



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 142623

DANMARK

(51) Int. Cl.³ G 08 F 291/00



(21) Ansøgning nr. 481/72 (22) Indleveret den 3. feb. 1972

(24) Løbedag 3. feb. 1972

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 1. dec. 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(30) Prioritet begæret fra den
4. feb. 1971, 112797, US

-
- (71) DYNACHEM CORPORATION, 13000 East Firestone Boulevard, Santa Fe Springs, California, US.
- (72) Opfinder: Michael Nicholas Gilano, 911 Rancho Circle, Orange, Fullerton, California, US: Melvin Alan Lipson, 2829 Altivo Place, Orange, Fullerton, California, US: Richard Edmund Beaupre, 11 Anthony Road, Kent, West Barrington, Rhode Island, US.
-
- (74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Ingeniørfirmaet Hofman-Bang & Boutard.
-
- (54) Fotopolymeriserbar blanding indeholdende polymert bindemiddel.

Opfindelsen angår en fotopolymeriserbar blanding af den i indledningen til krav 1 angivne art. Især angår opfindelsen 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. Denne blanding er særlig anvendelig til fremstilling af de trykte kredsløb, fordi de reservager, der er fremstillet på basis deraf, er impermeable over for konventionelle pletteringsopløsninger. Den fotopolymeriserbare blanding ifølge opfindelsen er ny og forbedret.

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

af 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 tilfredsstillende 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, udviser, 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.

Især kan det i forbindelse med U.S.A. patent nr. 2 893 868 anføres, at alle de polymere, der dannes i henhold til dette patent, indeholder en saltbinding, og at det har vist sig, at den på basis af denne kendte blanding dannede reservage ved elektroplettering løfter sig af og går bort i flager under pletteringen.

Det er opfindelsen formål at angive en fotopolymeriserbar blanding, som dels kan fremkaldes med vandige, alkaliske opløsninger, og hvor yderligere de eksponerede dele af disse blandinger har tilfredsstillende modstandsdygtighed overfor alkaliske pletteringsopløsninger.

Den fotopolymeriserbare blanding ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne. De polymere, der dannes i den fotopolymeriserbare blanding ifølge opfindelsen, indeholder således ikke nogen saltbinding, således som det er tilfældet i forbindelse med U.S.A. patent nr. 2 893 868.

Det har således i henhold til opfindelsen vist sig, at den fotopolymeriserbare blanding ifølge opfindelsen kan fremkaldes med vandige, alkaliske opløsninger. Yderligere har de eksponerede dele

af disse blandinger fremragende modstandsdygtighed over for alkaliske opløsninger, herunder de alkaliske ætsemidler og de alkaliske pletteringsopløsninger, der hyppigt forekommer under fremstillingen af trykte kredsløb og ad kemisk vej bearbejdede dele.

En særlig foretrukken udførelsesform for den fotopolymeriserbare blanding ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 2 angivne. Dette fotopolymeriserbare materiale udviser den fordel, at det danner en særligt holdbar reservage.

En særlig foretrukken udførelsesform for den polymeriserbare blanding ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 3 angivne. Dette fotopolymeriserbare materiale fremkaldes særligt let.

En særlig foretrukken udførelsesform for den fotopolymeriserbare blanding ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 4 angivne. Denne særlige fotopolymeriserbare blanding har de fysiske egenskaber, der er nødvendige til dannelse af et tørt filmlaminat.

En særlig foretrukken udførelsesform for den fotopolymeriserbare blanding ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 5 angivne. Denne særlige fotopolymeriserbare blanding har de fysiske egenskaber, der er nødvendige til dannelse af et tørt filmlaminat.

Fordelen ifølge opfindelsen fremkommer ved at udvælge et forud dannet, forligeligt, makromolekylært, polymert bindemiddel, der er en copolymer af (1) en monomer af en ikke-sur vinylmonomer, og (2) en umættet, carboxylgruppeholdig monomer, hvorved bestanddelene (1) og (2) er underkastet de i krav 1 angivne begrænsninger. Anvendelsen af den her beskrevne blanding eliminerer fuldstændigt nødvendigheden af organiske opløsningsmidler og tilvejebringer en i høj grad opløsningsmiddelresistent reservage.

