



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 656 886 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 08 G 65/28  
C 08 L 71/00  
G 03 C 1/72  
G 03 C 1/76

// C 08 L 63/00

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer:	4103/83	㉓ Inhaber:	James River-Graphics, Inc., South Hadley/MA (US)
㉒ Anmeldungsdatum:	26.07.1983		
㉓ Priorität(en):	29.07.1982 US 403108	㉔ Erfinder:	Bennet, Everett W., Longmeadow/MA (US) Arfaei, Ahmad, Holyoke/MA (US)
㉔ Patent erteilt:	31.07.1986		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	31.07.1986	㉖ Vertreter:	Hepatex-Ryffel AG, Zürich

⑤④ Verzweigtes Phenoxyharz und Bläschenfilmelement mit demselben.

⑤⑦ Das zur Beschichtung verwendbare, nichtlineare Phenoxyharz ist hochgradig langkettig verzweigt, ungeliefert und endblockiert. Es hat eine Zufallsstruktur, welche frei ist von regelmässig wiederkehrenden Einheiten und in welcher der mittlere Abstand zwischen den Verzweigungsstellen in der gleichen Grössenordnung liegt wie die mittlere Länge der Zweige. Das Phenoxyharz ist zweckmässig das Reaktionsprodukt von (i) wenigstens einem zweiwertigen Phenol, (ii) einem Epoxy-Comonomer mit zwei funktionellen Epoxygruppen, (iii) einem Verzweigungsmittel, das eine Epoxy- und/oder phenolische Verbindung mit einer Funktionalität grösser als 2 enthält, und (iv) einem monofunktionellen Phenol und/oder Epoxid als Endblockierungsverbindung. Das Phenoxyharz eignet sich gut als Matrixharz für einen Bläschenfilm mit erhöhter Lichtempfindlichkeit.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Zur Beschichtung verwendbares, hochgradig verzweigtes, ungelientes, mit monofunktionellem Comonomer endblockiertes nichtlineares Phenoxyharz mit einer Zufallsstruktur, die frei ist von regelmässig wiederkehrenden Einheiten und in der der mittlere Abstand zwischen den Verzweigungsstellen im wesentlichen in der gleichen Grössenordnung liegt wie die mittlere Länge der Zweige.

2. Phenoxyharz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass seine Struktur infolge des Vorliegens von Einheiten, die sich von einer monomeren, tri- oder tetrafunktionellen Verbindung, die Epoxy- und/oder phenolische Gruppen enthält, ableiten, hochgradig langkettig verzweigt ist.

3. Phenoxyharz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die monomere Verbindung eine trifunktionelle Verbindung ist.

4. Phenoxyharz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die monomere Verbindung als tetrafunktionelle Verbindung Triglycidyl-p-aminophenol ist.

5. Phenoxyharz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es das Copolymerisationsprodukt ist von (i) wenigstens einem zweiwertigen Phenol, (ii) einem Epoxycomonomer mit zwei funktionellen Epoxygruppen, (iii) einem Epoxy- und/oder phenolischen Verzweigungsmittel mit einer Funktionalität grösser als 2 und (iv) einer monofunktionellen Epoxy- und/oder phenolischen Endblockierungsverbindung.

6. Phenoxyharz nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verzweigungsmittel in einer solchen Menge vorliegt, dass wenigstens 10 Mol-% Verzweigungsstellen im Phenoxyharz enthalten sind.

7. Phenoxyharz nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verzweigungsmittel in einer solchen Menge vorliegt, dass wenigstens 15 Mol-% Verzweigungsstellen im Phenoxyharz enthalten sind.

8. Phenoxyharz nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das zweiwertige Phenol ein Sulfonylphenol ist.

9. Phenoxyharz nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Sulfonylphenol Sulfonyldiphenol ist.

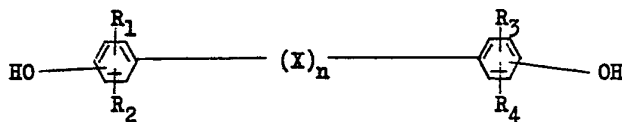
10. Phenoxyharz nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Sulfonyldiphenol in einem Anteil von wenigstens 50 Mol-% vorliegt.

11. Phenoxyharz nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das zweiwertige Phenol eine Mischung mit Resorcin ist.

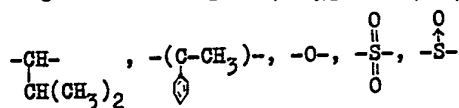
12. Phenoxyharz nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das zweiwertige Phenol Resorcin ist.

13. Phenoxyharz nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das zweiwertige Phenol eine Mischung verschiedener zweiwertiger Phenole ist.

14. Phenoxyharz nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das zweiwertige Phenol ein Dihydroxybenzol ist oder eine Verbindung der Formel



in welcher  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  jeweils Wasserstoff, Halogen oder Niederalkyl sind,  $n$  eine ganze Zahl von 0 bis 1 ist und  $X$ , wenn  $n$  gleich 1 ist,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,



oder  $-\text{S}-$  ist, oder eine Mischung dieser Verbindungen, die sich durch die Bedeutung des Substituenten  $X$  unterscheiden.

15. Phenoxyharz nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von zweiwertigem Phenol zu Diepoxid im Bereich von 0,4 bis 2,4 liegt.

16. Phenoxyharz nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxycomonomer ein aromatischer Diglycidyläther ist.

17. Phenoxyharz nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Diglycidyläther Resorcindiglycidyläther ist.

18. Phenoxyharz nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verzweigungsmittel eine Funktionalität im Bereich von 2,2 bis 4 aufweist.

19. Phenoxyharz nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verzweigungsmittel eine Funktionalität von etwa 3 aufweist.

20. Phenoxyharz nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verzweigungsmittel eine Epoxyverbindung ist.

21. Phenoxyharz nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxyverbindung Triglycidyl-p-amino-phenol ist.

22. Phenoxyharz nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxyverbindung ein Epoxy-Novolakharz mit einer mittleren Funktionalität von 3,6, ein terafunktioneller Glycidyläther oder ein trifunktioneller Glycidyläther ist.

23. Phenoxyharz nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Endblockierungsverbindung ein Glycidyläther ist.

24. Phenoxyharz nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Endblockierungsverbindung ein Phenol ist, dessen  $pK_a$ -Wert um nicht mehr als eine Einheit von demjenigen der zweiwertigen Phenole abweicht.

25. Phenoxyharz nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Endblockierungsverbindung eine Mischung eines monofunktionellen Epoxids und eines monofunktionellen Phenols ist.

26. Phenoxyharz nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Endblockierungsverbindung ausreichend ist, damit das Phenoxyharz im ungelieten Zustand vorliegt.

27. Phenoxyharz nach den Ansprüchen 6 oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Endblockierungsverbindung ein Glycidyläther ist.

28. Phenoxyharz nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Glycidyläther t-Butylphenylglycidyläther, n-Butylglycidyläther, Phenylglycidyläther oder Styroloxid ist.

29. Phenoxyharz nach Anspruch 6 oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Endblockierungsverbindung t-Butylphenol, p-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 2,4,5-Trichlorphenol oder 2,4,6-Trichlorphenol ist.

30. Phenoxyharz nach Anspruch 6 oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Endblockierungsverbindung ein Phenol ist, dessen  $pK_a$ -Wert um nicht mehr als eine Einheit von demjenigen der zweiwertigen Phenole abweicht.

31. Phenoxyharz nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass das zweiwertige Phenol eine Mischung aus Sulfonyldiphenol und Resorcin ist und dass die Endblockierungsverbindung para-t-Butylphenol ist, das in einer Menge von 5 bis 30 Mol-% vorliegt.

32. Stoffzusammensetzung enthaltend ein Phenoxyharz gemäss Anspruch 6 und ein lichtempfindliches Bläschenbildungsmittel.

33. Stoffzusammensetzung nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner einen bläschenkernbildenden Zusatz enthält.

34. Stoffzusammensetzung nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass der bläschenkernbildende Zusatz ein Fluorkohlenstoff- oder Silicontensid ist.

35. Bläschenfilmelement mit einem Phenoxyharz nach einem der Ansprüche 1 bis 31 als Matrixharz in einer Beschichtung auf einem Filmsubstrat, welche Beschichtung in dem Matrixharz eine bildformende Menge eines lichtempfindlichen Bläschenbildungsmittels zur Erzeugung von Gasbläschen bei Bestrahlung und nachfolgender wärmeaktivierter Entwicklung enthält.

36. Bläschenfilmelement nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung einen bläschenkernbildenden Zusatz enthält.

37. Bläschenfilmelement nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass der bläschenkernbildende Zusatz ein Fluorkohlenstoff- oder Silicontensid ist.

38. Bläschenfilmelement nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass das Bläschenbildungsmittel eine Diazo-  
verbindung ist.

39. Verfahren zum Herstellen eines Phenoxyharzes nach einem der Ansprüche 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass man miteinander umsetzt:

(i) wenigstens ein zweiwertiges Phenol.

(ii) eine Epoxyverbindung mit zwei funktionellen Epoxygruppen,

(iii) ein Epoxy- und/oder phenolisches Verzweigungsmittel mit einer Funktionalität grösser als 2 in einer Menge, die ausreicht, um wenigstens 10 Mol-% Verzweigungsstellen im Phenoxyharz zu bilden, und

(iv) eine monofunktionelle Epoxy- und/oder phenolische Endblockierungsverbindung in einer Menge, die ausreicht, um ein Gelieren des Phenoxyharzes zu verhindern.

40. Verfahren nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, dass das Verzweigungsmittel in einer Menge eingesetzt wird, die ausreicht, um wenigstens 15 Mol-% Verzweigungsstellen im Phenoxyharz zu bilden.

41. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40, dadurch gekennzeichnet, dass das Verzweigungsmittel eine Funktionalität im Bereich von 2,2 bis 4 aufweist.

42. Verfahren nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, dass das Verzweigungsmittel eine Funktionalität von etwa 3 aufweist.

43. Verfahren nach einem der Ansprüche 39 bis 42, dadurch gekennzeichnet, dass als Endblockierungsverbindung ein Glycidyläther verwendet wird.

44. Verfahren nach einem der Ansprüche 39 bis 42, dadurch gekennzeichnet, dass als Endblockierungsverbindung ein Phenol verwendet wird.

45. Verfahren nach einem der Ansprüche 39 bis 44, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart von Tetramethylammoniumhydroxid durchgeführt wird.

