

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 144184 B

- (21) Ansøgning nr. 17/73 (51) Int.Cl.³ G 03 F 7/10
(22) Indleveringsdag 3. jan. 1973
(24) Løbedag 3. feb. 1972
(41) Alm. tilgængelig 3. jan. 1973
(44) Fremlagt 4. jan. 1982
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. 481/72
(30) Prioritet 4. feb. 1971, 112797, US

(71) Ansøger DYNACHEM CORPORATION, Santa Fe Springs, US.

(72) Opfinder Michael Nicholas Gilano, US: Melvin Alan Lipson, US:
Richard Edmund Beaupre, US.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Hofman-Bang & Boutard.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af
en fotoreservage.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af en fotoreservage, af den i indledningen til krav 1 angivne art. Opfindelsen omhandler især en fremgangsmåde til fremstilling af en fotoreservage på basis af en lysfølsom blanding, der let kan fremkaldes ved hjælp af en alkalisk, vandig opløsning til frembringelse af et produkt, der er anvendeligt til trykkeplader og fotoreservager. Disse blandinger er særligt anvendelige til fremstilling af trykte kredsløb, fordi de reservager, der er fremstillet på basis deraf, er impermeable over for konventionelle pletteringsopløsninger.

Man har længe været klar over ønskværdigheden af at kunne tildanne lysfølsomme blandinger, der kan fremkaldes uden nødvendigheden af

DK 144184 B

de konventionelle, organiske opløsningsmidler. Organiske opløsningsmidler er dyre og risikable hvad angår toxicitet og brændbarhed, og de forurener luft og vand.

Fordelene ved sådanne vandige systemer blev bemærket så langt tilbage i tiden som i 1956 i forbindelse med U.S.A.-patent nr. 2.760.863. Imidlertid blev der ikke beskrevet nogen specifik blanding, og det kan antages, at patenthaveren ikke var i stand til at finde nogen tilfredstillende blanding. Andre henvisninger til sådanne vandopløselige blandinger forefindes i U.S.A.-patent nr. 2.927.022 og 2.893.868. Uanset hvilke tekniske fordele de blandinger, der er beskrevet i disse patenter, er associeret med, er det klart, at sådanne blandinger i det omfang, i hvilket de kunne fremkaldes med vandige, alkaliske opløsninger, enten ikke var tilstrækkeligt uopløselige på de eksponerede dele eller også var i stand til at kunne angribes ved den konventionelle plettering og af ætseopløsninger, hvor fotoreservagen blev anvendt til et trykt kredsløb.

I forbindelse med fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af en fotoreservage har det nu vist sig, at man kan fremstille fotopolymeriserbare blandinger, der kan fremkaldes med vandige, alkaliske opløsninger. Yderligere har de eksponerede dele af disse blandinger fremragende modstandsdygtighed overfor alkaliske opløsninger, herunder de alkaliske ætsemidler og de alkaliske pletteringsopløsninger, der hyppigt forekommer under fremstillingen af trykte kredsløb og ad kemisk vej bearbejdede dele.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

Fordelene ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremkommer således ved at udvælge et forud dannet, forligeligt, makromolekylært, polymert bindemiddel, jævnfør det i den kendetegnende del af krav 1 angivne. Anvendelsen af den her beskrevne blanding eliminerer fuldstændigt nødvendigheden af organiske opløsningsmidler og tilvejebringer en i høj grad opløsningsmiddelresistent reservage.

