbonate de calcium, hydroxyde d'aluminium, talc). Un agent thixotrope (par exemple une poudre fine de silice anhydre), un agent antimousse (par exemple une huile de silicone), ou un surfactif (par exemple un surfactif non ionique).

On peut préparer la composition d'encre de n'importe quelle manière connue. Par exemple, on agite un mélange contenant les ingrédients (b), (c) et (d) à l'aide d'un appareil de dissolution, à une température suffisant à faire fondre le mélange, auquel on ajoute l'ingrédient (a) en vue d'en assurer la dissolution. Après que l'on a refroidi le mélange jusqu'à la température ambiante, on dissout l'ingrédient (e) et on

y ajoute ensuite l'ingrédient (f). On broie le mélange de manière homogène à l'aide d'un broyeur à 3 rouleaux, d'un broyeur à boulets ou d'un broyeur à sable afin d'obtenir l'encre. Les exemples qui suivent illustrent
5 davantage la présente invention.

Exemples 1 et 2 et exemples comparatifs 1-3

On a préparé des encres de réserve qui possèdent les compositions présentées dans le tableau 1. Les
10 proportions indiquées dans le tableau 1 sont exprimées en parties pondérales. On a testé les comportements de chacune des encres par les procédés qui suivent et on a résumé les résultats dans le tableau 1.

15 Reproductibilité du motif

On a utilisé chacune des encres pour réaliser une impression sérigraphique avec du Tetlon de 300 mesh, une épaisseur d'émulsion de 6 μm et un interligne de 150 μm . On dispose ensuite le motif imprimé sur un transporteur
20 à courroie et on le fait passer en-dessous de deux lampes à UV travaillant sous pression élevée de 80 W/cm, à une distance de 17 cm et avec une vitesse de la courroie de 4 m/min, de façon à faire durcir le motif. On mesure la largeur de ligne du motif durci en vue de
25 procéder à l'évaluation de la reproductibilité du motif. La reproductibilité du motif est appréciée de la manière suivante :

bonne : La largeur de ligne fluctue de 135 à 165 μm
médiocre : La largeur de ligne se situe en-dehors
30 de la plage de 135-165 μm .

Résistance aux produits chimiques :

On produit des motifs durcis de la même manière que dans le test susmentionné. On soumet le motif à une
35 attaque à 40°C pendant 60 secondes, sous une pression de

pulvérisation de $1,5 \text{ kg/cm}^2$, en se servant d'une solution aqueuse de chlorure cuivrique à titre de solution d'attaque ou de gravure. Les largeurs de ligne D_0 et D_e sont mesurées avant et après l'attaque ou
5 gravure, respectivement, afin d'évaluer la résistance aux produits chimiques. La résistance est appréciée de la manière suivante :

- bonne : D_e/d_0 est de 0,95-1,0
- médiocre : D_e/D_0 est inférieure à 0,95

10

Aptitude à l'enlèvement:

On produit des motifs durcis de la même manière que celle décrite dans les tests ci-dessus. On plonge le motif dans une solution aqueuse à 3% en poids
15 d'hydroxyde de sodium et on l'agite à 40°C . La durée nécessaire à la dissolution du motif durci est mesurée en vue d'en évaluer l'aptitude à l'enlèvement. On apprécie l'aptitude à l'enlèvement de la manière suivante :

20

- bonne : dans les 10 secondes
- médiocre : plus de 10 secondes

Tableau 1

Exemple n°	Ex. 1	Ex. 2	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3
Ingrédient (a)					
Colophane modifiée à l'acide maléique *1	0	35	35	0	0
Colophane modifiée à l'acide maléique *2	30	0	0	30	30
Ingrédient (b) *3	30	20	15	30	30
Ingrédient (c)					
Acrylate de 2-hydroxyéthyle	10	20	40	10	10
Ingrédient (d)					
Acrylate d'éther monoéthylique du diéthylène glycol	22	0	0	10	22
Acrylate de phénoxyéthyle	0	15	0	0	0
Ingrédient (e)					
2,4-diéthylthioxanthone	2	0	0	2	2
p-Diméthylaminobenzoate d'isoamyle	4	0	0	4	4
Ether isopropylique de la benzoïne	0	5	5	0	0
Ingrédient (f)					13
Complexe organique de la bentonite *4	2	4	5	2	0
Bleu de cyanine	1	1	1	1	1
Carbonate de calcium	20	0	0	20	30
Diacrylate de diéthylène glycol	0	0	0	12	0
Résultat de l'essai					
Reproductibilité du motif	bonne	bonne	bonne	bonne	médiocre
Résistance aux produits chimiques	bonne	bonne	médiocre	bonne	bonne
Aptitude à l'enlèvement	bonne	bonne	bonne	médiocre	bonne