46. Verfahren nach einem der Ansprüche 39 bis 44, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart von Glycidyltrimethylammoniumchlorid und Kaliumhydroxid durchgeführt wird.

47. Verfahren nach einem der Ansprüche 39 bis 46, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an eingesetztem zweiwertigem Phenol zur Menge an eingesetztem Diepoxid in einem molaren Verhältnis von 0,4 bis 2,4 steht.

Die Erfindung bezieht sich auf ein zur Beschichtung verwendbares, hochgradig verzweigtes, ungeliertes, mit monofunktionellem Comonomer endblockiertes nichtlineares Phenoxyharz, auf eine Stoffzusammensetzung, die ein solches Phenoxyharz enthält, auf ein Bläschenfilmelement mit einem solchen Phenoxyharz als Matrixharz für ein lichtempfindliches Bläschenbildungsmittel in einer Beschichtung auf einem Filmsubstrat sowie auf ein Verfahren zum Herstellen des Phenoxyharzes.

Bläschenbilder werden in einem photographischen Film durch Brechung von Licht an kleinen Gasbläschen erzeugt, die in denjenigen Bereichen des Films gebildet und eingeschlossen worden sind, welche belichtet und dann entwickelt worden sind. Die bekannten Filme für diesen Zweck besitzen im allgemeinen eine harzförmige Beschichtung, welche ein lichtempfindliches Bläschenbildungsmittel enthält und welche auf einen Film oder ein Substrat von Photofilmqualität aufgetragen ist. Das lichtempfindliche Bläschenbildungsmittel wird auch als Sensibilisator bezeichnet. Die gebräuchlichsten Sensibilisatoren sind Diazoverbindungen, welche bei Belichtung Stickstoff abgeben. Das Gas bildet nicht sofort Bläschen, sondern erst nach einer thermischen Entwicklung des Films, bei der das mikrodisperse gasförmige Material sich zu Bläschen vereinigen kann. Die im belichteten Bereich entstehenden Bläschen machen das Matrixharz in diesem Bereich undurchsichtig.

Die erfolgreiche Bläschenbildformung beruht unabhängig von dem für die Entwicklung der Bläschen im Matrixpolymer verwendeten Gas, z.B. Sauerstoff, Isobutylen, Kohlendioxid oder Stickstoff, auf einem fundamentalen physikalischen Erfordernis, das den kritischen Mindestbläschenradius mit dem Gasdruck in Beziehung setzt, welcher zur Verfügung steht, um die Arbeit zu leisten, die erforderlich ist, um ein Bläschen von seinem Anfangsstadium oder Kernzentrum ausgehend auszudehnen. Der aus der bildmässigen Photolyse des Gaserzeugers zur Verfügung stehende Gasdruck und die Dynamik der Bläschenbildung hängen von einer komplizierten Wechselwirkung zwischen den Eigenschaften der Polymermatrix, z.B. Löslichkeit des Gases in der Matrix, Kernbildungsstellen, Flieseigenschaften der Matrix und Gasbarriereigenschaften, ab. Damit ist die Matrix oder der Träger, in denen der Sensibilisator bzw. das Bläschenbildungsmittel verteilt sind und in denen bei der Belichtung und Entwicklung die Bläschen gebildet werden, eine der wesentlichen Komponenten, welche die Leistungsfähigkeit eines Bläschenfilms beeinflussen. Es wird allgemein davon ausgegangen, dass die Barriereigenschaften für die Wahl optimaler Bläschenbild-Matrixpolymere ausschlaggebend sind, da ohne gute Gasbarriereigenschaften die anderen Anforderungen weder allein noch zusammen ausreichen können, um die Herstellung eines brauchbaren Bläschenbildfilms zu ermöglichen.

In den vergangenen zwanzig Jahren hat das kommerzielle Interesse an den Vorteilen des bei Bläschenfilmen angewandten «trockenen» Entwicklungsprozesses eine intensive Forschung auf diesem Gebiet der Technik stimuliert, mit dem Resultat, dass die relativ wenigen Klassen von Polymeren mit brauchbaren Gasbarriereigenschaften identifiziert worden sind. Dazu gehören z.B. «Saran», Poly(alpha-chloracrylonitril), Polymethacrylonitril und verschiedene Co- und Terpolymere der beiden letztgenannten Monomere. Die Suche nach neuen Polymeren mit überlegenen Bläschenbildungseigenschaften geht jedoch weiter.

Die hervorragenden Barriereigenschaften von gewissen linearen, d.h. unverzweigten und unvernetzten Phenoxyharzen gegenüber Gasen und Wasserdampf sind festgestellt worden, z.B. in «New Linear Polymers» von Lee und Mitarbeitern, Seiten 52 und 53 (1967), wodurch diesen Phenoxyharzen gute Chancen für die Verwendung als geeignete Träger in Bläschenfilmen eingeräumt werden mussten. Tatsächlich ist die Nützlichkeit solcher linearer Phenoxyharze als Matrixharze für Diazo-Bläschenbildfilm relativ niedriger Empfindlichkeit in der US-PS 3 622 333 beschrieben worden. Es kann jedoch ausserordentlich schwierig sein, in wirtschaftlicher Weise einen ausreichenden Polymerisationsgrad solcher linearer Harze zu erreichen, damit diese eine hochviskose Beschichtungslösung bilden, insbesondere eine Beschichtungslösung, deren Viskosität so hoch ist, dass sie mit Präzi-

sionsbeschichtungsverfahren verarbeitet werden kann.

Die Verwendung von mit Novolak verzweigten Phenoxyharzen als Matrixharz ist ebenfalls bekannt. Die US-PS 4 302 524 beschreibt eine lichtempfindliche Bläschenbildzusammensetzung, die ein mit Novolak verzweigtes Epoxyharz aus einem Bis-glycidyläther und einem zweiwertigen Phenol enthält. Probleme mit dem Gelieren während der Polymerisation können jedoch zur Folge haben, dass die Synthese solcher verzweigter Polymerstrukturen sehr schwierig und teuer wird. Solche verzweigten Polymerstrukturen werden am besten durch Pfropfen erhalten, aber dabei sind die Polymerstruktur und die gleichzeitige Homopolymerbildung kaum steuerbar. Es wäre somit sehr erwünscht, Mittel und Wege zur Verfügung zu haben, die eine einfache und, noch wichtiger, reproduzierbare Steuerung der Zweigkettenlänge und des Molekulargewichtes von verzweigten Phenoxyharzen ermöglichen sowie die weitgehende Beschränkung der Mikrogelierung und die Verhinderung der Gelierung der Harze während der Polymerisation.

Die Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, ein Harz zu schaffen, das in einfacher, wirtschaftlicher und reproduzierbarer Weise ohne zu gelieren bis in einen hochviskosen Zustand polymerisiert werden kann und das auch hervorragende Eigenschaften für die Verwendung als Träger in einem Bläschenfilm aufweist. Das nichtlineare, verzweigte Phenoxyharz soll sich damit als Matrixharz für einen Bläschenfilm, insbesondere einen Diazo-Bläschenbildfilm erhöhter Empfindlichkeit, eignen.

Eine zusätzliche Aufgabe besteht darin, ein Verfahren anzugeben, mit dem in einfacher Weise ein nichtlineares, hochgradig (z.B. wenigstens 10%) verzweigtes Phenoxyharz hergestellt werden kann, ohne dass Probleme wegen Gelierens auftreten.

Ferner soll ein Bläschenfilm mit einem hochgradig langkettig verzweigten Phenoxyharz zur Verfügung gestellt werden.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst mit einem zur Beschichtung verwendbaren, hochgradig verzweigten, ungeleiteten, mit monofunktionellem Comonomer endblockierten nichtlinearen Phenoxyharz mit einer Zufallsstruktur, die frei ist von regelmässig wiederkehrenden Einheiten und in der der mittlere Abstand der Verzweigungsstellen im wesentlichen in der gleichen Grössenordnung liegt wie die mittlere Länge der Zweige.

Das Harz kann zweckmässig das Reaktionsprodukt sein von

- (i) wenigstens einem zweiwertigen Phenol,
- (ii) einem Epoxycomonomer mit zwei funktionellen Epoxygruppen,
- (iii) einem Verzweigungsmittel, das eine Epoxy- und/oder phenolische Verbindung mit einer Funktionalität grösser als 2, vorzugsweise wenigstens 3, enthält, in einer ausreichenden Menge, um wenigstens 10, vorzugsweise wenigstens 15 bis 20 Mol-% Verzweigungsstellen im Phenoxyharz zu bilden, und
- (iv) einem monofunktionellen Phenol und/oder Epoxid als Endblockierungsverbindung. Die Menge der Endblockierungsverbindung kann im allgemeinen so gross sein, dass ein Gelieren des Phenoxyharzes während der Polymerisationsreaktion ausgeschlossen wird und dass damit gleichzeitig das mittlere Molekulargewicht festgelegt wird.

Die «Funktionalität» einer Verbindung bezeichnet hier die mittlere Anzahl der funktionellen Epoxy- oder Hydroxygruppen der betreffenden Verbindung. Also ist beispielsweise ein monofunktionelles Phenol oder Epoxid eine Verbindung, die eine einzelne funktionelle Epoxy- oder Hydroxygruppe aufweist, unabhängig vom Vorhandensein von anderen, intern funktionellen Gruppen. Es können somit noch andere funktionelle Gruppen, die in der Copolymerisationsreaktion

inert sind, vorhanden sein, wie beispielsweise im 2,4,6-Trichlorphenol, welches als monofunktionelle phenolische Endblockierungsverbindung geeignet ist.

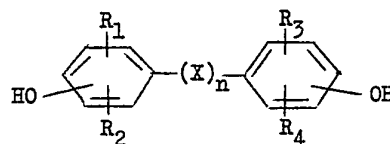
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das verwendete Verzweigungsmittel eine trifunktionelle Verbindung, vorzugsweise Triglycidyl-p-aminophenol.

Die nichtlinearen, hochgradig verzweigten Phenoxyharze nach der Erfindung können ohne Schwierigkeiten einen hochviskosen Zustand erreichen. Die hochgradig verzweigten Phenoxyharze sind auch chemisch und thermisch sehr stabil und können als Träger in einem Bläschenfilm eine hervorragende thermische Stabilität, erhöhte Filmempfindlichkeit und Unveränderlichkeit der chemischen Struktur aufweisen und/oder bewirken.