Man kender ganske vist fra engelsk patent nr. 1.188.921 en fremgangsmåde til fremstilling af en trykkeform eller en skabelon ved at overtrække en bærer med et fotopolymeriserbart lag, ved at eksponere laget med aktinisk lys og ved at udvaske ikke-eksponerede dele med en vandig opløsning. Imidlertid er denne kendte fremgangsmåde begrænset til en kategori af fotopolymeriserbare materialer, hvori det polymere bindemiddel indeholder en udragende, vandopløselig saltgruppe, jfr. patentets side 2, linie 12-18. De laminater, som er beskrevet i det engelske patent, er ikke velegnet som fotoreservager til trykte kredsløb og kemisk ætsning, fordi de er ustabile og let bliver angrebet af ætse- og pletteringsopløsninger. Af det engelske patent fremgår det endvidere, at alle de fremstillede blandinger indeholder et monofunktionelt salt som et af de polymeriserbare materialer. Dette salt dannes umiddelbart ved sammenblanding af blandingens bestanddele og før polymerisationen. Hertil kommer, at det eneste formål med fremstillingen af reservagen i engelsk patent nr. 1.188.921 er fremstilling af trykkeplader. Den fotopolymere tjener udelukkende som sværtereceptor, og det er derfor ikke nødvendigt, at den skal kunne modstå alkali- og syrebehandling. Desuden er det beskyttende lag, der er vist i det engelske patent, et meget tyndt lag, der ikke kan skrælles af ad mekanisk vej, jfr. det afsnit i patentet, der forbinder side 2 med side 3. I modsætning dertil skal det beskyttende lag i fotoreservagen fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kunne afskrælles ad mekanisk vej og være selvunderstøttende. Med henblik på dette formål kan det tørre, fotopolymeriserbare lag dækkes med polyethylenfilm på en overflade og med en film af polyethylenterephthalat på den anden, hvorved det bemærkes, at begge disse skrælles af under fremstillingen af fotoreservagen.

Det fotopolymeriserbare lag kan desuden indeholde passende farvestoffer og pigmenter og andre additiver, såsom blødgøringsmidler og adhæsionsmidler og adhæsionspromotorer, der kan være nødvendige til at forbedre de fysiske og kemiske egenskaber af den fotopolymeriserbare blanding.

Den ethylenisk umættede forbindelse må indeholde mindst to terminale, ethyleniske grupper ($\text{CH}_2=\text{C}<$) og have et kogepunkt over

100°C under atmosfæretryk og være i stand til at danne en høj-molekylær polymer ved en fotoinitieret, kædeoverførende additions-polymerisation, hvorved der gøres brug af frie radikaler. Sådanne forbindelser er beskrevet i U.S.A.-patent nr. 2.760.863.

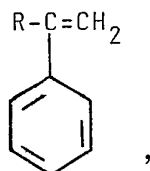
Passende forbindelser, der kan anvendes alene eller i kombination, omfatter et alkylen- eller polyalkylen-glycol-diacrylat fremstillet ud fra de alkylenglycoler, der indeholder 2 - 15 carbonatomer, eller de polyalkylenetherglycoler, der indeholder 1 - 10 ether-bindinger.

På grund af materialernes generelt hurtige uopløseliggørelses-hastighed ved eksponering, formentlig hidrørende fra en relativt hurtig etablering af en polymer netværksstruktur, er en fremtrædende kategori af de lavmolekylære additionspolymeriserbare bestanddele sådanne, der har et større antal additionspolymeriserbare, ethyleniske bindinger, især når de foreligger i form af terminale bindinger, og især sådanne, i hvilke i det mindste en og fortrinsvis de fleste af sådanne bindinger er konjugeret med et dobbeltbundet carbonatom, herunder carbon, der er dobbeltbundet til carbon og til sådanne heteroatomer som nitrogen, oxygen og svovl. Sådanne materialer, i hvilke de ethylenisk umættede grupper, især vinylidengrupperne, er konjugerede med ester- eller amid-strukturer, skal især fremhæves. Ifølge opfindelsen anvendes som anført: umættede estere af polyoler, især sådanne estere af methylen-carboxylsyernerne, f.eks. ethylendiacrylat, diethylenglycoldiacrylat, glyceroldiacrylat, glyceroltriacrylat, ethylendimethacrylat, 1,3-propylendimethacrylat, 1,2,4-butantrioltrimethacrylat, 1,4-benzen-dioldimethacrylat, pentaerythritoltetramethacrylat, 1,3-propandioldiacrylat, 1,5-pentan-dioldimethacrylat, bisacrylaterne og methacrylaterne af polyethylenglycoler med molekylvægt 200 - 500, umættede amider, især af methylen-carboxylsyernerne, og især af alfa,omega-diaminer, og oxygen-afbrudte omega-diaminer, såsom methylenbisacrylamid, methylen-bis-methacrylamid, 1,6-hexamethylen-bis-acrylamid, diethylentriamin-tris-methacrylamid, bis-(methacrylamidopropoxy)-ethan, B-methacrylamidoethylmethacrylat, N-(B-hydroxyethyl)-oxyethyl)-acrylamid og vinylestere,

såsom divinylsuccinat, divinyladipat, divinylphthalat, divinyl-terephthalat, divinylbenzen-1,3-disulfonat og divinylbutan-1,4-disulfonat.

