



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 21 202 T2 2004.12.02**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 919 873 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 21 202.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 309 759.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **27.11.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.06.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **21.01.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.12.2004**

(51) Int Cl.7: **G03F 7/038**
G03F 7/027

(30) Unionspriorität:

32929497 28.11.1997 JP

(73) Patentinhaber:

Hitachi Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

**Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,
80539 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, GB

(72) Erfinder:

**Sato, Kuniaki, Namekata-gun, Ibaraki-ken, JP;
Hirakura, Hiroaki, Kashima-gun, Ibaraki-ken, JP;
Ito, Toshihiko, Kashima-gun, Ibaraki-ken, JP;
Hirayama, Takao, Kashima-gun, Ibaraki-ken, JP;
Yoshino, Toshizumi, Kashima-gun, Ibaraki-ken, JP**

(54) Bezeichnung: **Photohärtbare Harzzusammensetzung und photoempfindliches Element**

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

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine photohärtbare Harzzusammensetzung und insbesondere eine photohärtbare Harzzusammensetzung zur Verwendung als dauerhafter Abdeckresist mit ausgezeichneter Musterformbarkeit, Hitzebeständigkeit, Haftung, mechanischen Eigenschaften, chemischer Beständigkeit, elektrischen Eigenschaften usw. in elektronischen Materialien, wie zum Beispiel einem Lötresist für gedruckte Schaltungsplatten, einem isolierenden Zwischenschichtfilm in hochdichten Mehrschichtplatinen, einem Lötresist für Halbleiterbaueinheiten usw., sowie ein lichtempfindliches Element, das diese verwendet.

[0002] Bei der Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten wurden dauerhafte Abdeckresists bisher hergestellt durch Siebdrucken einer Resistdruckfarbe vom wärme- oder UV-härtbaren Typ. Angesichts der neueren Entwicklung von höher integrierten elektronischen Vorrichtungen werden präzisere Verdrahtungsmuster und Isolierungsmuster in gedruckten Schaltungsplatten benötigt. Die Resistmusterbildung durch herkömmliche Siebdruckverfahren ergab jedoch Schwierigkeiten bei der Bildung präziserer Resistmuster aufgrund der Entstehung von Auslaufungen, Läufern usw. während des Druckens. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden wurde die Resistmusterbildung durch Photolithographie vorgeschlagen. Insbesondere werden Resistmuster gebildet durch Thermokompression eines lichtempfindlichen Resists vom Trockenfilmtyp auf ein Substrat oder durch Aufbringen eines flüssigen lichtempfindlichen Resists auf ein Substrat mittels Vorhang- oder Sprühbeschichten, gefolgt von der Bestrahlung mit aktinischer Strahlung, wie zum Beispiel UV-Strahlung usw., durch eine Maske vom negativen Typ und Entwicklung. Der lichtempfindliche Resist vom Trockenfilmtyp neigt dazu, während der Thermokompression auf das Substrat Luft einzuschließen, um Schäume zu bilden, wodurch die Haftung verringert wird oder das Resistmuster gestört wird, womit ein Risiko verminderter Resistleistungsfähigkeit einhergeht. Demgegenüber gibt es flüssige lichtempfindliche Resiste von zwei Typen, nämlich vom Lösungsmittelentwicklungstyp und vom Alkalientwicklungstyp. Dabei überwiegt inzwischen jedoch der Alkalientwicklungstyp im Hinblick auf die Arbeitsplatz- und Umweltfreundlichkeit, wie in der JP-A-51-243869 und der JP-A-1-141904 beschrieben, wonach zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit, der chemischen Beständigkeit und der elektrischen Eigenschaften von Beschichtungsfilm, des Weiteren eine Belichtung mit Ultraviolettstrahlung oder ein Erhitzen durchgeführt wird, wodurch die Vernetzungsreaktion gefördert wird.