De fotopolymeriserbare blandinger ifølge opfindelsen kan desuden indeholde passende farvestoffer og pigmenter og andre additiver, såsom blødgøringsmidler og adhæsiionspromotorer, 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 højmolekylær polymer ved en fotoinitieret, kædeoverførende additionspolymerisation, hvorved der gøres brug af frie radikaler. Sådanne forbindelser er beskrevet i U.S.A. patent nr. 2 760 863.

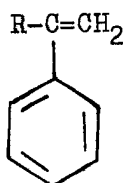
Passende forbindelser, der kan anvendes alene eller i kombination, omfatter et alkyl- eller et polyalkylenglycoldiacrylat fremstillet ud fra de alkylenglycoler, der indeholder 2 til 15 carbonatomer, eller de polyalkylenetherglycoler, der indeholder 1 til 10 etherbindinger.

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 amidstrukturer, skal især fremhæves. Ifølge opfindelsen anvendes som nævnt: umættede estere af polyoler, især sådanne estere af methylen-carboxylsyrerne, for eksempel ethylendiacrylat, diethylenglycoldiacrylat, glyceroldiacrylat, glyceroltriacrylat, ethylendime-thacrylat, 1,3-propylendimethacrylat, 1,2,4-butantrioltrimethacrylat, 1,4-benzendioldimethacrylat, pentaerythritoltetramethacrylat, 1,3-propandioldiacrylat, 1,5-pentandioldimethacrylat, bisacrylaterne og methacrylaterne af polyethylenglycoler med molekylvægt 200 - 500, umættede amider, især af methylen-carboxylsyrerne, og især af alfa, omega-diaminer og oxygenafbrudte 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, divinylterephthalat, divinylbenzen-1,3-disulfonat og divinylbutan-1,4-disulfonat.

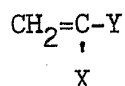
De foretrukne monomere forbindelser er de di- og polyfunktionelle, men man kan også anvende monofunktionelle monomere. Mængden af den tilsatte monomer varierer med den særlige termoplastiske polymer.

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. Mest foretrukken blandt disse forbindelser er styren og alfa-methylstyren.

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, methylacrylat, acrylonitril, alkyl-substituerede acrylamider, vinylmethylketon, vinylpropylketon, vinylmethylether, vinylethylether og vinylhexylether.

Den anden comonomere, der indgår i bindemidlet, er en eller flere umættede, carboxylgruppelholdige 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 kaneltsyre, 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 i det polymere bindemiddel 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 2% 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 styrenacrylsyre eller -methacrylsyre, mellem 35:65 og 70:30 for styrenmonobutylmaleat 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 eksposering 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 reservagen fremstillet ud fra den fotopolymeriser-

bare blanding ifølge opfindelsen resistent over for de sædvanlige pletterings- og øtseopløsninger. 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 blandingerne, er fortrinsvis sådanne, som er aktiverbare med 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-methylanthraquinon, 2-ethylanthraquinon, 2-tert.-butylanthraquinon, octamethylanthraquinon, 1,4-naphthoquinon, 9,10-phenanthrenquinon, 1,2-benzanthraquinon, 2,3-benzanthraquinon, 2-methyl-1,4-naphthoquinon, 2,3-dichlor-naphthoquinon, 1,4-dimethylanthraquinon, 2,3-dimethylanthraquinon, 2-phenylanthraquinon, 2,3-diphenylanthraquinon, natriumsalt af anthraquinon-alfa-sulfonsyre, 3-chlor-2-methyl-anthraquinon, retenquinon, 7,8,9,10-tetrahydronaphthacenquinon, 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 hvorefter nogle kan være termisk aktive ved temperaturer, der er så lave som 85° C, kan også anvendes: vicinale ketaldonylforbindelser, såsom diacetyl og benzil, alfa-ketaldonylalkoholer, såsom benzoin og pivaloin, acyloinethere, for eksempel benzoinmethyl- og ethylethere, og alfa-carbonhydridsubstituerede, aromatiske acyloiner, såsom alfa-methylbenzoin, alfa-allylbenzoin og alfa-phenylbenzoin.