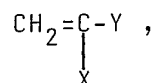
De foretrukne monomere forbindelser er de di- og polyfunktionelle, men man kan også anvende monofunktionelle monomere. Mængden af den tilsatte monomer varierer med den særlige termoplastiske polymer.

Bestanddelen af styrentypen af det polymere bindemiddel har den almene formel:



hvor R er hydrogen eller en alkylgruppe med mellem 1 og 6 carbonatomer eller et halogenatom.

Den ikke-sure vinylmonomerbestanddel af det polymere bindemiddel har den almene formel



hvor symbolerne har den i krav 1 angivne betydning.

Eksempler på disse vinylmonomere er vinylacetat, vinylbutyrat, vinylbenzoat, vinylchlorid og methylacrylat, acrylonitril, alkyl-substituerede acrylamider, vinylmethylketon, vinylpropylketon, vinylmethylether, vinylethylether og vinylhexylether.

Den anden comonomer er en eller flere umættede, carboxylholdige monomere med fra 3 til 15 carbonatomer, men fortrinsvis fra 3 til 6 carbonatomer. De mest foretrukne forbindelser er acrylsyre og methacrylsyre. Andre syrer, som kan anvendes, er kanelisyre, crotonsyre, sorbinsyre, itaconsyre, propiolsyre, maleinsyre og

fumarsyre, eller de tilsvarende halvestere deraf eller - hvor det er muligt - det tilsvarende anhydrid.

Forholdet mellem styren- eller vinylbestanddelen og den sure comonomer vælges sådan, at den copolymer er opløselig i den 2% vandige opløsning af trinatriumphosphat. Hvis mængden af den styren- eller vinylmonomere er for høj, vil den ikke eksponerede del ikke være tilstrækkeligt opløselig. Hvis på den anden side mængden af den styren- eller vinylmonomere er for lav, vil det eksponerede areal være klæbrigt, opsvulmet eller opløst i den vandige opløsning af trinatriumphosphat. Som et bekvemt kriterium bør den som bindemiddel tjenende copolymer være af en sådan art, at en 40% opløsning i ketoner eller alkoholer vil have en viskositet på fra 100 til 50.000 cP.

Repræsentative comonomerforhold i det polymere bindemiddel ligger mellem 70:30 og 85:15 for styren-acrylsyre eller -methacrylsyre; mellem 35:65 og 70:30 for styren-monobutylmaleat og mellem 70:30 og 95:5 for vinylacetatcrotonsyre. Polymerisationsgraden af den som bindemiddel tjenende copolymer er af en sådan art, at bindemidlet danner en ikke-klæbrig, kontinuerlig film efter eksponering og fremkaldelse. Stort set ligger molekylvægten mellem 1000 og 500.000. Intervallerne for copolymerforholdene og polymerisationsgraden for de særlige bindemidler kan let bestemmes ved at undersøge opløseligheden i den fortyndede, alkaliske opløsning af repræsentative polymere. Dette repræsenterer en molekylvægt på fra ca. 1000 til 500.000.

Som anført er den ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede reservage resistent over for de sædvanlige pletterings- og ætseopløsninger. Mest overraskende er dens resistens over for det kobberpyrophosphat, der anvendes ved mønsterplettering, og som repræsenterer en ekstremt høj alkalinitet. Andre opløsninger, der efterlader reservagen upåvirket, omfatter ferrichlorid, ammoniumpersulfat og chromsvovlsyre.

De fotoinitiatorer, der anvendes i det fotopolymeriserbare lag,

er fortrinsvis sådanne, som er aktiverbare af aktinisk lys og termisk inaktive ved 185 °C eller derunder. Disse omfatter de substituerede eller usubstituerede polynucleære quinoner, 9,10-anthraquinon, 1-chloranthraquinon, 2-chloranthraquinon, 2-methylantraquinon, 2-ethylanthraquinon, 2-tert.-butylantraquinon, octamethylantraquinon, 1,4-naphthoquinon, 9,10-phenanthrenquinon, 1,2-benzanthraquinon, 2,3-benzanthraquinon, 2-methyl-1,4-naphthoquinon, 2,3-dichlornaphthoquinon, 1,4-dimethylantraquinon, 2,3-dimethylantraquinon, 2-phenylantraquinon, 2,3-diphenylantraquinon, natriumsalt af anthraquinon-alfa-sulfonsyre, 3-chlor-2-methylantraquinon, retenquinon, 7,8,9,10-tetrahydronaphthacenquinon og 1,2,3,4-tetrahydrobenz(a)anthracen-7,12-dion.