Remarques :

- *1 : Becassite J-892, fabriqué par la société Dainihon Ink Kagaku Kogyo K. K.
- *2 : Markeed 3002, fabriqué par Arakawa Kagaku Kogyo K. K.
- *3 : Hexahydrophthalate de monoéthacryloyloxyéthyle, fabriqué par Mitsubishi Rayon K. K.
- *4 : Sol de bentonite ayant subi un échange ionique avec un ion triméthylsulfammonium, Orben M, fabriqué par Shiraishi Kokyo K. K.

Exemple 3

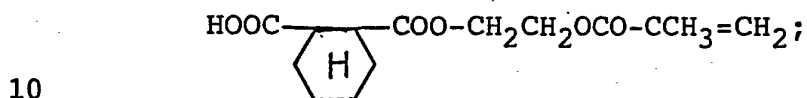
On a répété le mode opératoire décrit à l'exemple 2, sauf que l'on a utilisé un mélange de 5 parties en poids d'éther isopropylique de la benzoïne et de 4 parties en poids de 2-hydroxy-2-propionophénone à titre d'ingrédient (e). On a constaté que le motif durci manifestait une meilleure adhérence et possédait une dureté au crayon plus élevée en comparaison de celui de l'exemple 2. En outre, le durcissement fut achevé à une vitesse de la courroie plus élevée que dans le cas de l'exemple 2.

Il est bien évident que la présente invention peut être réalisée sous d'autres formes spécifiques, sans pour autant que l'on s'écarte de sa portée ou de ses caractéristiques essentielles. Les formes de réalisation décrites plus haut ne sont par conséquent à considérer, à tous points de vue, qu'à titre illustratif et nullement restrictif de la portée de l'invention telle qu'elle est définie dans les revendications qui suivent.

R e v e n d i c a t i o n s

1. Une composition photodurcissable qui comprend les ingrédients (a)-(f) qui suivent :

- 5 (a) 20-50% en poids d'une colophane modifiée;
 (b) 20 à 40% en poids d'un premier dérivé acrylique qui répond à la formule suivante :



(c) 5-35% en poids d'un second dérivé acrylique choisi dans le groupe constitué par les acrylates d'hydroxyalkyle et les méthacrylates d'hydroxyalkyle;

- 15 (d) 10 à 40% en poids d'un monomère autre que lesdits premier et second dérivés acryliques et possédant un radical à insaturation éthylénique;

(e) 0,5 à 15% en poids d'un amorceur de photopolymérisation; et

- 20 (f) 0,5-10% en poids d'un complexe organique de la montmorillonite.

2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la colophane modifiée précitée possède un indice d'acide de 70 à 300.

- 25 3. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que ladite colophane modifiée est une colophane modifiée par un acide ou un alcool.

4. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le second dérivé acrylique est un composé choisi dans le groupe formé par l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle et leurs mélanges.

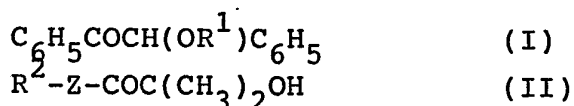
5. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le monomère est un composé choisi dans le
- 35