[0003] Die EP-A-0 663 411 beschreibt eine Photoabbildungsresistdruckfarbe, enthaltend ein Polycarbon säureharz, das ein Reaktionsprodukt von Bernsteinsäureanhydrid mit einem zusätzlichen Reaktionsprodukt aus (a) einem Epoxyharz mit (b) einer Monocarbonsäure mit ungesättigter Gruppe ist.

[0004] Der herkömmliche flüssige lichtempfindliche Resist besitzt jedoch immer noch Nachteile hinsichtlich praktischer Eigenschaften, wie zum Beispiel der Feuchtigkeits-Hitzebeständigkeit und Hitzebeständigkeit. Der flüssige lichtempfindliche Resist vom Alkalientwicklungstyp umfasst eine Hauptkomponente mit hydrophilen Gruppen, um die Alkalientwicklung zu ermöglichen und es wird angenommen, dass es dadurch erleichtert wird, dass chemische Lösungen, Wasser usw. dadurch eindringen, wodurch die Anwendungseigenschaften des Resistfilms verschlechtert werden.

[0005] Angesichts der neueren Entwicklung zu kleineren Größen, geringeren Gewichten und höherer Leistung elektronischer Vorrichtungen, sind Halbleiterbaueinheiten geringerer Größe und höherer Pin-Zahlen nunmehr praktisch verfügbar und deren Massenproduktion ist im Gange. Halbleiterbaueinheiten, wie zum Beispiel BGA (Ball Grid Array), CSP (Chip Size Package) usw., erfordern insbesondere eine PCT-Beständigkeit (Beständigkeit im Druck-Kochtest), die als Feuchtigkeits-Hitzebeständigkeit bezeichnet werden kann im Hinblick auf die höhere Verlässlichkeit. Unvorteilhafterweise können herkömmliche flüssige lichtempfindliche Resiste solchen harten Bedingungen nur für wenige Stunden bis zu wenigen zehn Stunden widerstehen. Darüber hinaus werden die Verkapselungstemperaturen angesichts der neueren Entwicklung des Wechsels des Verkapselungsverfahrens vom Einschleibeverkapseln zum Oberflächenverkapseln zunehmend höher. So wird im Fall des Oberflächenverkapselns ein Weichlötmittel im Vorhinein auf bestimmte Bereiche aufgedruckt und die Baueinheit wird dann insgesamt durch Infrarotstrahlung erhitzt, um das Lötmittel zu verflüssigen und wieder fest werden zu lassen, wobei die erreichten Temperaturen der Baueinheit im Inneren und außen beträchtliche Werte von zum Beispiel 220° bis 240°C annehmen. Bei dem herkömmlichen flüssigen lichtempfindlichen Resist besteht demgemäß das Problem der so genannten verminderten Wiederverflüssigungsbeständigkeit, zum Beispiel der Bildung von Rissen auf dem Beschichtungsfilm durch thermischen Schock oder des Abblätterns des Beschichtungsfilms von dem Substrat oder Versiegelungsmaterial. Dessen Verbesserung ist demnach wünschenswert.

[0006] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine photohärtbare Harzzusammensetzung bereitzustellen, die in der Lage ist, einen gehärteten Film von höherer Leistungsfähigkeit mit ausgezeichneter