Følgende fotoinitiatorer, der er beskrevet i U.S.A.-patent nr. 2.760.863, og hvoraf nogle kan være termisk aktive ved temperaturer, der er så lave som 85°C, kan også anvendes: vicinale ketaldonylforbindelser, såsom diacetyl og benzyl, alfa-ketadonylalkoholer, såsom benzoin og pivaloin, acyloinethere, f.eks. benzoin-methyl- og -ethylethere, og alfa-carbonhydridsubstituerede, aromatiske acyloiner, såsom alfa-methylbenzoin og alfa-phenylbenzoin.

Sølvpersulfat er også anvendeligt som en initiator, der danner frie radikaler, og som kan aktiveres ved aktinisk udstråling. Visse aromatiske ketoner, f.eks. benzophenon og 4,4'-bis-dialkylaminobenzophenoner, er også anvendelige.

De foretrukne fotopolymeriserbare lag indeholder også termiske polymerisationsinhibitorer. Disse omfatter p-methoxyphenol, hydroquinon og alkyl- og arylsubstituerede hydroquinoner og quinoner, tert.-butylcatechol, pyrogallol, kobberresinat, naphthylaminer, beta-naphthol, cuprochlorid, 2,6-di-tert.-butyl-p-cresol, 2,2-methylen-bis-(4-ethyl-6-tert-butylphenol), pheno-thiazin, pyridin, nitrobenzen, dinitrobenzen, p-toluquinon, chloranil, arylphosphiter og arylalkylphosphiter.

Om ønsket kan de fotopolymeriserbare lag indeholde farvestoffer

og pigmenter. Passende farvende midler vil være forligelige med de fotosensible blandinger og ikke interferere i større omfang med blandingens fotosensibilitet. De følgende specifikke forbindelser tjener som illustrationer: Fuchsin (C.I. 42510); auramin-base (C.I. 4100B); calcocid grønt S (C.I. 44090); Para Magenta (C.I. 42500); tryparosan (C.I. 42505); ny magenta (C.I. 42520); surt violet RRH (C.I. 42425); rødviolet 5RS (C.I. 42690); nilblå 2B (C.I. 51185); nyt methylenblåt GG (C.I. 51195); C.I. basisk blåt 20 (C.I. 42585); Iodongrønt (C.I. 42556); natgrønt B (C.I. 42115); C.I. direkte gult 9 (C.I. 19540); C.I. surt gult 17 (C.I. 18965); C.I. surt gult 29 (C.I. 18900); tartrazin (C.I. 19140); supramingult G (C.I. 19300); buffalosort 10B (C.I. 27790); naphthalensort 12R (C.I. 20350); fast black L (C.I. 51215); ethylviolet (C.I. 42600); pontacyluldblåt B (C.I. 50315); pontacyluldblåt GL (C.I. 52320) (Tallene hidrører fra den anden udgave af Color Index).

De fotopolymeriserbare lag udsættes for en kilde for aktinisk udstråling. Dette kan foregå gennem et halvtonebillede eller et proceslysbillede, f.eks. et procesnegativ eller -positiv, en stencil eller en maske. Eksponeringen kan også gennemføres gennem et negativt eller positivt billede med en kontinuerlig tone. Eksponeringen kan foretages ved kontakt- eller projektionsmetoden, med eller uden en dækplade over det fotopolymeriserbare lag eller ved projektion under anvendelse af et dæklag. Disse metoder er kendt af sagkyndige.

Da additionspolymerisationsinhibitorer, der danner frie radikaler, og som er aktiverbare ved aktinisk udstråling, sædvanligvis udviser deres maksimale følsomhed i det ultraviolette område, bør udstrålingskilden tilvejebringe en effektiv mængde af denne udstråling. Både kilder, som frembringer punktudstråling og bredspektret udstråling, er effektive. Sådanne kilder omfatter kulbuer, kviksølv-dampbuer, fluorescerende lamper med emitterende phosphor ved ultraviolet bestråling, argonglødelamper, elektroniske blitzlys og fotografiske projektørlamper. Blandt disse er kviksølvdamp-lamperne, især højfjeldssole, mest velegnede. Under visse omstæn-

digheder kan det være fordelagtigt at eksponere med synligt lys, idet man anvender en fotoinitiator, der er følsom i spektrets synlige område, f.eks. 9,10-phenanthrenquinon. I sådanne tilfælde bør udstrålingskilden tilvejebringe en effektiv mængde synlig udstråling. Mange af de i det foregående angivne udstrålingskilder tilvejebringer den krævede mængde synligt lys.

