(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 44 26 119 B4** 2007.09.06

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **P 44 26 119.5**
(22) Anmeldetag: **22.07.1994**
(43) Offenlegungstag: **26.01.1995**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **06.09.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***G03F 7/028*** (2006.01)
G03F 7/105 (2006.01)
G03C 1/675 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten(§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:

093152	**22.07.1993**	**US**
205211	**09.03.1994**	**US**

(73) Patentinhaber:
E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del., US

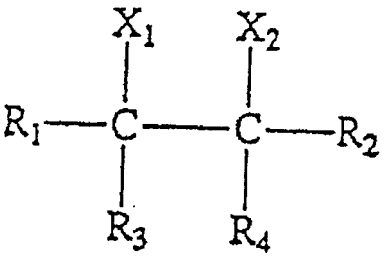
(74) Vertreter:
Abitz & Partner, 81677 München

(72) Erfinder:
Caruso, Thomas C., Endwell, N.Y., US

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
US 46 34 657

(54) Bezeichnung: **Photobildfähige Massen, enthaltend 1,2-dihalogenierte Ethane auf Schichtträgermaterial, zur Verbesserung des Druckbildes**

(57) Hauptanspruch: Photobildfähige Masse, welche umfaßt:
(a) ein substituiertes 1,2-dihalogeniertes Ethan der folgenden Struktur



worin X_1 und X_2 unabhängig entweder für Brom oder Chlor stehen,
R_1 für C_6-C_{10}-Aryl, oder Aroyl steht und
R_2 für C_6-C_{10}-Aryl, Aroyl, Acyl oder eine elektronenziehende Gruppe außer Halogen steht und
R_3 und R_4 unabhängig für C_6-C_{10}-Aryl, C_1-C_{10}-Alkyl, H oder eine elektronenziehende Gruppe außer Halogen stehen, wobei zwei der Gruppen R_1, R_2, R_3
und R_4 eine 5- bis 8-gliedrige Ringstruktur bilden können,
mit der Maßgabe, daß, wenn R_1 oder R_3 für C_6-C_{10}-Aryl steht, R_2 und R_4 nicht Aryl bedeuten,
(b) einen Leuko-Farbstoff und
(c) einen Photostarter oder ein Photostartersystem.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft photobildfähige Massen, die substituierte 1,2-dihalogenierte Ethane enthalten und verbesserte Druckbilder liefern, in Kombination mit Leukofarbstoffen auf Schichtträgern, die zur Herstellung von gedruckten Schaltkreisen, Reliefdruckbildern und für verschiedene weitere verschiedene weitere Anwendungen bei photographischen Techniken verwendet werden.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Photopolymerisierbare Resistmaterialien sind beispielsweise aus der US 3 469 982 bekannt, die ein Filmresist mit einer Sandwichstruktur in Form einer photopolymerisierbaren Schicht zwischen einer Deckschicht und einem temporären Trägermaterial beschreibt. Der Film kann auf eine Kupfergrundlage aufgebracht, bildweise exponiert und entwickelt werden, wobei sich eine Resistschicht bildet. Die Kupferplatte mit dem Resistbild kann zur Bildung eines gedruckten Schaltkreises selektiv angeätzt, elektroplattiert oder mit Lötmittel behandelt werden.

[0003] Photopolymerisierbare Massen der herkömmlichen Technik enthalten oft geringe Mengen eines Leukofarbstoffes, der sich bei der photographischen Abbildung in seine farbige Form umwandelt. Diese Farbe in den exponierten Teilen des Resists wird als Druckbild bezeichnet. Das Druckbild verbessert die Sichtbarkeit der exponierten Flächen und erleichtert die Prüfung auf Unregelmäßigkeiten in dem Bild sowohl vor als auch nach dem Entwickeln.

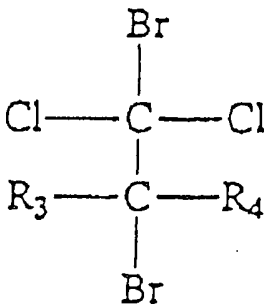
[0004] Photobildfähige Massen, die zur Bildung von Druckbildern geeignet sind, sind bekannt. Yamada et al., US 3 476 562 und Lewis et al., US 3 769 023 beschreiben die Bildung eines Druckbildes unter Verwendung von Massen, die organische Halogenverbindungen enthalten. Jedoch sind die gebildeten Bilder relativ schlecht.

[0005] Die US 4 065 315 von Yamazaki et al. beschreibt die Verwendung halogenierter aliphatischer Amide zur Verbesserung des Druckbildes von Massen, die eine Reihe von Farbstoffbasen enthalten, während Reardon in der US 4 343 885 die Verwendung von Fluoranfarbbildnern mit einer Reihe von halogenierten Materialien als bildformendes System beschreibt. In der US 4 552 830 beschreiben Reardon und Lipson die Verwendung aliphatischer Carbonylhalogenide als Aktivatoren zur Farbbildung durch Leukofarbstoffe, wobei die bevorzugten Verbindungen halogenierte Amide von Dicarbonsäuren sind.

[0006] Über bromierte Sulfone, wie Tribrommethylphenylsulfon (BMPS), wurde als Druckbildverbesserer mit Leukofarbstoffen berichtet, wie beschrieben in der JP 3-68 376 B.

[0007] Gleichermaßen ist von Hexaarylbisimidazolen (HABIs) seit langem bekannt, daß sie Radikale bilden, die Triarylmethanfarbstoffe zu ihrer farbigen Form oxidieren können, wie beschrieben in der US 3 445 234. Die Verwendung von HABIs und BMPS zusammen als Druckbildverbesserer ist bei Fujikura et al. in der US 5 030 548 beschrieben.

[0008] Die US 4 634 657 beschreibt die Verwendung von Leukofarbstoffen zusammen mit substituierten 1,2-Dibrom-ethanen der Formel



worin R_3 und R_4 unabhängig für Wasserstoff, Chlor oder Fluor stehen. Obschon diese Massen kontrastreiche Bilder bilden, sind sie recht flüchtig, so daß eine Bildinstabilität in Filmen manchmal sogar bei Raumtemperatur auftreten kann. Polyhalogenierte Materialien wie diese und ihre polyhalogenierten Nebenprodukte sind vom

Standpunkt des Umweltschutzes aus ebenfalls unerwünscht.

[0009] Weitere Massen, wie diejenigen auf der Basis von Tribrommethylphenylsulfon oder Lophindimeren, neigen zu einer thermischen Instabilität, wenn sie für kürzere Zeiten auf höhere Temperaturen erhitzt werden, oder bei längerer Lagerung entweder in Lösung oder als Film. Die Instabilität kann sich durch eine vorzeitige Farbbildung in Lösung oder auf dem Film bemerkbar machen. Die thermische Instabilität kann sich auch durch eine Temperatursenkung für das Einsetzen der Polymerisation des Monomersystems bemerkbar machen, was ein Problem darstellen kann, wenn die Masse während der Filmherstellung oder während des Anwendungsverfahrens hohen Temperaturen ausgesetzt ist.

[0010] Viele Drucksysteme sind nur in Gegenwart von Säure oder mit speziellen Monomeren verwendbar.

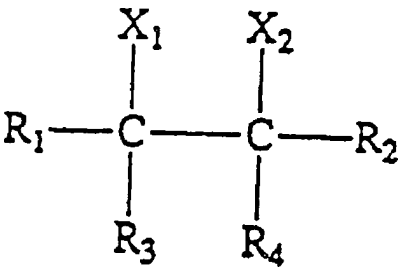
[0011] Druckverbesserer, die bei Verwendung in kleinen Mengen ein kontrastreiches Bild liefern, sind ebenfalls aus Gründen des Umweltschutzes erwünscht, da die Auflage zur Verwendung halogenierter Materialien strenger wird. So sind polyhalogenierte Materialien, die entweder in großen Mengen verwendet werden müssen, um kontrastreiche Bilder zu liefern, oder Materialien, wie halogenierte 1,2-Dibromethane, die während der Reaktion polyhalogenierte Nebenprodukte erzeugen, als Bestandteile weniger erwünscht. Materialien, die zur Herstellung von Filmen durch Schmelzextrusion anstelle von Lösungsmittelbeschichten verwendet werden, sind ebenfalls vom Standpunkt des Umweltschutzes wünschenswert, da das Schmelzextrusionsverfahren die Luftemissionen verringert und Restlösungsmittel im Film ausschließt.

