

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

11

Veröffentlichungsnummer: **0 048 913**
B1

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
29.01.86

51

Int. Cl.: **C 08 G 18/67, G 03 F 7/10,**
C 08 F 299/06, C 08 F 283/00

21

Anmeldenummer: **81107452.5**

22

Anmeldetag: **19.09.81**

54 **Gummielastische, ethylenisch ungesättigte Polyurethane enthaltendes durch Strahlung polymerisierbares Gemisch.**

30

Priorität: **29.09.80 DE 3036694**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.04.82 Patentblatt 82/14

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
29.01.86 Patentblatt 86/5

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

56

Entgegenhaltungen:
EP - A - 0 033 897
DE - A - 2 937 266
FR - A - 2 208 930
US - A - 3 658 531
US - A - 3 836 492
US - A - 3 856 757

73

Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

72

Erfinder: **Herwig, Walter, Dr., Hasenpfad 7, D-6232 Bad**
Soden 2 (DE)
Erfinder: **Erbes, Kurt, Friedrich-Stolz-Strasse 3,**
D-6093 Flörsheim (DE)
Erfinder: **Decker, Rudolf, Wormser Strasse 10,**
D-6501 Bodenheim (DE)
Erfinder: **Sikora, Helga, Bunsenstrasse 6 F,**
D-6200 Wiesbaden (DE)

EP 0 048 913 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Polymere, deren gummielastisches Verhalten nicht auf einer chemischen Vernetzung linearer hochpolymerer Moleküle beruht, sondern durch eine physikalische Wechselwirkung bestimmter Molekülglieder bewirkt wird, sind bekannt.

Als derartige Elastomere haben insbesondere Polyurethane Bedeutung erlangt, die Polyether- oder Polyesterblöcke enthalten. So werden in der FR-A 2 324 666 Polyetherurethane beschrieben, die Einheiten aus Polyetherdiolen, bestimmten niedermolekularen Diolen und aromatischen Diisocyanaten enthalten. In der FR-A 2 313 410 sind Urethangruppen enthaltende Polyetherester beschrieben, die Einheiten aus Polyethylenadipat, Butandiol-1,4 und aromatischen Diisocyanaten enthalten. Polymere dieser Art sind normalerweise Vernetzungsreaktionen nicht mehr zugänglich.

Aus der DE-A 2 937 266 sind photohärtbare Überzugsmassen für Baumaterialien bekannt, die photopolymerisierbare (Meth)acrylsäureester, Ketonharze und Photoinitiatoren enthalten. Die photopolymerisierbaren Verbindungen sind Umsetzungsprodukte von (Meth)acrylsäureestern von Epoxyverbindungen mit Polyisocyanaten. Die Massen eignen sich besonders zur Herstellung von wetterfesten Überzügen. Sie enthalten weniger als ein Drittel ihrer Menge an Ketonharz und sind normalerweise ohne Lösungsmittelzusatz flüssig und daher nicht zur Herstellung lagerfähiger lichtempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien geeignet.

Aus der US-A 3 836 492 sind polymerisierbare Überzugsmassen bekannt, die Umsetzungsprodukte aus (Meth)acrylsäure und Dicarbonsäurediglycidylestern, weiter umgesetzt mit Diisocyanaten, sowie gegebenenfalls Photoinitiatoren enthalten. Sie enthalten keine polymeren Bindemittel und sind deshalb mehr oder weniger viskose Produkte.

Polyurethane ähnlicher Struktur werden auch zur Herstellung von photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmaterialien, z. B. für Druckplatten und Photoresists, verwendet. Diese Polyurethane haben zumeist den Charakter viskoser bis hochviskoser Flüssigkeiten oder von Feststoffen. Sie werden normalerweise im Gemisch mit anderen Komponenten verwendet.

Diese Gemische enthalten als wesentliche Bestandteile eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit endständigen ethylenisch ungesättigten Gruppen, ein Bindemittel und einen durch Strahlung aktivierbaren Initiator.

Derartige polymerisierbare Gemische sind z. B. aus den US-Patentschriften 2 760 863, 3 060 023 und 3 149 975 bekannt. Als polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindungen werden dort niedermolekulare und hochmolekulare Verbindungen mit endständigen bzw. seitenständigen

Vinyl- oder Vinylidengruppen, insbesondere Acryl- und Methacrylsäureester von niedermolekularen oder hochmolekularen Polyhydroxyverbindungen, beschrieben. In der Praxis haben sich bisher fast ausschliesslich photopolymerisierbare Materialien auf der Basis solcher Ester als polymerisierbare Verbindungen durchgesetzt. Von diesen sind es insbesondere die niedermolekularen Vertreter, die in der Technik bevorzugt eingesetzt werden.

Solche Gemische werden in der Reproduktionstechnik zur Herstellung von Druckplatten, Photoresists, d. h. Ätz- und Galvanoreservagen, und – ggf. farbigen – Reliefbildern verwendet.

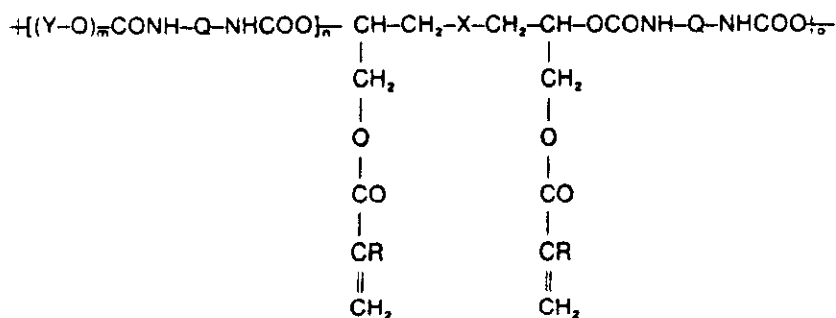
Eine besondere Gruppe derartiger Gemische, die zur Photoresistherstellung dienen, wird als trockene photopolymerisierbare Schicht auf einem temporären Schichtträger aus einer transparenten flexiblen Kunststoffolie verwendet, wobei die Schicht unter Druck und Erwärmen auf einen bildmässig zu modifizierenden Träger aus Metall, z. B. eine Kupferplatte, laminiert, dort belichtet und zum Photoresist entwickelt wird. Solche Materialien und Verarbeitungsverfahren sind z. B. in der DE-B 1 522 515 und der DE-A 2 064 079 beschrieben.

Als polymerisierbare Verbindungen werden in derartigen Gemischen häufig Urethangruppen enthaltende Verbindungen mit endständigen Acryl- oder Methacrylsäureestergruppen verwendet, die noch Oligoethereinheiten enthalten können. Gemische mit solchen oligomeren polymerisierbaren Verbindungen, die meist eine besonders gute Flexibilität aufweisen, sind z. B. in den DE-A 2 822 189, 2 822 190 und 2 822 191, der DE-B 2 115 373 und den US-A 3 850 770 und 3 960 572 beschrieben.

Oligourethanverbindungen des hier beschriebenen Typs sind auch zur Herstellung von synthetischen Elastomeren mit vorteilhaften Eigenschaften bekannt, wie es z. B. aus der GB-A 1 441 108 bekannt ist.

Aufgabe der Erfindung war es, durch Strahlung polymerisierbare Gemische vorzuschlagen, die sich durch eine gute Flexibilität im unvernetzten und vernetzten Zustand auszeichnen und zugleich im unvernetzten Zustand einen sehr geringen kalten Fluss aufweisen.

Erfindungsgemäss wird ein durch Strahlung polymerisierbares Gemisch vorgeschlagen, das als wesentliche Bestandteile 40 bis 70 Gew.-% eines in wässrig-alkalischen Lösungen löslichen Bindemittels, eine zur Einleitung der strahlungsinitiierten radikalischen Polymerisation ausreichende Menge eines durch Strahlung aktivierbaren Polymerisationsinitiators und 30 bis 60 Gew.-% an polymerisierbaren Acryl- oder Methacrylsäureestern enthält, und das dadurch gekennzeichnet ist, dass 10 bis 60 Gew.-% der Menge der Ester aus einer Verbindung der allgemeinen Formel I



bestehen, worin

Q ein zweiwertiger ein- oder zweikerniger aromatischer Rest, der unsubstituiert oder durch niedere Alkylgruppen substituiert ist und der als Bindeglied eine niedere Alkylengruppe enthalten kann,

X eine der Gruppen
 $-\text{O}-\text{Ph}-\text{Z}-\text{Ph}-\text{O}-$ und
 $-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COO}-$,

wobei Ph eine gegebenenfalls substituierte Phenylengruppe, Z eine Alkylengruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen und y eine Zahl von 2 bis 12 ist,

R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe,

Y ein Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, m eine Zahl von 4 bis 50,

n eine Zahl von 1 bis 6 und

o eine Zahl von 4 bis 20 ist,

und dass der Rest der polymerisierbaren Ester aus niedermolekularen Acryl- oder Methacrylsäureestern von zwei- oder mehrwertigen Alkoholen besteht.

Die Polyetheresterurethane der Formel I sind gummielastische lineare Polymere, die in zahlreichen organischen Solventien löslich und mit vielen niedermolekularen di- und polyfunktionellen Acryl- und Methacrylsäureestern in weitem Verhältnis mischbar sind. Sie bilden mit zahlreichen polymeren Bindemitteln einheitliche Phasen und sind somit in besonderem Masse zur Herstellung homogener lichtempfindlicher negativ arbeitender Schichten geeignet. Überraschend ist, dass

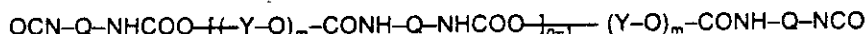
diese elastischen polymeren Urethane, die für sich allein in wässrigen Alkalien nicht dispergierbar sind, in Kombination mit bestimmten Acrylaten und polymeren Bindemitteln Schichten ergeben, die mit rein wässrigen, Lösungsmittelfreien oder überwiegend Lösungsmittelfreien Entwicklern entwickelt werden können.

Die hohe Elastizität und Flexibilität der polymeren Urethane erlaubt es ferner, Schichten herzustellen, die sich, vor allem auch im belichteten Zustand, durch gute Zähigkeit und Abriebfestigkeit auszeichnen, eine Eigenschaft, die sich bei trockenen und flüssigen Resisten, bei trockenen und flüssigen Lötstopmasken und bei Druckplatten nutzen lässt. Ein weiterer Vorteil ist, dass sich das rheologische Verhalten solcher Schichten speziellen technologischen Erfordernissen in besonderem Masse anpassen lässt. Beispielsweise gelingt es bei einem zur Rollenware verarbeiteten Trockenresist, die so sehr gefürchtete Randverklebung an den Schnittkanten auch bei Warmlagerung praktisch zu unterbinden.