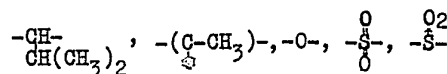
Eine Ausführungsform der Erfindung betrifft daher einen Bläschenfilm mit einem auf ein Substrat als Beschichtung aufgetragenen Träger, welcher verteilt einen Sensibilisator enthält, z.B. eine Diazoverbindung, der in der Lage ist, bei Bestrahlung und nachfolgender wärmeaktivierter Entwicklung Gasbläschen zu erzeugen, wobei der genannte Träger aus einem hochgradig langkettig verzweigten Phenoxyharz nach der Erfindung besteht.

Nachstehend werden bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung näher erläutert.

Das für die Herstellung der nichtlinearen Phenoxyharze verwendete zweiwertige Phenol kann im allgemeinen ein Dihydroxybenzol oder eine Verbindung der folgenden Formel sein:



In dieser Formel bedeuten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  jeweils Wasserstoff, Halogen oder Niederalkyl,  $n$  ist eine ganze Zahl von 0 bis 1, und  $X$  ist  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,



oder  $-\text{S}-$ , wenn  $n$  gleich 1 ist. Mischungen von zweiwertigen Phenolen sind ebenfalls verwendbar.

Beispiele von geeigneten zweiwertigen Phenolen sind u.a. Sulfonldiphenol, Bisphenol-A, Bisphenol-F und Resorcin. Auch Mischungen dieser zweiwertigen Phenole sind brauchbar.

Sulfonldiphenol ist das am meisten bevorzugte zweiwertige Phenol und macht vorzugsweise wenigstens 50 Mol-% der Phenolkomponente aus. Ein Beispiel einer brauchbaren Mischung ist eine 50/50molare Mischung von Sulfonldiphenol und Resorcin.

Die zweiwertigen Phenole werden mit einem Epoxycomonomer umgesetzt, das zwei funktionelle Epoxygruppen aufweist. Beispiele von geeigneten Diepoxiden sind der Diglycidyläther von Resorcin, der Diglycidyläther von Bisphenyl-A, der Diglycidyläther von Hydrochinon, der Diglycidyläther von Sulfonldiphenol usw. sowie Mischungen derselben. Resorcin-diglycidyläther ist das am meisten bevorzugte Diepoxid, aber Mischungen, die beispielsweise 25 Mol-% Diglycidyläther von Bisphenol-A enthalten, sind ebenfalls brauchbar.

Der Fachmann wird sich der Tatsache bewusst sein, dass wegen der Art der angewandten kommerziellen Synthese gewisse der Epoxykomponenten noch Nebenprodukte der Synthese enthalten können, deren Funktionalität von derjenigen der Hauptbestandteile abweichen kann und die daher bei der Berechnung von Rezepturen berücksichtigt werden müs-

sen. Ein Beispiel ist der handelsübliche Resorcin-diglycidyläther, der in der Regel eine bis-ähnliche Struktur mit Molekulargewicht 388,4, welche difunktionell ist und normalerweise in einer Menge von etwa 7 Gew.-% vorhanden ist sowie einen monofunktionellen Glycidyläther mit Molekulargewicht 240,3 enthält, welcher normalerweise in einer Menge von etwa 2 bis 4 Gew.-% vorhanden ist. Eine Analyse des Ausgangsmaterials mittels Chromatographie würde eine Korrektur von Rezepturberechnungen zur Berücksichtigung des Vorliegens dieser Nebenprodukte gestatten. Dies gilt besonders auch für eine monofunktionelle Epoxyendblockierungsstruktur, wenn eine solche verwendet wird.

Allgemein können alle bekannten konventionellen zweiwertigen Phenole und Epoxyverbindungen, die für die Herstellung von Phenoxyharzen brauchbar sind, verwendet werden, sofern damit ein Polymer mit für die Verwendung als Träger in einem Bläschenfilm geeigneten Eigenschaften erhalten wird. Die brauchbarsten zweiwertigen Phenolkomponenten und Epoxykomponenten sind diejenigen, welche ein Polymer liefern, das eine Glasübergangstemperatur oberhalb Raumtemperatur und vorzugsweise im Bereich der in handelsüblichen Bläschenentwicklern angewandten Entwicklungstemperaturen, etwa 100 bis 160 °C, aufweist. Beispiele von Polymeren aus zweiwertigem Phenol und Diepoxid mit solchen Glasübergangstemperaturen sind in Tabellenform aufgeführt in «New Linear Polymers» von Henry Lee, Donald Stoffey und Chris Neville, McGraw Hill, 1967, Seiten 45 und 46. Für einen Bläschenfilm sind natürlich diejenigen aus der Reaktion von zweiwertigem Phenol und Epoxyverbindung erhaltenen Polymere vorzuziehen, welche die besseren Gasbarriereigenschaften haben.

Die relativen Anteile von zweiwertigem Phenol und Diepoxid, die für die Herstellung der verzweigten Phenoxyharze verwendet werden, können variieren. Im allgemeinen liegt das molare Verhältnis von zweiwertigem Phenol zu Diepoxidcomonomer jedoch vorzugsweise im Bereich von etwa 0,4 bis etwa 2,4, am zweckmässigsten im Bereich von etwa 0,6 bis etwa 1,6. Es ist auch im allgemeinen vorzuziehen, dass die Summe der Äquivalente der phenolischen Comonomerkomponenten, einschliesslich allfälliger phenolischer Verzweigungsmittel und Endblockierungskomponenten, etwa gleich der Summe der Äquivalente aller Epoxycomonomer-Komponenten, einschliesslich allfälliger Epoxy-Verzweigungsmittel und -Endblockierungsmittel, ist. Das kann aber natürlich ebenfalls variieren.

Die Nichtlinearität und stark verzweigte Struktur der erfindungsgemässen Phenoxyharze ergibt sich durch die Einverleibung des Verzweigungsmittels in das Polymer. Das Verzweigungsmittel ist eine Epoxy- oder phenolische Verbindung mit einer Funktionalität grösser als zwei, vorzugsweise im Bereich von etwa 2,2 bis etwa 4, am zweckmässigsten von etwa 3. Das Verzweigungsmittel kann bei der Einleitung der Polymerisation zwischen dem zweiwertigen Phenol und der Epoxyverbindung zugesetzt werden, so dass die Verzweigungen und Vernetzungen vom Beginn der Polymerisation an eingebaut werden; das Verzweigungsmittel kann aber auch nach der Einleitung der Polymerisation zugesetzt werden. Gewünschtenfalls kann eine Mischung von Verzweigungsmitteln eingesetzt werden.

Die verwendete Menge an Epoxy- oder phenolischem Verzweigungsmittel ist im allgemeinen so gewählt, dass sich wenigstens 10 Mol-% Verzweigungsstellen im Polymerharz ergeben, womit sichergestellt ist, dass das Phenoxyharz nicht ein lineares Harz ist, sondern ein stark verzweigtes Harz. Die Menge ist vorzugsweise so gewählt, dass sich etwa 15 bis 20 Mol-% verzweigte Stellen im Polymerharz ergeben.

Der Prozentsatz an Verzweigungsstellen ist hier definiert als die Menge an difunktioneller Reaktionskomponente einer

gegebenen chemischen Art, also entweder Epoxid oder Phenol, die in der Polymerkette durch Verzweigungsmoleküle, d.h. Verzweigungsmittel, ersetzt ist.

Zu den Beispielen von geeigneten Hydroxy-Verzweigungsmitteln gehört das Phloroglucin, welches mit drei Hydroxylgruppen trifunktionell bezüglich der Polymerisation ist. Andere geeignete Hydroxy-Verzweigungsmittel sind 1,3,8-Trihydroxynaphthalol, 2,4,4'-Trihydroxydiphenyl, 2,4,4'-Trihydroxydiphenyläther, 2,4,4'-Trihydroxydiphenylmethan und Diresorcylsulfid.

Zu den bevorzugten Epoxy-Verzweigungsmitteln gehören die multifunktionellen Glycidyläther, z.B. tetrafunktionelle Glycidyläther. Epoxy-Novolak-Harze können ebenfalls verwendet werden, etwa diejenigen mit einer mittleren Funktionalität von ungefähr 3,6, z.B. ein Epoxy-Novolak, das von der Dow Chemical Co. unter der Bezeichnung DEN-438 erhältlich ist.

Die am meisten bevorzugten Epoxy-Verzweigungsmittel, und gleichzeitig die für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung am meisten bevorzugten Verzweigungsmittel überhaupt, sind jedoch die trifunktionellen Epoxide. Ein spezifisches Beispiel eines trifunktionellen Epoxids, von welchem festgestellt wurde, dass es sich für die vorliegende Erfindung am besten eignet, ist Triglycidyl-p-aminophenol. Es ist gefunden worden, dass Harze mit verzweigter Struktur zwar auch unter Verwendung eines Novolakharzes oder eines Polyglycidyläthers eines Novolakharzes als Verzweigungsmittel in Gegenwart eines monofunktionellen Glycidyläthers oder Phenols als Endblockierungsmittel hergestellt werden können, dass aber Harze, die unter Verwendung einer äquivalenten Menge einer trifunktionellen Verzweigungsstruktur, insbesondere eines N-Glycidyl-Verzweigungsmittels, wie Triglycidyl-p-aminophenol, hergestellt werden, bessere rheologische Eigenschaften haben und weit weniger der Gefahr einer Bildung von unerwünschten Mikrogelpartikeln unterworfen sind als Rezepturen, welche die Novolakmaterialien verwenden, welche wegen der unvermeidlichen Verteilung von Funktionalitäten im Novolak tetra- und penta-funktionelle Komponenten enthalten. Beispielsweise führt der Ersatz eines Verzweigungsmittels aus Triglycidyläther von p-Aminophenol in einer endblockierten Harzrezeptur gemäss der vorliegenden Erfindung durch ein Verzweigungsmittel aus Novolak-glycidyläther im allgemeinen zur Bildung von unerwünschten Mikrogelpartikeln.

Das zweiwertige Phenol, die Epoxyverbindung und das Verzweigungsmittel werden miteinander vorzugsweise gemeinsam in Gegenwart einer Endblockierungsverbindung umgesetzt, welche ein monofunktionelles Phenol oder Epoxid ist. Im allgemeinen kann jedes monofunktionelle Phenol oder Epoxid verwendet werden, wobei aus praktischen Gründen diejenigen bevorzugt sind, welche nichtflüchtig sind und ohne Schwierigkeiten sowie in hoher Reinheit erhältlich sind.