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

Blandingerne ifølge opfindelsen indeholder også termiske additionspolymerisationsinhibitorer. 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-t.-butylphenol), pheno-triazin, pyridin, nitrobenzen, di-nitrobenzen, p-toluquinon, chloranil, arylphosphiter og arylalkylphosphiter.

Om ønsket kan blandingerne indeholde farvestoffer og pigmenter. Passende farvende midler vil være forligelige med de fotosensitive blandinger og ikke interferere i større omfang med blandings fotosensitivitet. De følgende specifikke forbindelser tjener som illustrationer: Fuchsin (C.I. 42510), auraminbase (C.I. 4100B), calcoïd 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), rød-violet 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 BL (C.I. 50315), pontacyluldblåt GL (C.I. 52320) (Tallene hidrører fra den anden udgave af Color Index).

Den fotopolymeriserbare blanding udsættes for en kilde for aktinisk udstråling. Dette kan foregå gennem et halvtonebillede eller et proceslysbillede, for eksempel 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 additionspolymerisationsinitiatorer, der danner frie radikaler, og som er aktiverbare ved aktinisk udstråling, sædvanligsvis udviser deres maksimale følsomhed i det ultraviolette område, bør udstrålingskilden tilvejebringe en effektiv mængde af denne udstråling. Både kilder, som frembringer punktudstråling og bred-

spektret udstråling, er effektive. Sådanne kilder omfatter kulbuer, kviksølvdampbuer, fluorescerende lamper med emitterende phosphor ved ultraviolet bestråling, argonglødelamper, elektroniske blitzlys og fotografiske projektørlamper. Blandt disse er kviksølvdamplamperne, især højffjeldssole, mest velegnet. Under visse omstændigheder kan det være fordelagtigt at eksponere med synligt lys, idet man anvender en fotoinitiator, der er følsom i spektrets synlige område, for eksempel 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 blandinger kan efter eksponering blive fremkaldt, for eksempel ved dynamisk påvirkning fra stråler ved nedsænkning under omrøring, eller ved børstning eller skrubning til ønskede billeder med vandige baser, dvs. vandige opløsninger af vandopløselige baser i koncentrationer, der almindeligvis ligger inden for intervallet mellem 0,01 og 10 vægtprocent.

Passende baser til fremkaldelsen omfatter alkalimetallhydroxiderne, for eksempel lithium-, natrium- og kaliumhydroxid, de basisk reagerende alkalimetalsalte af svage syrer, for eksempel lithium-, natrium- og kaliumcarbonater og -bicarbonater, aminer med en baseioniseringskonstant, der er større end ca. 1×10^{-6} , for eksempel primære aminer, såsom benzyl-, butyl- og allylaminer, sekundære aminer, for eksempel dimethylamin og benzylmethylamin, tertiære aminer, for eksempel trimethylamin og triethylamin, primære, sekundære og tertiære hydroxyaminer, for eksempel propanol-, diethanol- og triethanolaminer, og 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol, cycliske aminer, for eksempel morpholin, piperidin, piperazin og pyridin, polyaminer, såsom hydrazin, ethylen- og hexamethylenaminer, de vandopløselige basiske salte, for eksempel carbonaterne og bicarbonaterne af de ovenfor angivne aminer, ammoniumhydroxid og tetrasubstituerede ammoniumhydroxider, for eksempel tetramethyl-, tetraethyl-, trimethylbenzyl-, og trimethylphenylammoniumhydroxider, sulfoniumhydroxider, for eksempel trimethyl-, diethylmethyl-, dimethylbenzylsulfoniumhydroxider og de basiske, opløselige salte

deraf, for eksempel carbonaterne, bicarbonaterne og sulfiderne, alkalimetalphosphater og pyrophosphater, for eksempel natrium- og kaliumtriphosphater og natrium- og kaliumpyrophosphater, tetra-substitueret (fortrinsvis udelukkende alkyl) phosphonium-, arsonium- og stiboniumhydroxid, for eksempel tetramethylphosphoniumhydroxid.

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

De følgende eksempler skal illustrere den fotopolymeriserbare blanding ifølge opfindelsen.