Die Herstellung dieser Polyetheresterurethane mit ethylenisch ungesättigten Seitengruppen erfolgt in bekannter Weise durch Umsetzen von oligomeren Diisocyanaten mit bestimmten Hydroxyalkylacrylaten oder -methacrylaten.

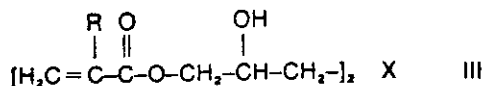
Die Ausgangskomponenten sind:

A. Flüssige bis zähflüssige oligomere, lineare Etherurethane mit Isocyanatendgruppen der allgemeinen Formel II



worin die Symbole Q, m, n und Y die oben angegebene Bedeutung haben. Diese oligomeren handelsüblichen Etherurethane werden nach bekannten Verfahren hergestellt durch Umsetzung von Polyetherdiolen mit Tolylendiisocyanaten im molaren Überschuss. Man erhält dadurch ein Gemisch von homologen Oligomeren mit Isocyanatendgruppen. Wird dabei der molare Überschuss so gewählt, dass der Mittelwert von n im Bereich von 1 bis 4 liegt, erhält man Harze mit zähflüssiger Konsistenz.

B. Bis-acrylsäureester-diole der allgemeinen Formel III



worin X und R die oben angegebene Bedeutung haben.

Durch Polyaddition der Komponenten A und B erhält man die elastischen Polyurethane.

Durch intermolekulare Polymerisation der Acrylatgruppen lassen sich die Eigenschaften der Polymeren variieren und vor allem deren Gummielastizität erheblich verbessern.

Die Polyadditionen werden nach bekannten Verfahren durchgeführt. Man kann die Umsetzungen in unpolaren und polaren Lösemitteln durchführen, z. B. in Toluol, Aceton, Ethylmethyleketon, Tetrahydrofuran. Zur Beschleunigung der Reaktion können die Reaktionsmedien erhitzt werden, ferner empfiehlt sich die Verwendung eines Katalysators, z. B. von Zinn-ii-laurat oder einem Metallchelate, wie Eisentrisacetylacetonat. Nach erfolgter Polyaddition lassen sich die Polymeren durch Entfernen - z. B. durch Destillation oder Gefriertrocknung - des Lösemittels isolieren, gegebenenfalls können sie aber auch durch Einrüh-

ren der Reaktionsansätze in andere flüssige Medien, z. B. Methanol, gefällt und abfiltriert werden. Man kann die Polyadditionen auch lösemittelfrei durchführen, indem man die Komponenten, gegebenenfalls unter Zusatz von Katalysatoren, in passenden Mischern, z. B. Nockenknethern, innig vermischt und dabei gegebenenfalls erwärmt.

In allen Fällen werden lineare unvernetzte Polyurethane erhalten, die noch die oben erwähnten Acrylatgruppen enthalten. Diese Polymeren besitzen gummielastische Eigenschaften und sind thermoplastisch.

Die Molekulargewichte der Polyurethane können je nach Anwendungszweck in weiten Bereichen variieren. Im allgemeinen werden vorteilhafte Produkte erhalten, wenn die reduzierten spezifischen Viskositäten (RSV), gemessen an 1%igen Lösungen in Dimethylformamid bei 25 °C, bei etwa 0,15 bis 1,4 dl/g liegen. Bevorzugt werden Produkte mit RSV-Werten im Bereich von 0,2 bis 0,9 dl/g.

Bevorzugte mittlere Werte von m liegen bei 8–20, von n bei 2–4, von o bei 5–12 und von y bei 2–6.

Q ist eine ein- oder zweikernige Arylengruppe, die im allgemeinen 6 bis 20 Kohlenstoffatome hat. Die aromatischen Kerne können durch niedere Alkylgruppen mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein. Wenn zwei aromatische Kerne vorliegen, können diese miteinander kondensiert, durch eine einfache Valenz oder über eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verbunden sein. Beispiele für geeignete Arylengruppen sind Phenyl-, Tolylen-, Xylylen-, Naphthyl-, Diphenyl-, methyl- und ethylsubstituierte Diphenylengruppen, Diphenylmethan- und 2,2-Diphenylpropangruppen mit freien Valenzen in der 2-, 3- oder 4-Stellung der beiden Kerne, vorzugsweise in 4,4'-Stellung.

Y ist eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe. Bevorzugte Vertreter sind Ethylen-, 1,2-Propylen- und 1,4-Butylengruppen.

Z ist eine Alkylengruppe, in der die freien Valenzen bevorzugt an einem C-Atom stehen. Bevorzugte Gruppen sind Methyl-, 1,1-Ethylen- und 2,2-Propylengruppen.

Die mit Z verbundenen Phenylengruppen können z. B. durch Alkylgruppen mit 1–4 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1–4 C-Atomen oder Halogenatome substituiert sein. Wegen der leichten Zugänglichkeit werden Verbindungen mit unsubstituierten Phenylengruppen bevorzugt. R ist vorzugsweise eine Methylgruppe.

Die ungesättigten Polyurethane werden, wie bereits erwähnt, als photoreaktive Verbindungen in photopolymerisierbaren bzw. durch Strahlung polymerisierbaren Gemischen verwendet. Sie werden dort mit einem durch Strahlung, insbesondere durch Licht, aktivierbaren Initiator, einem Polymeren, normalerweise gesättigten Bindemittel und gegebenenfalls der Entwickelbarkeit der Schicht mit wässrigen Lösungen mit anderen, niedermolekularen Acryl- bzw. Methacrylsäureestern kombiniert.

Das polymerisierbare Gemisch enthält im allgemeinen 20 bis 100, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% an polymerisierbaren bzw. vernetzbaren Verbindungen und 0 bis 80, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-% Bindemittel. Von den polymerisierbaren Verbindungen können wiederum 5 bis 100, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% aus Urethanen der Formel I bestehen.

Als niedermolekulare Acryl- bzw. Methacrylsäureester kommen in Betracht die Ester dieser Säuren mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von 200 bis 1000, Butandiol-1,4, Neopentylglykol, Trimethylolethan oder -propan, 1,3-Butandiol und Bisphenol A-bis(hydroxyethylether). Es sind ferner die niedermolekularen, Urethangruppen enthaltenden Bis-acrylate und Bis-methacrylate geeignet, die durch Umsetzen von 2 Mol Hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat mit 1 Mol eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanats, z. B. 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat, erhalten werden.

Die erfindungsgemässen Gemische enthalten ferner Bindemittel, die in wässrig-alkalischen Lösungen löslich oder mindestens quellbar sind, da sich Schichten mit solchen Bindemitteln mit den bevorzugten wässrig-alkalischen Entwicklern entwickeln lassen. Derartige Bindemittel können z. B. die folgenden Gruppen enthalten: $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CO}-$. Als Beispiele hierfür seien genannt: Maleinatharze, Polymerisate aus

N-(p-Tolylsulfonyl)-carbaminsäure-(β -methacryloyloxyethyl)-ester

und Mischpolymerisate dieser und ähnlicher Monomere mit anderen Monomeren, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisate und Methylmethacrylat-Methacrylsäure-Mischpolymerisate.

Besonders vorteilhaft sind Mischpolymerisate aus Methacrylsäure, Alkylmethacrylaten und Methylmethacrylat und/oder Styrol, Acrylnitril u. a. wie sie in den DE-OS 2 064 080 und 2 363 806 beschrieben sind. Auch Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Styrol-Maleinsäureester-Mischpolymerisate können mit Erfolg eingesetzt werden.

Als Photoinitiatoren in dem erfindungsgemässen Gemisch können eine Vielzahl von Substanzen Verwendung finden. Beispiele sind Benzoin, Alkylbenzoine, Benzoinether, Mehrkernchinone, z. B.

2-Ethyl-anthrachinon, Acridinderivate, z. B. 9-Phenyl-acridin, 9-p-Methoxy-phenylacridin, 9-Acetylamino-acridin, Benz(a)acridin; Phenazinderivate, z. B. 9,10-Dimethylbenz(a)phenazin, 9-Methyl-benz(a)phenazin, 10-Methoxy-benz(a)-phenazin, Chinoxalinderivate, z. B. 6,4',4''-Trimethoxy-2,3-diphenyl-chinoxalin, 4',4''-Dimethoxy-2,3-diphenyl-5-azachinoxalin oder Chinazolinderivate.

Die erfindungsgemässen Gemische können ausser Monomeren, Bindemitteln und Fotoinitia-

toren noch eine Reihe weiterer üblicher Zusätze enthalten, z. B. Inhibitoren zur Verhinderung der thermischen Polymerisation der Monomeren, Wasserstoffdonatoren, sensitometrische Regler, Farbstoffe, Farbpigmente, ungefärbte Pigmente, Farbbildner, Indikatoren und Weichmacher.

Diese Bestandteile sind zweckmässig so auszuwählen, dass sie in dem für den Initiierungsvorgang wichtigen aktinischen Wellenlängenbereich möglichst nicht zu stark absorbieren.

Als aktinische Strahlung soll jede Strahlung verstanden werden, deren Energie mindestens der des kurzwelligen sichtbaren Lichts entspricht. Geeignet ist insbesondere langwellige UV-Strahlung, aber auch Elektronen-, Röntgen- und Laserstrahlung.

Das erfindungsgemässe photopolymerisierbare Gemisch kann in bekannter Weise gelöst in Lösemitteln oder Lösemittelgemischen in den Handel gebracht werden und vom Verbraucher vielfältig eingesetzt werden, z. B. zur Herstellung von Galvanoresisten, Ätزشutzschichten, speziellen Schablonen für den Siebdruck, Lötstopmasken. Ferner lassen sich die erfindungsgemässen Gemische zur Herstellung von Trockenresistfolien verwenden. Diese bestehen aus einer auf einem temporären Träger, z. B. einer transparenten Kunststoff-Folie befindlichen fertigen Photoresistschicht, die vom Verbraucher auf die bildmässig zu ätzende oder zu galvanisierende Unterlage laminiert und dort belichtet und entwickelt wird, wobei vor dem Entwickeln der temporäre Träger entfernt wird.

Das erfindungsgemässe Gemisch eignet sich besonders gut für diese Anwendungsform. Es kann aber auch in Form eines vorsensibilisierten Kopiermaterials auf einem geeigneten Träger, z. B. auf Aluminium oder Zink, für die photomechanische Herstellung von Offset- oder Hochdruckformen, z. B. Flexodruckformen, fabrikmässig hergestellt werden. Es ist ferner zur Herstellung von Reliefbildern, Siebdruckschablonen, Farbprüffolien und dergl. geeignet. Seine Vorteile kommen in allen den Fällen zur Geltung, wo es auf gute und dauerhafte Flexibilität und Elastizität der belichteten Schicht bei geringem Kaltfluss der unbelichteten Schicht sowie hohe Resistenz der belichteten Schicht gegen aggressive Chemikalien ankommt.