Die Verwendung eines Endblockierungsmittels ist vorteilhaft, weil damit die Reaktion im wesentlichen vollständig ablaufen kann, ohne dass Gelierung befürchtet werden müsste, und weil damit die Molekulargewichtsverteilung reproduzierbar gesteuert werden kann. Die Verfahren mit partieller Katalysatorneutralisierung und Lösungsmittelverdünnung, z.B. wie in der US-PS 4 302 524 beschrieben, stellen nur Massnahmen zur Bewältigung der sehr raschen Zunahme der Viskosität bei einer Rezeptur ohne Endblockierung beim Erreichen des Gel-Punktes dar. Solche Verfahren verlängern nicht nur die Reaktionszeit, sondern verringern auch die Ansatz-Ausbeute, beides unerwünschte Konsequenzen. Die Verwendung eines Endblockierungsmittels ermöglicht demgegenüber die Vermeidung solcher unerwünschter Konsequenzen.

Die Endblockierungsverbindung, wenn sie ein Phenol ist,

sollte vorzugsweise einen pka-Wert haben, der um nicht mehr als etwa 1 von demjenigen des als Reaktionskomponente mitverwendeten zweiwertigen Phenols abweicht, da dann eine ähnliche Reaktionsgeschwindigkeit und bessere Steuerungsmöglichkeit des Gelierens und der Molekulargewichtsverteilung gegeben sind. Wenn eine Mischung von zweiwertigen Phenolen verwendet wird, dann hängt der Endblockierungseffekt davon ab, welchem pka-Wert der verschiedenen zweiwertigen Phenole die Endblockierungsverbindung angepasst wird. Die phenolische Endblockierungsverbindung kann einen pka-Wert haben, der nur von demjenigen eines der verschiedenen zweiwertigen Phenole in der zweiwertigen Phenolkomponente um nicht mehr als etwa 1 abzuweichen braucht.

Wenn beispielsweise Sulfonyldiphenol mit einer Epoxyverbindung und einem Verzweigungsmittel in Gegenwart von Resorcin oder Bisphenol-A als zweitem zweiwertigem Phenol umgesetzt wird, dann wird als Endblockierungsmittel vorzugsweise 4-t-Butylphenol verwendet, weil dessen pka-Wert ähnlich ist wie derjenige von Resorcin oder Bisphenol-A, z.B. in einer 50/50-Mischung von Sulfonyldiphenol und Resorcin. Es ist festgestellt worden, dass in einem solchen Fall die Reaktion überraschenderweise sehr rasch abläuft und die Steuerung der Gelierung trotzdem äusserst wirksam ist.

Glycidyläther lassen sich in der vorliegenden Erfindung ebenfalls gut als Endblockierungsmittel verwenden, wobei kein pka-Wert berücksichtigt werden muss. Alle Epoxy-Endblockierungsverbindungen arbeiten unabhängig von den Ausgangs-Komponenten gleich gut. Zu den geeigneten Epoxy-Endblockierungsmitteln gehören Glycidyläther, wie z.B. n-Butylglycidyläther, 4-t-Butylphenolglycidyläther, Phenylglycidyläther und Glycidylmethacrylat.

Natürlich können auch Mischungen beider Arten von Endblockierungsmitteln, Phenol- und Epoxy-Endblockierungsmittel, verwendet werden.

Gleich wie bei einem Hydroxy-Endblockierungsmittel, wie z.B. 4-t-Butylphenol, kann durch Verwendung einer genügenden Menge eines Epoxy-Endblockierungsmittels das Gelieren des Phenoxyharzes ausgeschlossen werden. Man hat folglich die Möglichkeit, den Polymerisationsgrad des Phenoxyharzes und die End-Lösungviskosität reproduzierbar zu steuern, ohne Gelieren befürchten zu müssen, wenn die geeignete Menge Endblockierungsmittel verwendet wird, da damit die Gelierung ausgeschlossen ist.

Die verwendete Menge Endblockierungsmittel ist im allgemeinen die Menge, die ausreicht, um die Gelierung des Phenoxyharzes während der Polymerisationsreaktion zu verhindern und um gleichzeitig das mittlere Molekulargewicht festzulegen. Vorzugsweise beträgt die verwendete Menge Endblockierungsmittel wenigstens 5 Mol-% der Menge der difunktionellen Reaktionskomponente der gleichen chemischen Art, Epoxy oder phenolisch, die im Polymer durch das monofunktionelle Endblockierungs-Comonomer ersetzt wird. Die verwendete Menge an monofunktionellem Endblockierungsmittel kann zweckmässig im Bereich von etwa 5 bis 20 Mol-% liegen, am besten im Bereich von etwa 5 bis 12 Mol-%.

Die Wahl des Endblockierungsmittels ist wichtig, weil seine relative Reaktionsgeschwindigkeit (im Vergleich mit den difunktionellen und Verzweigungskomponenten) bestimmt, wie rasch es in die Polymerkettensegmente eingebaut wird, und damit schliesslich die Molekulargewichtsverteilung steuert. Während Glycidyläther alle ähnliche Reaktivitäten gegenüber phenolischen Komponenten aufweisen, gibt es mehr Möglichkeiten zur Manipulation der Molekulargewichtsverteilung im Polymer, wenn phenolische Endblockierungsmittel mit unterschiedlichem pka-Wert und damit unterschiedlicher relativer Reaktivität verwendet werden. Wenn beispielsweise ein Monoglycidyläther, wie z.B. Phenyl-

glycidyläther (in Verbindung mit beispielsweise einem Polyglycidyläther als Verzweigungsmittel) verwendet wird, dessen chemische Reaktivität gegenüber phenolischen Reaktionskomponenten gleich gross ist wie diejenige aller anderen Glycidyläther-Reaktionskomponenten, dann ergeben sich gleiche spezifische Geschwindigkeiten der gleichzeitigen Reaktionen, und man erhält eine bestimmte Molekulargewichtsverteilung. Wenn andererseits ein monofunktionelles phenolisches End-2,4,6-Trichlorphenol, dann wird die Molekulargewichtsverteilung je nach dem pka-Wert des monofunktionellen Phenols, der dessen spezifische Reaktionsgeschwindigkeit relativ zu den anderen Phenolen in der Rezeptur bestimmt, jeweils anders. Es ist festzuhalten, dass sich bei Verwendung eines Glycidyläther-Verzweigungsmittels eine gleichmässige Verteilung der Verzweigungen ergibt, da Mono-, Di- und Triglycidyläther alle die gleiche Reaktivität aufweisen, während das für phenolische Verzweigungsmittel, wie z.B. Novolake, im Vergleich mit beispielsweise Sulfonyldiphenol, nicht gilt.

Diese Art der Verteilungsmanipulation, z.B. durch Verwendung variierender Mengen Endblockierungsmittel in Verbindung mit variierender Art des Endblockierungsmittels und variierendem Zeitpunkt seiner Hinzufügung während der Synthese, eröffnet vorteilhafte, im Stand der Technik unbekannte Steuerungsmöglichkeiten bei der Herstellung der verzweigten Harze nach der vorliegenden Erfindung.

Da die verschiedenen relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Endblockierungsmittel eine Veränderung der Molekulargewichtsverteilung bei einem gegebenen mittleren Molekulargewicht möglich machen, ergibt sich ein zweiter wichtiger Vorteil durch die Verwendung eines Endblockierungsmittels in der beschriebenen Weise, nämlich die Möglichkeit einer Anpassung der rheologischen Eigenschaften der Harzlösung an spezielle Beschichtungstechniken. Insbesondere können Phenoxyharzlösungen mit hoher Viskosität und niedrigem Feststoffgehalt hergestellt werden, deren rheologische Eigenschaften ideal an gewisse Präzisionsbeschichtungsverfahren angepasst sind, welche den Walzenbeschichtungsverfahren überlegen sind, die bei Polymeren niedriger Viskosität, wie den in der US-PS 3 622 333 beschriebenen linearen Polymeren, notwendigerweise angewandt werden müssen.

Die erfindungsgemässe Verwendung eines Endblockierungsmittels ermöglicht also eine Steuerung der Gelierung und zudem eine Steuerung des Molekulargewichtsbereiches und der Molekulargewichtsverteilung, so dass das hergestellte verzweigte Phenoxyharz effektiv einem gegebenen Verwendungszweck angepasst werden kann. Diese Vorteile werden zudem in einfacher Weise erhalten; denn nach Wahl der geeigneten Menge Endblockierungsmittel kann man die sich ergebende Reaktion bis zum Ende ablaufen lassen, ohne eine Gelierung befürchten zu müssen, im Gegensatz zum Verfahren nach der US-PS 4 302 524.

Obwohl theoretisch jedes phenolische Endblockierungsmittel verwendbar ist, zeigt es sich in der Praxis, dass es wegen dem schnellen Verzweigen, das während der Polymerisation in Rezepturen auftritt, welche 15 bis 20 Mol-% Verzweigungsmittel enthalten, vorzuziehen ist, Monophenole zu verwenden, deren konjugierte Basen rasch genug reagieren, um mit der Polymerisation Schritt halten zu können, ohne übermässig hohe Anfangskonzentrationen nötig zu machen. In dieser Hinsicht ist gefunden worden, dass Alkylphenole, wie para-t-Butylphenol oder Mesityl, am besten arbeiten, wenn wenigstens ein Teil (vorzugsweise bis zu 50 Mol-%) des difunktionellen Phenols einen vergleichbaren pka-Wert hat, wie z.B. Bisphenol-A oder Resorcin. In Rezepturen, die nur ein difunktionelles Phenol hoher Acidität verwenden, z.B. Sulfonyldiphenol, haben die Alkylphenole eine andere Wirkung als die Monophenole höherer Acidität, wie beispiels-

weise p-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol oder 2,4,5- und 2,4,6-Trichlorphenol. Selbstverständlich können auch Mischungen der beiden Arten von phenolischen Endblockierungsmitteln verwendet werden, oder es können, wie vorstehend schon erwähnt, gleichzeitig Epoxy- und phenolische Endblockierungsmittel verwendet werden.

Im allgemeinen läuft die Phenol-Epoxid-Interpolymerisation bei der Herstellung der erfindungsgemässen nichtlinearen, hochgradig verzweigten Phenoxypolymerharze am besten bei alkalischer Katalysierung ab. Beispiele, in denen beispielsweise wässriges Natriumhydroxid verwendet wird, sind in den US-PS 3 622 333 und 4 302 524 beschrieben. Jedoch kann die Verwendung von Natriumhydroxid als Polymerisationskatalysator zu verschiedenen Nachteilen führen. Beispielsweise sind (1) die nach dem Neutralisieren des Katalysators zurückbleibenden anorganischen Salze im trockenen Harzfilm unlöslich und Erzeugen wegen der Kristallbildung optische Fehler, kann (2) das vorhandene Wasser Epoxidringe öffnen und damit die beabsichtigte Stöchiometrie stören und die Molekulargewichtszunahme begrenzen und wird (3) durch die Notwendigkeit, das Reaktionsgemisch während des Fortschreitens der Reaktion zu verdünnen (siehe z.B. US-PS 4 302 524), um ein Gelieren zu verhindern, die Ansatz-Ausbeute verringert.