groupe formé par le monoacrylate de polycaprolactone, l'acrylate de l'éther monométhylrique de l'éthylène glycol, l'acrylate de l'éther monoéthylrique de l'éthylène glycol, l'acrylate de l'éther monobutylrique de l'éthylène glycol, l'acrylate de l'éther monométhylrique du diéthylèneglycol, l'acrylate de l'éther monoéthylrique du diéthylène glycol, l'acrylate de l'éther monobutylrique du diéthylène glycol, l'acrylate de l'éther phénylglycidylrique, l'acrylate de phénoxyéthyle, l'acrylate de phénoxypropyle, l'acrylate de phénoxypolyéthylène glycol, l'acrylate de phénoxypolypropylène glycol, le phtalate de monoacryloyloxyéthyle, le phtalate de monoacryloyloxypropyle, le tétrahydrrométhylphtalate de monoacryloyloxyéthyle, le tétrahydrrométhylphtalate de monoacryloyloxypropyle, l'acrylate de dicyclopentanyle, l'acrylate de dicyclopentényle modifié à l'oxyde d'éthylène, l'acrylate d'isobornyle, le phosphate de monoacryloyloxyéthyle, le monométhacrylate de polycaprolactone, le méthacrylate de l'éther monométhylrique de l'éthylène glycol, le méthacrylate de l'éther monoéthylrique de l'éthylène glycol, le méthacrylate de l'éther monobutylrique de l'éthylène glycol, le méthacrylate de l'éther monométhylrique du diéthylène glycol, le méthacrylate de l'éther monoéthylrique du diéthylène glycol, le méthacrylate de l'éther monobutylrique du diéthylène glycol, le méthacrylate de l'éther phénylglycidylrique, le méthacrylate de phénoxyéthyle, le méthacrylate de phénoxypropyle, le méthacrylate de phénoxypolyéthylène glycol, le méthacrylate de phénoxypolypropylène glycol, le phtalate de monométhacryloyloxyéthyle, le phtalate de monométhacryloyloxypropyle, le tétrahydrrométhylphtalate de monométhacryloyloxyéthyle, le tétrahydrrométhylphtalate de monométhacryloyloxypropyle, le méthacrylate de dicyclopentanyle, le méthacrylate de dicyclopentényle, le méthacrylate de

dicyclopentényle modifié à l'oxyde d'éthylène, le méthacrylate d'isobornyle et le phosphate de monométhacryloyloxyéthyle et leurs mélanges.

6. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'amorceur de photopolymérisation est un élément choisi dans le groupe formé par les éthers alkylés de la benzoïne, les composés d'acétophénone, les composés de propiophénone, les composés d'antraquinone, la thioxanthone, les thioxanthes substituées, la 1-hydroxycyclohexylphénylcétone et leurs mélanges.

7. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'amorceur de photopolymérisation précité est un mélange d'un composé de benzoïne de la formule (I) qui suit et d'un composé de propiophénone de la formule (II) qui suit :



dans lesquelles les symboles R^1 et R^2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, des atomes d'hydrogène ou des radicaux alkyle et Z représente le radical 1,4-phénylène.

8. Composition suivant la revendication 7, caractérisée en ce que R^1 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone et R^2 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 12 atomes de carbone.

9. Composition suivant la revendication 8, caractérisée en ce que R^1 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle ou n-butyle et R^2 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, n-propyle,

isopropyle ou n-hexyle.

10. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la proportion des ingrédients (a)-(f) est telle qu'indiquée ci-dessous :

5

(a) 22-45% en poids;

(b) 22-35% en poids;

(c) 10-30% en poids;

(d) 12-35% en poids;

10

(e) 1-10% en poids; et

(f) 1-8 % en poids.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8901152
BO 2838

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	FR-A-2359437 (SHIPLEY COMPANY) * revendications *	1-10	G03F7/027
A	US-A-3754920 (A D. KUCHTA) * revendication 1 *	1-10	
A	US-A-4293636 (K. OKUYA) * revendications *	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			G03F
LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 05 AOUT 1991	Examineur DUPART J-M. B.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8901152
BO 2838

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

05/08/91

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2359437	17-02-78	US-A- 4148654	10-04-79
		CA-A- 1115586	05-01-82
		DE-A, C 2733267	26-01-78
		GB-A- 1586586	18-03-81
		JP-C- 1301775	14-02-86
		JP-A- 53040517	13-04-78
		JP-B- 60012621	02-04-85
		NL-A- 7708170	24-01-78

US-A-3754920	28-08-73	Aucun	

US-A-4293636	06-10-81	JP-B- 1012376	28-02-89
		JP-C- 1526327	30-10-89
		JP-A- 57013444	23-01-82