[0012] Somit sind Materialien, die Druckbilder deutlich verbessern, ohne die thermische Stabilität der Filmmasse ernsthaft zu erniedrigen, sehr erwünscht zur Verbesserung der Lagerfähigkeit von photobildfähigen Filmmassen unter den Bedingungen von Umgebungstemperatur oder erhöhter Temperatur und zur Herstellung von Filmen aus einem thermischen Entstehungsprozeß, wie Schmelzbeschichten.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0013] Die Erfindung eines Druckbildsystems erfüllt das Bedürfnis nach einem kontrastreichen Druckbild in einem thermisch stabilen photobildfähigen Resist, das mit einer Reihe von Startern, Leukofarbstoffen, Monomeren, Bindemitteln formuliert werden kann, und nach Verfahren, und besteht aus:

(a) einem substituierten 1,2-dihalogenierten Ethan der Struktur



worin
X_1 und X_2 unabhängig entweder für Brom oder Chlor stehen,
R_1 für C_6-C_{10}-Aryl oder Aroyl steht und
R_2 für C_6-C_{10}-Aryl, Aroyl, Acyl oder eine elektronenziehende Gruppe außer Halogen steht,
R_3 und R_4 unabhängig für C_6-C_{10}-Aryl, C_1-C_{10}-Alkyl, H oder eine elektronenziehende Gruppe mit Ausnahme von Halogen stehen, wobei zwei der Gruppen R_1,
R_2, R_3 und R_4 eine C_5- bis C_8-gliedrige Ringstruktur bilden können, mit der Maßgabe, daß, wenn R_1 oder R_3 für C_6-C_{10}-Aryl steht, R_2 und R_4 nicht für Aryl stehen,
(b) einem Leukofarbstoff,
(c) einem Photostarter oder einem Photostartersystem
(d) einem Monomeren,
(e) einem polymeren Bindemittel und
(f) einem frei wählbaren thermischen Inhibitor.

[0014] Gemäß Anspruch 1 betrifft die Erfindung eine photobildfähige Masse mit einem kontrastreichen Druckbild, umfassend (a), (b) und (c).

AUSFÜRHLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0015] Die Erfindung stellt eine photobildfähige Resistmasse mit einem thermisch stabilen Druckbildsystem (POI) bereit, die ein substituiertes 1,2-dihalogeniertes Ethan und einen Leukofarbstoff aufweist. Dieses POI-System ist in der Lage, einer Reihe von Beschichtungsverfahren standzuhalten, wie Schmelzbeschichten bei 450°C oder Beschichten aus einer Lösung oder wäßrigen Dispersion. Insbesondere ist die erfindungsgemäße Masse in der Lage, einem Schmelzbeschichtungsprozeß bei etwa 250-400°F ohne deutlichen Verlust der POI-Beständigkeit oder weiterer wünschenswerter Resisteigenschaften, wie Lagerstabilität, z.B. 1 Jahr bei 50°F und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit, standzuhalten.

[0016] Ein photobildfähiges Resist, das zur Herstellung gedruckter Schaltkreise verwendet werden kann, besteht, abgesehen von der POI-Chemie, im allgemeinen aus einem Photostarter oder Photostartersystem, aus wenigstens einem Monomeren, wenigstens einem Bindemittel und weiteren Bestandteilen, um Herstellbarkeit, Lagerstabilität oder das Verhalten während der Endanwendung zu verbessern. Das erfindungsgemäße POI-System enthält einen Leukofarbstoff. Freie Radikale, die Leukofarbstoffe oxidieren, können im allgemeinen hergestellt werden, indem ein Photostarter, Photostartersystem oder weitere Typen organischer Verbindungen, die in der Lage sind, freie Radikale zu erzeugen, wie Organohalogene, belichtet werden. Die photobildfähigen erfindungsgemäß beschriebenen Resistmassen enthalten substituierte 1,2-dihalogenierte Ethane, als Erzeuger für freie Radikale und sind unter einer Reihe von Herstellungsverfahren und typischen Filmlagerbedingungen überraschend stabil. Diese Resistmassen sind für die Bearbeitungsstufen eines gedruckten Schaltkreises, wie Ätzen, Plattieren und als Permanentmasken zum Aufbringen von Lötmittel, geeignet.

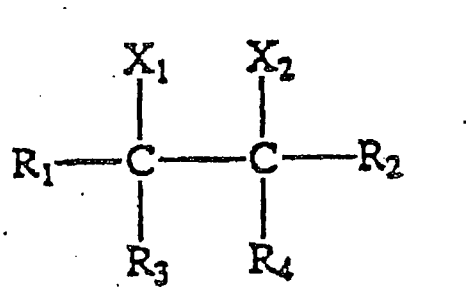
[0017] Die erfindungsgemäßen Photoresistmassen können hergestellt werden, um in flüssiger Form oder häufiger in Form eines Films aufgetragen zu werden. Das Photoresist kann durch herkömmliche Mittel auf einen temporären Trägerfilm aufgebracht und getrocknet werden oder kann alternativ durch ein Schmelzbeschichtungsverfahren auf einen temporären Trägerfilm gegossen werden. Die Erfindung ist insbesondere für ein Schmelzbeschichtungsverfahren geeignet. Vorzugsweise wird ein Deckfilm auf die bloße Oberfläche des Photoresists laminiert, so daß es sandwichartig zwischen Trägerfilm und Deckfilm liegt und von dem Deckfilm geschützt wird.

[0018] Die Dicke des Photoresists hängt von der Verarbeitungsart des gedruckten Schaltkreises ab, wie Ätzen oder Plattieren, oder davon, ob es als Lötmaske verwendet wird.

Photobildfähige Resistmasse

Substituiertes 1,2-dihalogeniertes Ethan

[0019] Das erfindungsgemäße 1,2-dihalogenierte Ethan umfaßt ein substituiertes 1,2-dihalogeniertes Ethan der Struktur



worin R_1-R_4 und X_1-X_2 die vorstehend im Abschnitt Zusammenfassung der Erfindung gegebenen Definitionen besitzen. Außerdem kann, wenn R_1-R_4 unsubstituiert ist oder für eine substituierte C_6-C_{10}-Arylgruppe steht, die Substitution aus einer C_1-C_4-Alkylgruppe oder einer elektronenziehenden Gruppe, wie Cyano oder Nitro, bestehen.

[0020] Das Halogen (X_1 und X_2) ist vorzugsweise Brom. Die elektronenziehenden Gruppen sind diejenigen, die in der Technik bekannt sind, und umfassen Carboxy, Carboxyester, Cyano, Nitro und dergleichen. Geeignete Verbindungen umfassen diejenigen, die aus der Bromierung von substituierten Chalkonen und Styrolen stammen. Beispiele für geeignete Verbindungen umfassen 2,3-Dibrom-3-phenylpropiophenon, Ethyl-2,3-dibrom-3-phenylpropionat, 2,3-Dibrom-3-phenylpropionsäure, 2,3-Dibrom-3-(p-chlorphenyl)-propionsäure, 1,2-Dibrom-1,2-dibenzoylethan, 3,4-Dibrom-4-phenyl-2-butanon, 2,3-Dibrom-3-(p-nitrophenyl)-propiophenon,

2,3-Dibrom-3-(p-cyanophenyl)-propiophenon, 2-Brom-2-(alpha-brombenzyl)-1-indanon und 2-Brom-2-(alpha-brom-p-cyanobenzyl)-1-indanon.

[0021] Alkylgruppen bestehen aus 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise aus 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Die elektronenziehenden Gruppen sind diejenigen, die in der Technik bekannt sind, beispielsweise Halogen, Carboxy, Carboxyester, Cyano, Nitro und dergleichen.

[0022] Beispiele für die bevorzugten erfindungsgemäßen 1,2-Dibromethane sind Ethyl-2,3-dibrom-3-phenylpropionat, 2,3-Dibrom-3-phenylpropiophenon, 2,3-Dibrom-3-phenylpropionsäure und 2,3-Dibrom-3-para-chlorphenylpropionsäure.

[0023] Die Menge des substituierten 1,2-Dibromethans oder des substituierten 1,2-dihalogenierten Ethans beträgt im allgemeinen 0,01 bis 10 Gewichtsteile relativ zu den Gesamtkomponenten der photobildfähigen Masse, und der bevorzugte Bereich beträgt 0,1 bis 1,0 Gewichtsteile.

Leukofarbstoff

[0024] Die Leukoform des Farbstoffes, die eine Komponente der erfindungsgemäßen photographische Bildmasse umfaßt, besteht in der reduzierten Farm des Farbstoffes, der ein oder zwei Wasserstoffatome aufweist. Die Entfernung dieser Wasserstoffe zusammen mit einem weiteren Elektron in bestimmten Fällen erzeugt den Farbstoff, d.h. eine unterschiedlich gefärbte Verbindung. Wenn die Leukoform nur einen entfernbaren Wasserstoff besitzt, ist der resultierende Farbstoff kationisch.

[0025] Wenn letzterer Farbstofftyp verwendet wird, wird manchmal auch eine Mineralsäure oder eine säurespendende Verbindung, z.B. para-Toluolsulfonsäure (PTS), mit der Leukoform des Farbstoffes verwendet. Solche Farbstoffe wurden beispielsweise in der US 3 445 234, Spalte 2, Zeile 49 bis Spalte 8, Zeile 55 beschrieben. Die folgenden Klassen sind eingeschlossen:

(a) Aminotriarylmethane
(b) Aminoxanthene
(c) Aminothioxanthene
(d) Amino-9,10-dihydroacridine
(e) Aminophenoxazine
(f) Aminophenothiazine
(g) Aminodihydrophenazine
(h) Aminodiphenylmethane
(i) Leuko-Indamine
(j) Aminohydrozimtsäuren (Cyanoethane, Leuko-Methine)
(k) Hydrazine
(l) Leuko-Indigoidfarbstoffe
(m) Amino-2,3-dihydroanthrachinone
(n) Tetrahalogen-p,p'-bisphenole
(o) 2-(p-Hydrophenyl)-4,5-diphenylimidazole
(p) Phenethylaniline.