Es ist aber gefunden worden, dass im Gegensatz zu den Alkalimetallhydroxiden und ihren Phenolsalzen Tetraalkylammoniumbasen und -salze in organischen Medien, wie Methyl-Cellosolve, sowohl stark ionisch als auch dissoziiert sind und damit eine überlegene katalytische Aktivität zeigen.

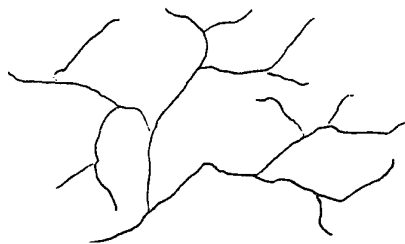
Zudem beträgt die Halbwertszeit des Katalysators in einer typischen Polymerisation bei 90 °C etwa vier Stunden, so dass bei Fortführung des Prozesses über wenigstens vier Halbwertszeiten die verbleibende Katalysatormenge nur noch sechs Prozent der Anfangsmenge oder weniger beträgt und keine Polymerausfällung und Waschen nötig sind, um verbleibende Salze oder Polymerfraktionen mit niedrigem Molekulargewicht, die sich durch gestörte Stöchiometrie oder einfach schlechte Katalysatoraktivität ergeben, zu entfernen. Diese Vermeidung des Ausfällungs/Wasch-Schrittes wiegt die etwas längere Polymerisationszeit mehr als auf, da der Reinigungsprozess selbst sogar noch mehr Zeit, besondere Gefässe, frisches Lösungsmittel für die Wiederauflösung des Polymers, Ausfäll-Lösungsmittel sowie das Vorhandensein einer Lösungsmittel-Rückgewinnungsanlage benötigt, damit das teure Methyl-Cellosolve und das Ausfällungsmittel wiederverwendet werden können.

In dem am meisten bevorzugten Polymerisationsprozess wird daher ein sich verflüchtigender Katalysator verwendet, z.B. Tetramethylammoniumhydroxid, das bei erhöhter Temperatur in Trimethylamin und Methanol zerfällt, und zwar mit einer charakteristischen Geschwindigkeit, die sich mit steigender Temperatur erhöht. Ein anderer bevorzugter Katalysator für die Phenol-Epoxid-Interpolymerisation ist Glycidyl-tri-methylammoniumchlorid, wenn dieses in Verbindung mit einem Alkalimetallhydroxid verwendet wird, z.B. mit Kaliumhydroxid. Dieser Katalysator ist vorteilhaft, weil er nicht nur einen wirksamen Katalysator bildet, sondern gleichzeitig auch als Endblockierungsmittel dienen kann.

Während zwar das vorstehend beschriebene Verfahren mit alkalischer Katalyse bevorzugt wird, können auch andere bekannte Polymerisationsprozesse angewandt werden.

Das resultierende Phenoxypolymerharz, das erhalten wird durch Reaktion von zweiwertigem Phenol, Epoxyverbindung mit zwei funktionellen Epoxygruppen, Verzweigungsmittel und, vorzugsweise, Endblockierungsmittel ist ein zur Beschichtung verwendbares, hochgradig langkettig verzweigtes, nicht lineares Phenoxypolymerharz mit Zufallsstruktur frei von regelmässig wiederkehrenden Einheiten, in welchem der mitt-

lere Abstand zwischen den Verzweigungsstellen im wesentlichen die gleiche Grössenordnung hat wie die mittlere Zweiglänge. Die durchschnittliche Struktur des Phenoxypolymers kann daher schematisch im wesentlichen wie folgt dargestellt werden:



Natürlich werden, wie in der Polymerchemie üblich, nicht alle Polymermoleküle gleich sein, da Unterschiede in der Polymergrösse und in den Zweiglängen vorkommen werden, wobei einige Zweige kürzer oder länger sind als andere. Nicht alle Zweige im Phenoxypolymerharz werden daher Längen haben, die in der gleichen Grössenordnung liegen wie der mittlere Abstand zwischen den Verzweigungsstellen. Jedoch ist insgesamt die mittlere Zweiglänge des Phenoxypolymerharzes von solcher Grösse, dass sie in der gleichen Grössenordnung liegt wie der mittlere Abstand zwischen Verzweigungsstellen im Polymer. In diesem Sinn ist die vorstehend angegebene Struktur eine «mittlere» schematische Struktur. Jedenfalls macht wegen der zufälligen Verteilung der Verzweigungsstellen und der langkettigen Verzweigung diese hochgradig verzweigte Struktur des Phenoxypolymerharzes das Polymer frei von sich regelmässig wiederholenden Einheiten. Daher sind die Phenoxypolymerharze der vorliegenden Erfindung in keiner Weise strukturell vergleichbar mit einem linearen Phenoxypolymerharz, sondern haben eine davon abweichende, hochgradig langkettig verzweigte Struktur.

Wegen dieser abweichenden, nichtlinearen, hochgradig verzweigten Struktur können die erfindungsgemässen Phenoxypolymerharze ohne Schwierigkeiten auf einen Polymerisationsgrad gebracht werden, der eine viel höhere Lösungsviskosität ergibt, als sie in der Regel mit den entsprechenden linearen Harzen erreicht wird, die durch blosse Reaktion von zweiwertigem Phenol und Epoxyverbindung erhalten werden. Diese Lösungen höherer Viskosität zeigen ein merkliches elastisches Verhalten und können sich gut für gewisse Präzisionsbeschichtungsverfahren eignen, d.h. sie können eine Viskosität von wenigstens 2,5 Pa·s, vorzugsweise von 4 bis 17 Pa·s und am besten von 5 bis 12 Pa·s aufweisen, bei einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-%.

Während die erfindungsgemässen nichtlinearen Phenoxypolymerharze also die Vorteile einer hochviskosen Lösung aufweisen können, können sie aber auch die gleichen oder bessere Eigenschaften aufweisen wie die linearen Phenoxypolymerharze. Tatsächlich können nichtlineare Phenoxypolymerharze niedriger Viskosität, z.B. bis zu 0,5 Pa·s bei 30 Gew.-% Feststoffgehalt, einen Bläschenfilm liefern, der eine erhöhte Empfindlichkeit aufweist, verglichen mit einem handelsüblichen linearen Harz, nämlich dem «Xidex SX»-Film.

Es wird im allgemeinen angenommen, dass bei ausreichenden Gasbarriereigenschaften ein Polymermatrix andere Eigenschaften des Polymers, wie die von der Polymerstruktur abhängigen Eigenschaften, z.B. das mittlere Molekulargewicht, die Dispersität des Molekulargewichts und die räumliche Geometrie (lineare oder verzweigte Struktur) wenig oder keine Bedeutung für die Filmleistungsfähigkeit haben. Dazu sei beispielsweise auf die US-PS 3 622 333 verwiesen.

Es ist nun jedoch gefunden worden, dass im Gegensatz zu dieser Annahme die Struktur und die Molekulargewichtsverteilung eines Bläschen-Matrixharzes für die erreichbaren Resultate anscheinend sehr wichtig sind, da diese Eigenschaf-



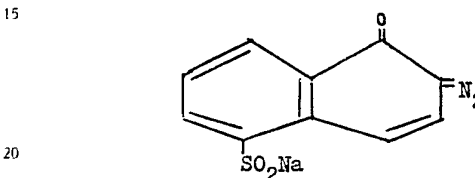
ten anscheinend die Fliesseigenschaften der Matrix während des Wärmeentwicklungsschrittes der Filmverarbeitung bestimmen. Es wird angenommen, dass ohne gute Fliesseigenschaften die Widerstandsfähigkeit des Polymers gegenüber innerem Gasdruck hoch genug sein kann, um die Wachstumsgeschwindigkeit der Bläschen merklich herabzusetzen und damit die Erreichung des maximalen Bläschen-durchmessers weitgehend zu beeinträchtigen. Siehe dazu W.J. Moore, «Physical Chemistry», 3. Auflage, Prentice-Hall Inc., Seite 729. Je mehr Arbeit erforderlich ist, um das geschmolzene Harz auszudehnen, um so weniger wächst ein Bläschen bei einem gegebenen anfänglichen Gasdruck. Da ein hoher Fließwiderstand der Matrix, der ein langsames Bläschenwachstum zur Folge hat, auch einen gleichzeitigen Gasdruckverlust ermöglicht, ergibt sich als Endergebnis einer solchen Situation eine geringe optische Bilddichte und ein Aggregat von thermodynamisch instabilen Bläschen, die unter der thermischen Beanspruchung durch gewisse Stabilitätsprüfungen, z.B. 65 °C während 3 Stunden, kollabieren. Nach diesen Überlegungen müssten also verzweigte Polymere, die, wie gefunden worden ist, leichter fließen können als ähnliche lineare Polymere von gleichem Molekulargewicht, siehe beispielsweise L.E. Nielson, «Mechanical Properties of Polymers and Composites», Band 1, Seite 104 (1974), F.L. McCrackin und J. Mazur, «Macromolecules», Band 14, Nr. 5, Seite 1214 (1981), oder J. Roovers und P.M. Toporowski, «Macromolecules», Band 14, Nr. 5, Seite 1174 (1981), bessere Leistungen in einem Bläschenfilm aufweisen. Dass die verzweigten, endblockierten Polymere nach der vorliegenden Erfindung in der Tat bessere Leistungen in einem Bläschenfilm erbringen können und dass sie sich von linearen Phenoxyharzen in bedeutungsvoller Weise unterscheiden, ergibt sich aus der Tatsache, dass festgestellt worden ist, dass verzweigte Matrixharze eine Erhöhung der «charakteristischen Lichtempfindlichkeit» um wenigstens 15% bewirken können, im Vergleich mit linearen Harzen (ohne Kernbildungs- oder Fließzusätze, damit nur die für das Material selbst charakteristischen Eigenschaften gemessen werden).

Von der Verwendung der nichtlinearen Phenoxyharze abgesehen werden in der vorliegenden Erfindung die gleichen Verfahren zum Herstellen eines Bläschenfilms angewandt wie im Stand der Technik. Die bekannten Verfahrensregeln können im allgemeinen in jeder Hinsicht übernommen werden, indem einfach an Stelle der bekannten Harz-Träger die erfindungsgemässen nichtlinearen Phenoxyharze eingesetzt werden.