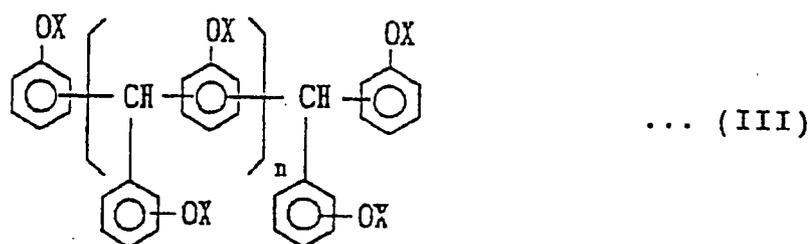
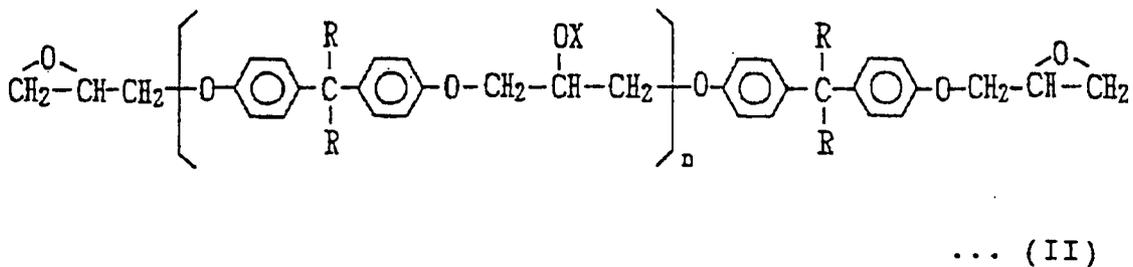
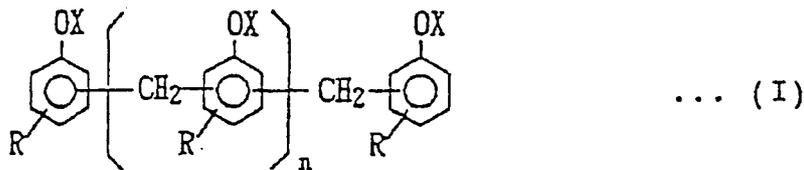
Hitzebeständigkeit, Feuchtigkeits-Hitzebeständigkeit, Haftung, mechanischen Eigenschaften und elektrischen Eigenschaften zu ergeben und geeignet ist zur Verwendung bei der Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten, hochdichten Mehrschichtplatinen, Halbleiterbaueinheiten usw. Die vorliegende Erfindung stellt demgemäß eine photohärtbare Harzzusammensetzung bereit, die (A) ein säuremodifiziertes Vinylgruppen enthaltendes Epoxyharz, (B) ein thermoplastisches Elastomer, (C) einen Photopolymerisationsinitiator, (D) ein Verdünnungsmittel und (E) ein Härtemittel umfasst, wobei das thermoplastische Elastomer eines oder mehrere von Elastomeren auf Styrolbasis, olefinischen Elastomeren, Elastomeren auf Urethanbasis, Elastomeren auf Polyesterbasis, Elastomeren auf Polyamidbasis, Acrylelastomeren und Elastomeren auf Silikonbasis umfasst.

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt darüber hinaus ein photoempfindliches Element bereit, das ein Trägermaterial und eine Schicht der photohärtbaren Harzzusammensetzung auf dem Trägermaterial umfasst. Gehärtete Filme der Harzzusammensetzung besitzen ausgezeichnete Hitzebeständigkeit, Feuchtigkeits-Hitzebeständigkeit, Haftung, mechanische Eigenschaften und elektrische Isolierbarkeit.

[0008] Die Erfindung wird durch die beigefügte Fig. 1 näher erläutert, die eine Auftragung ist, die die Ergebnisse der Viskoelastizität von in Beispiel und Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Beschichtungsfilmen zeigt.

[0009] Die Elastizitätsmodule von gehärteten Filmen der Zusammensetzung betragen bevorzugt 0,1 bis 10 Mpa bei dynamischer Viskoelastizitätsmessung im Bereich von 180° bis 260°C.

[0010] Säuremodifiziertes Vinylgruppen enthaltendes Epoxyharz zur Verwendung als Komponente (A) in der vorliegenden Erfindung ist bevorzugt ein durch eine Vinylgruppen enthaltende Monocarbonsäure modifiziertes Epoxyharz und wird bevorzugt erhalten durch Umsetzung von (a) mindestens einem Epoxyharz, ausgewählt aus Epoxyharz vom Novolaktyp der folgenden Formel (I), Epoxyharz vom Bisphenol-A-Typ oder Bisphenol-F-Typ der folgenden Formel (II) und Epoxyharz vom Salicylaldehydtyp der folgenden Formel (III) mit (b) einer Vinylgruppen enthaltenden Monocarbonsäure.