[0026] Diese Leukoformen (a) bis (i) bilden den Farbstoff durch Verlust eines Wasserstoffatoms, während die Leukoformen (j) bis (p) zwei Wasserstoffatome verlieren, um den Stammfarbstoff zu bilden. Aminotriarylmethane sind bevorzugt. Eine allgemeine Klasse bevorzugter Aminotriarylmethane sind diejenigen, bei denen wenigstens zwei der Arylgruppen Phenylgruppen sind, die einen R_1R_2N-Substituenten in para-Stellung zu dem Methankohlenstoff aufweisen, worin die Gruppen R_1 und R_2 aus Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl oder -Cylcoalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Cyanoalkyl, Benzyl ausgewählt sind, oder bei denen R_1 und R_2 zusammengenommen einen Ring mit 3 bis 10 Atomen zusammen mit dem Aminostickstoff bilden, worin die Kohlenstoffatome des Rings eine weitere Substitution aufweisen können oder nicht.

[0027] Die dritte Arylgruppe kann sich von den ersten beiden unterscheiden oder kann gleich sein. Wenn sie verschieden ist, wird sie ausgewählt aus:

(a) Phenyl, das mit Niedrigalkyl, Niedrigalkoxy, Chlor, Diphenylamino, Cyano, Nitro, Hydroxy, Fluor oder Brom substituiert sein kann,
(b) Naphthyl, das mit Amino, Dialkylamino oder Alkylamino substituiert sein kann,
(c) Pyridyl, das mit Alkyl substituiert sein kann,
(d) Indolinyliden, das mit Alkyl substituiert sein kann.

[0028] Vorzugsweise stehen R_1 und R_2 für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff.

[0029] Beispiele für bevorzugte Farbstoffe umfassen Leuko-Kristallviolett, Leuko-Ethylviolett und höheralkylierte Analoga.

[0030] Die Gegenwart eines Leukofarbstoffes in Kombination mit der erfindungsgemäßen 1,2-dihalogenierten Ethanverbindung erzeugt ein Druckbild, bei dem die Identifizierung polymerisierter Bereiche wünschenswert ist. Der Leukofarbstoff ist im allgemeinen in einem Molverhältnis von Leukofarbstoff zu substituierter 1,2-dihalogenierter Ethanverbindung von 0,1 bis 10 vorhanden, wobei ein bevorzugter Bereich 0,2 bis 4 ist.

Photostarter oder Photostartersystem

[0031] Ein Photostarter ist ebenfalls in der photopolymerisierbaren Masse vorhanden. Der Photostarter kann von einem speziellen Typ, wie ein halogenierter 2,5-Cyclohexadienon-, Benzophenon-, oder Diketontyp oder Gemische davon, sein.

[0032] Irgendeiner aus einer Vielzahl von Photostartern, die freie Radikale erzeugen, kann bei der Erfindung verwendet werden. Benzophenonderivate, wie Benzophenon, Bis-4,4'-dimethylaminobenzophenon (Michlers Keton), Bis-4,4'-diethylaminobenzophenon (Ethyl-Michlers Keton), Benzophenone, die einfach oder mehrfach substituiert sind mit weiteren Aminogruppen, Chlor, Methoxy etc. Bevorzugte Verbindungen umfassen Benzophenon, Ethyl-Michlers Keton und Michlers Keton. Auch substituierte Xanthone, Thioxanthone, Anthrone und Fluorenone sind geeignete Starter, wobei Alkyl-, Chlor- und Alkoxy-substituierte Thioxanthone bevorzugt werden. Substituierte Cyclohexadienone, wie diejenigen, die bei Sysak, US 4 341 860 beschrieben sind, können ebenfalls verwendet werden, wobei die bevorzugten Verbindungen sowohl einen Alkyl- als auch Trichlormethyl-Substituenten in Position 4 aufweisen.

[0033] Geeignete Alkylarylketonderivate umfassen Ketaldonylalkohole, wie Benzoin-, Pivaloin- und Acyloinether, wie Benzoinalkylether, Benzoinarylether, alpha-Kohlenwasserstoff-substituierte aromatische Acyloine, Benzoin-Dialkylketale, Benzil, Benzoinester, O-acylierte Oximinoketone und alpha-Aminoketone, wie alpha-Aminoacetophenonderivate. Substuierte oder unsubstituierte mehrkernige Chinone, wie 9,10-Anthrachinone, 1,4-Naphthochinone und Phenanthrenchinone sind ebenfalls mögliche Starter.

[0034] Teritäre Amine, die als Elektronen- und/oder Wasserstoffdonoren geeignet sind, können ebenfalls Teil des Startersystems sein. Besonders bevorzugt werden tertiäre aromatische Amine, wie substituierte N,N-Dialkylaminobenzolderivate, wie Ethyl-4-(dimethylamino)-benzoat.

[0035] Geeignete Diketone umfassen Diacetyl, 2,3-Dibenzoyl-2-norbornen, Benzoylbenzalchlorid, 2,2-Dibrom-2-(phenylsulfonyl)-propandion, alpha-Naphthil, 2,3-Bornandion, Phenyl-Weinsäure und 2,4-Pentandion. Repräsentative Chinone, die verwendet werden können, umfassen 4-Benzochinon, 2-Benzochinondiazid, Anthrachinon, 2-Methylanthrachinon, 2,6-Dimethoxyanthrachinon, 2,4,8-Trichloranthrachinon, Aminoanthrachinon, 1,4-Naphthochinonderivate und Phenanthrenchinone.

[0036] Ebenfalls geeignet als Photostarter sind 2,4,5-Triphenylimidazolyldimere in Kombination mit Kettenübertragungsmitteln oder Wasserstoffdonoren, wie mit denjenigen, die in US 3 479 185, US 3 784 557, US 4 311 783 und US 4 622 286 beschrieben sind. Bevorzugte Hexaarylbisimidazole (HABI) sind 2-ortho-Chlor-substituierte Hexaphenylbisimidazole, bei denen die weiteren Positionen am Phenylradikal unsubstituiert oder mit Chlor, Methyl oder Methoxy substituiert sind. Der am meisten bevorzugte Starter dieser Klasse ist ortho-C1-HABI, d.h. 1,1'-Bisimidazol, 2,2'-Bis(ortho-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylimidazol-Dimer.

[0037] Wasserstoffdonorverbindungen, die als Kettenübertragungsmittel in den Photopolymermassen wirken, umfassen 2-Mercaptobenzoxazol, 2-Mercaptobenzothiazol, 4-Methyl-4H-1,2,4-triazol-3-thiol, etc. Ebenso wie verschiedene Typen von Verbindungen, z.B. (a) Ether, (b) Ester, (c) Alkohole, (d) Verbindungen, die allylischen oder benzylischen Wasserstoff enthalten, (e) Acetale, (f) Aldehyde und (g) Amide, die in Spalte 12, Zeilen 18 bis 58 der US 3 390 996 von MacLachlan beschrieben sind.

[0038] Geeignete Wasserstoffdonor-Verbindungen zur Verwendung in Systemen, die sowohl einen Starter vom Bisimidazoltyp als auch N-Vinylcarbazol enthalten, sind 5-Chlor-2-mercaptobenzothiazol, 2-Mercaptobenzothiazol, 1H-1,2,4-triazol-3-thiol, 6-Ethoxy-2-mercaptobenzothiazol, 4-Methyl-4H-1,2,4-triazol-3-thiol, 1-Dodecanthiol und Gemische davon.

[0039] Einige bevorzugte Photostarter und Photosensibilisatoren sind HABI, Benzophenon, Ethyl-Michler's Keton, p-Dialkylaminobenzoat-Alkylester, Cyclohexadienone, Xanthone, Thioxanthone, Benzil-Dialkylketale, Aminoacetophenone, Benzoin, Benzoindialkylether oder Kombinationen davon, worin Alkyl 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält.

Monomer

[0040] Das Monomer liefert die Fähigkeit, die photoresisthaltige Masse zu polymerisieren und trägt zu den Gesamteigenschaften des Resists bei. Um dies wirksam durchzuführen, sollte das Monomer wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe enthalten, die in der Lage ist, bei Exposition gegenüber actinischer Strahlung eine Polymerisation zu durchlaufen.