De fotopolymeriserbare lag, der indtager en central position i forbindelse med fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan efter eksponeringen blive fremkaldt, f.eks. ved dynamisk påvirkning fra stråler ved nedsenkning under omrøring, ved børstning eller skrubning til ønskede billeder med vandige baser, d.v.s. vandige opløsninger af vandopløselige baser i koncentrationer, der almindeligvis ligger inden for intervallet mellem 0,1 og 10 vægtprocent.

Passende baser til fremkaldelsen omfatter alkalimetahydroxiderne, f.eks. lithium-, natrium-, og kaliumhydroxid, de basisk reagerende alkalimetalsalte af svage syrer, f.eks. lithium-, natrium- og kaliumcarbonater og -bicarbonater, aminer med en baseioniseringskonstant, der er større end ca. 1×10^{-6} , f.eks. primære aminer, såsom benzyl-, butyl- og allyl-aminer; sekundære aminer, f.eks. dimethylamin og benzylmethylamin; tertiære aminer, f.eks. trimethylamin og triethylamin; primære, sekundære og tertiære hydroxyaminer, f.eks. propanol-, diethanol- og triethanol-aminer, og 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol; cykliske aminer, f.eks. morpholin, piperidin, piperazin og pyridin; polyaminer, såsom hydrazin, ethylen- og hexamethylen-aminer; de vandopløselige basiske salte, f.eks. carbonaterne og bicarbonaterne af de ovenfor angivne aminer; ammoniumhydroxid og tetra-substituerede ammoniumhydroxider, f.eks. tetrahydroxider, sulfoniumhydroxider, f.eks. trimethyl-, diethylmethyl-, dimethylbenzylsulfoniumhydroxider og de basiske, opløselige salte deraf, f.eks. carbonaterne, bicarbonaterne og sulfiderne; alkalimetalphosphater og natrium- og kaliumpyrophosphater; tetra-substitueret (fortrinsvis udelukkende alkyl) phosphonium-, arsonium- og stiboniumhydroxid, f.eks. tetramethyl-phosphoniumhydroxid.

De fotopolymeriserede lag kan almindeligvis fjernes ved nedsænkning i opvarmede, vandige opløsninger af stærke alkaliske stoffer eller om ønsket i fjerningspræparater af mærkevaretypen, der er kendt af sagkyndige.

De følgende eksempler skal illustrere fremgangsmåden ifølge opfindelsen, herunder funktionen af den fremkomne fotoreservage.

EKSEMPEL 1

Den i det følgende angivne opløsning blev påført ved overtrækning på en polyesterfilm, hvis tykkelse er 0,0025 cm, og tørret i luft. Den tørre tykkelse af det sensibiliserede lag var ca. 0,0025 cm. Det tørrede lag blev dækket med en polyethylenfilm, hvis tykkelse var 0,0025 cm.

Copolymer af 37% styren og 63% monobutylmaleat, gennemsnitlig molekylvægt 20.000, viskositet af 10% vandig opløsning af ammoniumsalt = 150 cP	67,0 g
Trimethylolpropan-triacrylat	22,0 g
Tetraethylenglycoldiacrylat	11,0 g
Benzophenon	2,3 g
4,4'-bis-(dimethylamino)-benzophenon	0,3 g
2,2'-methylen-bis-(4-ethyl-6-tert.-butyl-phenol)	0,1 g
Methylviolet 2 B base	0,7 g
Benzotriazol	0,2 g
Methylethylketon	140,0 g

Et stykke af en kobberbeklædt plade af epoxy-fiberglas blev renset ved skuring med et slibende rensemiddel, svabring og grundig skylning i vand. Den blev derpå udsat for en neddykning i 20 sekunder i en fortyndet saltsyreopløsning (2 volumina vand plus 1 volumen koncentreret saltsyre), en sekundær skylning med vand og derpå en tørring med luftstråler.