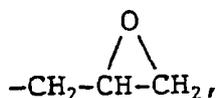
worin X für ein Wasserstoffatom oder eine Glycidylgruppe steht; R für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe steht; und n für eine ganze Zahl von 1 oder mehr, bevorzugt 2 bis 100 steht.

[0011] In der erfindungsgemäßen photohärtbaren Harzzusammensetzung kann das säuremodifizierte Vinylgruppen enthaltende Epoxyharz (A) durch ultraviolette Strahlung oder Hitze der Vernetzungsreaktion (Härtungsreaktion) unterworfen werden und erleidet dadurch Verzerrungen aufgrund der härtungsbedingten Schrumpfung (innere Spannung), was zum Problem verminderter Flexibilität und Haftung führt. Durch Zugabe eines flexiblen Elastomers (B) dazu kann die Spannung des gehärteten Films vermindert werden, um den gehärteten Beschichtungsfilm zu verbessern. Bei der vorliegenden Erfindung werden ein säuremodifiziertes Vinylgruppen enthaltendes Epoxyharz (A) und ein Elastomer (B) zusammen verwendet, um daraus eine Polymerlegierung bzw. ein Polymergemisch zu bilden, wodurch die härtungsbedingte Schrumpfung und die Flexibilität des gehärteten Films verbessert wird und die Elastizitätsmodule auf 1–100 MPa bei dynamischer Viskoelastizitätsmessung im Bereich von 200° bis 220°C (der Wiederverflüssigungstemperatur) vermindert werden und die Haftungsscherfestigkeit gegenüber einem Dichtungsmaterial verbessert wird. Wenn die Elastizitätsmodulen weniger als 1 MPa betragen, wird die mechanische Festigkeit vermindert, wohingegen die Haftungsscherfestigkeit oberhalb von 100 MPa vermindert wird.

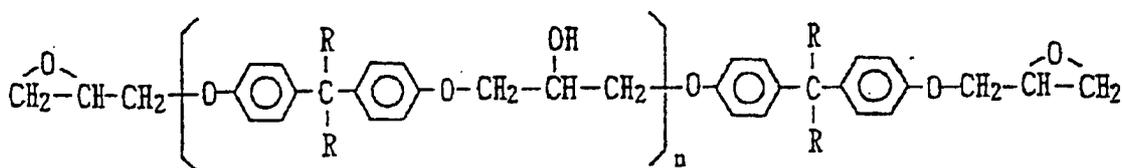
[0012] Säuremodifizierte Vinylgruppen enthaltende Epoxyharze (A) zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfassen neben dem Reaktionsprodukt (A') des Epoxyharzes (a) mit Vinylgruppen enthaltender Monocarbonsäure (b) das Reaktionsprodukt (A''), das durch weitere Umsetzung des Reaktionsprodukts (A') mit einem eine gesättigte Gruppe oder eine ungesättigte Gruppe enthaltenden polybasigen Säureanhydrid (C) erhalten wird. Im Falle dieser Reaktionsprodukte scheint es insbesondere so zu sein, dass Hydroxylgruppen durch die erste Umsetzung, d. h. durch die Additionsreaktion der Epoxygruppe des Epoxyharzes (a) mit der Carboxylgruppe der Vinylgruppen enthaltenden Monocarbonsäure (b), gebildet wird und die resultierenden Hydroxylgruppen (einschließlich der in dem Epoxyharz (a) ursprünglich vorhandenen Hydroxygruppen) und die Säureanhydridgruppen des eine gesättigte Gruppe oder eine ungesättigte Gruppe enthaltenden polybasigen Säureanhydrids (c) bei der zweiten Umsetzung einer Halbveresterungsreaktion unterworfen werden.