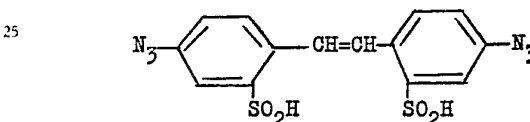
Das bei der Herstellung des Bläschenfilms verwendete Bläschenbildungsmittel ist strahlungsempfindlich, z.B. lichtempfindlich, so dass die Einwirkung der Strahlung eine Zersetzung und Bildung von Gasbläschen bewirkt, vorzugsweise Stickstoffbläschen. Beispiele geeigneter Bläschenbildungsmittel sind die folgenden:

- p-Diazodiphenylaminsulfat,
- p-Diazodimethylanilin-zinkchlorid,
- p-Diazodiäthylanilin-zinkchlorid,
- p-Diazoäthyl-hydroxyäthylanilin · ½ Zinkchlorid,
- p-Diazomethyl-hydroxyäthylanilin · ½ Zinkchlorid,
- p-Diazo-2,5-diäthoxy-benzoylanilin · ½ Zinkchlorid,
- p-Diazoäthyl-benzylanilin · ½ Zinkchlorid,
- p-Diazodimethylanilin-borfluorid,
- p-Diazo-2,5-dibutoxy-benzoylanilin · ½ Zinkchlorid,
- p-Diazo-1-morpholinobenzol · ½ Zinkchlorid,
- p-Diazo-2,5-dimethoxy-1-p-toluy-mercaptobenzol · ½ Zinkchlorid,
- p-Diazo-3-äthoxy-diäthylanilin · ½ Zinkchlorid,
- p-Diazo-2,5-diisopropoxy-1-morpholinobenzol-sulfosalicylat,
- p-Diazo-2,5-diisopropoxy-1-morpholinobenzol-triflat,

- p-Diazo-2,5-diäthoxy-1-morpholinobenzol-sulfosalicylat,
  - p-Diazo-2,5-diäthoxy-1-morpholinobenzol-triflat,
  - 2,5,4'-Triäthoxydiphenyl-4-diazoniumoxalat,
  - p-Diazodiäthylanilin · ½ Chlorid,
  - p-Diazo-2,5-dibutoxy-1-morpholinobenzolchlorid · Zinkchlorid,
  - p-Diazo-2,5-dimethoxy-1-morpholinobenzolchlorid · Zinkchlorid,
  - p-Diazo-2,5-diäthoxy-1-morpholinobenzolchlorid · ½ Zinkchlorid,
  - 2-Diazo-1-naphtol-5-sulfonsäure,
  - p-Diazodiäthylanilin-borfluorid,
  - p-Diazo-2-chloro-diäthylanilin · ½ Zinkchlorid.
- Verbindungen sind die Chinondiazide, z.B.



und Azidverbindungen vom Typ



Auch die Carbazidoverbindung (Carbonsäureazidverbindungen), die eine Hydroxyl- oder Aminogruppe in der Orthostellung zur Carbazidgruppe enthalten, wie in der US-PS 3 143 418 beschrieben, wären verwendbar.

Zusätzlich zum Bläschengaserzeuger enthalten die Beschichtungsrezepturen üblicherweise Materialien, die oft als Kernbildungsmittel oder empfindlichkeitssteigernde Zusätze bezeichnet werden. Diese Zusätze müssen oft sorgfältig ausgewählt werden, damit sie in einem gegebenen Matrixharz eine hohe Wirksamkeit entfalten, d.h. sie sind für unterschiedliche Matrixharze nicht durchgehend gleich gut geeignet. Zusätze wie die Silicone nach US-PS 3 779 774 oder die Fluorkohlenstoffe nach US-PS 3 779 768 eignen sich gut für die verzweigten Phenoxy-Bläschenfilm-Matrixharze; es gibt jedoch noch eine Anzahl anderer Materialien, die sich ebenso gut oder besser eignen, z.B. Fluorkohlenstoffenside, wie sie von Ciba-Geigy unter den Bezeichnungen «Lodyne S-103, S-106 und S-107» erhältlich sind, oder Silicontenside, wie sie von Union Carbide unter den Bezeichnungen «L-7001, L-721, L-7000 und Y-7751» erhältlich sind.

In Übereinstimmung mit bekannten Verfahren werden für die Herstellung eines Bläschenfilms vorzugsweise zuerst der Harz-Träger und die in diesem anzuordnenden Materialien, wie z.B. Bläschenbildungsmittel, in einem geeigneten Lösungsmittel zusammengestellt. Für die vorliegenden Phenoxyharze eignet sich ein ganzer Bereich von Lösungsmittelsystemen. Das am meisten bevorzugte Lösungsmittel ist Methyl-Cellosolve. Andere Lösungsmittel, die sich als Verdünnungsmittel für die vorliegenden Zwecke eignen, sind Aceton, Methyläthylketon, Tetrahydrofuran, Dioxan, 2-Äthoxyäthylacetat, chlorierte Lösungsmittel, wie Äthylendichlorid, Toluol sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

Wenn, wie bevorzugt, eine Diazoverbindung verwendet wird, dann wird diese im allgemeinen in einer kleinen Menge eines polaren Lösungsmittels, z.B. Methanol, wässrigem Methanol, Acetonitril oder Aceton, aufgelöst und dann tropfenweise zu der gerührten Phenoxyharzlösung hinzugefügt, um die Gefahr einer Ausfällung von Salz oder Polymer auf ein Minimum zu beschränken. Die bevorzugte Menge Diazo-



verbindung beträgt etwa 4 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das verwendete Phenoxyharz.

Wenn eine Diazoverbindung als Bläschenbildungsmittel verwendet wird, dann sollte das Lösungsmittel, in welchem die Diazoverbindung gelöst wird, vorzugsweise, aber nicht notwendigerweise, mit dem für das Phenoxyharz gewählten Lösungsmittelsystem kompatibel sein, um die Möglichkeit eines Ausfällens von Diazoverbindung oder Phenoxyharz beim Mischen der beiden Lösungen klein zu halten. Es entspricht anerkannter Praxis, dass eine gleichförmige Verteilung des Bläschenbildungsmittels im Träger anzustreben ist.

Bei der Herstellung eines brauchbaren Bläschenfilms wird der Harz-Träger, der das Bläschenbildungsmittel und gegebenenfalls andere erwünschte Bestandteile enthält, durch Beschichtung auf ein geeignetes Substrat aufgetragen. Die verschiedenen für diesen Zweck bekannten Substratmaterialien kommen in Betracht. Die gebräuchlichsten Materialien sind die Polyesterfilme, die unter den Markenbezeichnungen «Mylar», «Estar», «Celanar», «Lumirror», «Hostaphan» usw. bekannt sind.

Zusätzlich zu den im Vorstehenden beschriebenen Bestandteilen können auch noch andere bekannte Zusätze und Behandlungen verwendet werden, wenn es wegen von diesen erzeugten vorteilhaften Wirkungen erwünscht ist. Beispielsweise kann man bei der Herstellung eines Bläschenfilms gemäss der vorliegenden Erfindung gewünschtenfalls die in der US-PS 3 149 971 beschriebene Behandlung mit heissem Fluid anwenden.

In den nachstehend beschriebenen Beispielen wurde die Lichtempfindlichkeit der mit erfindungsgemässen Phenoxyharzen hergestellten Bläschenfilme bestimmt. Das allgemeine Vorgehen für diese Bestimmung war wie folgt:

1. Unter Verwendung eines «AM Bruning OP-57»-Bläschenfilm-Entwicklungsgerätes wurden die Belichtungs- und Entwicklungsbedingungen empirisch bestimmt, die eine maximale Dichte ergeben, welche um wenigstens 1,8 über  $D_{\min}$  liegt.

2. Ein Vergleichs-Bläschenfilmmuster, z.B. «Xidex SX»-Film, und das zu untersuchende Muster wurden unter gleichen Bedingungen als Kontaktabzüge von einer 21stufigen Grautreppe aus Silber verarbeitet.

3. Die visuelle Transmissionsdichte jeder Stufe der Silbergrautreppe und die visuelle Projektionsdichte des Vergleichsmusters und des zu untersuchenden Musters wurden dann abgelesen.

4. Unter Verwendung von kartesischen Koordinaten wurde die Dichte jeder Stufe der Silbergrautreppe auf der Abszisse aufgetragen, und die Dichten jeder entsprechenden Stufe des Vergleichsmusters und des zu untersuchenden Musters wurden auf der Ordinate aufgetragen. Geglättete Kurven wurden durch die beiden Sätze von Punkten gezogen.

5. Auf den Kurven für das Vergleichsmuster und für das zu untersuchende Muster wurde die Punkte 1,8 Dichteeinheiten über  $D_{\min}$  ermittelt. Wenn  $D_{\min}$  auf beiden Kurven gleich war, wurden die Einheiten zwischen den beiden Punkten gemessen.

6. Wenn die Kurve für den zu untersuchenden Film links von der Kurve für den Vergleichsfilm lag, wurde der Antilogarithmus der im Schritt 5 ermittelten Zahl mit 100 multipliziert, um die Lichtempfindlichkeit des zu untersuchenden Musters im Vergleich zu dem Vergleichsmuster zu erhalten.

7. Wenn die Kurve für den zu untersuchenden Film rechts von der Kurve für den Vergleichsfilm lag, wurde der reziproke Wert des Antilogarithmus der im Schritt 5 ermittelten Zahl mit 100 multipliziert, um die relative Lichtempfindlichkeit zu erhalten.

8. Wenn die beiden Kurven im Schritt 4 unterschiedliche  $D_{\min}$ -Werte hatten, wurde der im Schritt 5 ermittelte Punkt

der Kurve für das zu untersuchende Muster parallel zur Ordinatenachse projiziert, bis er dem im Schritt 5 ermittelten Punkt auf der Kurve für das Vergleichsmuster gegenüberlag.

9. Unter Verwendung des verschobenen Punktes von Schritt 8 wurden die Einheiten zwischen den Empfindlichkeitspunkten für das Vergleichsmuster und das zu untersuchende Muster gemessen und dann die relative Lichtempfindlichkeit des zu untersuchenden Musters gemäss Schritt 6 oder 7 bestimmt.