[0041] Die bevorzugten momomeren Verbindungen sind polyfunktionell, jedoch können auch monofunktionelle Monomere, wie (Meth)acrylatester von Polycaprolacton, verwendet werden. Geeignete Monomere, die als einziges Monomer oder in Kombination mit anderen verwendet werden können, umfassen folgende: 1,4-Butandioldiacrylat, 1,5-Pentandioldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Hexamethylenglycoldiacrylat, 1,3-Propandioldiacrylat, Decamethylenglycoldiacrylat, Decamethylenglycoldimethacrylat, 1,4-Cyclohexandioldiacrylat, 2,2-Dimethylolpropandiacrylat, Glycerindiacrylat, Glycerintriacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythrittriacrylat, polyoxyethyliertes Trimethylolpropantri(meth)acrylat, polypropoxyliertes Trimethylpropantri(meth)acrylat und ähnliche Verbindungen, wie beschrieben in der US 3 380 831, 2,2-Di-(p-hydroyphenyl)-propandiacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, 2,2-Di-(p-hydrophenyl)-propandimethacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, Polyoxyethyl-2,2-Di(p-hydroxyphenyl)-propandimethacrylat, Bisphenol A-Diacrylat, Di-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)-ether von Bisphenol A, Di-2-methacryloxyethylether von Bisphenol A, Di-(3-acryloxy-2-hydroxypropyl)-ether von Bisphenol A, Di-2-acryloxyethylether von Bisphenol A, Di-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)-ether von Tetrachlorbisphenol A, Di-2-methacryloxyethylether von Tetrachlorbisphenol A, Di-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)-ether von Tetrabrombisphenol A, Di-2-methacryloxyethylether von Tetrabrombisphenol A, Di-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)-ether von 1,4-Butandiol, Triethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Butylenglycoldimethacrylat, 1,3-Propandioldimethacrylat, 1,2,4-Butantrioltrimethacrylat, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldimethacrylat, 1,2,4-Butantrioltrimethacrylat, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, 1-Phenylethylen-1,2-dimethacrylat, Pentaerythrittetramethacrylat, 1,5-Pentandioldimethacrylat, 1,4-Benzoldioldimethacrylat, 1,3,5-Triisopropenylbenzol und Polycaprolactondiacrylat.

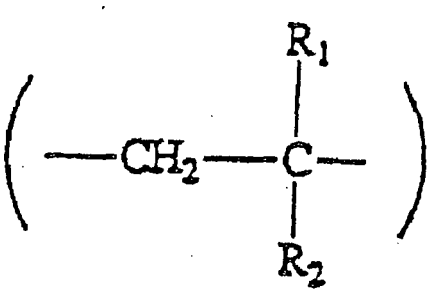
[0042] Bevorzugte Monomere umfassen polyethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und Triethylenglycoldimethacrylat.

[0043] Die Menge des gesamten Monomeren beträgt im allgemeinen 10 bis 50 Gewichtsteile relativ zu den Gesamtkomponenten des photobildfähigen Resists.

Bindemittel

[0044] Geeignete Bindemittel, die allein oder in Kombination mit anderen verwendet werden können, umfassen folgende: Polyacrylat und alpha-Alkylpolyacrylatester, z.B. Polymethylmethacrylat, Polyethylmethacrylat und Copolymere von verschiedenen acrylischen Monomeren, Polyvinylester, z.B. Polyvinylacetat, Polyvinylacetat/Acrylat, Polyvinylacetat/Methacrylat und hydrolysiertes Polyvinylacetat, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Polystyrolpolymere und -Copolymere, z.B. mit Maleinsäureanhydrid und Estern, Vinylidenchlorid-Copolymere, z.B. Vinylidenchlorid/Acrylnitril, Vinylidenchlorid/Methacrylat und Vinylidenchlorid-Vinylacetat-Copolymere, Polyvinylchlorid und Copolymere, d.h. Polyvinylchlorid/Acetat, gesättigte und ungesättigte Polyurethane, synthetische Kautschuke, z.B. Butandienacrylnitril, Butadien/Styrol/Acrylnitril, Methacrylat/Styrol/Butadien/Acrylnitril-Copolymere, 2-Chlorbutadien-Polymere, chlorierten Kautschuk und Styrol/Butadien/Styrol, Styrol/Isopropen/Styrol- Blockcopolymere, hochmolekulare Polyethylenoxide von Polyglycolen mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 4.000 bis 1.000.000, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylpyrrolidon-Copolymere, Epoxide, z.B. Epoxide, die Acrylat- oder Methacrylatgruppen enthalten, Copolyester, z.B. diejenigen, die aus dem Reaktionsprodukt eines Glycols und einer Disäure hergestellt werden, Nylons oder Polyamide, Celluloseester, Celluloseether, Polycarbonate, Polyvinylacetale, Polyformaldehyde.

[0045] Bevorzugte Bindemittel sind carbonsäurehaltige Copolymere, wie diejenigen, die in der US 4 273 857 beschrieben sind, die hier als Referenz angegeben ist. Bevorzugte Bindemittel sind diejenigen, die aus Comonomeren der Struktureinheit



bestehen, worin R_1 für H oder Alkyl, R_2 für Phenyl oder CO_2R_3 und R_3 für H oder Alkyl steht, das substituiert oder unsubstituiert ist. Geeignete Comonomere, die die Struktureinheit des Copolymeren bilden, das für die Erfindung essentiell ist, sind Styrol und ungesättigte Carbonsäuren und ihre Derivate, wie (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylate. Acrylsäure, Methacrylsäure, Niethylmethacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat und Styrol sind bevorzugt. Das erfindungsgemäße Bindemittelcopolymer kann durch direkte Copolymerisation von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden oder ihrer entsprechenden Mono- und Dialkylester mit einem oder mehreren der obigen Comonomeren gebildet werden. Geeignete, ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Alkylester, wie Diisobutylester von Maleinsäureanhydrid. Das Copolymer, das eine Säureanhydrid-Funktionalität enthält, kann auch mit aliphatischen oder aromatischen Aminen oder mit Alkoholen umgesetzt werden.

[0046] Wird die photobildfähige Masse auf einen temporären Träger aufgebracht und das Element auf ein Substrat laminiert und photographisch bedruckt, erfordert die Entwicklung der Masse in wäßrigen Medien, daß das Bindemittelmaterial genügend Carbonsäuregruppen enthalten sollte, um die Photoresist-Überzugsmasse in einem wäßrigen alkalischen Entwickler verarbeitbar zu machen. Die Überzugsschicht auf dem Substrat wird in Portionen entfernt, die nicht der Strahlung ausgesetzt werden, sie ist jedoch in den exponierten Bereichen während der Entwicklung durch wäßrige alkalische Flüssigkeiten, wie vollständig wäßrige Lösungen, die 1 Gew.-% Natrium- oder Kaliumcarbonat enthalten, für die Dauer von 5 Minuten bei einer Temperatur von 40°C relativ unbeeinflußt. Die Säurezahl des Bindemittels sollte im Bereich von 5 bis 500 und vorzugsweise von etwa 20 bis 250 liegen.

[0047] Die Menge des gesamten Copolymerbindemittels in der photobildfähigen Resistmasse beträgt 30 bis 80 Gew.-% der Gesamtkomponenten der Resistmasse. Cobindemittel können vorhanden sein, um Herstellbarkeit, Entwicklung oder Abreißeigenschaften oder das Verhalten während der Herstellungsstufen des gedruckten Schaltkreises, wie elektrolytische Kupferplattierung oder Kupferätzen, zu optimieren.

Thermischer Inhibitor

[0048] Ein thermischer Inhibitor ist in bestimmten Fällen, je nach Anwendung und Identität des Leukofarbstoffes wünschenswert.

[0049] In den Fällen, in denen die Formulierung hohe Temperaturen erfährt, wie während des Schmelzextrudierens oder bei weiteren Verfahren, bei denen das Resist vor der Exposition ein längeres Erhitzen erfährt, verhindert der thermische Inhibitor die vorzeitige Oxidation des Leukofarbstoffes zu seiner gefärbten Form oder die vorzeitige Vernetzung des Polymersystems. Gleichermaßen kann in Systemen, die einen leicht oxidierbaren Leukofarbstoff, wie Leuko-Kristallviolett, verwenden, ein thermischer Inhibitor wünschenswert sein, um die Formulierung vor dem Beschichten gegen vorzeitige Farbbildung in Lösung zu stabilisieren.

[0050] Der thermische Polymerisationsinhibitor kann in photopolymerisierbaren Massen verwendet werden und umfaßt folgende:
p-Methoxyphenol, Hydrochinon, Alkyl- und Aryl-substituierte Hydrochinone und Chinone, Phenole, substituiert mit einer Reihe von Substituenten, wie tert-Butylcatechol und 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol, Organophoshite, alkylierte Hydroxylamine, Pyrogallol, Kupferresinat, Naphthylamine, beta-Naphthol, Kupfer(II)-chlorid, Phenothiazin, Pyridin, Phenidon, Nitrobenzol und Dinitrobenzol, p-Toluchinon und Chloranil. Besonders geeignet als thermische Inhibitoren sind Nitrosopräparate, wie 1,4,4-Trimethyl-2,3-diazabicyclo-[3.2.2]non-2-en-N,N-dioxid und verwandte Verbindungen, die in der US 4 168 982 beschrieben sind.

Temporärer Träger

[0051] Jeder der Trägerfilme, der zur Verwendung als solcher für einen Photoresistüberzug bekannt ist, kann erfindungsgemäß verwendet werden. Der temporäre Trägerfilm, der vorzugsweise einen hohen Grad an Dimensionsstabilität gegenüber Temperaturänderungen aufweist, kann aus einer umfangreichen Reihe von Polyamiden, Polyolefinen, Polyestern, Vinylpolymeren und Celluloseestern ausgewählt werden und kann eine Dicke von etwa 6 bis 200 µm aufweisen. Ein besonders geeigneter Trägerfilm ist Polyethylenterephthalat mit einer Dicke von etwa 25 µm.