[0013] Epoxyharz vom Novolaktyp der Formel (I) umfasst Epoxyharz vom Phenolnovolaktyp und Epoxyharz vom Cresolnovolaktyp, die erhalten werden können durch Umsetzen von Phenolnovolakharz bzw. Cresolnovolakharz mit Epichlorhydrin.

[0014] Epoxyharz vom Bisphenol-A-Typ und Epoxyharz vom Bisphenol-F-Typ der Formel (II), bei dem X für eine Glycidylgruppe,



steht, können erhalten werden durch Umsetzen der Hydroxylgruppe von Epoxyharz vom Bisphenol-A-Typ und Epoxyharz vom Bisphenol-F-Typ der folgenden Formel (IV) mit Epichlorhydrin. Um die Reaktion der Hydroxylgruppe mit Epichlorhydrin zu beschleunigen, wird es bevorzugt, die Reaktion bei einer Reaktionstemperatur von 50° bis 120°C in Gegenwart eines Alkalimetallhydroxids in einem polaren organischen Lösungsmittel, wie zum Beispiel Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid usw., durchzuführen. Wenn die Reaktionstemperatur unterhalb von 50°C liegt, wird die Umsetzung verlangsamt, während oberhalb von 120°C unvorteilhafter Weise viele Nebenreaktionen stattfinden.



... (IV)

worin R für einen Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe steht und n für eine ganze Zahl von 1 oder mehr steht.

[0015] Epoxyharz vom Salicylaldehydtyp der Formel (III) umfasst insbesondere FAE-2500, EPPN-501H, EPPN-502H (welches Handelsnamen für kommerziell von Nippon Kayaku Co., Ltd. Japan erhältliche Produkte sind) usw.

[0016] Eine Vinylgruppe enthaltende Monocarbonsäuren (b) zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung

umfassen zum Beispiel Acrylsäure, Acrylsäuredimer, Methacrylsäure, β -Furfurylacrylsäure, β -Styrylacrylsäure, Zimtsäure, Crotonsäure, α -Cyanozimtsäure usw. und des Weiteren halbveresterte Verbindungen, die das Produkt der Umsetzung eines eine Hydroxylgruppe enthaltenden Acrylats und eines gesättigten oder ungesättigten dibasischen Säureanhydrids sind, und halbveresterte Verbindungen, die das Produkt der Umsetzung eines eine Vinylgruppe enthaltenden Monoglycidylethers oder eines eine Vinylgruppe enthaltenden Monoglycidylesters und eines gesättigten oder ungesättigten dibasischen Säureanhydrids sind. Diese halbveresterten Verbindungen können erhalten werden durch Umsetzen eines eine Hydroxylgruppe enthaltenden Acrylats, eines eine Vinylgruppe enthaltenden Monoglycidylethers oder eines eine Vinylgruppe enthaltenden Monoglycidylesters mit gesättigtem oder ungesättigtem dibasischen Säureanhydrid in äquimolarem Verhältnis. Diese eine Vinylgruppe enthaltenden Monocarbonsäuren (b) können alleine oder in Kombination von zwei oder mehr derselben verwendet werden. Eine Hydroxylgruppe enthaltende Acrylate, eine Vinylgruppe enthaltende Monoglycidylether und eine Vinylgruppe enthaltende Monoglycidylester zur Verwendung in der Herstellung der halbveresterten Verbindungen, die ein Beispiel für eine Vinylgruppe enthaltende Monocarbonsäuren sind, umfassen zum Beispiel Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, Polyethylenglycolmonoacrylat, Polyethylenglycolmonomethacrylat, Trimethylolpropandiacrylat, Trimethylolpropandimethacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittrime-thacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Pentaerythritpentamethacrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat usw.

[0017] Gesättigte oder ungesättigte zweibasige Säureanhydride zur Verwendung in der Herstellung der halbveresterten Verbindungen umfassen zum Beispiel Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Ethyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, Ethylhexahydrophthalsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid usw.