Die Herstellung der lichtempfindlichen Materialien unter Verwendung des erfindungsgemässen Gemisches erfolgt in bekannter Weise. So kann man die Mischung in einem Lösungsmittel aufnehmen und die Lösung bzw. Dispersion durch Gieszen, Sprühen, Tauchen, Antragen mit Walzen usw. auf den vorgesehenen Träger als Film aufbringen und anschliessend trocknen. Dicke Schichten (z. B. von 250 µm und darüber) kann man auch durch Extrudieren oder Verpressen als selbsttragende Folie herstellen, welche dann auf den Träger laminiert wird.

Als Träger für die zu Kopierschichten verarbeiteten Gemische kommen Metalle, z. B. Aluminium, Zink, Kupfer, Stahl, Chrom, Messing und andere Metallegierungen; Siebdruckschablonen-

träger, z. B. aus Nickel oder Perlongaze; und Kunststoffolien in Frage, wobei die Kunststoffolien, z. B. Polyesterfolien, speziell oberflächenbehandelt sein können.

Die Kopierschichten werden in bekannter Weise belichtet und entwickelt. Als Entwickler sind wässrige, vorzugsweise wässrig-alkalische Lösungen, z. B. von Alkaliphosphaten, -carbonaten oder -silikaten, geeignet, denen gegebenenfalls kleine Mengen, z. B. bis zu 10 Gew.-% an wasser-mischbaren organischen Lösungsmitteln oder auch Netzmitteln zugesetzt werden können. Schichten, deren Anteil an polymerisierbaren Verbindungen überwiegend aus den Polyurethanen der Formel I besteht, erfordern zur Entwicklung einen höheren Anteil an organischem Lösungsmittel. Die Entwicklung kann von Hand oder in handelsüblichen Sprüh- oder Bürstentwicklungsgeräten erfolgen.

Die erfindungsgemässen Gemische lassen sich, wie oben erwähnt, für die verschiedensten Anwendungsgebiete einsetzen. Mit besonderem Vorteil werden sie zur Herstellung von Photoresist- bzw. Ätزشutzschichten auf metallischen Trägern verwendet. Vor allem sind sie zur Anwendung auf Trägern aus Kupfer geeignet. Die ausgezeichnete Haftung und Flexibilität der belichteten Schichtteile bewährt sich bei diesen bevorzugten Anwendungsformen nicht nur während der Entwicklung, sondern auch während einer nachfolgenden Ätzung des Trägers, bei der die Schichten eine gute Flexibilität und Ätzresistenz zeigen.

Die Gemische lassen sich besonders gut in der Form sogenannter Trockenresistmaterialien, wie sie oben erwähnt wurden, einsetzen und handhaben, da sie sich auch trocken zu gut haftenden Schichten auf Metallträger übertragen lassen. In diesem Fall sind als temporäre Trägerfolien besonders Polyesterfolien geeignet.

Die folgenden Beispiele erläutern einzelne Ausführungsformen des erfindungsgemässen Gemischs. Wenn nichts anderes angegeben ist, sind Prozentzahlen und Mengenverhältnisse in Gewichtseinheiten zu verstehen. Gewichtsteile (Gt) und Volumteile (Vt) stehen im Verhältnis von g zu ml.

Beispiel 1

Eine Lösung wurde hergestellt aus:

- | | | |
|-------|----|--|
| 6,5 | Gt | eines Terpolymerisates aus n-Hexylmethacrylat, Methacrylsäure und Styrol (60:30:10) mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 35.000 und der Säurezahl 195, |
| 3,2 | Gt | Polyethylenglykol-400-dimethacrylat, |
| 0,8 | Gt | des unten beschriebenen Elastomeren, |
| 0,1 | Gt | 9-Phenyl-acridin, |
| 0,035 | Gt | eines Azofarbstoffs, erhalten durch Kuppeln von 2,4-Dinitro-6-chlor-benzol-diazoniumsalz mit 2-Methoxy-5-acetyl-amino-N-cyanoethyl-N-hydroxyethyl-anilin, |
| 2,5 | Gt | Methylethylketon und |
| 3 | Gt | Ethanol. |

Das verwendete Elastomere wurde wie folgt hergestellt:

A. In einem 1-Liter-Vierhalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer, Rückflusskühler und Trockenrohr, wurden 426 Gt Glycidylmethacrylat und 216 Gt Adipinsäure durch Rühren vermischt und nach Zugabe von 19,7 Gt p-Methoxy-phenol und 6,4 Gt Benzyl-triethylammoniumchlorid vorsichtig auf eine Innentemperatur von 80°C erhitzt. Nach ca. 2 Stunden wurde eine klare Lösung erhalten, die noch 14 Stunden bei 80°C gehalten wurde. Der Gehalt an freiem Glycidylmethacrylat war nach dieser Zeit kleiner als 0,5%.

B. In einen mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter, Kühler und Trockenrohr bestückten 1-Liter-Vierhalskolben wurden 143 Gt eines oligomeren Diisocyanats der oben angegebenen Formel II, wobei Q der Tolylenrest und Y der 1,4-Butylenrest ist, mit einem mittleren Molekulargewicht um 2000 und einem Isocyanatgruppengehalt von 4,1 Gew.-% (Adiprene L 100), gelöst in 300 Vt Methylethylketon, gegeben und mit 0,87 Gt Benzochinon und 0,85 Vt einer Lösung versetzt, die durch Lösen von 6,3 Gt Eisen-III-acetylacetonat und 0,45 Gt Triethylamin in Methylethylketon und Auffüllen mit Methylethylketon auf 100 Vt hergestellt wurde. In den Tropftrichter wurde eine Lösung von 31,33 Gt des nach A erhaltenen Umsetzungsproduktes in 300 Vt Methylethylketon gefüllt und der auf 70°C erhitzten und gerührten Lösung im Kolben innerhalb 40 Minuten zugetropft. Nach zweistündigem Nachrühren bei 30°C wurden dem klaren Reaktionsgemisch 10 Vt Ethanol zugesetzt. Durch Abdestillieren des Lösemittels wurde aus der viskosen Lösung eine nicht klebende kautschukartige Masse erhalten, die in zahlreichen organischen Lösungsmitteln, wie Tetrahydrofuran, Aceton oder Toluol klar löslich war. Die reduzierte spezifische Viskosität des Produkts betrug 0,72 dl/g (gemessen an einer 1%igen Lösung in Dimethylformamid bei 25°C). Diese Beschichtungslösung wurde auf eine biaxial verstreckte und thermofixierte Polyethylenterephthalatfolie der Stärke 25 µm so aufgeschleudert, dass nach dem Trocknen bei 100°C ein Schichtgewicht von 45 g/m² erhalten wurde.

Die erhaltene Trockenresistfolie wurde mit einer handelsüblichen Laminiervorrichtung bei 120°C auf eine mit 35 µm starker Kupferfolie kaschierte Phenoplast-Schichtstoffplatte laminiert und 4 Sekunden mit einem handelsüblichen Belichtungsgerät (5 kW Leistung) belichtet. Als Vorlage diente eine Strichvorlage mit Linienbreiten und Abständen bis herab zu 60 µm.

Nach der Belichtung wurde die Polyesterfolie abgezogen und die Schicht in einer 0,8%igen Natriumcarbonatlösung in einem Sprühentwicklungsgerät 60 Sekunden lang entwickelt.

Die Platte wurde 30 Sekunden mit Leitungswasser gespült, 30 Sekunden in einer 15%igen Ammoniumperoxydisulfat-Lösung angeätzt und sodann nacheinander in den folgenden Elektrolytbädern galvanisiert:

1. 40 Minuten in einem Kupferelektrolytbad der Firma Schlötter, Geislingen/Steige, Typ «Glanz-kupfer-Bad»

Stromdichte 2,5 A/dm²
Metallaufbau ca. 20 µm

2. 10 Minuten in einem Nickelbad Typ «Norma» der Firma Schlötter, Geislingen/Steige

Stromdichte 5 A/dm²
Metallaufbau 10 µm

3. 10 Minuten in einem Goldbad Typ «Autronex CC» der Firma Blasberg, Solingen

Stromdichte 1,0 A/dm²
Metallaufbau 2,0 µm.

Das auf der Platte erzeugte Galvanomuster zeigte an keiner Stelle Unterwanderungen oder Beschädigungen. Diese Platte liess sich in 5%iger KOH-Lösung bei ca. 40–50°C entschichten. Das auf diese Weise freigelegte Kupfer kann in üblichen Ätzmitteln weggeätzt werden.

Im technischen Massstab wurde dieses Beispiel wie folgt ausgeführt:

Mit einer Lösung der oben angegebenen Zusammensetzung wurde eine 110 cm breite Bahn einer Polyesterfolie mittels einer Schlitzdüse kontinuierlich beschichtet. Nach Durchlaufen einer Trockenzone hatte die Resistschicht eine Dicke von 38 µm und wurde mit einer Polypropylenfolie abgedeckt. Die so gefertigte Trockenresistfolie wurde auf einer Grossrolle gespeichert. Die Grossrolle wurde anschliessend mittels eines Rollenschneiders zu handlichen Resistrollen einer Breite von 45 cm und einer Bahnlänge von 50 m zerschnitten. Durch Einstellen einer optimalen Wickelspannung wurde gewährleistet, dass die Rolle Lage für Lage gleichmässig über dem Trägerkern aufgebaut sass und seitlich nicht abrutscht, d. h. nicht teleskopierte. So hergestellte Rollen wurden in einem Trockenschrank bei 40°C gelagert.

Selbst nach Lagerzeiten von mehr als 12 Wochen waren die Schnittkanten der Rollen unverändert und völlig frei von zur Verklebung führenden Resistaustritten. Dieser Trockenresist liess sich in gleicher Weise wie oben verarbeiten.

Der oben beschriebene Trockenresist war auch bei 10facher Überbelichtung, also nach 40 Sekunden Belichtung mit dem beschriebenen Belichtungsgerät, sehr elastisch und flexibel. Man kann einen belichteten Resiststreifen z. B. mehrmals bei Raumtemperatur um 180° knicken, ohne dass die Knickstelle reisst. Durch Strecken lässt sich der Resist auf das 3- bis 4fache dehnen. Dieses Verhalten ist z. B. beim manuellen Retuschieren fertiger Leiterplatten wichtig. Ferner sind flexible Resists notwendig zur Herstellung durchkontaktierter Schaltungen («Tenting-Verfahren»).

Die beschriebenen Schichten erlauben es, Linien der Breite 80 µm kantenscharf aufzulösen, die Resistflanken stehen senkrecht auf dem Basis-kupfer. Dieses Verhalten wurde durch Belichtung durch eine entsprechende Auflösungstestvorlage und anschliessende Entwicklung mit 0,8%iger Sodälösung nachgewiesen. Die Entwicklerresistenz betrug dabei mindestens das Fünffache der Entwicklungszeit.