10 In Systemen, in welchen ein  $D_{\max}$  1,8 über  $D_{\min}$  nicht erreicht wurde, wurde der Empfindlichkeitspunkt 1,0 Dichteeinheiten über  $D_{\min}$  festgelegt und dann die Schritte 5 bis 9 durchgeführt.

Für die realistische Bestimmung der Leistungsfähigkeit der Filme mit den verschiedenen verzweigten, endblockierten Phenoxyharzen wurde als Vergleichsmuster der gegenwärtig am meisten gebrauchte handelsübliche Bläschenfilm, «Xidex SX», verwendet. Da bei allen Filmprodukten gewisse Schwankungen von Los zu Los zu erwarten sind, wurden 20 zwölf zufallsmässig eingekaufte Rollen mit dem «AM Bruning OP-57»-Entwicklungsgerät geprüft und ein mittlere Empfindlichkeitswert als Bezugswert festgelegt. Somit sind mit der einzigen Ausnahme der Messung der für das Harz charakteristischen Empfindlichkeitswerte, die auf ein im Labor synthetisiertes lineares Phenoxyharzmuster bezogen wurden (so dass hier im Gegensatz zu handelsüblichen Mustern keine Kernbildungszusätze usw. vorhanden waren), alle angegebenen Lichtempfindlichkeiten in den nachstehenden Beispielen auf die festgelegte mittlere Empfindlichkeit 30 von «Xidex SX» bezogen.

#### Beispiel 1

In ein Fünfliter-Harzgefäss wurden 501,3 g (3,95 Äqu.) «Heloxy WC-69»-Diglycidyläther von Resorcin (erhältlich von Wilmington Chemical Co.), 121,17 g (1,22 Äqu.) Triglycidyl-p-aminophenol, 314,8 g (2,52 Äqu.) 4,4-Sulfonyldiphenol, 138,48 g (2,52 Äqu.) Resorcin und 28,84 g (0,192 Äqu.) p-tert.-Butylphenol gegeben und dann in 2430 ml Methyl-Cellosolve-Lösungsmittel aufgelöst. Die Lösung wurde unter einer Stickstoffatmosphäre auf 90 °C erhitzt und dann mit 64,8 g einer 20gewichtsprozentigen methanolischen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid, mit 120 ml Methyl-Cellosolve verdünnt, katalysiert. Nach Rühren während 20 Stunden bei 90 °C wurde das Reaktionsgemisch auf 25 °C abgekühlt und verbleibende Alkalinität durch Zugabe von 7,5 g 36,5%iger wässriger Salzsäure, mit 120 ml Methyl-Cellosolve verdünnt, neutralisiert.

Die erhaltene 30gewichtsprozentige Lösung hatte eine Brookfield-Viskosität von 7,457 Pa·s bei 21 °C, womit sie sich sehr gut für diejenigen Beschichtungstechniken eignet, welche viel höhere als die normalerweise bei der Walzenbeschichtung angewandten Viskositäten erfordern.

Die Wirksamkeit des Harzes als Bläschenfilmmatrix wurde im Laboratoriumsmassstab geprüft durch Herstellen eines Beschichtungslackes und Auftragen auf ein Filmsubstrat mit einem Meyer-Stab wie nachstehend beschrieben:

Eine Lösung von 2,58 g 2,5-Diisopropoxy-4-morpholinobenzol-diazoniumsulfosalicylat in 11,86 g Methanol wurde hergestellt durch Rühren mit einem Magnetrührer während drei bis fünf Minuten. Gleichzeitig wurde eine zweite Lösung hergestellt durch Zugabe von beispielsweise 0,09 g eines Silicontensides, nämlich «L-7001» von Union Carbide (als Kernbildungs- und Fliesszusatz) zu 100 g einer 30 Gew.-% Feststoffe enthaltenden Lösung des Matrixharzes in Methyl-Cellosolve. Dann wurde die methanolische Diazoniumsalzlösung langsam zu der gerührten Harzlösung hinzugefügt und während 15 Minuten weitergerührt, um die vollständige Auflösung sicherzustellen. Nach Filtrieren des entstehenden Lak-

kes durch einen «Millipore»-Vorfilter wurden allfällige entstandene Luftblasen entweichen gelassen, und danach wurde die Lösung manuell als Beschichtung auf ein zuvor grundiertes Polyestersubstrat (von in der Regel 0,13 mm Dicke) aufgetragen, unter Verwendung eines Meyer-Stabes Nr. 16 zur Erzeugung einer trocken etwa 0,005 mm dicken Schicht. Das beschichtete Substrat wurde eine Minute lang in Luft bei Umgebungstemperatur trocknen gelassen und dann in einem Trocknungs-Ofen mit Luftumwälzung bei 120 °C eine Minute lang getrocknet.

Die Lichtempfindlichkeit des so hergestellten Bläschenfilms wurde dann gemäss dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Vorgehen gemessen; sie betrug 129%.

#### Beispiel 2

91,76 g (0,74 Epoxyäquivalente) Resorcin-diglycidyläther, 27,00 g (0,12 Epoxyäquivalente) eines tetrafunktionellen Glycidyläthers, der von der Shell Oil Co. unter der Bezeichnung Epon 1031 erhältlich ist, 52,51 g (0,417 Hydroxyäquivalente) Sulfonyleddiphenol, 22,02 g (0,400 Hydroxyäquivalente) Resorcin und 9,01 g (0,06 Hydroxyäquivalente) 4-t-Butylphenol wurden mit 488 ml Methyl-Cellosolve als Lösungsmittel und 7,2 g einer 20gewichtsprozentigen Lösung von Me<sub>4</sub>NOH in Methanol als Katalysator in ein Reaktionsgefäss gegeben. Die gebildete Lösung enthielt 30 Gew.-% Feststoffe.

Die Reaktion wurde unter Stickstoff während 7 Stunden bei 118 °C durchgeführt, wobei kein Gelieren des Polymers auftrat. Der Katalysator wurde dann durch Zugabe von 1 g 36,5%igem HCl neutralisiert. Die Brookfield-Viskosität der erhaltenen Lösung wurde zu etwa 1,23 Pa·s bei Raumtemperatur, 21 °C, bestimmt.

Die Lichtempfindlichkeit eines Bläschenfilms, der mit dem gewonnenen Polymer nach dem im Beispiel 1 angegebenen Verfahren hergestellt wurde, wurde dann in der vorstehend beschriebenen Weise im Vergleich zu dem viel gebrauchten handelsüblichen Film «Xidex SX» gemessen, der mit einem linearen Phenoxyharz hergestellt ist. Die Lichtempfindlichkeit betrug 109 %.

#### Beispiel 3

In ein Fünfliter-Gefäss wurden 501,31 g Resorcin-diglycidyläther (Heloxy WC-69), 121,17 g Triglycidyl-p-aminophenol (Ciba-Geigy 0510), 311,79 g 4,4'-Sulfonyleddiphenol, 137,16 g Resorcin und 47,7 g 2,4,6-Trichlorphenol gegeben und in 2462 ml Methyl-Cellosolve aufgelöst. Die gerührte Lösung wurde unter einer Stickstoffatmosphäre auf 90 °C erhitzt und mit 64,8 g einer 20gewichtsprozentigen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid, mit 120 ml Methyl-Cellosolve verdünnt, katalysiert. Nach 20 Stunden bei 90 °C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und der verbliebene Katalysator durch Zugabe von 7,5 g 36,5%iger wässriger Salzsäure, gelöst in 120 ml Methyl-Cellosolve, neutralisiert. Die Brookfield-Viskosität dieser 30 Gew.-% Feststoffe enthaltenden Lösung betrug 5,3 Pa·s bei 22 °C.

#### Beispiel 4

In ein Fünfliter-Reaktionsgefäss wurden 501,31 g Resorcin-diglycidyläther Heloxy WC-69, 121,17 g Triglycidyl-p-aminophenol (Ciba-Geigy-Produkt 0510), 501,04 g 4,4'-Sulfonyleddiphenol, 73,61 g Resorcin und 18,74 g Phenylglycidyläther gegeben und dann in 2700 ml Methyl-Cellosolve aufgelöst. Die gerührte Lösung wurde unter einer Stickstoffatmosphäre auf 110 °C erhitzt und mit 64,8 g einer 20gewichtsprozentigen methanolischen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid, mit 120 ml Methyl-Cellosolve verdünnt, katalysiert.

Nach 20 Stunden bei 110 °C wurde das Reaktionsgemisch

auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 7,5 g 36,5gewichtsprozentiger wässriger Salzsäure, gelöst in 120 ml Methyl-Cellosolve, neutralisiert.

#### 5 Beispiel 5

In ein Einliter-Reaktionsgefäss wurden 79,3 g Resorcin-diglycidyläther Heloxy WC-69, 42,8 g Novolak-Glycidyläther (DEN-438 von Dow Chemical Co.), 105,47 g 4,4'-Sulfonyleddiphenol und 9,48 g 2,4,6-Trichlorphenol gegeben und dann in 534 ml Methyl-Cellosolve aufgelöst. Die Reaktionslösung wurde unter Stickstoff auf 118–120 °C erhitzt, mit 7,2 g einer 20gewichtsprozentigen methanolischen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid (vor der Zugabe mit 20 ml Methyl-Cellosolve verdünnt) katalysiert und 7,5 Stunden lang auf der genannten Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Harzlösung mit 1,0 g 36,5gewichtsprozentiger wässriger Salzsäure in 20 ml Methyl-Cellosolve neutralisiert. Die 30 Gew.-% Feststoffe enthaltende Lösung hatte eine Brookfield-Viskosität von 0,596 Pa·s bei 21 °C, mit dem Gehalt an Endblockierungsverbindung von 12 Mol-%.

#### Beispiel 6

In eine Einliter-Dreihalsflasche wurden 26,99 g (0,151 Äqu.) epoxidiertes Novolak DEN-438 von Dow Chemical, 124,7 g (0,716 Äqu.) epoxidiertes Bisphenol-A DER-332 von Dow Chemical, 50,06 g (0,400 Äqu.) Sulfonyleddiphenol, 22,02 g (0,400 Äqu.) Resorcin und 10,09 g (0,067 Äqu.) 4-t-Butylphenol gegeben und in 565 ml Methyl-Cellosolve aufgelöst. Die Polymerisation wurde während 3,5 Stunden bei 120 °C durchgeführt, wobei 7,2 g einer 20%igen methanolischen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid als Katalysator verwendet wurden, und ergab nach der Abkühlung eine Brookfield-Viskosität von 1,208 bei Raumtemperatur.