Frei wählbare Materialien oder Additive

Deckfilm

[0052] In herkömmlichen Photoresistelementen ist es notwendig oder wenigstens sehr wünschenswert, die photoempfindliche Schicht durch einen entfernbaren Deckfilm zu schützen, um ein Blockieren zu verhindern, wenn sie in Rollenform gelagert wird. Der schützende Deckfilm wird vor der Laminierung auf das photobildfähige Element auf ein Substrat entfernt.

[0053] Der schützende Deckfilm kann ausgewählt werden aus derselben Gruppe der hochpolymeren Filme, die für den temporären Trägerfilm oben beschrieben sind und kann denselben umfangreichen Bereich von Dicken aufweisen, jedoch ist es bevorzugt, eine Deckfolie zu verwenden, die unter den Laminierbedingungen relativ dehnbar ist. Eine Deckfolie aus Polyethylen oder Polypropylen einer Dicke von 25 µm ist besonders geeignet.

Weitere Komponenten

[0054] Weitere Verbindungen, die typischerweise zu Photopolymermassen hinzugegeben werden, können auch in dem Überzug vorhanden sein, um die physikalischen Eigenschaften des Films zu modifizieren. Solche Komponenten umfassen Haftmodifizierer, thermische Stabilisatoren, Photooxidantien, Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente, Vernetzungsmittel, Viskositätskontrollmittel, Beschichtungshilfen, Netzmittel, Trennmittel und dergleichen.

[0055] Einige heterocyclische Verbindungen verbessern die Haftung des Überzugs auf kupferplattierten Substraten und/oder verhindern eine Rückstandbildung während der Bearbeitung.

[0056] Geeignete heterocyclische Verbindungen umfassen Materialien, wie diejenigen, die bei Hurley et al., US 3 622 334, Jones, US 3 645 772 und bei Weed, US 4 710 262 beschrieben sind. Bevorzugte heterocyclische Verbindungen umfassen Benzotriazol, 5-Chlorbenzotriazol, 1-Chlorbenzotriazol, 4- und 5-Carboxybenzotriazol, 1-Hydroxybenzotriazol, 2-Mercaptobenzoxazol, 1H-1,2,4-Triazol-3-thiol, 5-Amino-1,3,4-thiodiazol-2-thiol und Mercaptobenzimidazol.

[0057] Verschiedene Hintergrundfarbstoffe können zu der Masse hinzugegeben werden, um die Farbe der Masse zu verbessern und um dem Kupfersubstrat Kontrast zu verleihen. Sämtliche verwendeten Färbemittel sollten gegenüber der verwendeten actinischen Strahlung relativ durchlässig sein. Ferner kann die Photopolymerisationsmasse verschiedene weitere Additive enthalten, wie Haftbeschleuniger/-modifikatoren, Weichmacher, oberflächenaktive Mittel, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe und weitere Materialien, die hinzugegeben werden, um die Eigenschaften der Masse zu beeinflussen.

[0058] Soll ein photopolymerisierbarer Überzug als Permanentresist, wie als Lötmaske, verwendet werden, kann ein chemisch oder thermisch aktiviertes Vernetzungsmittel eingearbeitet werden, um die mechanischen oder chemischen Eigenschaften zu verbessern. Geeignete Vernetzungsmittel, die erfindungsgemäß verwendbar sind, sind diejenigen der herkömmlichen Technik und umfassen diejenigen, die bei Iimure, US 4 961 960, beschrieben sind, sowie diejenigen, die bei Gervay, US 4 621 043, und bei Geissler et al., US 4 438 189 beschrieben sind, wie ein Addukt aus einer Polyisocyanatverbindung und einem Isocyanatgruppen-Blockierungsmittel, und Formaldehyd-Kondensationsharze mit Melaminen, Harnstoffen, Benzoguanaminen und dergleichen.

Photoresistelement-Verwendung

[0059] Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein Bildverfahren, um Resistbilder auf einem kupferplattierten

Substrat herzustellen, so daß die anschließenden Verarbeitungsstufen bei der Herstellung von gedruckten Schaltkreisen ablaufen können, wie Ätzen oder Plattieren oder Permanentbeschichten, um lötmittelbeständige Bilder auf einem gedruckten Schaltkreis herzustellen. Der hergestellte Typ von gedrucktem Schaltkreis kann einseitig, doppelseitig oder mehrschichtig sein.

[0060] Für das primäre Abbildungsverfahren wird die photopolymerisierbare Resistüberzugsschicht als Flüssigkeit oder vorgeformter trockener Film von einem mehrlagigen Übertragungselement aufgetragen, indem ein Laminierverfahren angewendet wird, das dem entspricht, das von Celeste, US 3 469 982, beschrieben wird. Das mehrlagige Photoresist-Beschichtungselement umfaßt einen temporären Trägerfilm, z.B. Polyethylenterephthalat, einen photobild-fähigen Resistüberzug und vorzugsweise eine entfernbare Deckfolie, z.B. Polyethylen oder Polypropylen, in dieser Reihenfolge. Die erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Übezugsschichten liegen im Bereich einer Gesamtdicke von 10 bis 100 µm (0,4 bis 4 mil) vor, wenn sie auf kupferplattierten Substraten verwendet werden. Ist eine Deckfolie vorhanden, so wird sie zuerst entfernt, und die unbedeckte Oberfläche des Resistüberzugs wird auf die vorgereinigte kupferplattierte Oberfläche des Substrats laminiert, wobei Hitze und/oder Druck, z.B. mit einer herkömmlichen Heißwalzenlamiermaschine, angewendet werden. Obwohl das Laminat typischerweise bildweise einer actinischen Strahlung durch den temporären Trägerfilm ausgesetzt wird, kann der Trägerfilm in einigen Fällen vor dem Bildprozeß zur Verbesserung der Auflösung und weiterer solcher Eigenschaften entfernt werden.

[0061] Das aufgetragene photobildfähige Resist wird sodann bildweise der aktinischen Strahlung ausgesetzt, um zu härten oder um die exponierten Bereiche unlöslich zu machen. Sämtliche nicht exponierten Bereiche werden dann typischerweise mit einer wäßrigen Natriumcarbonat-Entwicklerlösung von 0,85 Gew.-% bei 30°C entfernt, die die nicht exponierten Bereiche innerhalb von 2 Minuten selektiv auflöst, ablöst oder anderweitig dispergiert, ohne die Integrität oder Haftung der exponierten Bereiche nachteilig zu beeinflussen. Das entwickelte Resistbild auf dem Substrat wird sodann weiteren Bearbeitungsstufen zur Herstellung des Schaltkreises unterzogen, wie einer elektrolytischen sauren Kupferplattierung oder einem Kupferätzverfahren. Hat das exponierte Photoresist seine Funktionsfähigkeit erreicht, wird das Resist anschließend von dem Schaltkreis im allgemeinen durch eine Lösung zum Ablösen auf der Basis von wäßrigem Hydroxid entfernt, die das organische Amine oder Lösungsmittel enthalten kann, um die Ablösegeschwindigkeit zu verbessern oder um einen Angriff auf das Metall oder eine Fleckbildung so gering wie möglich zu halten.

Test des photobildfähigen Resists

Druckbildtest

[0062] Der Test auf POI-Beständigkeit besteht in einer visuellen Prüfung des photobildfähigen Resists, das nach Exposition gegenüber einer actinischen Strahlung auf ein Kupferlaminat laminiert worden ist. Wird kein POI gebildet, so wird die Note 0 erteilt. Die Note 1 gibt an, daß der Farbkontrast zwischen exponierten und nicht exponierten Bereichen minimal ist und somit das POI sehr schwach ist. Die Note 10 gibt an, daß der Farbkontrast zwischen den exponierten und nicht exponierten Bereichen sehr groß ist und somit das POI sehr stark ist. Die absolute Bewertung eines einzelnen POI-Systems kann leicht von Beispiel zu Beispiel variieren, jedoch sind die relativen Benotungen innerhalb eines Beispiels quantitativ. Im allgemeinen ist eine POI-Testnote von 5-6 akzeptabel. Es sollte beachtet werden, daß einige Systeme kein POI, sondern durch Photobleichen der Hintergrundfarbe ein positives Bild bilden. Dieses Phänomen wird in den Beispielen mit der Bezeichnung "Ausbleichen" bezeichnet.

Delta-OD-Test

[0063] Der Unterschied in der optischen Dichte (OD) bei einer gegebenen Wellenlänge des Lichtes wurde ebenfalls als Maß für die POI-Beständigkeit verwendet. Die Spektren wurden über einen Bereich von 300 nm bis 700 nm aufgenommen, das Maximum von Lambda bestimmt (typischerweise zwischen 590 und 600 nm) und die optische Dichte als Maximum der exponierten und der entsprechenden nicht exponierten Filmprobe gemessen. Der Unterschied oder das Delta hinsichtlich OD wurde sodann berechnet. Je größer der Unterschied in der optischen Dichte zwischen den exponierten und nicht exponierten Anteilen des photobildfähigen Resists ist, desto größer ist POI.