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

Trimethylolpropantriacrylat

Tetraethylenglycoldiacrylat

Benzophenon

4,4'-bis-(dimethylamino)-benzophenon

2,2'-metylen-bis-(4-ethyl-6-tert.-butylphenol)

Methylviolet 2B base

Benzotriazol

Methylethylketon

67,0 g

22,0 g

11,0 g

2,3 g

0,3 g

0,1 g

0,7 g

0,20g

140,0 g

Et stykke af en kobberbeklædt plade af epoxyfiberglas 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-understøtning blev lamineret til det rene kobber med overfladen af det fotopolymeriserbare lag i kontakt med kobberoverfladen. Lamineringsringen 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 med 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 kviksløvdampslampe 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 eksponeringslysbilledet.

Pladen blev nu sætset 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 methylethylketon 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)	0,3 g
Methylviolet 2B base	0,2 g
Benzotriazol	0,07 g
Methylethylketon	30,0 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 i 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 epoxyfiberglas 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 = 15 cP	40,0 g
Pentaerythritoltetraacrylat	23,0 g
Benzophenon	1,5 g
4,4'-bis-(dimethylamino)-benzophenon	0,2 g
2,2'-methylen-bis-(4-ethyl-6-tert.-butylphenol)	0,6 g

Methylviolet 2B base	0,4 g
Methylethylketon	100,0 g
Benzotriazol	0,15 g

Den tørre 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 sætset 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	70,0 g
Pentaerythritoltetraacrylat	30,0 g
Benzophenon	2,3 g
4,4'-bis-(dimethylamino)-benzophenon	0,3 g
2,2'-methylen-bis-(4-ethyl-6-tert.-butylphenol)	0,1 g
Methylviolet 2B base	0,07 g
Benzotriazol	0,20 g
Methylethylketon	150,0 g

Tykkelsen af det fotofølsomme lag efter tørringen er 0,025 cm. Der fremstilles en plade med et kobberovertræk, og herpå 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 sættes dernæst som anført i eksempel 1, hvorved der opnås et trykt kredsløb af høj kvalitet.

Eksempel 5 (Eks. 5-9 er anvendelseseks.)

Den fotosensitive opløsning, der er beskrevet i eksempel 1, overtrækkes på zink-, magnesium- og kobbertrykkeplader. Efter tørring i varm luft til en tør tykkelse på ca. 0,0025 cm bliver det fotosensitive lag overtrukket med en fortyndet, vandig opløsning af polyvinylalkohol og gentørret med varm luft. Den vandopløselige polymer danner en tynd, beskyttende barriere over for oxygen. Disse forsensibiliserede metalplader kan opbevares i udstrakte tidsrum.

Ved eksponering for aktinisk lys gennem et passende, fotografisk negativ kan det ueksponerede, fotofølsomme lag og det vandopløselige øverste overtræk fremkaldes samtidigt, hvorved metalpladen efterlades parat til ætsning. Det fotopolymeriserede billedareal tjener derpå som en udmærket reservage for de dybætseprocesser, der normalt anvendes ved fremstillingen af metaltrykkeplader. Disse resulterende produkter er resistente over for almindelige ætsemidler, for eksempel ferrichlorid og salpetersyre, filmdannende midler og volddannende midler, der sædvanligvis tilsættes til ætseblanding for at kontrollere ætsningens geometri.

Eksempel 6

Man følger den i eksempel 5 angivne fremgangsmåde, med undtagelse af, at der anvendes en 0,0025 cm tyk film af polyester som et beskyttende lag i stedet for en vandopløselig polymer. Efter eksponering for aktinisk lys skrælles det beskyttende lag af før fremkaldelsen i en vandig, alkalisk opløsning. Som i eksempel 5 tjener det fotopolymeriserede billedareal som en udmærket reservage for dybætsningen af trykkeplader.

Eksempel 7

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 lystøtte områder i ubegrænsede tidsrum. Før anvendelsen skrælles den dækkende polyethylenfilm af, og det fotofølsomme lag anbringes i kontakt med en metallisk plade af den type, der er beskrevet i eksempel 5, 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. Som i eksempel 5 er det fotopolymeriserede billedareal en udmærket reservage for dybætsningen af trykkeplader.