[0018] Die erfindungsgemäße Umsetzung des Epoxyharzes (a) mit der eine Vinylgruppe enthaltenden Monocarbonsäure (b) wird durchgeführt bei einem Verhältnis von eine Vinylgruppe enthaltenden Monocarbonsäure (b) zu Epoxygruppen des Epoxyharzes (a) von, bezogen auf das Äquivalentgewicht, bevorzugt 0,8 bis 1,05 : 1, mehr bevorzugt 0,9–1,0 : 1.

[0019] Das Epoxyharz (a) und die eine Vinylgruppe enthaltende Monocarbonsäure (b) werden durch Auflösen in einem organischen Lösungsmittel umgesetzt. Das für diese Zwecke verwendete organische Lösungsmittel umfasst zum Beispiel Ketone, wie zum Beispiel Ethylmethylketon, Cyclohexanon usw.; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Toluol, Xylol, Tetramethylbenzol usw.; Glycolether, wie zum Beispiel Methylcellosolve, Butylcellosolve, Methylcarbitol, Butylcarbitol, Propylenglycolmonomethylether, Dipropylenglycolmonoethylether, Dipropylenglycoldiethylether, Triethylenglycolmonoethylether usw.; Ester, wie zum Beispiel Ethylacetat, Butylacetat, Butylcellosolveacetat, Carbitolacetat usw.; aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Octan, Decan usw.; Erdöllösungsmittel, wie zum Beispiel Petrolether, Naphtha, hydriertes Naphtha, Lösungsmittelnaphtha usw.; und dergleichen.

[0020] Es wird bevorzugt einen Katalysator zu verwenden, um die Reaktion zu begünstigen. Katalysatoren für diesen Zweck umfassen zum Beispiel Triethylamin, Benzylmethylamin, Methyltriethylammoniumchlorid, Benzyltrimethylammoniumchlorid, Benzyltrimethylammoniumbromid, Benzyltrimethylammoniumiodid, Triphenylphosphin usw. Der Katalysator wird in einer Menge von bevorzugt 0,1 bis 10 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgewichts aus Epoxyharz (a) und eine Vinylgruppe enthaltende Carbonsäure (b), verwendet.

[0021] Um die Polymerisierung während der Umsetzung zu verhindern, wird es bevorzugt, einen Polymerisationsinhibitor zu verwenden. Der Polymerisationsinhibitor umfasst zum Beispiel Hydrochinon, Methylhydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Catechol, Pyrogallol usw. und wird in einer Menge von bevorzugt 0,01 bis 1 Gewichtsteil bezogen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgewichts des Epoxyharzes (a) und der eine Vinylgruppe enthaltenden Monocarbonsäure (b) verwendet. Die Reaktionstemperatur beträgt bevorzugt 60° bis 150°C, mehr bevorzugt 80° bis 120°C.

[0022] Falls erforderlich, kann die eine Vinylgruppe enthaltende Monocarbonsäure (b) zusammen mit einem mehrbasigen Säureanhydrid, wie zum Beispiel Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, Benzophenontetracarbonsäureanhydrid, Biphenyltetracarbonsäureanhydrid usw., verwendet werden.

[0023] Das säuremodifizierte Vinylgruppen enthaltende Epoxyharz (A) zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfasst Harze, die erhalten werden durch Umsetzen des Reaktionsprodukts (A') mit eine gesättigte

Gruppe oder eine ungesättigte Gruppe enthaltenden mehrbasigen Säureanhydrid (c).

[0024] Eine gesättigte Gruppe oder eine ungesättigte Gruppe enthaltende mehrbasige Säureanhydride (c) umfassen zum Beispiel Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Ethyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, Ethylhexahydrophthalsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid usw.