Den af polyethylen bestående dækfilm blev fjernet fra en sektion af det som et sandwich-aggregat foreliggende fotopolymeriserbare

element. Det blottede reservageovertræk med sin polyester-bærer blev lamineret til det rene kobber med overfladen af det foto-polymeriserbare lag i kontakt med kobberoverfladen. Lamineringen blev gennemført ved hjælp af gummibeklædte valser, der arbejdede ved 121°C under et tryk på 0,54 kg pr. lineær cm ved indsnævringen og ved en hastighed på 0,61 m pr. minut. Den resulterende, sensibiliserede, kobberbeklædte plade, der er beskyttet på den angivne måde ved hjælp af polyesterfilmen, kunne om nødvendigt opbevares med henblik på senere anvendelse. I dette tilfælde blev den eksponeret for lys gennem et lysbillede, der havde en høj kontrast, og hvori det ledende mønster fremtrådte som gennemsigtige arealer på en uigennemsigtig baggrund. Eksponeringen blev gennemført ved at anordne den sensibiliserede, kobberbeklædte plade (med sin polyesterfilm, der stadig er intakt) og lysbilledet i en fotografisk trykkeramme. Eksponeringen blev foretaget i 45 sekunder med en 400 Watt, 50 Ampere kviksølvdamplampe i en afstand på 30,5 cm. Den understøttende polyethylenterephthalatfilm blev skrællet af, og det eksponerede reservagelag blev fremkaldt ved at holde pladen under omrøring i et trug, der indeholdt 2% natriumcarbonat i vand i 3,5 minutter efterfulgt af en skylning med vand. Den resulterende plade indeholdt et tørret reservagemønster af de klare arealer af eksponerings-lysbilledet.

Pladen blev nu ætset med en 45° Baumé opløsning af ferrichlorid, derpå skyllet og tørret. Reservagen blev fjernet fra det resterende kobber ved neddykning i 2 minutter i en 3% opløsning af natriumhydroxid i vand ved 70°C. Resultatet var en plade af høj kvalitet med et trykt kredsløb.

EKSEMPEL 2

Den følgende opløsning blev påført ved overtrækning på en 0,0025 cm tyk polyesterfilm, og man lod den tørre under omgivelsernes tilstande i 30 minutter.

Copolymer af 75% styren og 25% methacrylsyre, viskositet af en 40% opløsning i methylethyl- keton er 10.360 cP	11,00 g
Trimethylolpropantriacrylat	4,66 g
Tetraethylenglycoldiacrylat	2,33 g
Benzophenon	0,75 g
4,4'-bis-(dimethylamino)-benzophenon	0,10 g
2,2'-methylen-bis-(4-ethyl-6-tert.-butylphenol)	0,30 g
Methylviolet 2B base	0,20 g
Benzotriazol	0,07 g
Methylethylketon	30,00 g

Den tørre tykkelse af det sensibiliserede lag var ca. 0,0034 cm. Det overtrukne materiale blev derpå lamineret på en rensset, kobberbeklædt plade som i eksempel 1. Eksponering blev foretaget gennem et lysbillede, der indeholdt et uigennemsigtigt mønster af kendt areal i 1,5 minutter med en eksponeringsenhed som beskrevet i eksempel 1. Den af polyester bestående understøtningsfilm blev skrællet af, og det eksponerede reservagelag blev fremkaldt ved at holde pladen under omrøring i et trug, der indeholdt 2% trinatriumphosphat i vand i 2 minutter efterfulgt af en skylning med vand.

Overfladen af det eksponerede kobber blev yderligere rensset efter fremkaldelse ved at dyppe pladen i et bad af 20% ammoniumpersulfat i 30 sekunder, vaske med rigelige mængder vand, dyppe i 30 sekunder i en 20% opløsning af saltsyre og vand, skylle med vand, og derpå tørre pladen med luftstrømme. Denne rensede plade blev derpå pletteret i 45 minutter ved 0,032 Ampere pr. cm² i et pletteringsbad med kobberpyrophosphat ved 55°C.