Differentialthermoanalysetest

[0064] Eine geeignete Simulation der Schmelzbeschichtungsstabilität ist der Differentialthermoanalysetest (DSC). Die Resistmassen wurden auf gewellte Aluminiumprobenpfannen gegeben und DSC-Messungen der

Wärmefreisetzung auf einem DuPont Modell 912 DSC-Meßgerät unterzogen. Die Proben wurden mit einer Geschwindigkeit von 10°C pro Minute von Raumtemperatur bis 250°C erhitzt. Eine Wärmefreisetzung zeigt das Einsetzen von Instabilität in Form von Polymerisation an, und das Vorkommen einer Wärmefreisetzung unterhalb von 170°C ist nicht zufriedenstellend.

BEISPIELE

[0065] Um die Erfindung weiter auszuführen, sind die nachstehenden Beispiele angegeben. Alle Zahlenwerte beziehen sich auf Gewichtsteile auf der Basis der Gesamtmasse, sofern nicht anders angegeben. Die Beispiele enthalten sowohl erfindungsgemäße als auch nicht erfindungsgemäße Verbindungen. Insbesondere bei den in den Beispielen genannten Verbindungen 1,2-Dibromtetrachlorethan, trans-10,11-Dibromdibenzosuberon und trans-1,2-Dibromacenaphthen handelt es sich nicht um erfindungsgemäß beanspruchte Verbindungen. Sie dienen lediglich zur allgemeinen Beschreibung des Hintergrunds der Erfindung. Die in den Beispielen verwendeten Materialien sind:

1,2-Dibromethane

DBC	2,3-Dibrom-3-phenylpropiophenon

Leuko-Farbstoffe

LCV	Leuko-Kristallviolett

Photostarter

EDAB	Ethyl-4-(dimethylamino)-benzoat
ITX	Isopropylthioxanthon
EMK	Ethyl-Michlers Keton
o-Cl-HABI	2,2'-Bis(ortho-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenyl-1,1'-bisimidazol
TMCH	4-Methyl-4-trichlormethyl-2,5-cyclohexadienon

Monomere

TMPTA	Trimethylolpropantriacrylat
TMPEOTA	ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat
TEGDMA	Triethylenglycoldimethacrylat

Bindemittel

Bindemittel 1	Styrol/Methacrylsäure/Methylmethacrylat/Ethylacrylat (20/21/12/38)
Bindemittel 2	Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure (44/35/21)
Bindemittel 3	Ethylacrylat/Methacrylsäuremethylmethacrylat/Styrol (38/21/21/20)
Bindemittel 4	Acrylsäure/Methylmethacrylat/Ethylacrylat (12/62/26)
Bindemittel 5	Polymethylmethacrylat (PMMA)
Bindemittel 6	Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure (51/29/20)

weitere Bestandteile

CBT	4- und 5-Carboxybenzotriazol
PVP/PVA	60/40-Copolymer von Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylacetat
PO/EO	31/1-Blockcopolymer von Propylenoxid und Ethylenoxid
PTSA	p-Toluolsulfonsäure
TAOBN	1,4,4-Trimethyl-2,3-diazabicyclo[3.2.2]non-2-en-N,N-dioxid

BEISPIEL 1

[0066] Dieses Beispiel zeigt, wie die beanspruchten Verbindungen im Vergleich auf äquimolarer Basis mit einer Reihe von anderen farbverbessernden halogenierten Verbindungen zur Verbesserung der Farbbildung wirksamer sind. In diesem Beispiel basiert das Startersystem auf Benzophenon/Ethyl-Michler's Keton.

[0067] Die folgende Stammlösung wurde hergestellt:

Methylenchlorid	2332,0 g
Methanol	168 g
Bindemittel 1	780 g
TMPEOTA	273,6 g
TMPTA	19,80 g
TAOBN	0,240 g
Benzophenon	48,0 g
EDAB	20,4 g
PVP/PVA	16,8 g
EMK	1,956 g
LCV	4,560 g
Viktoriagrün-Farbstoff	0,312 g
PO/EO	27,60 g
GESAMT	3693,3 g

[0068] Die Stammlösung wurde in 100-g-Portionen aufgeteilt. Die folgenden Materialien wurden zu jeder Lösung hinzugegeben, und die Lösungen wurden bis zu einer trockenen Dicke von 0,00381 cm (1,5 mil) auf eine Platte aufgetragen. Die zugegebenen Mengen entsprechen den äquimolaren Mengen mit Leuko-Kristallviolett in jeder Lösung. Nach der Laminierung auf Kupfer wurden die Filme durch ein Target für 70 mJ auf einem PC 130-Drucker exponiert. Das Druckbild wurde jeweils auf einer Skala von 1 bis 10 bewertet, wobei 10 das dunkelste war. Ein Wert von 1 bedeutet kaum sichtbar.

Lösung	Material	Menge (g)	Bildbenotung
1	trans-10,11-Dibromdibenzo-suberon	0,124	10
2	meso-2,3-Dibromsuccinsäure	0,094	6***
3	1,2-Dibromtetrachlorethan	0,111	10
4	meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenyl-ethan	0,116	6
5	3,4-Dibromsulfolan	0,095	4
6	2,3-Dibrompropylcarbamat	0,089	3 Bleichen
7	trans-1,2-Dibromcyclohexan	0,082	3 Bleichen
8	2,3-Dibrom-2,3-dimethylbutan	0,083	3 Bleichen
9	Ethyl-2,3-dibrom-3-phenyl-propionat	0,114	8
10	2,3-Dibrompropylacrylat	0,092	3 Bleichen
11	2,3-Dibrompropionamid	0,079	4
12	2,3-Dibromsulfolan	0,095	5
13	2,3-Dibrom-3-phenylpropio-phenon	0,126	10
14	trans-1,2-Dibromacenaphthen	0,107	8
15	1,2-Dibromethylbenzol	0,090	6
16	2,3-Dibrom-3-phenylpropion-säure	0,105	8
17	5,5-Dibrom-2,2-dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan	0,103	2
18	a,a-Dibrom-o-xylol	0,090	2 Bleichen

19	a,a-Dibrom-malonamid	0,088	6	
20	Tribromethylphenylsulfon	0,134	6	
21	2-(2-Chlorphenyl)-4,5-diphenylimidazol-Dimer	0,203	3	Bleichen
22	4-Methyl-4-trichlormethyl-2,5-cyclohexadienon	0,077	3	Bleichen
23	Trichloracetamid	0,055	3	Bleichen
24	9,10-Dibrom-(+)-campher	0,105	4	Bleichen
25	2,4-Bis(2-chlorphenyl)-5-(3,4-dimethoxyphenyl)-imidazol-Dimer	0,288	3	Bleichen
26	2,3-Dibrompropanol	0,074	3	
27	9,10-Dibromstearinsäure	0,150	4	
28	2,3-Dibrom-3-(p-chlorphenyl)-propionsäure	0,123	8	
29	3,9-Dibrom-(+)-campher	0,105	3	Bleichen
28	nichts		2	Bleichen

*** Filme, hergestellt mit diesem Material, waren sehr instabil und neigten innerhalb weniger Tage dazu, dunkel zu werden.

BEISPIEL 2

[0069] Dieses Beispiel zeigt die Wirksamkeit der beanspruchten Dibromverbindungen mit einem Photostartersystem auf der Grundlage eines Thioxanthions.

[0070] Die folgende Stammlösung wurde hergestellt:

Methylenchlorid	744 g
Methanol	56,0 g
Bindemittel 3	300 g
EDAB	24,00 g
ITX	4,00 g
TEGDMA	72,00 g
TAOBN	0,040 g
Viktoriagrün-Farbstoff	0,120 g
CBT	0,240 g
LCV	1,52 g
GESAMT	1201,9 g

[0071] Die Stammlösung wurde in 100-g-Portionen aufgeteilt. Die folgenden Materialien wurden zu den Lösungen gegeben. Diese Mengen machen jede zugegebene Dibromverbindung mit Leuko-Kristallviolett äquimolar. Jede Lösung wurde bis zu einer trockenen Dicke von 0,00381 cm (1,5 mil) auf 92A-Mylar®-Polyesterfilm auf eine Platte aufgetragen. Jeder Film wurde auf Kupfer laminiert und durch eine photographische Vorrichtung auf einem PC 130-Drucker bei 70 mJ exponiert. Das Druckbild jedes Films wurde visuell anhand der Skala von 1 bis 10, die in Beispiel 1 beschrieben worden ist, bewertet. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend angegeben.

Lösung	Material	Menge (g)	Bildbenotung
A	nichts	0	2 Bleichen
B	TMCH	0,077	1
C	trans-10,11-Dibromdibenzo-suberon	0,124	8
D	2,3-Dibrom-3-phenylpropio-phenon	0,125	7
E	2,3-Dibrom-3-phenylpropion-säure	0,105	2
F	Ethyl-2,3-dibrom-3-phenyl-propionat	0,114	2
G	Tribrommethylphenylsulfon	0,134	2
H	Dibrommalonamid	0,088	1
I	o-Cl-HABI	0,225	4
J	2,3-Dibrompropionamid	0,079	2 Bleichen
K	2,3-Dibrompropylacrylat	0,092	2 Bleichen

BEISPIEL 3

[0072] Dieses Beispiel zeigt die Wirksamkeit der beanspruchten Dibromverbindungen mit einem Ketalphotostarter, der durch α-Spaltung wirkt.