Beispiel 2

Die in Beispiel 1 beschriebene Lösung wurde auf eine mit 35 µm starker Kupfer-Folie kaschierte Phenoplastschichtstoffplatte aufgeschleudert in der Weise, dass ein Trockengewicht von 37–38 g/m² erhalten wurde. Anschliessend wurde die Platte im Umlufttrockenschrank 3 Minuten bei 100°C getrocknet. Die so hergestellte Platte wurde in völliger Analogie zum Beispiel 1 weiterbehandelt, jedoch unter Verwendung einer Strichvorlage mit Linienbreiten und Abständen bis herab zu 5 µm. Bei dieser Belichtung direkt durch die als Belichtungsmaske dienende Strichvorlage ohne PET-Zwischenfolie wurden Galvanobahnen bis zu einer Breite von 25 µm kantenscharf aufgelöst.

Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, wobei anstelle des dort verwendeten Elastomeren 0,7 Gt des im folgenden beschriebenen Produkts verwendet wurden:

177 Gt des in Beispiel 1 unter B angegebenen Diisocyanats wurden in 250 Vt Methylethylketon unter Zugabe von 1 Gt 1,4-Benzochinon, 0,05 Gt Eisen-III-acetylacetonat und 2 Vt einer 1%igen Lösung von Triethylamin in Methylethylketon in einem 1-Liter-Dreihalskolben, versehen mit Thermometer, Tropftrichter, Kühler, Trockenrohr und Magnetprüher, vorgelegt.

Zu dieser Lösung wurde nach Erhitzen auf 60°C eine Lösung von 45,3 Gt

2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)-phenyl]-propan,

Handelsprodukt, (C theor.: 67,97%; C gef.: 67,9%; H theor.: 7,03; H gef.: 7,1; OH-Zahl theor.: 219; OH-Zahl gef.: 216; Br-Zahl theor.: 62,5; Br-Zahl gef.: 65) in 150 Vt Methylethylketon innerhalb von 30 Minuten zugetropft und das Reaktionsprodukt 2

Stunden bei 65–70°C gehalten; danach wurden 5 Vt Alkohol zugesetzt. Durch Abdestillieren des Lösemittels wurde ein trockener, elastischer Kautschuk, rücklöslich in Methylethylketon und anderen organischen Lösemitteln, wie Toluol und Tetrahydrofuran, erhalten. Das Produkt hatte eine reduzierte spezifische Viskosität von 0,68 dl/g (gemessen an einer 1%igen Lösung von Dimethylformamid bei 25°C).

In völliger Analogie zum Beispiel 1 wurde eine Trockenresistfolie hergestellt, diese laminiert, belichtet und entwickelt. Weder bei diesen Schritten, noch den folgenden Galvanisierungen ergaben sich wesentliche Unterschiede zu den Ergebnissen des Beispiels 1.

Besonders bemerkenswert war die Kupferhaftung des frisch laminierten noch nicht belichteten Resists. Diese Haftung wurde geprüft analog einer «Gitterschnittprüfung für Anstriche und ähnliche Beschichtungen» nach DIN 53 151. Eine Resistprobe wurde mit einer Rasierklinge sechsmal längs und sechsmal quer eingeschnitten, so dass auf einer Fläche von etwa 1 cm² 25 Vierecke entstanden. Auf diese Fläche wurde ein Stück druckempfindlicher Klebstreifen von 12 mm Breite diagonal über das Ritzmuster geklebt. Der Film wurde dann in einem Winkel von 90° abgezogen. Das untersuchte Material zeigte bereits 30 Sekunden nach dem Laminieren keinerlei Ausrisse.

Beispiele 4 bis 7

In der folgenden Tabelle sind vier Beispiele summiert, die sich in der technischen Durchführung nicht von den Beispielen 1 und 2 unterscheiden, jedoch rezeptuelle Unterschiede besitzen. Dadurch bedingte Eigenschaftsvarianten der Resists sind in der Tabelle stichwortartig notiert. Die Mengen sind in Gewichtsteilen angegeben.

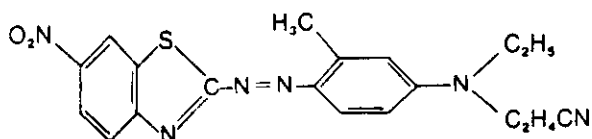
Beispiel	Bindemittel	Menge	Acrylatmonomeres	Menge	9-Phenylacridin	Farbstoff von Bsp. 1	Eigenschaften und Bemerkungen
4	Terpolymere aus Butylmethacrylat/Methacrylsäure/Styrol (66,7:20:11,3), SZ 122–125	6,5	PEG-400-dimethacrylat Elastomeres aus Beispiel 1	3,0 0,6	0,1	0,035	leicht klebrige Schicht, besonders gute Metallhaftung. Gute Goldbadbeständigkeit in Goldbädern mit niedriger Stromausbeute
5	wie Beispiel 1	6,5	Bis-urethan-dimethacrylat*) Elastomeres aus Beispiel 1	5,0 0,6	0,1	0,035	Besonders geeignet für Blei-Zinn-Galvanik

*) hergestellt aus 1 Mol Trimethylhexamethylen-diisocyanat und 2 Mol β-Hydroxyethylmethacrylat

Bei- spiel	Bindemittel	Menge	Acrylat- monomeres	Menge	9-Phenyl- acridin	Farbstoff von Bsp. 1	Eigenschaften und Bemerkungen
6	Copolymeres aus Vinylacetat/Croton- säure (90:10) SZ 70	6,0	Elastomeres aus Bei- spiel 1	4,0	0,2	0,025	entwickelt mit Trichloräthan
7	Terpolymere aus Butylmethacrylat/ Methylmethacrylat/ Methacrylsäure (45:35:20) SZ 157	6,5	wie Beispiel 4	3,0 0,6	0,1	0,035	entwickelt mit ei- ner wässrigen 3%igen Lösung von $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Beispiel 8

10 Gt des in Beispiel 1 beschriebenen Elastome-
ren wurden zusammen mit 0,18 Gt 9-Phenyl-acri-
din und 0,02 Gt des roten Azofarbstoffs der folgen-
den Struktur



in 35 Vt Methyläthylketon gelöst.

Diese Lösung wurde so auf eine 23 µm starke
Polyesterfolie aufgeschleudert, dass nach dem
Trocknen bei 100°C ein Schichtgewicht von ca.
50 g/m² erhalten wurde. Diese Trockenresistfolie
wurde mit einer handelsüblichen Laminier-
vorrichtung bei 120°C auf eine mit 35 µm starker
Kupferfolie kaschierte Phenoplast-Schichtstoff-
platte laminiert. Nach 90 Sekunden Belichtung mit
einem 5 kW-Belichtungsgerät durch eine ein Lei-
terbild tragende Maske, wurde die Polyesterfolie
abgezogen und die Schicht mit Hilfe eines mit
1,1,1-Trichloräthan getränkten Wattetampons ent-
wickelt. Die freigelegte Metallschicht wurde in üb-
licher Weise galvanisiert und veredelt (vergl. Bei-
spiel 1). Nach dem Galvanisieren liess sich die
lichtvernetzte Resistschicht mit wässriger Lauge
entfernen und das zu Tage tretende Kupfer in
üblichen Ätzmedien wegätzen.

Beispiel 9

Eine adäquate Menge der in Beispiel 1 be-
schriebenen Beschichtungslösung wurde auf eine
auf einem rotierenden Teller liegende Poly-
esterfolie so aufgegossen (Schleuderbeschich-
tungsverfahren), dass nach dem Trocknen bei
100°C eine 50–100 µm dicke Resistschicht erhal-
ten wurde. Der Resist wurde mit einem handels-
üblichen Laminator bei 120°C auf eine mit einer
gedruckten Schaltung versehene Phenolharz-

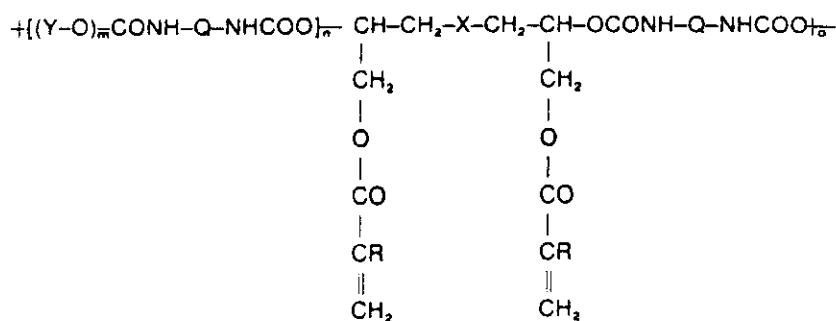
oder Epoxid-Leiterplatte laminiert. Anschliessend
wurde durch eine Maske, die die zu lötenden
Punkte abdeckte, mit einem handelsüblichen Be-
lichtungsgerät mit 5 kW-MH-Lampe belichtet, 2
Minuten in einem handelsüblichen Sprühproces-
sor mit 0,8%iger Soda-Lösung entwickelt, trok-
kengeblasen und zwecks Nachhärtung noch 40
Sekunden belichtet. Das Lötten der so vorbehan-
delten Leiterplatten erfolgte in einem handelsüb-
lichen Tauchlötbad, das mit einem eutektischen
Sn/Pb-Gemisch (63 Sn/37 Pb) gefüllt war. Vor dem
Lötten wurde die präparierte Platte mit einer Lö-
sung von Kolophonium in Isopropanol benetzt. Die
Eintauchzeit in das 250°C heisse Lötbad betrug 10
Sekunden. Die resistfreien, zu lötenden Stellen
zeigten einwandfreien Löttaufbau. Die gehärtete
Resistschicht überstand die Temperaturbelastung
der Lötoperation ohne Veränderung.

Beispiel 10

Eine Trockenresistfolie wurde wie in Beispiel 8
hergestellt, jedoch wurden anstelle von 10 Gt des
Elastomeren 8 Gt Elastomeres und 2 Gt Polyäthyl-
englykol-400-diacrylat verwendet. Die Verarbei-
tung erfolgte wie in Beispiel 8 beschrieben mit der
Ausnahme, dass die Belichtungszeit 8 Sekunden
betrug. Es wurden ähnlich gute Ergebnisse erhal-
ten.