EKSEMPEL 3

Et kobberbeklædt stykke af en plade af epoxy-fiberglas blev rensset som beskrevet i eksempel 1. Den rensede, tørrede plade blev sensibiliseret ved at lade følgende opløsning strømme over pladens overflade:

Copolymer af 37% styren og 63% monobutylmaleat, gennemsnitlig molekylvægt 20.000, viskositet af 10% vandig opløsning af ammoniumsalt = 150 cP	40,00 g
Pentaerythritoltetraacrylat	23,00 g
Benzophenon	1,50 g
4,4'-bis-(dimethylamino)-benzophenon	0,20 g
2,2'-methylen-bis-(4-ethyl-6-tert.-butylphenol)	0,60 g
Methylviolet 2B base	0,40 g
Methylethylketon	100,00 g
Benzotriazol	0,15 g

Den tørrede tykkelse af det sensibiliserede lag var ca. 0,0025 cm. Der fremstilledes en kobberbeklædt plade, reservageovertrækket blev lamineret dertil, og det resulterende element blev eksponeret nøjagtigt på samme måde som i eksempel 1. Den understøttende film blev skrællet af, og det eksponerede reservagelag blev fremkaldt ved at holde pladen under omrøring i et trug, der indeholdt 2% trinatriumphosphat i 2 minutter efterfulgt af en skylning med vand. Pladen blev nu ætset som i eksempel 1 til dannelsen af en plade af høj kvalitet med et trykt kredsløb.

EKSEMPEL 4

Følgende opløsning overtrækkes på en 0,025 mm tyk polyesterfilm og lufttørres:

Copolymer af 95% vinylacetat og 5% crotonsyre, gennemsnitlig molekylvægt 90.000, viskositet af 8,6% opløsning af ethylalkohol mellem 13 og 18 cP	70,00 g
Pentaerythritoltetraacrylat	30,00 g
Benzophenon	2,30 g
4,4'-bis-(dimethylamino)-benzophenon	0,30 g
2,2'-methylen-bis-(4-ethyl-6-tert.-butylphenol)	0,10 g
Methylviolet 2B base	0,07 g
Benzotriazol	0,20 g
Methylethylketon	150,00 g

Tykkelsen af det fotofølsomme lag efter tørringen er 0,025 mm. Der fremstilles en plade med et kobberovertræk, og derpå klæbes den behandlede polyesterfilm, hvorefter laminatet eksponeres som angivet i eksempel 1. Bærefilmen trækkes af, og det eksponerede reservagelag fremkaldes ved at bevæge pladen i en skål indeholdende 2% trinatriumphosphat i 2 minutter, hvorefter pladen skylles i vand.

Pladen ætzes der dernæst som anført i eksempel 1, hvorved der opnås et trykt kredsløb af høj kvalitet.

EKSEMPEL 5

Den fotofølsomme opløsning, der er beskrevet i eksempel 1, påføres ved overtrækning på en 0,0025 cm tyk polyesterfilm, tørres i luft og dækkes med en 0,0025 cm tyk polyethylenfilm. Dette af tre lag bestående, sandwichagtige filmaggregat kan opbevares i plader eller ruller i lystætte områder i ubegrænsede tidsrum. Før anvendelsen skrælles den dækkende polyethylenfilm af, og det fotofølsomme lag anbringes i kontakt med en kobbertrykkeplade, og der foretages en understøtning ved laminering. Ved eksponering over for aktinisk lys skrælles det beskyttende polyesterlag af, og fremkaldelsen foretages i en vandig, alkalisk opløsning. Det fotopolymeriserede billedareal er en udmærket reservage for dyb-ætsningen af trykkeplader.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en fotoreservage, ved hvilken man på en stiv bæreplade fremstiller et fotopolymeriserbart lag af (A) et additionspolymeriserbart materiale, der i det væsentlige består af en eller flere ikke-gasformede forbindelser, der udviser et kogepunkt over 100 °C under atmosfæretryk, og som indeholder mindst to terminale ethyleniske grupper og som er en umættet ester af en polyol, et umættet amid eller en vinylester, (B) et fotoinitierbart initiatorsystem, der danner frie radikaler, (C) en inhibitor for termisk additionspolymerisation og (D) et forud dannet, makromolekylært, polymert bindemiddel, hvor man eksponerer en del af det fotopolymeriserbare lag for aktinisk lys, og hvor man vasker dette lag med en opløsning for at opløse den ikke-eksponerede del af det fotopolymeriserbare lag, k e n d e t e g n e t ved, at man fremstiller et fotopolymerserbart lag af