[0073] Die folgende Stammlösung wurde hergestellt:

MATERIAL	MENGE (g)
Methylenchlorid	744
Methanol	64
Bindemittel 1	267
Benzildimethylketal	8,00
PVP/PVA	6,00
TEMPEOTA	100,0
TMPTA	8,00
TAOBN	0,080
Vicotriagrün-Farbstoff	0,120
LCV	1,60
PO/EO	9,20
GESAMT	1208

[0074] Die Stammlösung wurde in 100-g-Portionen aufgeteilt. Die folgenden Materialien wurden zugegeben, und die Lösung wurde auf einer Platte bis zu einer trockenen Dicke von 0,00381 cm (1,5 mil) aufgetragen. Die Filme wurden auf Kupfer laminiert und durch eine photographische Vorrichtung auf einem PC 130-Drucker bei einem Niveau von 70 mJ exponiert. Das Druckbild wurde visuell unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Skala bewertet. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend angegeben.

Lösung	Material	Menge (g)	Bildbenotung
A	nichts	0	2
B	TMCH	0,079	2
C	trans-10,11-Dibromdibenzo-suberon	0,128	9
D	2,3-Dibrom-3-phenylpropio-phenon	0,129	8
E	2,3-Dibrom-3-phenylpropion-säure	0,108	6
F	Ethyl-2,3-dibrom-3-phenyl-propionat	0,117	6
G	Tribrommethylphenylsulfon	0,138	4
H	Dibrommalonamid	0,081	4
I	2-(2-Chlorphenyl)-4,5-diphenylimidazol-Dimer (o-Cl-HABI)	0,232	6
J	2,3-Dibrompropionamid	0,081	4
K	2,3-Dibrompropylacrylat	0,095	2

BEISPIEL 4

[0075] Dieses Beispiel zeigt die Wirksamkeit von einer der beanspruchten Dibromverbindungen in Verbindung mit einem Hexaarylbisimidazol-(HABI)-Photostarter. Eine Verbesserung der photographischen Geschwindigkeit wurde ebenfalls bewiesen.

[0076] Die Stammlösung wurde gemäß der nachstehenden Rezeptur hergestellt und in 6 Portionen zu 302,6 g aufgeteilt. Die weiteren Bestandteile (unten angegeben) in den Lösungsproben S1 bis S6 wurden unter Rühren zu den 302,8-g-Portionen hinzugegeben. Die Lösungen wurden unter Verwendung eines 0,02032 cm (8-mil)-Messers auf einen 92D-Mylar®-Polyesterfilm aufgetragen, so daß sich eine trockene Filmdicke von 0,004064 cm (1,6 mil) bildete. Zwei Reihen von Filmen wurden auf Kupferlaminatplatten laminiert und auf einer PC 130-Expositionseinheit mit einer Energie (120 mJ/cm^2) exponiert, die 25 S-41-Stufen erreicht. Eine Reihe von Platten wurde anhand des Delta-OD-Tests hinsichtlich POI bewertet. Die zweite Reihe von Platten wurde unter Verwendung von 1 Gew.-% $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ bei 29,4°C (85°F) bei einem Durchbruchpunkt von 50 % entwickelt.

Lösungszusammensetzung in Gramm

Bestandteile	S1	S2	S3	S4	S5	S6	Stammlösung
Methanol	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	115,20
Methylenchlorid	184,00	184,00	184,00	184,00	184,00	184,00	1324,80
Bindemittel 2	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00	468,00
TMPEOTA	26,00	26,00	26,00	26,00	26,00	26,00	187,20
TMPTA	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	64,80
ITX	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	3,60
EDAB	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	14,40
LCV	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	2,16
o-Cl-HABI	2,00	0,00	2,00	0,30	0,00	0,30	
DBC	0,00	0,30	0,30	0,00	2,00	2,00	
GESAMT	304,8	303,1	305,1	303,1	304,8	305,1	2180,2

[0077] Die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend angegeben. Dieses Beispiel zeigt, daß die Kombination von Dibromverbindung DBC und HABI-Photostarter sowohl eine gute Druck(POI)-Beständigkeit als auch eine gute photographische Geschwindigkeit ergibt.

Film	o-Cl-HABI (g)	DBC (g)	Energie (mJ/cm^2)	S-41-Stufen gehalten	Energie (mJ/cm^2) für 25 SH (berechnet)	relative Photogeschwindigkeit	delta-OD (120 mJ/cm^2)
1	2,00	0,00	30	23	38	1 x	0,28
2	0,00	0,30	50	26	44	0,86 x	0,51
3	2,00	0,30	50	27	40	0,95 x	0,98
4	0,30	0,00	30	23	38	1 x	0,09
5	0,00	2,00	70	25	70	0,54 x	1,08
6	0,30	2,00	70	27	60	0,63 x	1,12

BEISPIEL 5

[0078] Dieses Beispiel zeigt die relativ schlechte Stabilität des Druckbildes mit Dibromtetrachlorethan im Vergleich zu den beanspruchten Verbindungen und die ausgezeichnete Stabilität der Monomerlösungen gegenüber einer thermischen Polymerisation, die diese Materialien enthalten, im Vergleich zu anderen Druckverbesserern.

[0079] Das folgende flüssige Gemisch wurde hergestellt:

TMPEOTA	642,4
TMPTA	34,1
Benzophenon	176,6
EDAB	88,0
EMK	4,06
TAOBN	0,43
PO/EO	43,7
LCV	10,8
GESAMT	1000,1

[0080] Die Lösung wurde in 10 Portionen zu 90 g aufgeteilt, die jeweils 0,972 g LCV enthielten. Die folgenden Materialien wurden, wie in der nachstehenden Tabelle angegeben, zugegeben. Die Gesamtmenge jedes Additivs A-H ist mit LCV äquimolar.

Lsg.	Additiv	Gew. (g)
A	TMCH	0,587
B	Tribrommethylphenylsulfon	1,022
C	o-Cl-HABI	1,716
D	trans-10,11-Dibromdibenzosuberon	0,952
E	1,2-Dibromtetrachlorethan	0,847
F	2,3-Dibrom-3-phenylpropiophenon (DBC)	0,958
G	Ethyl-2,3-dibrom-3-phenylpropionat	0,874
H	2,3-Dibrom-3-phenylpropionsäure	0,801
I	4-Methyl-4-trichlormethyl-2,5-cyclohexadien-1-on (TMCH) +	0,587
	trans-10,11-Dibromdibenzosuberon	0,476

Lsg.	Additiv	Gew. (g)
J	4-Methyl-4-trichlormethyl-2,5-cyclohexadien-1-on (TMCH) +	0,587
	2,3-Dibrom-3-phenylpropiophenon (DBC)	0,479

Lsg. = Lösung
Gew. (g) = Additivgewicht in Gramm

[0081] Es wurde jeweils bis zur Auflösung gerührt, wobei nötigenfalls ein sanftes Erwärmen angewendet wurde. Eine kleine Menge D blieb ungelöst. 0,60 g des Farbstoffes Viktoriablau wurde jeweils hinzugegeben. Jede Monomerlösung wurde anhand von DSC auf Wärmeentwicklung getestet, die das Einsetzen einer Polymerisation signalisieren könnte. Die nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse dieses Tests. Jede Flüssigkeit wurde in einer gewellten Schale bei 10°C pro Minute von Raumtemperatur bis 250°C erhitzt.

LÖSUNG	EINSETZ-TEMPERATUR (°C)
A	208
B	150
C	158
D	234
E	231
F	231
G	227
H	224
I	215
J	211

[0082] Die Ergebnisse besagten, daß die Lösungen, die die beanspruchten Verbindungen enthielten, jeweils Einsetztemperaturen von über 200°C aufwiesen, was eine gute Stabilität gegenüber einer Polymerisation unterhalb dieser Temperatur (etwa 200°C) der Lösungen anzeigte, die die beanspruchten Dibromverbindungen enthielten.

[0083] Lösungen der folgenden Bindemittel wurden hergestellt, indem 400 g Bindemittel in 1200 g 93:7 Methylenchlorid:Methanol aufgelöst wurden.

I	Bindemittel 4
II	Bindemittel 5

[0084] Lösungen zum Beschichten wurden hergestellt, indem 100 g einer jeden Bindemittellösung mit den folgenden Mengen eines jeden Monomergemisches A-J kombiniert wurden.

A	16,66 g
B	16,74 g
C	16,87 g
D	16,73 g
E	16,71 g
F	16,72 g
G	16,71 g
H	16,70 g
I	16,75 g
J	16,75 g

[0085] Jede Lösung wurde auf 92A-Mylar®-Polyesterfilm aufgetragen, um einen trockenen Film von 1,5 mil (0,00381 cm) Dicke herzustellen. Jeder Film wurde frisch (ein Tag) und nach 10 Tagen bei Raumtemperatur getestet, indem er über eine photographische Vorrichtung für 10 mJ auf einem PC 130-Drucker exponiert wurde. Das Druckbild wurde auf einer Skala von 0 bis 10 bewertet, auf der 0 kein Bild und 10 den besten aufgetretenen Bildern entspricht oder besser ist. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Film[a]	POI, frisch	POI, 10 Tage
A-I	4	2
B-I	4	4
C-I	6	5
D-I	10	10
E-I	10	2
F-I	9	9
G-I	8	7
H-I	7	5
I-I	9	9
J-I	9	9
A-II	3	ausgebleicht
B-II	4	4
C-II	2	3
D-II	10	10
E-II	10	ausgebleicht
F-II	10	10
G-II	9	8
H-II	7	7
I-II	9	10
J-II	9	10

[a] die Buchstaben A-J beziehen sich auf die Überzugslösungen, wie oben angegeben. Die römischen Ziffern I und II beziehen sich auf die in diesem Beispiel getesteten zwei Bindemittel, wie oben angegeben.