Patentsanspruch

Durch Strahlung polymerisierbares Gemisch,
das als wesentliche Bestandteile 40 bis 70
Gew.-% eines in wässrig-alkalischen Lösungen
löslichen Bindemittels, eine zur Einleitung der
strahlungsinitiierten radikalischen Polymerisation
ausreichende Menge eines durch Strahlung akti-
vierbaren Polymerisationsinitiators und 30 bis 60
Gew.-% an polymerisierbaren Acryl- oder Meth-
acrylsäureestern enthält, dadurch gekennzeich-
net, dass 10 bis 60 Gew.-% der Menge der Ester
aus einer Verbindung der allgemeinen Formel I



bestehen, worin

Q ein zweiwertiger ein- oder zweikerniger aromatischer Rest, der unsubstituiert oder durch niedrigere Alkylgruppen substituiert ist und der als Bindeglied eine niedrigere Alkylengruppe enthalten kann,

X eine der Gruppen
 $-\text{O}-\text{Ph}-\text{Z}-\text{Ph}-\text{O}-$ und
 $-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COO}-$,

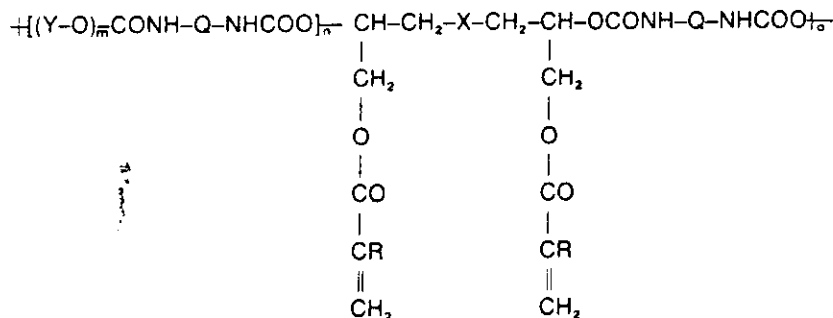
wobei Ph eine gegebenenfalls substituierte Phenylengruppe, Z eine Alkylengruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen und y eine Zahl von 2 bis 12 ist,

R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe,
Y ein Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,
m eine Zahl von 4 bis 50,
n eine Zahl von 1 bis 6 und
o eine Zahl von 4 bis 20 ist,

und dass der Rest der polymerisierbaren Ester aus niedermolekularen Acryl- oder Methacrylsäureestern von zwei- oder mehrwertigen Alkoholen besteht.

Claim

A mixture which can be polymerized by radiation and which contains, as essential constituents, 40 to 70% by weight of a binder which is soluble in aqueous-alkaline solutions, a polymerization initiator which can be activated by radiation, in an amount sufficient to initiate a radiation-initiated free radical polymerization and 30 to 60% by weight of a polymerizable acrylic or methacrylic acid ester, characterized in that from 10 to 60% by weight of the amount of the ester correspond to a compound of the general formula I



wherein

Q is a divalent, mononuclear or dinuclear aromatic radical which is unsubstituted or is substituted by lower alkyl groups and which can contain, as a linking member, a lower alkylene group,

X is one of the groups
 $-\text{O}-\text{Ph}-\text{Z}-\text{Ph}-\text{O}-$ and
 $-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COO}-$,

Ph being an optionally substituted phenylene group, Z being an alkylene group having 1-4 carbon atoms and y being a number from 2 to 12,

R is a hydrogen atom or a methyl group,

Y is an alkylene radical having 2-6 carbon atoms,

m is a number from 4 to 50,

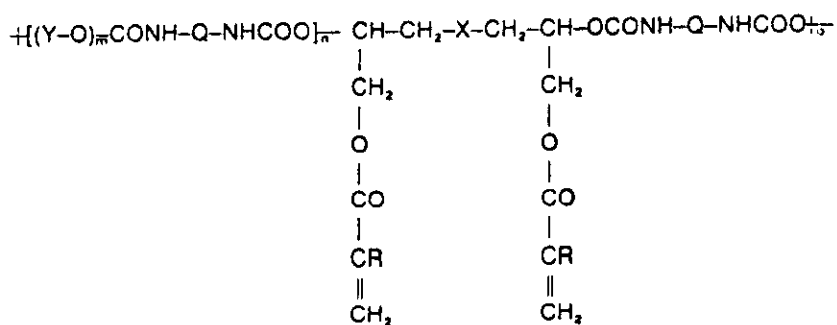
n is a number from 1 to 6 and

o is a number from 4 to 20,

the remainder of the polymerizable esters being low molecular weight acrylic or methacrylic acid esters of di- or polyhydric alcohols.

Revendication

Mélange polymérisable par irradiation qui contient comme constituants essentiels 40 à 70% en poids d'un liant soluble dans des solutions aqueuses alcalines, une quantité d'un amorceur de polymérisation activable par irradiation, suffisante pour le déclenchement de la polymérisation radicalaire amorcée par irradiation, et 30 à 60% en poids d'esters d'acide acrylique ou méthacrylique polymérisables, caractérisé par le fait que 10 à 60% en poids de la quantité des esters consistent en un composé de formule générale I



dans laquelle

Q est un radical aromatique bivalent à un ou deux noyaux, qui n'est pas substitué ou qui est substitué par des groupes alkyle inférieurs et qui peut contenir en tant que chaînon de liaison un groupe alkylène inférieur,

X est un des groupements

-O-Ph-Z-Ph-O- et

-OOC-(CH₂)_v-COO-,

Ph étant un groupe phénylène éventuellement substitué, Z étant un groupe alkylène contenant

1-4 atomes de carbone et y étant un nombre allant de 2 à 12,

R est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

Y est un radical alkylène ayant de 2 à 6 atomes de carbone,

m est un nombre allant de 4 à 50,

n est un nombre allant de 1 à 6 et

o est un nombre allant de 4 à 20,

et que le reste des esters polymérisables consiste en des acrylates ou méthacrylates d'alcools bi- ou polyvalents, de faible poids moléculaire.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

10



THE PATENT OFFICE
25 Southampton Buildings London WC2A 1AY
Telegrams Patoff London WC2
Telephone 01-405 8721 ext 3363

RENEWAL DETAILS

PATENT No 0048913.....

RENEWAL DATE 19/9/81.....

RENEWAL FEE ~~PAID~~ FOR 6th YEAR ON 19/9/86.....

..... S. P. H. S.

NOTE :

FOR THE CONTROLLER

RENEWALS FILED WITHIN THE LAST FEW DAYS MAY NOT
APPEAR IN THE RECORDS

(11) (43) Publication No.
0048913 A dated 7 April 1982

(45) Patent Granted: 29 January 1986 //

(21) (22) Application No.
811074525 filed on 19 September 1981 ,

(30) Priority claimed:
29 September 1980 in Federal Republic of Germany doc 3036694

(84) Designated States:
Austria, Belgium, Switzerland, Federal Republic of Germany, France, United Kingdom,
Italy, Liechtenstein, The Netherlands, Sweden.

(54) Title:
Radiation-polymerizable mixture containing rubber-elastic ethylenically unsaturated
polyurethanes.

(73) Proprietor:
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80,
Federal Republic of Germany.

(72) Inventors:
Herwig, Walter, Dr., Hasenpfad 7, D-6232 Bad Soden 2, Federal Republic of Germany.

Erbes, Kurt, Friedrich-Stolz-Strasse 3, D-6093 Flörsheim,
Federal Republic of Germany.

Decker, Rudolf, Wormser Strasse 10, D-6501 Bodenheim, Federal Republic of Germany.

Sikora, Helga, Bunsenstrasse 6 F, D-6200 Wiesbaden, Federal Republic of Germany.

(51) Classified to:
C08G 18/67

Address for Service

Page 1

Last page

Printed by the Patent Office at St. Mary Cray, 31 DEC 85

0048913

IN THE MATTER OF AN APPLICATION
FOR REGISTRATION OF
UNITED KINGDOM PATENT
IN HONG KONG

I, Christine Moissl
of Lenzhahner Weg 19c
6272 Niedernhausen/Ts.
Federal Republic of Germany

do solemnly and sincerely declare that I am conversant
with the English and German languages and that I am a
competent translator thereof and that the following
is a true translation of
European Patent Specification No. 0 048 913
published on 29th January 1986

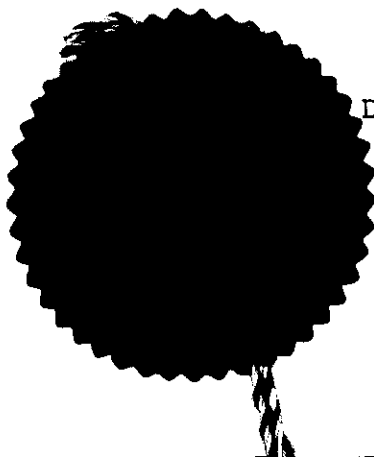
And I make this Declaration conscientiously believing
the same to be true.

Declared at Wiesbaden, this 8th day of May, 1987

Christine Moissl

Notarial Register No. 75/87

Signed before me, this 8th day of May 1987



de Faria e Castro
Dr. A. de Faria e Castro
Notary Public

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Publication number:

0 048 913.

B1

(12)

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

(43) Date of publication of patent specification:
29.01.86

(21) Application number: 81107452.5

(22) Date of filing: 19.09.81

(51) Int. Cl.⁴: C 08 G 18/67, G 03 F 7/10,
C 08 F 299 /06, C 08 F 283/00(54) Radiation-polymerizable mixture containing rubber-elastic
ethylenically unsaturated polyurethanes

(30) Priority: 29.09.80 DE 3036694

(42) Date of publication of application:
07.04.82 Bulletin 82/14(45) Publication of the grant of the patent:
29.01.86 Bulletin 86/5(54) Designated Contracting States:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(56) References cited:

EP-A- 0 033 897
 DE-A- 2 937 266
 FR-A- 2 208 930
 US-A- 3 658 531
 US-A- 3 836 492
 US-A- 3 856 757

(73) Proprietor: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 80 03 20,
D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)(72) Inventor: Herwig, Walter, Dr.,
Hasenpfad 7, D-6232 Bad Soden 2 (DE)Inventor: Erbes, Kurt,
Friedrich-Stolz-Strasse 3,
D-6093 Flörsheim (DE)Inventor: Decker, Rudolf,
Wormser Strasse 10, D-6501 Bodenheim (DE)Inventor: Sikora, Helga,
Bunsenstrasse 6 F, D-6200 Wiesbaden (DE)

Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European patent convention).

- 1 -

Polymers, the rubber-elastic behavior of which does not depend on a chemical crosslinking of linear, highly polymeric molecules, but is caused by a physical interaction between specific parts of the molecules,
5 are known in the art.

In particular, polyurethanes containing polyether or polyester blocks have gained significance as elastomers of this type. Thus, French Patent 2,324,666 describes polyether-urethanes which contain units formed from
10 polyether-diols, specific low-molecular diols and aromatic diisocyanates. French Patent 2,313,410 describes polyether-esters which contain urethane groups and units formed from polyethylene adipate, 1,4-butane diol and aromatic diisocyanates. Polymers of this type are
15 normally no longer accessible to crosslinking reactions.