Eksempel 8

Den fotofølsomme opløsning, der er beskrevet i eksempel 1, påføres ved overtrækning på tynde aluminiumsplader, der sædvanligvis anvendes ved offset-lithografi under anvendelse af de metoder, der er beskrevet i eksempel 5, 6 og 7. Efter eksponering for aktinisk lys og fremkaldelse i vandige, alkaliske opløsninger tjener det fotopolymeriserede billedareal som en udmærket sværteoptager. Det har også fremragende slidresistens. De resulterende plader kan anvendes med udmærkede resultater til lithografisk offset-trykning.

Eksempel 9

Den fotofølsomme opløsning, der er beskrevet i eksempel 1, påføres ved overtrækning på et vævet, netværkslignende underlag under anvendelse af metoder, der er beskrevet i eksempel 5, 6 og 7. Efter eksponering for aktinisk lys og fremkaldelse i vandig, alkalisk opløsning tjener det fotopolymeriserede billedareal som en udmærket maske. Denne anvendelse har bevist sin anvendelighed ved trykning af silkeskærmstypen.

P a t e n t k r a v:

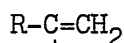
1. Fotopolymeriserbar blanding indeholdende A) et additionspolymeriserbart materiale, B) et fotoinitierbart initiatorsystem for additionspolymerisation, C) en inhibitor for termisk additionspolymerisation og D) et polymert bindemiddel, til anvendelse i blandt andet trykkeplader og fotoreservager, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder:

- (A) fra 10 til 60 vægtdele af det additionspolymeriserbare materiale bestående i det væsentlige af en eller flere ikke-gasformige forbindelser, der har et kogepunkt over 100° C under atmosfæ-

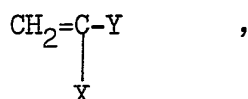
retryk, som indeholder mindst to terminale ethyleniske grupper, og som er en umættet ester af en polyol, et umættet amid eller en vinylester,

- (B) mellem 0,001 og 10 vægtdele af det fotoinitierbare initiator-system, der danner fire radikaler,
- (C) mellem 0,001 og 5 vægtdele af inhibitoren for termisk additionspolymerisation, og
- (D) mellem 40 og 90 vægtdele af det polymere bindemiddel, der er forud dannet og makromolekylært, og som er en copolymer af:

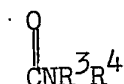
et primært monomert materiale, der indeholder en eller flere, ikke sure vinylforbindelser, der er udvalgt blandt dem, der har den almindelige formel



eller



hvor R er hydrogen, en alkylgruppe med mellem 1 og 6 carbonatomer eller et halogenatom, og hvor X er hydrogen og Y er OOCR^1 , OR^1 , OCR^1 , COOR^1 , CN, $\text{CH}=\text{CH}_2$,



eller Cl; eller X er methyl og Y er COOR^1 , CN, $\text{CH}=\text{CH}_2$, eller



eller X er chlor og Y er Cl; og hvor R^1 er en alkylgruppe med mellem 1 og 12 carbonatomer, en phenylgruppe eller en benzylgruppe, og hvor R^3 og R^4 , der er ens eller forskellige, er hydrogen, en alkylgruppe med mellem 1 og 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.

2. Blanding ifølge krav 1, kendet ved, at bindemidlet er en copolymer af styren og en umættet, carboxylgruppeholdig monomer.

3. Blanding ifølge krav 1 eller 2, kendt ved, at den umættede, carboxylgruppeholdige monomer er maleinsyreanhydrid, maleinsyre, en halvester af maleinsyre eller blandinger af to eller flere af disse forbindelser.

4. Blanding ifølge krav 1 - 3, kendt ved, at den additionspolymeriserbare forbindelse er en blandet acrylatester af pentaerythritol.

5. Blanding ifølge krav 1 - 3, kendt ved, at den additionspolymeriserbare forbindelse er en blanding af blandede acrylatestere af pentaerythritol og tetraethylenglycoldiacrylat.

Fremdragne publikationer:

USA patent nr. 2893868.