#### 35 Beispiel 7

In eine Einliter-Reaktionsgefäss wurden 83,55 g Resorcin-diglycidyläther, 20,20 g Triglycidyl-p-aminophenol, 2,90 g Glycidylmethacrylat, 12,25 g Resorcin und 83,58 g 4,4'-Sulfonyleddiphenol gegeben und dann in 470 ml Methyl-Cellosolve aufgelöst. Die gebildete Lösung wurde unter Stickstoff auf 90 °C erhitzt und mit 7,2 g einer 20gewichtsprozentigen methanolischen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid (mit 10 ml Methyl-Cellosolve verdünnt) katalysiert. Nach 20 Stunden bei 90 °C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und dann der Katalysator mit 36,5gewichtsprozentiger wässriger Salzsäure in 10 ml Methyl-Cellosolve neutralisiert. Die 30 Gew.-% Feststoffe enthaltende Lösung hatte eine Brookfield-Viskosität von 1,125 Pa·s bei 20,5 °C.

#### 50 Beispiel 8

In ein Einliter-Gefäss wurden 83,55 g Resorcin-diglycidyläther, 20,20 g Triglycidyl-p-aminophenol, 3,37 g Glycidyltrimethylammoniumchlorid und 111,44 g 4,4'-Sulfonyleddiphenol gegeben und in 518 ml Methyl-Cellosolve aufgelöst. Die gerührte Lösung wurde unter einer Stickstoffatmosphäre auf 114 °C erhitzt und mit 1,06 g Kaliumhydroxid katalysiert. Nach 20 Stunden bei 114 °C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, und der verbliebene Katalysator wurde mit 36,5%iger wässriger Salzsäure, mit 10 ml Methyl-Cellosolve verdünnt, neutralisiert. Die Brookfield-Viskosität dieser 30gewichtsprozentigen Lösung betrug 20,500 Pa·s bei 20,5 °C.

#### 65 Beispiel 9

Mit im wesentlichen dem Vorgehen gemäss Beispiel 1 wurden verschiedene Phenoxyharze hergestellt, wobei jeweils annähernd stöchiometrische Mengen aller phenolischen

Komponenten bezogen auf alle Epoxykomponenten verwendet wurden. Die Wirksamkeit der Harze als Bläschenfilmmatrix wurde im Labormassstab ermittelt durch Herstellung eines Beschichtungslackes und Auftragen auf ein Filmsubstrat, ebenfalls im wesentlichen mit dem Vorgehen gemäss Beispiel 1. Die Lichtempfindlichkeit der hergestellten Bläs-

chenfilme wurde dann gemäss dem beschriebenen allgemeinen Vorgehen gemessen. Die Resultate sind in der nachstehenden Tabelle I zusammengestellt, in der auch die relativen Mengen von zweiwertigem Phenol, Diepoxid, Verzweigungsmittel und Endblockierungsmittel angegeben sind.

Tabelle I

Versuch	Difunktionelles Epoxid (Mol-%)*	Difunktionelles Phenol (Mol-%)*	Verzweigungsmittel (Mol-%)*	Endblockierung (Mol-%)*	Viskosität bei 30% Feststoffen (Pa·s)	Reaktion Temp./Zeit	Zusätze	Filmempfindlichkeit	Auflösung a)
A (Beispiel 1)	Resorcin-diglycidyl-äther (83)	4,4'-Sulfonyldiphenol (46) + Resorcin (46)	destilliertes Triglycidyl-p-aminophenol (17)**	p-t-Butylphenol (8)	7,457	90°C/20 h	Silicontensid (Union Carbide L-7001)	129%	–
B (Beispiel 3)	Resorcin-diglycidyl-äther (83)	4,4'-Sulfonyldiphenol (45) + Resorcin (45)	destilliertes Triglycidyl-p-aminophenol (17)	2,4,6-Trichlorphenol (10)	5,300	90°C/20 h	–	121%	252 lp/mm
C	Resorcin-diglycidyl-äther (83)	4,4'-Sulfonyldiphenol (48) + Resorcin (48)	Triglycidyl-p-aminophenol (17)***	p-t-Butylphenol (4)	6,013	120°C/10h	Fluorkohlenstoffensid (Ciba Geigy S-107)	117%	252 lp/mm
D	Resorcin-diglycidyl-äther (83)	4,4'-Sulfonyldiphenol (48) + Resorcin (48)	Triglycidyl-p-aminophenol (17)	p-t-Butylphenol (4)	6,013	120°C/10h	Silicontensid (Union Carbide L-7001)	112%	283 lp/mm
E	Resorcin-diglycidyl-äther (78)	4,4'-Sulfonyldiphenol (65) + Resorcin (35)	destilliertes Triglycidyl-p-aminophenol (17)	Phenylglycidyl-äther (5)	5,490	90°C/20h	Silicontensid (Union Carbide L-7001)	120%	252 lp/mm
F	Resorcin-diglycidyl-äther (80)	4,4'-Sulfonyldiphenol (94)	DOW DEN-438 epoxidiertes Novolak (20)	p-t-Butylphenol (6)	1,532	118°C/7,5h	Fluorkohlenstoffensid (S-107)	107%	–
G	Resorcin-diglycidyl-äther (80)	4,4'-Sulfonyldiphenol (94)	DOW DEN-438 expoxidiertes Novolak (20)	2,4,6-Trichlorphenol (6)	1,532	118°C/7,5h	Fluorkohlenstoffensid (S-103)	104%	–
H	Resorcin-diglycidyl-äther (83)	4,4'-Sulfonyldiphenol (96)	Triglycidyl-p-aminophenol (17)	p-t-Butylphenol (4)	1,175	120°C/10h	Fluorkohlenstoffensid (S-107)	123%	200 lp/mm
I	Resorcin-diglycidyl-äther (83)	4,4'-Sulfonyldiphenol (96)	Triglycidyl-p-aminophenol (17)	p-t-Butylphenol (4)	1,175	120°C/10h	Silicontensid (L-7001)	126%	283 lp/mm
J	Resorcin-diglycidyl-äther (100)	4,4'-Sulfonyldiphenol (78)	Phloroglucin (15)	2,4,6-Trichlorphenol (7)	0,226	119°C/10h	Fluorkohlenstoffensid (S-103)	113%	–
K	Resorcin-diglycidyl-äther (85)	4,4'-Sulfonyldiphenol (90)	Triglycidyl-äther (15)	4-Chlorphenol (10)	0,495	117°C/7,5h	Fluorkohlenstoffensid (S-107)	125%	–
L	Resorcin-diglycidyl-äther (90)	4,4'-Sulfonyldiphenol (95)	Triglycidylisocyanurat (10)	2,4,6-Trichlorphenol (5)	0,135	117°C/10 h	Fluorkohlenstoffensid (S-103)	120%	–

\* Mol-% der betreffenden Epoxy- oder phenolischen Komponenten im Phenoxylharz

\*\* Ciba Geigy-0510

\*\*\* Ciba Geigy-0500

a) Unter vergleichbaren Prüfbedingungen liegt handelsüblicher SX-Film im Bereich von 250–320 lp/mm

## Beispiel 10

Es wurden die charakteristischen Lichtempfindlichkeiten von linearen und analogen verzweigten Harzen in gleichen Filmrezepturen gemessen, die keine zugesetzten Kernbildungshilfen enthielten und die in gleicher Weise verarbeitet wurden. Unter diesen Bedingungen muss der entscheidende Faktor für die Grösse der Lichtempfindlichkeit die Eignung der Harzstruktur für diese Verwendung sein. Damit sollten die Unterschiede und die Überlegenheit der endblockierten verzweigten Harzstrukturen gemäss der Erfindung demonstriert werden.

In jedem Fall wurden ein verzweigtes Harz und ein analoges vollständig lineares Harz unter Anwendung gleicher Polymerisationsbedingungen hergestellt. Das lineare Polymer wurde hergestellt unter Verwendung von stöchiometrisch äquivalenten Mengen von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und des Diglycidyläthers von Resorcin, wobei die Polymerisationsreaktion bei 115–119 °C in Methyl-Cellosolve bei 30%iger Konzentration und mit Tetramethylammoniumhydroxid als Katalysator durchgeführt wurde. Die Reaktion wurde während Zeitspannen laufen gelassen, die gleich oder länger (d.h. 7–10 Stunden) waren als die Synthese der verzweigten Harze, um ein gültig repräsentatives Muster zu erhalten.

Das verzweigte, endblockierte Harz wurde hergestellt durch Copolymerisieren von 80 Mol-% des Diglycidyläthers von Resorcin (RDGE) mit dem Äquivalent von 20 Mol-% einer trifunktionellen Verzweigungseinheit als ein epoxidiertes Novolak (DEN-438 von Dow Chemical). Das difunktionelle Phenol war 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (SDP), das in einer der Gesamtzahl der Epoxidgruppen genau äquivalenten Menge eingesetzt wurde, womit, ohne den Zusatz von 15 Mol-% 2,4,6-Trichlorphenol als Endblockierungsverbindung, Gelierung unvermeidbar gewesen wäre.

Die «charakteristischen» Lichtempfindlichkeiten wurden bei einer Beladung mit nur 6 Gew.-% Diazo im Film und mit

Verarbeitung einer «Kodak»-Grautreppe in einem handelsüblichen «AM Bruning OP-57»-Verarbeitungsgerät ermittelt. Die Resultate sind in der nachstehenden Tabelle II zusammengestellt.

5

Tabelle II

Harztyp	SDP (a)	Resor- cin (a)	RDGE (b)	Mol-% Verzwei- gung (b)	End- block.	Licht- empf.
Linear	100	0	100	0	0	100
Endblockiert						
verzweigt	100	0	80	20(c)	15(d)	116
Linear	100	0	100	0	0	100
Endblockiert						
verzweigt	50	50	83	17(e)	8(f)	115

(a) als Mol-% der tatsächlichen Menge difunktioneller der betreffenden Art

(b) als Mol-% difunktioneller Verbindung gleicher Art

(c) Novolak-Epoxid DEN-438

(d) 2,4,6-Trichlorphenol

(e) Triglycidyl-p-aminophenol

(f) p-tert.-Butylphenol

Die erhöhte charakteristische Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemässen verzweigten Harze ist nützlich und in der kommerziellen Praxis von Bedeutung. Sie führt dazu, dass Filme mit Harzen nach der Erfindung, wenn sie in geeigneter Weise mit passenden Kernbildungszusätzen versehen sind, eine bis zu 29% höhere Empfindlichkeit aufweisen können als handelsübliche Bläschenfilme mit linearem Phenoxyharz, z.B. der «Xidex SX»-Film.