From German Offenlegungsschrift 29 37 266 photo-hardenable coating compounds for building materials are known, which contain photopolymerizable (meth)acrylic acid esters, ketone resins and photoinitiators. The
20 photopolymerizable compounds are reaction products of (meth)acrylic acid esters of epoxy compounds and polyisocyanates. The compounds are especially suitable

for the production of weatherproof coatings. Less than one third of the mass of these compounds is comprised of ketone resin and they are normally liquid without the addition of a solvent and are, therefore, unsuitable for
5 use in the production of storable light-sensitive recording materials.

U. S. Patent 3,836,492 discloses polymerizable coating compounds which contain reaction products of (meth)acrylic acid and dicarboxylic acid diglycidyl
10 esters, further reacted with diisocyanates, and optionally photoinitiators. They do not contain any polymeric binders and are, therefore, more or less viscous products.

Polyurethanes of a similar structure are also
15 used for the production of photopolymerizable recording materials, for example, for printing plates and photo-resists. These polyurethanes have in most cases the character of viscous to highly viscous liquids, or solids. They are normally used as a mixture with
20 other components.

These mixtures contain, as essential constituents, a compound which can be polymerized by free radicals and has terminal, ethylenically unsaturated groups, a binder and an initiator which can be activated by radiation.

25 Polymerizable mixtures of this type are disclosed,

- 3 -

for example, in U.S. Patents 2,760,863,
3,060,023 and 3,149,975. The polymerizable, ethyleni-
cally unsaturated compounds described in these texts are
low-molecular and high-molecular compounds having terminal
5 or lateral vinyl or vinylidene groups, in particular
acrylic and methacrylic acid esters of low-molecular or
high-molecular polyhydroxy compounds. In practice,
polymerizable compounds which have hitherto gained accep-
tance are almost exclusively photopolymerizable materials
10 based on such esters. Of these compounds, it is parti-
cularly the low-molecular compounds which have been
employed preferentially in industry.

Such mixtures are used in reproduction technology
for the production of printing plates, photoresists, that
15 is to say etch resists and electro-plating resists,
and relief images which may be colored.

A particular group of mixtures of this type, which
are used for the production of photoresists, is used in
the form of a dry, photopolymerizable layer on a temporary
20 support formed from a transparent flexible plastic film,
the layer being laminated under pressure and heat to a
metal carrier, for example a copper plate, which is to be
modified image-wise, the layer being exposed there
and developed to give a photoresist. Such
25 materials and methods of processing are described, for
example, in German Auslegeschrift 1,522,515 and German
Offenlegungsschrift 2,064,079.

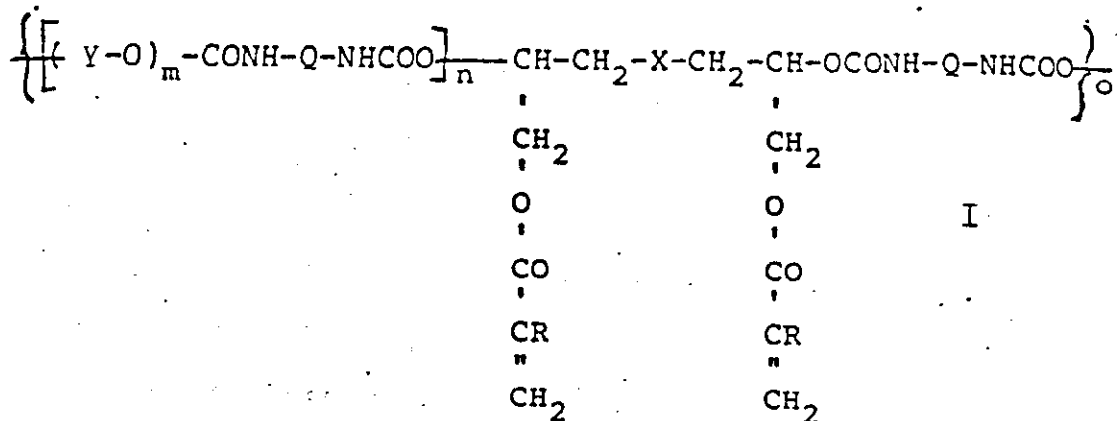
The polymerizable compounds used in such mixtures
are frequently compounds which contain urethane groups

and have terminal acrylic or methacrylic acid ester groups and which can also contain oligo-ether units. Mixtures which contain such oligomeric, polymerizable compounds and which in most cases have a particularly good flexibility are described, for example, in German Offenlegungsschriften 2,822,189, 2,822,190 and 2,822,191, in German Auslegeschrift 2,115,373 and in U.S. Patents 3,850,770 and 3,960,572.

Oligo-urethane compounds of the type described here have also been disclosed for the production of synthetic elastomers having advantageous properties, as is disclosed, for example, in British Patent 1,441,108.

It was the object of the invention to propose radiation-polymerizable mixtures which are distinguished by good flexibility in the non-crosslinked and cross-linked state and which, at the same time, exhibit a very low degree of cold flow in the non-crosslinked state.

According to the invention, a radiation-polymerizable mixture is provided, which contains, as the essential constituents, 40 to 70 % by weight of a binder which is soluble in aqueous-alkaline solutions, a sufficient quantity of a polymerization initiator which can be activated by radiation to initiate the radiation-initiated free-radical polymerization and 30 to 60 % by weight of polymerizable acrylic or methacrylic acid esters and which is characterized in that 10 to 60 % by weight of the quantity of the esters comprise a compound of the general formula I



wherein Q is a divalent, mononuclear or dinuclear aromatic radical which is unsubstituted or is substituted by lower alkyl groups and which can contain, as a linking member, a lower alkylene group, X is one of the groups -O-Ph-Z-Ph-O- and -OOC-(CH₂)_y-COO-, Ph being an optionally substituted phenylene group, Z being an alkylene group having 1 - 4 carbon atoms and y being a number from 2 to 12, R is a hydrogen atom or a methyl group, Y is an alkylene radical having 2 to 6 carbon atoms, m is a number from 4 to 50, n is a number from 1 to 6 and o is a number from 4 to 20, and that the remainder of the polymerizable esters comprise low-molecular acrylic or methacrylic acid esters of dihydric or polyhydric alcohols.

The polyether-ester-urethanes of formula I comprise rubber-elastic linear polymers which are soluble in numerous organic solvents and miscible within wide ratios with many low-molecular, difunctional and polyfunctional acrylic and methacrylic acid esters. They form homogeneous phases with numerous polymeric binders and are

- 6 -

thus particularly suitable for the production of homogeneous, light-sensitive negative-acting layers.

It is surprising that these elastic, polymeric urethanes, which on their own cannot be dispersed in aqueous alkalis, 5 produce, in combination with specific acrylates and polymeric binders, layers which can be developed using purely aqueous, solvent-free or predominantly solvent-free developers.

The high elasticity and flexibility of the poly- 10 meric urethanes also makes it possible to produce layers which are distinguished, above all in the exposed state too, by good toughness and resistance to abrasion, a property which can be utilized in the case of dry and liquid resists, in dry and liquid solder-stop masks and 15 in printing plates. A further advantage is that the rheological behavior of such layers is particularly adaptable to special technological requirements.

For example, in the case of a dry resist which has been processed to give roll material, it is possible virtually 20 to suppress, even under warm storage conditions, the

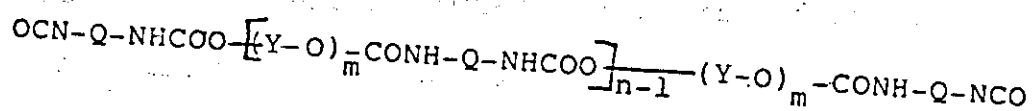
- 7 -

adhesion of the border at the cut edges which causes so many problems.

The preparation of these polyether-ester-urethanes having ethylenically unsaturated side groups is effected in a known manner by reacting oligomeric diisocyanates with specific hydroxyalkyl acrylates or methacrylates.

The starting components are as follows:

A. Fluid to viscous, oligomeric, linear ether-urethanes containing isocyanate end groups of the general formula II

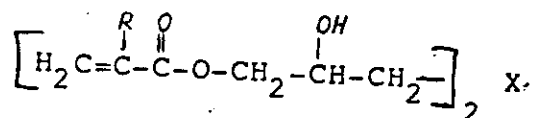


II

wherein the symbols Q, m, n and y have the meaning indicated above. These oligomeric, commercially available ether-urethanes are prepared in accordance with known processes by reacting polyether diols with tolylene diisocyanates in a molar excess.

This gives a mixture of homologous oligomers containing isocyanate end groups. Resins of a viscous consistency are obtained if the molar excess in this reaction is selected so that the average value of n is within the range from 1 to 4.

B. Bis-acrylic acid ester-diols of the general formula III



III

wherein X and R have the meaning indicated above.

The elastic polyurethanes are obtained by polyaddition of the components A and B.

The properties of the polymers can be varied and, above all their rubber-elasticity can be considerably improved by intermolecular polymerization of the acrylate groups.

5 The polyaddition reactions are carried out by known processes. The reactions can be carried out in non-polar and polar solvents, for example in toluene, acetone, ethyl methyl ketone or tetrahydrofuran. The reaction can be accelerated by heating the reaction media, 10 and it is also advisable to use a catalyst, for example tin-II laurate, or a metal chelate, such as iron trisacetyl-acetonate. After the polyaddition reaction has been carried out, the polymers can be isolated by removing the solvent, for example by distillation or freeze-drying, 15 if appropriate they can, however, also be precipitated and filtered off by stirring the reaction mixtures into other liquid media, for example methanol. The polyaddition reactions can also be carried out in the absence of a solvent, by intimately mixing the components, if 20 appropriate with the addition of catalysts, in suitable mixers, for example can kneaders, and, if appropriate, warming in the course of this process.

Linear, non-crosslinked polyurethanes which still contain the acrylate groups mentioned above, are obtained 25 in all cases. These polymers possess rubber-elastic properties and they are thermoplastic.

- 9 -

Depending on the application, the molecular weights of the polyurethanes can vary within wide ranges. In general, advantageous products are obtained if the reduced specific viscosities (RSV), measured on 1% strength solutions in dimethylformamide at 25 °C, are about 0.15 to 1.4 dl/g. Products having RSV values within the range from 0.2 to 0.9 dl/g are preferred.

Preferred average values of m are 8-20, of n 2-4, of o 5-12 and of y 2-6.

10 Q is a mononuclear or dinuclear arylene group which generally has 6 to 20 carbon atoms. The aromatic nuclei can be substituted by lower alkyl groups having 1 to about 4 carbon atoms. If two aromatic nuclei are present, these can be condensed with one another or linked
15 by means of a single valency or via an alkylene group having 1 to 4 carbon atoms. The following are examples of suitable arylene groups: phenylene, tolylene, xylylene, naphthylene, diphenylene and methyl-substituted and ethyl-substituted diphenylene groups, and diphenylmethane and
20 2,2-diphenylpropane groups having free valencies in the 2-, 3- or 4-position of both nuclei, preferably in the 4,4'-position.