BEISPIEL 6

[0086] Dieses Beispiel zeigt die Wirksamkeit von 2,3-Dibrom-3-phenylpropiophenon (DBC) als Druckbildverbesserungsmittel in einer Schmelzbeschichtungsrezeptur.

[0087] Die folgenden Rezepturen wurden bei einer Schmelztemperatur von 148,9–204,4°C (300–400°F) auf eine Polyestergrundlage aufgetragen, Die Laminierung der resultierenden Filme auf Kupfer und die Exposition durch eine photographische Vorrichtung bei 70 mJ auf einem PC 130-Drucker wurden vorgenommen. Das Experiment zeigte, daß Rezeptur A ein mäßig starkes Druckbild (Note 7 auf der Skala von 1-10) aufweist, wohingegen Rezeptur B ein sehr schlechtes Bild (Note 2 auf der Skala von 1-10) aufweist. Dies trotz der Tatsache, daß Rezeptur B mehr LCV als Rezeptur A enthält.

Bestandteil	A	B
TMPEOTA	22,52	22,62
TMPTA	1,19	1,19
Benzophenon	6,22	6,22
EDAB	3,10	3,10
EMK	0,143	0,143
PVP/PVA	1,19	1,19
PO/EO	1,54	1,54
LCV	0,350	0,477
Viktoriablau-Farbstoff	0,024	0,016
Viktoriagrün-Farbstoff	0	0,008
TMCH[a]	0,300	0,143
2,3-Dibrom-3-phenylpropiophenon (DBC)	0,170	0
Bindemittel 6	63,21	63,34

[a] in diesem Beispiel wurde die TMCH-Konzentration in Rezeptur A auf eine höhere Konzentration als in Rezeptur B angehoben, so daß die Filme A und B die gleiche photographische Geschwindigkeit besaßen.

BEISPIEL 7

[0088] Dieses Beispiel zeigt die Wirksamkeit von mehreren substituierten Dibromchalkonen, Indanonen, Stilbenen und weiteren Dibromketonen als Druckbildverbesserungsmittel. Es zeigt ferner die Wirkung elektronenziehender Gruppen gegenüber elektronenspendenden Gruppen, die in den Druckbildverbesserungsmitteln vorhanden sind, auf die Beständigkeiten des Druckbildes.

[0089] Die folgende Stammlösung wurde hergestellt:

Bestandteil	Menge (g)
Methylenchlorid	1798
Methanol	135
Bindemittel 2	628
TMPEOTA	241,7
Benzophenon	46,72
EMK	1,61
EDAB	19,33
LCV	3,22
PO/EO	25,78
TAOBN	0,967

[0090] Die Lösung wurde in Portionen von 150 g aufgeteilt. Die folgenden Materialien wurden zu den mit Ziffern bezeichneten Lösungen gegeben (siehe Tabelle unten). Die zugegebenen Mengen sind äquimolar zu der Menge an LCV in den Lösungen.

1	0,100 g	TMCH
2	0,164 g	2,3-Dibrom-3-phenylpropiophenon (DBC)
3	0,163 g	trans-10,11-Dibromdibenzosuberon
4	0,170 g	2-Brom-2-(a-brombenzyl)-1-indanon
5	0,178 g	2,3-Dibrom-3-(p-methoxyphenyl)-propiophenon
6	0,184 g	2,3-Dibrom-3-(p-nitrophenyl)-propiophenon
7	0,175 g	2,3-Dibrom-3-(p-cyanophenyl)-propiophenon
8	0,152 g	1,2-Dibrom-1-phenyl-2-(p-methoxyphenyl)-ethan
9	0,191 g	1,2-Dibrom-1-(p-nitrophenyl)-2-(p-dimethylamino-phenyl)-ethan
10	0,186 g	1,2-Dibrom-1,2,2-triphenylethan
11	0,176 g	1,2-Dibrom-1,2-dibenzoylethan
12	0,136 g	3,4-Dibrom-4-phenyl-2-butanon
13	0,180 g	2-Brom-2-(brom-p-cyanobenzyl)-1-indanon
14	0 g	Vergleichslösung (keine Zugabe)

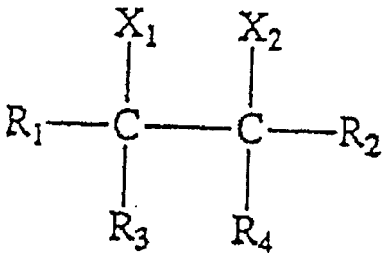
[0091] Die Lösungen wurden auf einen 92A-Mylar-®-Polyesterfilm aufgetragen, so daß sich Filme von 0,00381 cm (1,5 mil) ergaben. Die Filme wurden auf Kupferplatten laminiert und durch eine photographische Vorrichtung auf einem PC 130-Drucker bei 70 mJ exponiert. Die Druckbild-(POI)-Beständigkeiten wurden auf der Skala von 1-10, die in den früheren Beispielen beschrieben worden ist, bewertet, wobei 0 keinem POI, 1 einem kaum sichtbaren POI und 10 dem besten, bisher sichtbaren POI entsprach. Die erhaltenen Ergebnisse sind unten zusammengefaßt.

FILM	POI-BESTÄNDIGKEIT
1	3
2	9
3	10
4	9
5	5
6	10
7	9-10
8	2
9	2
10	2
11	9
12	7
13	9
14	2

Patentansprüche

1. Photobildfähige Masse, welche umfaßt:

(a) ein substituiertes 1,2-dihalogeniertes Ethan der folgenden Struktur



worin X_1 und X_2 unabhängig entweder für Brom oder Chlor stehen,
R_1 für C_6-C_{10}-Aryl, oder Aroyl steht und
R_2 für C_6-C_{10}-Aryl, Aroyl, Acyl oder eine elektronenziehende Gruppe außer Halogen steht und
R_3 und R_4 unabhängig für C_6-C_{10}-Aryl, C_1-C_{10}-Alkyl, H oder eine elektronenziehende Gruppe außer Halogen stehen, wobei zwei der Gruppen R_1, R_2, R_3
und R_4 eine 5- bis 8-gliedrige Ringstruktur bilden können,
mit der Maßgabe, daß, wenn R_1 oder R_3 für C_6-C_{10}-Aryl steht, R_2 und R_4 nicht Aryl bedeuten,
(b) einen Leuko-Farbstoff und
(c) einen Photostarter oder ein Photostartersystem.

2. Photobildfähige Masse nach Anspruch 1, die außerdem
(a) wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer und
(b) wenigstens ein polymeres Bindemittel enthält.

3. Photabildfähige Masse nach Anspruch 1, worin das substituierte 1,2-dihalogenierte Ethan ein 1,2-Dibromethan ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:
2,3-Dibrom-3-phenylpropiophenon,
Ethyl-2,3-dibrom-3-phenylpropionat,
2,3-Dibrom-3-phenylpropionsäure,
1,2-Dibrom-1,2-dibenzoylethan,
3,4-Dibrom-4-phenyl-2-butanon,
2,3-Dibrom-3-(p-nitrophenyl)-propiophenon,
2,3-Dibrom-3-(p-Cyanophenyl)-propiophenon,
2-Brom-2-(alpha-brombenzyl)-1-indanon,
2-Brom-2-(alpha-brom-p-cyanobenzyl)-1-indanon und
2,3-Dibrom-3-(p-chlorphenyl)-propionsäure.

4. Photobildfähige Masse nach Anspruch 1, worin der Leukofarbstoff $CH[C_6H_4N(R)_2]_3$ ist, worin R für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

5. Photobildfähige Masse nach Anspruch 2, worin der Photostarter ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Benzophenon, 4,4'-Bis(diethylamino)-benzophenon, 4,4'-Eis-(dimethylamino)-benzophenon, Thioxanthon, substituiertem Thioxanthon, Benzildimethylketal, 4-Methyl-4-trichlormethyl-2,5-cyclohexadienon, Ethyl-p-dimethyl-aminobenzoat und 2-(2-Chlorphenyl)-4,5-diphenylimidazol-Dimer.

6. Photobildfähige Masse nach Anspruch 2, worin die monomere Komponente eine Verbindung umfaßt, die wenigstens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweist.

7. Photobildfähige Masse nach Anspruch 6, worin die monomere Komponente ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Tripropylenglycoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, polyoxyethyliertem Trimethylolpropantriacrylat und Triethylenglycoldimethacrylat.

8. Photobildfähige Masse nach Anspruch 2, worin das Bindemittel aus Copolymeren, gebildet aus Comonomeren der nachfolgenden Gruppe, besteht: Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Styrol, Ethylacrylat, Butylmethacrylat und Butylacrylat.

9. Photobildfähige Masse nach Anspruch 1, worin das 1,2-dihalogenierte Ethan 0,1 bis 10,0 Gew.-% der Gesamtmasse umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen