



NUMERO DE PUBLICATION : 1003994A4

NUMERO DE DEPOT : 8901212

Classif. Internat.: C08F G03F

Date de délivrance : 08 Septembre 1992

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 16 Novembre 1989 à 14h10
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOMAR CORPORATION
11-2, Ginza 4-chome, Chuo-ku, TOKYO(JAPON)

représenté(e)(s) par : DE PALMENAER Roger, BUREAU VANDER HAEGHEN, Rue Colonel Bourg
108A,- B 1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITION DE RESINE DURCISSABLE PAR IRRADIATION PAR DES RAYONS DE HAUTE ENERGIE.

INVENTEUR(S) : Ogitani Osamu, 807 Mitsui-Sengendai Height, 1051-2, Oaza-Kamimakuri, Koshigaya-shi, Saitama-Ken (JP); Fujii Ryuichi, 33-8-10-206, Haramaya 2-chome, Urawa-shi, Saitama-Ken (JP)

Priorité(s) 16.11.88 JP JPA63289819

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 08 Septembre 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS
Directeur

Composition de résine durcissable par irradiation par
des rayons de haute énergie

Arrière-plan de l'invention

La présente invention concerne, dans son ensemble,
5 une composition de résine durcissable par irradiation
par des rayons d'énergie élevée et, de manière plus
spécifique, à une composition de résine convenant au
colmatage de perforations d'un panneau revêtu de métal
en vue de la fabrication de panneaux de circuits
10 imprimés.

Le récent développement de la technique
électronique exige la fabrication de panneaux pour
circuits imprimés possédant une densité de circuit
élevée. Ainsi, on utilise à présent de manière
15 croissante des panneaux de circuits imprimés portant des
motifs de circuit sur leurs deux côtés. Un procédé bien
connu de fabrication de tels panneaux à circuits des
deux côtés comprend les étapes consistant à : forer ou
perforer un panneau pour y former une multiplicité de
20 trous qui le traversent, déposer du cuivre des deux
côtés du panneau et sur les parois internes des trous
qui le traversent, colmater ou obstruer les trous qui
traversent le panneau à l'aide d'une résine soluble dans
les alcalis, faire prendre ou durcir la résine dans les
25 trous traversants, soumettre les deux surfaces du pan-
neau revêtu de métal à une abrasion ou un sablage pour
éliminer une couche ou un dépôt de la résine qui s'y
trouve, protéger les motifs positifs du circuit par une
réserve soluble dans les alcalis, durcir les motifs de
30 réserve, attaquer la couche de métal exposée à l'aide

d'un liquide d'attaque acide et éliminer les motifs de réserve et la résine de bouchage ou colmatrice en utilisant une solution aqueuse à 2-3% d'hydroxyde de sodium.

5 Le bouchage ou colmatage des trous traversants s'effectue généralement de la manière suivante. On applique en premier lieu une résine susceptible de prendre ou de durcir sur le panneau à l'aide de, par exemple, un rouleau enduiseur afin de colmater ou
10 d'obstruer ou boucher les trous traversants ou de passage. On enlève ensuite l'excès de résine présent à la surface du panneau à l'aide d'une raclette et la résine obstruant les trous de passage est soumise à un traitement thermique ou à un traitement par des UV pour
15 procéder à sa prise ou à son durcissement. On soumet ensuite le panneau ainsi obtenu à une abrasion ou un sablage à l'aide d'un sableur à courroie ou à l'aide d'un rouleau de polissage afin d'enlever une couche de la résine durcie qui n'aurait pas été enlevée au cours
20 du traitement par la raclette et de nettoyer la surface du panneau revêtu de métal.

A titre de résine de colmatage ou d'obstruction des trous traversants ou de passage du panneau, on a utilisé une résine thermodurcissable ou une résine
25 photodurcissable. Etant donné qu'une résine photodurcissable peut être amenée à durcir en une plus courte période temps qu'une résine thermodurcissable et étant donné que la résine thermodurcissable est sensiblement exempte de tout changement de volume lors
30 de son durcissement, la tendance récente est d'utiliser une résine photodurcissable. Cependant, la résine photodurcissable pose des problèmes parce que seulement une partie de la surface de la résine dans les trous de passage est durcie lorsqu'on l'irradie par des rayons UV
35 et parce que la résine durcie n'est pas aisément

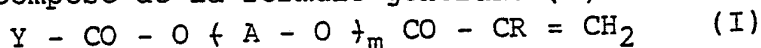
dissoute dans une solution d'un alcali.

De manière plus particulière, avec les résines durcissables par les UV connues, le durcissement ne s'opère seulement que jusqu'à une profondeur d'environ 1/3 des deux surfaces du trou traversant et le reste, c'est-à-dire la partie intermédiaire d'un tiers, demeure à l'état non durci. Il s'ensuit que la résine qui n'a pas encore été durcie se trouve fréquemment exposée en surface au cours des étapes d'abrasion, provoquant ainsi l'apparition de divers problèmes au cours des étapes suivantes. Au cours de l'étape d'enlèvement de la résine durcie par pulvérisation d'une solution aqueuse alcaline, comme une solution aqueuse à 3% d'hydroxyde de sodium, qui doit s'effectuer après la formation du motif de circuit par attaque, environ 10 minutes sont nécessaires pour dissoudre complètement la résine durcie dans la solution, même lorsqu'on réalise ce traitement à une température d'environ 45°C.

En vue de pallier les problèmes susmentionnés, on a proposé, dans la demande de brevet japonais publiée mais non examinée, n° 62-59606, une composition de résine améliorée contenant les ingrédients suivants :

(a) une résine choisie dans le groupe formé par les colophanes et les colophanes modifiées et possédant un indice d'acide d'au moins 150 et une échelle de couleur Gardner non supérieure à 15;

(b) un composé de la formule générale (I)



dans laquelle Y représente  ou , A

représente un radical alkylène possédant de 1 à 4 atomes de carbone, R représente un atome d'hydrogène ou le radical méthyle et n représente un nombre entier dont la valeur varie de 1 à 4;

(c) un composé contenant des radicaux hydroxyle,

possédant seulement un radical acrylique ou méthacrylique et au moins un radical hydroxyle.

Bien que le durcissement de cette composition se déroule de manière satisfaisante, non seulement dans des parties de surface mais également dans une partie médiane des trous traversants ou de passage et que la période nécessaire à l'enlèvement de la résine durcie par contact avec un liquide alcalin représente la moitié de celle nécessaire dans le cas de l'utilisation de la composition de résine classique susmentionnée, cette composition pose encore un problème, parce que la résistance au choc de la résine durcie n'est pas élevée. Ainsi, au cours de l'étape d'abrasion destinée à enlever l'excès de résine durcie à la surface du panneau, des fendillements tendent à se former dans les corps de résine durcie dans les trous de passage, amenant ainsi une rupture du colmatage par les corps de résine. Lorsqu'un tel fendillement ou rupture se produit, la couche déposée à l'intérieur des trous traversants est attaquée par la solution d'attaque dans l'étape suivante, amenant une déconnection électrique entre les motifs de circuits des deux côtés du panneau.

Résumé de l'invention

Par conséquent, la présente invention a pour objet une composition de résine durcissable améliorée que l'on utilise de façon appropriée pour le colmatage ou l'obstruction de trous traversants ou de passage de panneaux revêtus de métal.

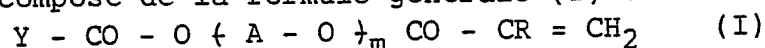
L'invention a également pour objet une composition de résine du type précité qui durcit aisément par irradiation par un rayonnement à haute énergie, plus particulièrement un rayonnement UV ou un faisceau d'électrons et qui engendre des corps en résine durcie possédant une excellente résistance au choc et une

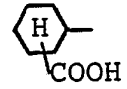
excellente solubilité dans un liquide alcalin.

En vue de réaliser les objectifs susmentionnés, la présente invention a plus particulièrement pour objet une composition de résine durcissable par une irradiation par un rayonnement de haute énergie, comprenant les ingrédients qui suivent (a) à (d) :

(a) une résine choisie dans le groupe formé par les colophanes et les colophanes modifiées et possédant un indice d'acide d'au moins 150 et une échelle de couleur Gardner non supérieure à 15,

(b) un composé de la formule générale (I) :



dans laquelle Y représente  ou ,

A représente un radical alkylène possédant de 1 à 4 atomes de carbone, R représente un atome d'hydrogène ou le radical méthyle et n représente un nombre entier dont la valeur varie de 1 à 4,

(c) un composé contenant des radicaux hydroxyle ne possédant qu'un radical acrylique ou méthacrylique seulement et au moins un radical hydroxyle et

(d) un composé de polyol possédant au moins deux radicaux hydroxyle.

25

L'expression "indice d'acide" ou "indice d'acidité" telle qu'on l'utilise dans le présent mémoire à propos des colophanes ou des colophanes modifiées se définit comme étant la quantité (mg) d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation de 1 g de l'échantillon. L'indice d'acide se mesure selon la norme JIS K5400 par titrage d'une solution de l'échantillon dans le toluène, la méthyléthylcétone ou un solvant analogue, en utilisant une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium 0,1 N et de la phénolphthaléine à titre d'indicateur.

L'expression "échelle de couleur Gardner" utilisée dans le présent mémoire descriptif à propos des colophanes ou des colophanes modifiées se définit comme étant une échelle du standard des couleurs Gardner dont la couleur correspond à la couleur d'une solution à 50% en poids d'un échantillon dans de la méthyléthylcétone et se mesure selon la norme JIS K5400. D'autres objets, caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée de l'invention qui suit.

Description détaillée de l'invention

La composition de résine conforme à la présente invention contient les ingrédients (a)-(d) à titre d'ingrédients principaux.

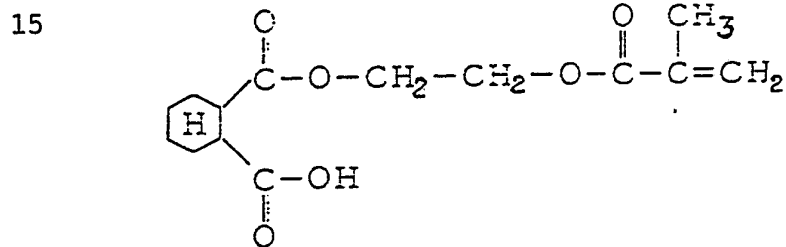
L'ingrédient (a) est une résine qui est une colophane ou une colophane modifiée et qui possède un indice d'acidité d'au moins 150 et une échelle de couleur Gardner non supérieure à 15. Un indice d'acide de la colophane ou de la colophane modifiée d'au moins 150 est nécessaire afin d'obtenir une solubilité appropriée de la composition de résine durcie dans la solution alcaline. Lorsque l'échelle de couleur Gardner de la colophane ou de la colophane modifiée excède 15, le durcissement d'une couche ou d'un corps de la composition obtenue avec laquelle les trous traversants ou de passage sont obstrués ou colmatés, ne se produit pas de manière suffisante à l'intérieur de ceux-ci.

La colophane modifiée en est de préférence une qui est modifiée par un acide ou un alcool. A titre d'exemples illustratifs d'acides convenant à la modification de la colophane, on peut citer l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide fumarique, l'anhydride fumarique, l'acide phtalique et l'anhydride phtalique. A titre d'exemples illustratifs d'alcools convenables, on

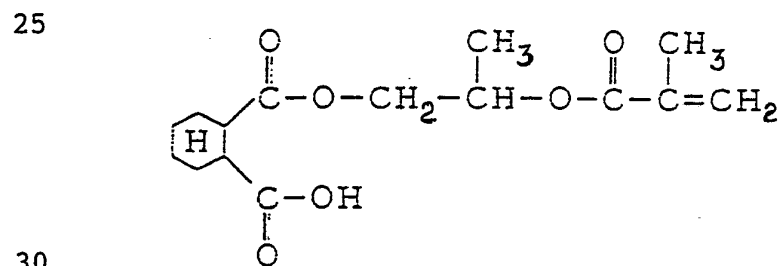
peut citer le pentaérythritol et la glycérine. Si on le souhaite, on peut utiliser la colophane ou la colophane modifiée en combinaison à une faible quantité d'une résine, comme un polymère contenant un radical carboxyle (telle que la résine SMR fabriquée par ARCO Chemical Company, E.U.A. ou la résine OXYLAC fabriquée par la société Nihon Shokubai Kagaku Kogyo K. K.), une résine novolaque de phénol ou une résine novolaque de crésol.

L'ingrédient (b) est un composé qui répond à la formule générale (I) ci-dessus. Des exemples de composés convenables sont les suivants :

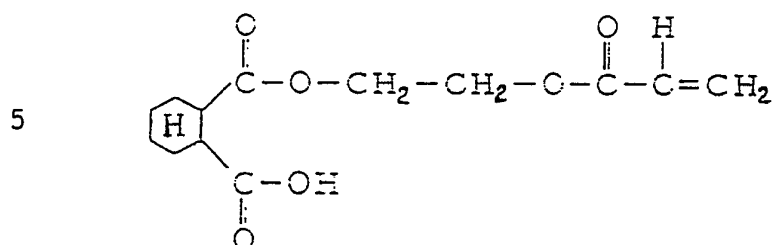
(1) Hexahydrophthalate de monoacryloyloxyéthyle



(2) Hexahydrophthalate de monométhacryloyloxy-1-isopropyle

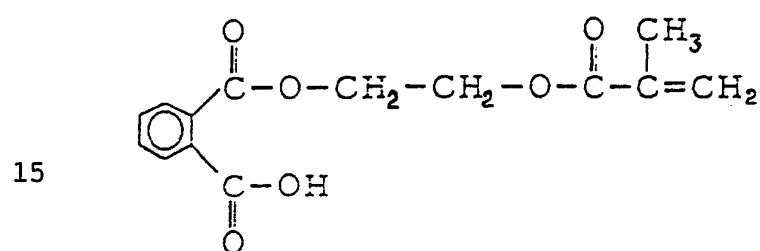


(3) Hexahydrophthalate de monoacryloyloxyéthyle



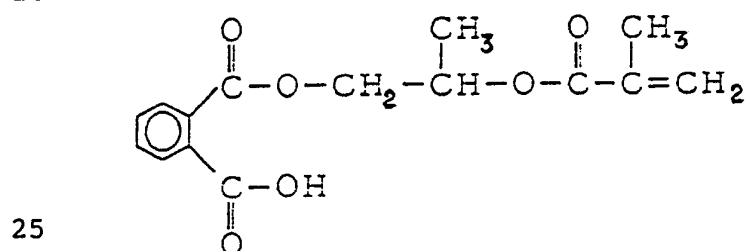
(4) Phtalate de monométhacryloyloxyéthyle

10



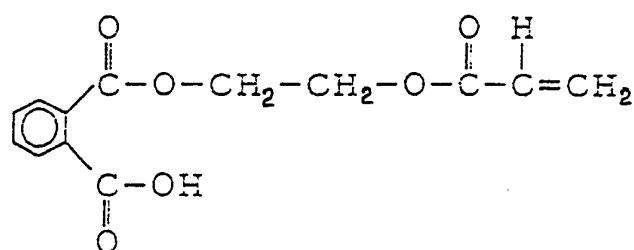
(5) Phtalate de monométhacryloyloxy-1-isopropyle

20



(6) Phtalate de monoacryloyloxyéthyle

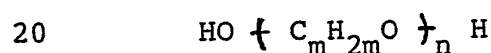
30



35

L'ingrédient (c) est un composé contenant des radicaux hydroxyle ne comportant qu'un seul radical acrylique ou méthacrylique et au moins un radical hydroxyle et est, de préférence, liquide à la température ambiante. A titre d'exemples de composés de ce genre, on peut citer l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle et le méthacrylate de 2-hydroxypropyle. Le composé contenant des radicaux hydroxyle sert à améliorer l'aptitude à l'enlèvement de la composition de résine durcie par dissolution dans une solution d'alcali.

L'ingrédient (d) est un polyol qui possède au moins deux radicaux hydroxyle et est, de préférence, la glycérine ou un diol, qui est liquide à la température ambiante. Le diol peut comprendre, par exemple, des diols contenant des fonctions éther, répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle m et n représentent chacun un nombre entier égal à 1 ou à plus de un.

A titre d'exemples illustratifs de diols contenant des fonctions éther convenables, on peut citer l'éthylène glycol, le propylène glycol, le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol et un polyalkylène glycol possédant à la fois des radicaux oxyéthylène et oxypropylène. L'utilisation d'un polyéthylène glycol qui est liquide à la température ambiante est tout particulièrement préférable. Le polyol sert à améliorer la résistance au choc d'un corps durci de la composition de résine.

Les quantités préférées des ingrédients (a) à (d) sont celles qui suivent :

ingrédient (a) : 15-60%

ingrédient (b) : 10-60%

ingrédient (c) : 10-50%

ingrédient (d) : 1-30%

- 5 sur base du poids total des ingrédients (a) à (d), où la proportion de l'ingrédient (b) varie de 30 à 85% sur base du poids total des ingrédients (b) et (c).

Les plages les plus avantageuses sont les suivantes:

- 10 ingrédient (a) : 25-50%

ingrédient (b) : 15-50%

ingrédient (c) : 15-50%

ingrédient (d) : 1-25%

- 15 sur base du poids total des ingrédients (a) à (d), où la proportion de l'ingrédient (b) varie de 35 à 80% sur base du poids total des ingrédients (b) et (c).

- 20 Une proportion de l'ingrédient (a) en-dessous de 15% en poids est indésirable parce que la viscosité de la composition de résine ainsi obtenue devient trop faible pour colmater ou obstruer de façon appropriée les trous traversants ou de passage d'un panneau et, de surcroît, parce qu'il devient difficile d'enlever la résine durcie par dissolution dans une solution d'alcali. Lorsque la quantité d'ingrédient (a) excède
- 25 60% en poids, la composition de résine qui en résulte devient visqueuse au point qu'il devient difficile de colmater ou d'obstruer les trous traversants à l'aide de cette composition.

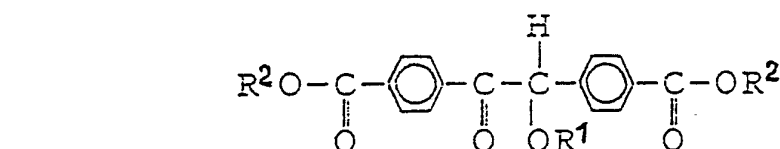
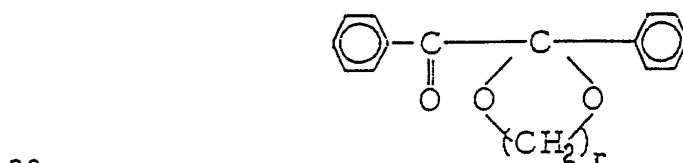
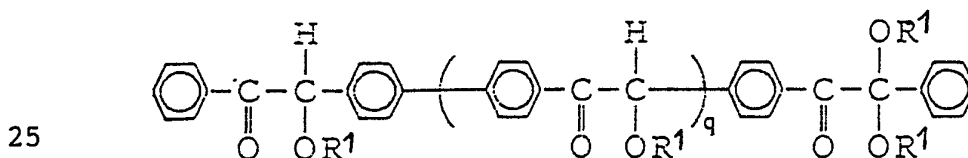
- 30 Une proportion d'ingrédient (b) inférieure à 10% en poids entraîne des difficultés d'enlèvement de la résine durcie par dissolution dans une solution d'alcali. Une proportion trop importante de l'ingrédient (b), supérieure à 60% en poids, n'est pas souhaitable parce que la composition de résine qui en résulte devient très
- 35 visqueuse.

Une proportion de l'ingrédient (c) inférieure à 10% en poids ne suffit pas à engendrer une résine durcie possédant une bonne aptitude à l'enlèvement. D'autre part, une quantité trop importante de l'ingrédient (c), supérieure à 50% en poids, n'est pas souhaitable parce que la viscosité de la composition de résine devient excessivement faible.

Une proportion d'ingrédient (d) inférieure à 1% en poids ne suffit pas à améliorer la résistance au choc d'un corps durci de la composition de résine. D'autre part, lorsque la proportion de l'ingrédient (d) excède 30% en poids, le corps durci devient mou et collant.

La composition de résine durcissable conforme à la présente invention peut, en outre, contenir un ou plusieurs autres additifs, comme un photosensibilisateur de photopolymérisation, une charge, un inhibiteur de polymérisation thermique et des agents antimousse.

A titre d'exemples illustratifs de photosensibilisateurs appropriés, on peut citer la benzoïne, des composés de phénylcétone, comme la 1-hydroxycyclohexylphénylcétone et des dérivés du type éther des composés de la benzoïne, tels que ceux représentés ci-dessous :



Dans les formules ci-dessus, R^1 et R^2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle comportant de 1 à 18 atomes de carbone, un radical cycloalkyle, ou un groupe phényle et q et r représentent
5 des nombres entiers dont la valeur varie de 1 à 6. On peut utiliser le photosensibilisateur en une proportion de 2 à 20% en poids, de préférence 4 à 15% en poids, sur base du poids de la composition de résine. A titre d'exemples illustratifs de charges appropriées, on peut
10 citer le bioxyde de silicium, le silicate d'aluminium, le silicate de magnésium et l'hydroxyde d'aluminium. La charge possède, de préférence, un calibre moyen des particules de 10 μ m et moins et s'utilise en une proportion de 20% en poids et moins sur base du poids de
15 la composition de résine. La charge sert à ajuster la viscosité de la composition de résine dans une plage appropriée.

A titre d'exemples illustratifs d'inhibiteurs de polymérisation thermique appropriés, on peut citer
20 l'hydroquinone, le 4-méthoxyphénol, le 2,6-tert-butyl-4-crésol, le 2,2-méthylènebis(4-éthyl-6-tert-butylphénol), le tert-butylcatéchol, le pyrogallol, la 2-naphtylamine, la 4-toluquinone, le phosphite de triphényle, un sel ou un chélate (Al, Cu ou Zn) de la N-nitrosophénylhydroxyl-
25 amine et l'acide éthylène diamine tétraacétique ou un sel de celui-ci. L'inhibiteur s'utilise généralement en une proportion de 0,005 à 3% en poids, sur base du poids de la composition.

A titre d'agent antimousse, on peut utiliser des
30 composés de silicone que l'on utilise généralement dans des encres pour impression sérigraphique. La proportion de l'argent fluctue généralement de 0,005 à 1% en poids, sur base de la composition de résine.

La composition de résine durcissable conforme à la
35 présente invention peut se préparer de manière

appropriée de la façon suivante. On mélange et chauffe à 40-100°C les ingrédients (b), (c) et (d), et, si cela se révèle nécessaire, un inhibiteur de polymérisation thermique, de façon à obtenir une solution homogène, à laquelle on ajoute sous agitation l'ingrédient (a) en vue d'en assurer la dissolution. On mélange ensuite la solution ainsi obtenue à un photosensibilisateur et/ou une charge, si on le souhaite et le mélange est malaxé de manière homogène en se servant d'un broyeur à rouleaux ou d'un malaxeur analogue. La résine durcie, lorsqu'elle est irradiée par des rayons UV, des faisceaux d'électrons, ou des rayons à haute énergie analogues, durcit par suite de la photopolymérisation.

Les exemples qui suivent illustrent davantage la présente invention. Dans ces exemples, les "parties" s'expriment en poids.

Exemple 1

On a préparé une composition de résine constituée des ingrédients qui suivent :

Ingrédient (a)	
Colophane modifiée *1 :	40 parties
Ingrédient (b)	
Ester acrylique *2 :	35 parties
Ingrédient (c)	
Méthacrylate de 2-hydroxyéthyle :	15 parties
Ingrédient (d)	
Polyéthylène glycol *3 :	10 parties
Ether isopropylique de la benzoïne :	8 parties
Silice *4 :	2 parties
Sel d'ammonium de la N-nitrosohydroxyl-amine *5 :	0,05 partie

*1 : Colophane modifiée à l'anhydride maléique et au pentaérythritol. Indice d'acide: 305, échelle

Gardner : 8

*2 : Hexahydrophthalate de monométhacryloyloxyéthyle

*3 : Poids moléculaire moyen : 2000

*4 : TOKUSEAL U fabriqué par Tokuyama Soda Inc.

5 *5 : CUPHERRON Q-1300 fabriqué par Wako Junyaku Inc.

On a testé la composition de résine ainsi obtenue quant à son aptitude au durcissement et à son aptitude à l'enlèvement et à la résistance au fendillement de son produit durci. Les résultats des essais sont rassemblés dans le tableau 1.

On a utilisé les procédés d'essai ou de test qui suivent :

15 Test du caractère durcissable :

On s'est servi d'un bac en forme de plateau possédant une gorge rectangulaire. Le fond de la gorge était en pente de façon que la profondeur de la gorge augmentât graduellement et continuellement de 0 à 1,5 mm dans une direction allant d'une extrémité de la gorge à l'autre opposée. Après avoir placé un film de polyester (épaisseur : 100 μ m) sur le fond de la gorge, on a rempli la gorge d'un échantillon à tester pour former une couche de résine dont on a rendu la surface supérieure plane. Par conséquent, l'épaisseur de la couche de résine augmenta ainsi graduellement d'une extrémité à l'autre, conformément à la forme de la gorge. On a ensuite fait passer le bac à une vitesse de convoyage de 1,5 m/minute en-dessous d'une lampe à mercure travaillant sous pression élevée (80 W/cm) avec une distance entre eux de 15 cm, de façon à durcir la couche de résine. On a enlevé la couche de résine traitée par les UV de la gorge, en même temps que la pellicule de polyester et on a mesuré l'épaisseur de la couche de résine à une position où la résine avait

complètement durci sur toute son épaisseur et où l'épaisseur était devenue maximale. L'épaisseur maximale (en excluant l'épaisseur de la pellicule de polyester) représente l'aptitude au durcissement de la résine de l'échantillon. Plus forte est l'épaisseur, meilleure est l'aptitude au durcissement.

Test d'aptitude à l'enlèvement :

On a appliqué un échantillon à soumettre à l'essai à un produit stratifié revêtu de cuivre (épaisseur : 1,6 mm) possédant des trous traversants revêtus de cuivre possédant un diamètre de 3 mm, en se servant d'un applicateur à rouleau, de façon à colmater les trous de passage. On a ensuite fait passer le produit stratifié, à une vitesse de convoyage de 2 m/minute, par une paire de lampes à mercure travaillant sous pression élevée (80 W/cm), la distance entre le produit stratifié et chaque lampe étant de 15 cm, de façon que la résine de colmatage dans le trou traversant fût irradiée par des rayons UV de chacun de ses côtés. On a ensuite continuellement versé une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (3% en poids) à 40°C à un débit constant sur les trous de passage colmatés. La période depuis le début du déversement jusqu'à ce que la solution passât à travers les trous traversants représente l'aptitude à l'enlèvement de la résine servant d'échantillon. Plus brève est cette période, meilleure est l'aptitude à l'enlèvement.

Essai ou test de fendillement

On a appliqué un échantillon à tester sur un stratifié revêtu de cuivre (épaisseur : 1,6 mm) de manière à former une couche de résine ayant une épaisseur de 320 μ m. On a ensuite fait défiler le stratifié à une vitesse de convoyage de 2,0 m/minute en-

dessous d'une lampe à mercure travaillant sous pression
 élevée (80 W/cm) à une distance mutuelle de 15 cm, de
 manière à faire durcir la couche de résine. On a laissé
 tomber une bille de métal pesant 5,4 g sur la couche
 durcie pour vérifier si oui ou non un fendillement
 s'était formé dans la couche de résine. On a répété ce
 mode opératoire tout en augmentant graduellement la
 hauteur de chute de la bille. La hauteur maximale au-
 delà de laquelle un fendillement s'était produit
 représente la résistance au fendillement (résistance au
 choc).

Exemple comparatif 1

On a préparé une composition de résine de la même
 manière que celle décrite à l'exemple 1, sauf que l'on
 n'a pas utilisé de polyéthylène glycol et que la
 quantité de méthacrylate d'hydroxyéthyle fut augmentée
 jusqu'à 25 parties. On a ensuite testé la composition
 quant à son aptitude au durcissement et à son aptitude à
 l'enlèvement et à la résistance au fendillement de son
 produit durci. Les résultats de l'essai sont rassemblés
 dans le tableau 1.

Tableau 1

25

	Exemple 1	Exemple comparatif
Aptitude au durcissement (μm)	840	830
Aptitude à l'enlèvement (secondes)	80	85
Résistance au fendillement (cm)	40	5

30

Exemple 2

On a répété sensiblement le même mode opératoire
 que celui décrit à l'exemple 1, sauf que l'on a utilisé

35

un polyéthylène glycol possédant un poids moléculaire moyen de 1000 à titre d'ingrédient (d). On a constaté que la résistance au fendillement du produit durci de la composition de résine était de 46 cm.

5

Exemple 3

On a répété sensiblement le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 1, sauf que l'on a utilisé un polyéthylène glycol possédant un poids moléculaire
10 moyen de 6000 à titre d'ingrédient (d). La résistance au fendillement du produit durci de la composition de résine était de 42 cm.

Exemple 4

15 On a répété sensiblement le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 1, sauf que l'on a utilisé du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle en la proportion de 20 parties et que l'on a utilisé 5 parties de glycérine au lieu de 10 parties du polyéthylène glycol. La
20 résistance au fendillement du produit durci de la composition de résine était de 39 cm.

Exemple 5

On a sensiblement répété le même mode opératoire
25 que celui décrit à l'exemple 1, sauf que l'on a utilisé du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle en une proportion de 20 parties et que l'on a utilisé 5 parties de propylène glycol au lieu de 10 parties du polyéthylène glycol. La
résistance au fendillement du produit durci de la
30 composition de résine était de 42 cm.

On peut mettre l'invention en oeuvre sous d'autres formes spécifiques, sans pour autant s'écarter de son esprit ni de ses caractéristiques essentielles. Il faut donc considérer les formes de réalisation décrites plus
35 haut à tous égards comme étant illustratives et nulle-

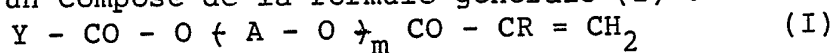
ment limitatives de la portée de l'invention telle que définie dans les revendications qui suivent.

R e v e n d i c a t i o n s

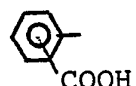
1. Composition de résine durcissable par une irradiation
par un rayonnement de haute énergie, comprenant les
5 ingrédients qui suivent (a) à (d) :

(a) une résine choisie dans le groupe formé par les
colophanes et les colophanes modifiées et possédant un
indice d'acide d'au moins 150 et une échelle de couleur
10 Gardner non supérieure à 15,

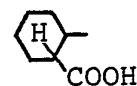
(b) un composé de la formule générale (I) :



dans laquelle Y représente



ou



15 A représente un radical alkylène possédant de 1 à 4
atomes de carbone, R représente un atome d'hydrogène ou
le radical méthyle et n représente un nombre entier dont
la valeur varie de 1 à 4,

(c) un composé contenant des radicaux hydroxyle ne
20 possédant qu'un radical acrylique ou méthacrylique
seulement et au moins un radical hydroxyle et

(d) un composé de polyol possédant au moins deux
radicaux hydroxyle.

2. Composition suivant la revendication 1,
25 caractérisée en ce que les colophanes modifiées
précitées sont des colophanes modifiées par un acide ou
un alcool.

3. Composition suivant la revendication 2,
caractérisée en ce que l'acide est choisi dans le groupe
30 formé par l'acide maléique, l'anhydride maléique,
l'acide fumarique, l'anhydride fumarique, l'acide
phtalique et l'anhydride phtalique et l'alcool est
choisi dans le groupe formé par le pentaérythritol et la
glycérine.

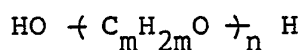
35 4. Composition suivant la revendication 1,

caractérisée en ce que l'on choisit le composé de la formule (I) dans le groupe formé par l'hexahydrophthalate de monoacryloyloxyéthyle, l'hexahydrophthalate de monométhacryloyloxy-1-isopropyle, l'hexahydrophthalate de monoacryloyloxyéthyle, le phtalate de monométhacryloyloxyéthyle, le phtalate de monométhacryloyloxy-1-isopropyle et le phtalate de monoacryloyloxyéthyle.

5. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le composé contenant des radicaux hydroxyle est un composé choisi dans le groupe formé par l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle et le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

6. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le polyol est la glycérine ou un diol qui est liquide à la température ambiante.

7. Composition suivant la revendication 6, caractérisée en ce que le diol est un composé choisi parmi les diols contenant des fonctions éther de la formule générale suivante :



dans laquelle m et n représentent chacun un nombre entier égal à 1 ou plus de 1.

8. Composition suivant la revendication 7, caractérisée en ce que le diol contenant des fonctions éther est un composé choisi dans le groupe formé par l'éthylène glycol, le propylène glycol, le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol et un polyalkylène glycol possédant à la fois des radicaux oxyéthylène et oxypropylène.

9. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les proportions des ingrédients (a) à (d) sont les suivantes :

ingrédient (a) : 15-60%

ingrédient (b) : 10-60%
ingrédient (c) : 10-50%
ingrédient (d) : 1-30%

5 sur base du poids total des ingrédients (a) à (d), la
proportion de l'ingrédient (b) variant de 30 à 85% sur
base du poids total des ingrédients (b) et (c).

10. Composition suivant la revendication 1,
caractérisée en ce que les proportions des ingrédients
10 (a) à (d) sont les suivantes :

ingrédient (a) : 25-50%
ingrédient (b) : 15-50%
ingrédient (c) : 15-50%
ingrédient (d) : 1-25%

15 sur base du poids total des ingrédients (a) à (d), la
proportion de l'ingrédient (b) variant de 30 à 80% sur
base du poids total des ingrédients (b) et (c).

11. Composition suivant la revendication 1, caractérisée
en ce qu'elle comprend, en outre, au moins un additif
20 choisi dans le groupe formé par les photosensibilisa-
teurs de photopolymérisation, les charges, les
inhibiteurs de polymérisation thermique et les agents
antimousse.

12. Composition suivant la revendication 1,
25 caractérisée en ce qu'elle est durcissable par
irradiation par des rayons UV ou des faisceaux
d'électrons pour engendrer un produit durci qui est
soluble dans un liquide aqueux alcalin.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8901212
BO 2217

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS, (HOST:STN), 1987, N0107(24):227534D, COLUMBUS, OHIO, US; * Abstract *	1-12	C08F220/28 C08F289/00 G03F7/032
D	& JP-A-62 059 606 (SOMAR CORP) 16 MARS 1987 ----		
A, P	DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS, (HOST:STN), 1989, N0112(18):169125M, COLUMBUS, OHIO, US; * Abstract *	1-12	
	& JP-A-01 278 585 (SOMAR CORP.) 8 NOV 1989 -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C08F G03F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
LA HAYE 17 JANVIER 1992		IRAGUI RETOLAZA E.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	