Y is a linear or branched alkylene group. Preferred representatives are ethylene, 1,2-propylene and 1,4-butylene groups.

Z is an alkylene group in which the free valencies are preferably at one C atom. Preferred groups are methylene groups, 1,1-ethylene groups and 2,2-propylene groups.

5 The phenylene groups attached to Z can be substituted, for example, by alkyl groups having 1 - 4 C atoms, alkoxy groups having 1-4 C atoms or halogen atoms. Owing to their ready accessibility, compounds having unsubstituted phenylene groups are preferred.

10 R is preferably a methyl group.

 As already mentioned, the unsaturated polyurethanes are used as photoreactive compounds in photopolymerizable mixtures or mixtures which can be polymerized by radiation. In this case, they are employed with an initiator which
15 can be activated by radiation, particularly by light, a polymeric binder, generally a saturated binder and, in order to improve the light-sensitivity and, in some cases, the developability of the layer with aqueous solutions, combined with other low-molecular acrylic
20 or methacrylic acid esters.

- 11 -

In general, the polymerizable mixture contains 20 to 100, preferably 30 to 60, % by weight of polymerizable or crosslinkable compounds and 0 to 80, preferably 40 to 70, % by weight of binders. In turn, 5 5 to 100, preferably 10 to 60, % by weight of the polymerizable compounds can consist of urethanes according to formula I.

Suitable low-molecular acrylic or methacrylic acid esters are the esters of these acids with dihydric 10 or polyhydric alcohols, for example ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycols having molecular weights of 200 to 1,000, 1,4-butane diol, neopentylglycol, trimethylolethane, trimethylolpropane, 1,3-butane diol and bisphenol A/ 15 bis-hydroxyethyl ether. The low-molecular bis-acrylates and bis-methacrylates which contain urethane groups and which are obtained by reacting 2 moles of a hydroxyalkyl acrylate or methacrylate with 1 mole of an aliphatic or cycloaliphatic diisocyanate, for example 20 2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate, are also suitable.

The mixtures according to the present invention also contain binders which are soluble or at least swellable in aqueous alkaline solutions, since layers containing such binders can be developed with the preferred aqueous alkaline developers.

5 Binders of this type can contain the following groups, for example: $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ and $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-$. The following may be mentioned as examples of these: maleate resins, polymers formed from N-(p-tolyl-sulfonyl)-carbamic acid β -methacryloyloxyethyl esters

10 and copolymers of these and similar monomers with other monomers, styrene/maleic anhydride copolymers and methyl methacrylate/methacrylic acid copolymers.

Copolymers which are particularly advantageous are those formed from methacrylic acid, alkyl methacrylates

15 and methyl methacrylate and/or styrene, acrylonitrile and others, such as are described in German Offenlegungsschriften 2,064,080 and 2,363,806. Styrene/maleic anhydride or styrene/maleic acid ester copolymers can also be employed successfully.

20 A large number of substances can be used as photo-initiators in the mixture according to the invention. Examples are benzoin, alkylbenzoins, benzoin ethers, multi-nuclear quinones, for example 2-ethylanthraquinone,

or acridine derivatives, for example 9-phenyl acridine, 9-p-methoxyphenyl acridine, 9-acetylamino acridine or benz(a) acridine; phenazine derivatives, for example 9,10-dimethylbenz(a) phenazine, 9-methylbenz(a) phenazine or 10-methoxybenz(a) phenazine, quinoxaline derivatives, for example 6,4',4''-trimethoxy-2,3-diphenyl quinoxaline or 4',4''-dimethoxy-2,3-diphenyl-5-aza quinoxaline, or quinazoline derivatives.

Besides monomers, binders and photoinitiators, the mixtures according to the invention can also contain a number of further customary additives, for example inhibitors for preventing thermal polymerization of the monomers, hydrogen donors, sensitometric regulators, dyestuffs, colored pigments, non-colored pigments, color precursors, indicators and plasticizers.

These constituents should appropriately be chosen in such a way that, as far as possible, they do not have too strong an absorption in the actinic range of wavelengths which is important for the initiation process.

Actinic radiation should be understood as meaning any radiation which has an energy corresponding at least to that of short-wave, visible light. Long-wave UV radiation is particularly suitable, but electron radiation, X-ray radiation and laser radiation are also suitable.

The photopolymerizable mixture according to the invention can be put on the market dissolved, in a known manner, in solvents or solvent mixtures and can be employed in a variety of ways by the consumer, for example for the production of electro-plating resists, etch resists, special

stencils for screen printing and solder-stop masks.

The mixtures according to the invention can also be used for the production of dry resist films. These are composed of a finished photo-resist layer which is present
5 on a temporary support, for example a transparent plastic film, and which is laminated by the consumer to the support which is to be etched or electro-plated image-wise, and is exposed and developed there, the temporary support being removed before development.

10 The mixture according to the invention is particularly suitable for this form of application. However, it can also be produced on a factory scale in the form of a presensitized copying material on a suitable support, for example on aluminum or zinc, for the photomechanical
15 production of offset or letterpress formes, for example flexographic printing formes. It is also suitable for the production of relief images, screen printing stencils, color-proofing films and the like. Its advantages become effective in all cases where good and perma-
20 nent flexibility and elasticity of the exposed layer together with low cold flow of the unexposed layer are required as well as high resistance of the exposed layer to corrosive chemicals.

Production of the light-sensitive materials
25 using the mixture according to the invention is effected in a known manner. Thus the mixture can be taken up in a solvent and the solution or dispersion can be applied in the form of a film to the intended support by casting, spraying, dipping or roller application and the

like, and can then be dried. Thick layers (for example layers of 250 μm and more) can also be produced by extrusion or compression in the form of a self-supporting film which is then laminated to the support.

5 Suitable supports for the mixtures which have been processed to give copying layers are metals, for example aluminum, zinc, copper, steel, chromium, brass and other metal alloys; screen printing stencil supports, for example those made of nickel or Perlon gauze; and
10 plastic films, it being possible to give a special surface treatment to the plastic films, for example polyester films.

 The copying layers are exposed and developed in a known manner. Suitable developers are aqueous solutions, preferably aqueous alkaline solutions, for example
15 solutions of alkaline metal phosphates, carbonates or silicates, to which, if desired, small quantities, for example up to 10% by weight of water-miscible organic solvents or wetting agents can be added. Layers in
20 which the proportion of polymerizable compounds consists mainly of the polyurethanes corresponding to formula I require a relatively high proportion of organic solvent for development. Development can be effected by hand or in commercially available spray or brush developing
25 machines.

As mentioned above, the mixtures according to the invention can be employed for a very wide variety of fields of application. They are used with particular advantage for the production of photoresist layers or
5 etch resists on metallic supports. They are suitable above all for application to copper supports. The excellent adhesion and flexibility of the exposed parts of the layer proves successful in these preferred application forms, not only during development, but also during
10 subsequent etching of the support, in which the layers exhibit good flexibility and resistance to etching.

The mixtures can be employed and handled particularly well in the form of so-called dry resist materials, such as have been mentioned above, since they can also be
15 transferred in a dry state onto metal supports to form well-adhering layers. In this case, polyester films are particularly suitable as temporary supporting films.

The examples which follow illustrate individual embodiments of the mixture according to the invention.
20 Unless otherwise specified, percentages and quantity ratios are to be understood as meaning weight units. Parts by weight and parts by volume are in the same ratio as g to ml.

Example 1

25 A solution was prepared from the following:
6.5 parts by wt. of a terpolymer formed from n-hexyl methacrylate, methacrylic acid and styrene (60:30:10) having an average molecular weight of approx. 35,000 and an acid number of 195,

- 17 -

- 3.2 parts by wt. of polyethylene glycol 400 dimethacrylate,
0.8 part by wt. of the elastomer described below,
0.1 part by wt. of 9-phenyl acridine,
0.035 part by wt. of an azo dyestuff obtained by coupling a 2,4-dinitro-6-chlorobenzenediazonium salt with 2-methoxy-5-acetylamino-N-cyanoethyl-N-hydroxy-ethylaniline,
- 2.5 parts by wt. of methyl ethyl ketone and
3 parts by wt. of ethanol.
- 10 The elastomer used was prepared as follows:
- A. 426 parts by wt. of glycidyl methacrylate and 216 parts by wt. of adipic acid were mixed by stirring in a 1 liter four-necked flask, equipped with a stirrer, a thermometer, a reflux condenser and a drying tube, and, after adding 19.7 parts by wt. of p-methoxyphenol and 6.4 parts by wt. of benzyl triethylammonium chloride, the mixture was heated cautiously to an internal temperature of 80°C. A clear solution was obtained after approx. 2 hours, and this was kept at 80°C for a further 14 hours. After this time, the content of free glycidyl methacrylate was less than 0.5%.
- B. 143 parts by wt. of an oligomeric diisocyanate of the formula II indicated above, Q being the tolylene radical and Y being the 1,4-butylene radical and which had a mean molecular weight of about 2,000 and an isocyanate group content of 4.1 % by wt. (Adiprene L 100), dissolved in 300 parts by vol. of methyl ethyl ketone, were placed in a 1 liter four-necked flask equipped with a stirrer, a thermometer, a dropping funnel, a condenser and a drying tube, and 0.87 part by wt. of benzoquinone and 0.85

part by vol. of a solution prepared by dissolving 6.3 parts by wt. of iron-III acetylacetonate and 0.45 part by weight of triethylamine in methyl ethyl ketone and making up to 100 parts by vol. with methyl ethyl ketone, were added. A solution of 31.33 parts by wt. of the reaction product obtained in accordance with A in 300 parts by vol. of methyl ethyl ketone was filled into the dropping funnel and was added dropwise, in the course of 40 minutes, to the solution in the flask, which had been heated to 70°C and was stirred. After stirring for a further two hours at 30°C, 10 parts by vol. of ethanol were added to the clear reaction mixture. Distilling off the solvent from the viscous solution gave a non-adhesive, rubberlike mass, which was soluble, giving a clear solution, in a large number of organic solvents, such as tetrahydrofuran, acetone or toluene. The reduced specific viscosity of the product was 0.72 dl/g (measured on a 1% strength solution in dimethylformamide at 25°C).

20 This coating solution was applied by spin-coating onto a biaxially stretched and thermofixed polyethylene terephthalate film 25 μm thick in such a way that a layer weight of 45 g/m^2 was obtained after drying at 100°C.

The resulting dry resist film was laminated at 25 120°C, using a commercially available laminating device, to a phenoplast laminated sheet backed with a copper foil 35 μm thick, and was exposed for 4 seconds using a commercially available exposure apparatus (output 5 kW). The image used was a line original which had

line widths and intervals down to 60 μm .

After exposure, the polyester film was stripped off and the layer was developed in a 0.8% strength sodium carbonate solution for 60 seconds in a spray processor.