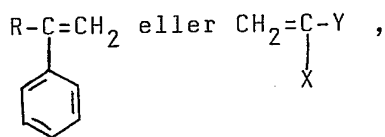
A) fra 10 til 60 vægtdele af det additionspolymeriserbare materiale, der i det væsentlige består af en eller flere ikke-gasformede forbindelser, der har et kogepunkt over 100°C under atmosfæretryk, og som indeholder mindst to terminale ethyleniske grupper, og som er en umættet ester af en polyol, et umættet amid eller en vinylester;

B) fra 0,001 til 10 vægtdele af det fotoinitierbare initiatorsystem, der danner frie radikaler;

C) fra 0,001 til 5 vægtdele af inhibitoren for termisk additionspolymerisation; og

D) fra 40 til 90 vægtdele af det forud dannede, makromolekylære, polymere bindemiddel, der er en copolymer af:

et primært monomert materiale, der indeholder en eller flere, ikke-sure vinylforbindelser, der er udvalgt blandt dem, der har den almene formel:



hvor R er hydrogen, en alkylgruppe med fra 1 til 6 carbonatomer eller et halogenatom, og hvor X er hydrogen og Y er $OOCH^1$, OR^1 , OCR^1 , $COOR^1$, CN, $CH=CH_2$,

$\overset{O}{\parallel}CNR^3R^4$ eller Cl; eller hvor X er methyl og Y er $COOR^1$, CN, $CH=CH_2$ eller

$\overset{O}{\parallel}CNR^3R^4$; eller hvor X er chlor og Y er Cl; og hvor R^1 er en alkylgruppe med fra 1 til 12 carbonatomer, en phenylgruppe eller en benzylgruppe, og hvor R^3 og R^4 , der kan være ens eller forskellige, er hydrogen, en alkylgruppe med fra 1 til 12 carbonatomer eller en benzylgruppe; og

et sekundært monomert materiale, der i det væsentlige består af en eller flere alfa,beta-umættede carboxylholdige monomere, der indeholder mellem 3 og 15 carbonatomer;

hvorved forholdet mellem det primære monomere materiale og det sekundære monomere materiale er tilstrækkeligt til at gøre bindemidlet opløseligt i en 2% vandig opløsning af trinatriumphosphat, og hvorved der i blandingen ikke foreligger noget andet additionspolymeriserbart materiale end det, der er identificeret som bestanddel (A), at man forsyner det fotopolymeriserbare lag med et dæklag på den ene side og et understøttende, transparent lag på den anden side, til dannelselse af et laminat, at man fjerner dæklaget fra laminatet, at man laminerer den blottede overflade af laminatet med den stive bærelag, at man eksponerer en del af det fotopolymeriserbare lag for aktinisk lys, og at man vasker dette lag med en fortyndet, vandig, alkalisk opløsning.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendt ved, at det copolymere bindemiddel består af styren og en umættet,

carboxylgrupp持dig monomer.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det polymere bindemiddel i det fotopolymeriserbare lag er en copolymer, der som det sekundære, monomere materiale indeholder methacrylsyre.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det polymere bindemiddel i det fotopolymeriserbare lag er en copolymer, der som det sekundære, monomere materiale indeholder acrylsyre.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det polymere bindemiddel i det fotopolymeriserbare lag er en copolymer, der som det sekundære monomere materiale indeholder maleinsyreanhydrid, maleinsyre, en halvester af maleinsyre eller blandinger af disse forbindelser.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det copolymere bindemiddel består af vinylacetat og en umættet, carboxylgrupp持dig monomer.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den additionspolymeriserbare forbindelse (A) er en blanding af trimethylolpropantriacrylat og tetraethylenglycoldiacrylat.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den additionspolymeriserbare forbindelse (A) er en blandet acrylatester af pentaerythritol.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den additionspolymeriserbare forbindelse (A) er en blanding af blandede acrylatestere af pentaerythritol og tetraethylenglycoldiacrylat.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at

det system (B), der initierer additionspolymerisationen og giver anledning til dannelse af de frie radikaler, indeholder benzo-phenon, 4,4'-bis-(dimethylamino)-benzophenon eller blandinger deraf.

11. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det fotopolymeriserbare lag indeholder op til 1% triazol eller et aromatisk triazolderivat.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 11, k e n d e t e g n e t ved, at det aromatiske triazolderivat er benzotriazol, tolutriazol eller naphthotriazol.

Fremdragne publikationer:

FR patent nr. 1529218
GB patent nr. 1188921.