The sheet was rinsed with tap water for 30 seconds, subjected to incipient etching for 30 seconds in a 15% strength solution of ammonium peroxydisulfate and was then electro-plated successively in the following electrolyte baths:

1. 40 minutes in a type "Glanz kupfer-Bad" copper electrolyte bath made by Schlötter, Geislingen/Steige: current density 2.5 A/dm^2
metal build-up approx. 20 μm
- 15 2. 10 minutes in a type "Norma" nickel bath made by Schlötter, Geislingen/Steige: current density 5 A/dm^2
metal build-up 10 μm
- 20 3. 10 minutes in a type "Autronex CC" gold bath made by Blasberg, Solingen: current density 1.0 A/dm^2
metal build-up 2.0 μm .

The electrolytic pattern produced on the sheet exhibited no sub-layer phenomena or damage at any point.

25 This sheet could be stripped in a 5% strength KOH solution at approx. 40 - 50°C. The copper exposed in this way can be removed by etching in customary etching agents.

This example was carried out as follows on an industrial scale:

A polyester film web 110 cm wide was continuously coated with a solution of the composition indicated above, using a slot die. After passing through a drying zone, the resist layer had a thickness of 38 μm , and it was covered with a polypropylene film. The dry resist film thus produced was stored on a large roll. The large roll was then cut up by means of a slitting machine into manageable resist rolls having a width of 45 cm and a web length of 50 m. An optimum winding tension was set in order to ensure that the roll was built up uniformly, layer for layer, over the supporting core and did not slip sideways, that is to say did not telescope. Rolls produced in this way were stored in a drying cabinet at 40°C.

Even after storage times of more than 12 weeks, the cut edges of the rolls were unaffected and were completely free from emergence of resist which would lead to sticking. This dry resist could be processed in the same manner as above.

The dry resist described above was very elastic and flexible, even when overexposed 10 times, that is to say after 40 seconds exposure in the exposure apparatus described. An exposed resist strip can, for example, be bent through 180° several times at room temperature without the bent area tearing. The resist can be extended by a factor of 3 to 4 by stretching. This behavior is important, for example when manually retouching finished printed circuit boards. Flexible resists are also required for the manufacture of through-hole

plated circuits ("Tenting process").

The layers described make it possible to resolve, with sharp outlines, lines of a width of 80 μm ; the resist flanks stand upright on the base copper. This behavior was demonstrated by exposure using an appropriate resolving test original and subsequently developing with 0.8% strength sodium carbonate solution. The developer resistance was then at least five times the development time.

10 Example 2

The solution described in Example 1 was spin-coated onto a phenoplast laminated sheet having a backing of copper foil 35 μm thick in such a way that a dry weight of 37 - 38 g/m^2 was obtained. The sheet was then dried for 3 minutes at 100°C in a circulating air drying cabinet. The sheet thus produced was treated further in complete analogy with Example 1, but using a line original having line widths and intervals down to 5 μm . When exposed in this way directly through the line original, which acted as an exposure mask, without a PET intermediate film, electroplated tracks were resolved, with sharp outlines, down to a width of 25 μm .

Example 3

The procedure followed was as in Example 1, using 0.7 part by wt. of the product described in the following text instead of the elastomer used in Example 1:

177 parts by wt. of the diisocyanate indicated in Example 1 under B in 250 parts by vol. of methyl ethyl ketone were initially placed in a 1 liter three-necked

flask, equipped with a thermometer, a dropping funnel, a condenser, a drying tube and a magnetic stirrer, and 1 part by wt. of 1,4-benzoquinone, 0.05 part by wt. of iron-III acetylacetonate and 2 parts by vol. of a 1% strength solution of triethylamine in methyl ethyl ketone were added.

After this solution had been heated to 60°C, a solution of 45.3 parts by wt. of 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy-propoxy)-phenyl]-propane, a commercial product (C theoretical: 67.97%; C found: 67.9%; H theoretical: 7.03; H found: 7.1%; OH number theoretical: 219; OH number found: 216; Br number theoretical: 62.5; Br number found: 65) in 150 parts by vol. of methyl ethyl ketone was added dropwise to the solution in the course of 30 minutes and the reaction product was kept at 65 - 70°C for 2 hours; 5 parts by vol. of alcohol were then added. Distilling off the solvent gave a dry, elastic rubber, which would dissolve again in methyl ethyl ketone and other organic solvents, such as toluene and tetrahydrofuran. The product had a reduced specific viscosity of 0.68 dl/g (measured on a 1% strength solution of dimethylformamide at 25°C).

A dry resist film was prepared in complete analogy with Example 1 and was laminated, exposed and developed. Neither in these stages nor in the subsequent electroplating operations, were there substantial differences from the results of Example 1.

The adhesion to copper of the freshly laminated, but not yet exposed resist was particularly noteworthy. This adhesion was tested in analogy with a "cross-hatch

cut test for paints and similar coatings" as specified in DIN 53,151. Six longitudinal and six transverse cuts were made with a razor blade in a resist sample, so that 25 quadrilaterals were formed on an area of about 1 cm².

- 5 A piece of pressure-sensitive adhesive strip 12 mm wide was pressed onto this area diagonally over the slit pattern. The film was then pulled off at an angle of 90°. Only 30 seconds after lamination, the material investigated exhibited no crevices at all.

10 Examples 4 to 7

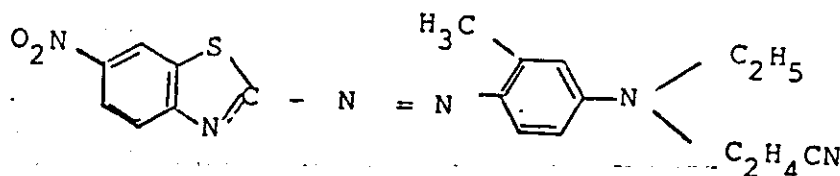
- The table which follows summarizes four examples which do not differ from Examples 1 and 2 in technical execution, but contain differences in the formulation. Property variants in the resists caused thereby are
- 15 recorded in the table by means of keywords. The quantities are quoted in parts by weight.

Example	Binder	Quantity	Acrylate monomer	Quantity	9-Phenyl acridine	Dyestuff of Example 1	Properties and remarks
4	Terpolymer formed from butyl methacrylate/methacrylic acid/styrene (66.7:20:11.3), Acid no. 122-125	6.5	PEG-400 di-methacrylate	3.0	0.1	0.035	slightly tacky layer, particularly good adhesion to metal. Good gold bath stability in gold baths at a low current efficiency
			Elastomer from Example 1	0.6			
5	as Example 1	6.5	Bis-urethane dimethacrylate*)	5.0	0.1	0.035	Particularly suitable for lead-tin electroplating
			Elastomer from Example 1	0.6			
6	Copolymer formed from vinyl acetate/crotonic acid (90:10) Acid no. 70	6.0	Elastomer from Example 1	4.0	0.2	0.025	Developed with trichloroethane
7	Terpolymer formed from butyl methacrylate/methyl methacrylate/methacrylic acid (45:35:20) Acid no. 157	6.5	as Example 4	3.0 0.6	0.1	0.035	Developed with a 3% strength aqueous solution of $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

*) prepared from 1 mole of trimethylhexamethylene diisocyanate and 2 moles of β -hydroxyethyl methacrylate

Example 8

10 parts by wt. of the elastomer described in Example 1 were dissolved in 35 parts by vol. of methyl ethyl ketone together with 0.18 part by wt. of 9-phenyl acridine and 0.02 part by wt. of the red azo dyestuff of the following structure



This solution was spin-coated onto a polyester film 23 μm thick in such a way that a film weight of approx. 50 g/m^2 was obtained after drying at 100°C. This dry resist film was laminated at 120°C, using a commercially available laminating device, to a phenoplast laminated sheet which was backed with a copper foil 35 μm thick. After exposure for 90 seconds through a mask carrying a conductive pattern, using a 5 kW exposure apparatus, the polyester film was stripped off and the layer was developed with the aid of a cottonwool pad impregnated with 1,1,1-trichloroethane. The metal layer exposed was electroplated and finished in a customary manner (compare Example 1). After the electroplating, the resist layer which had been crosslinked by light could be removed with aqueous alkali solution and the copper which was uncovered could be removed by etching in customary etching media.

Example 9

A sufficient quantity of the coating solution described in Example 1 was cast (spin-coating process) onto a polyester film resting on a rotating plate in such a way that a resist layer 50-100 μm thick was obtained after drying at 100°C . The resist was laminated at 120°C , using a commercially available laminator, to a phenolic resin or epoxide printed circuit board equipped with a printed circuit. Exposure was then carried out using a commercially available exposure apparatus containing a 5 kW MH lamp, through a mask which covered the points to be soldered, developing was carried out for 2 minutes in a commercially available spray processor using 0.8% strength sodium carbonate solution, the material was blown dry and exposed for a further 40 seconds in order to achieve subsequent hardening. The printed circuit boards pretreated in this way were soldered in a commercially available immersion soldering bath, filled with a eutectic Sn/Pb mixture (63 Sn/37 Pb). Before being soldered, the prepared board was wetted with a solution of colophony in isopropanol. The immersion time in the soldering bath, heated to 250°C , was 10 seconds. The resist-free areas to be soldered exhibited a satisfactory build-up of solder. The hardened resist layer withstood the heat to which it was exposed in the soldering operation without being affected.

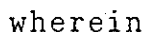
Example 10

A dry resist film was prepared as in Example 8,

- 27 -

but 8 parts by wt. of elastomer and 2 parts by wt. of polyethylene glycol 400 diacrylate were used instead of 10 parts by wt. of the elastomer. Processing was carried out as described in Example 8, with the exception that the exposure time was 8 seconds. Similarly good results were obtained.

A mixture which can be polymerized by radiation and which contains, as essential constituents, 40 to 70 % by weight of a binder which is soluble in aqueous-alkaline solutions, a polymerization initiator which can be activated by radiation, in an amount sufficient to initiate a radiation-initiated free radical polymerization and 30 to 60 % by weight of a polymerizable acrylic or methacrylic acid ester, characterized in that from 10 to 60 % by weight of the amount of the ester correspond to a compound of the general formula I



Q is a divalent, mononuclear or dinuclear aromatic radical which is unsubstituted or is substituted by lower alkyl groups and which can contain, as a linking member, a lower alkylene group,

X is one of the groups -O-Ph-Z-Ph-O- and
-OOC-(CH₂)_y-COO-,

Ph being an optionally substituted phenylene
group,

5 Z being an alkylene group having 1 - 4 carbon atoms and
y being a number from 2 to 12,

R is a hydrogen atom or a methyl group,

Y is an alkylene radical having 2 - 6 carbon atoms,

m is a number from 4 to 50,

10 n is a number from 1 to 6 and

o is a number from 4 to 20,

the remainder of the polymerizable esters being low
molecular weight acrylic or methacrylic acid esters

15 of di- or polyhydric alcohols.