[0025] Bei der Umsetzung des Reaktionsprodukts (A') mit dem eine gesättigte Gruppe oder eine ungesättigte Gruppe enthaltenden mehrbasigen Säureanhydrid (c) werden 0,1 bis 1,0 Äquivalentgewichte des eine gesättigte Gruppe oder eine ungesättigte Gruppe enthaltenden mehrbasigen Säureanhydrids (c) mit einem Äquivalentgewicht von Hydroxylgruppen des Reaktionsprodukts (A') zur Umsetzung gebracht, wodurch der Säurewert des säuremodifizierten Vinylgruppen enthaltenden Epoxyharzes (A) angepasst werden kann. Die Säurezahl des säuremodifizierten Vinylgruppen enthaltenden Epoxyharzes (A) beträgt bevorzugt 30 bis 150 mg-KOH/g, mehr bevorzugt 50 bis 120 mgKOH/g. Wenn die Säurezahl unterhalb von 30 mgKOH/g liegt, wird die Löslichkeit der photohärtbaren Harzzusammensetzung in verdünnter Alkalilösung verringert, wohingegen oberhalb von 150 mgKOH/g die elektrischen Eigenschaften des gehärteten Films verschlechtert werden.

[0026] Die Reaktionstemperatur für die Umsetzung des Reaktionsprodukts (A') mit dem eine gesättigte Gruppe oder eine ungesättigte Gruppe enthaltenden mehrbasigen Säureanhydrid (c) beträgt bevorzugt 60° bis 120°C.

[0027] Zum Beispiel können hydriertes Epoxyharz vom Bisphenol-A-Typ als Epoxyharz (a) und Harze aus der Styrol-Maleinsäure-Reihe, wie zum Beispiel Hydroxyethyl-Acrylat modifiziertes Styrol-Maleinsäureanhydridcopolymer usw., teilweise verwendet werden.

[0028] Das Elastomer (B) zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfasst eines oder mehrere von Elastomeren auf Styrolbasis, olefinischen Elastomeren, Elastomeren auf Urethanbasis, Elastomeren auf Polyesterbasis, Elastomeren auf Polyamidbasis, Acrylelastomeren und Elastomeren auf Siliconbasis. Das Elastomer (B) besteht aus einer harten Segmentkomponente und einer weichen Segmentkomponente, wobei die harte Segmentkomponente im Allgemeinen zur Hitzebeständigkeit und Festigkeit beiträgt, wohingegen die weiche Segmentkomponente im Allgemeinen zur Flexibilität und Zähigkeit beiträgt.

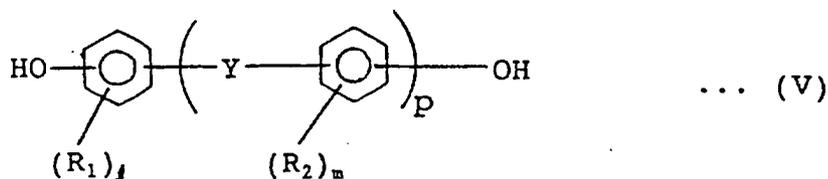
[0029] Elastomere auf Styrolbasis umfassen zum Beispiel Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer, Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymer, Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol-Blockcopolymer und Styrol-Ethylen-Propylen-Styrol-Blockcopolymer. Neben Styrol als Grundbestandteil des Elastomers auf Styrolbasis können Styrolerivate, wie zum Beispiel α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol usw., verwendet werden. Das Elastomer auf Styrolbasis umfasst insbesondere Tafuplen, Soruplen T, Asalen und Tafutec (wobei alle voranstehenden Bezeichnungen Handelsnamen für kommerziell von Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan verfügbare Produkte sind), Elastomer AR (Handelsname für ein kommerziell von Aron Kasei Co., Ltd., Japan verfügbares Produkt), Clayton G und Perreflex (wobei die voranstehenden Bezeichnungen Handelsnamen für kommerziell von Shell Japan Co., Ltd., Japan verfügbare Produkte sind), JSR-TR, TSR-SIS und Dynaron (wobei die voranstehenden Bezeichnungen Handelsnamen für kommerziell von Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Japan verfügbare Produkte sind), Denka STR (Handelsname für ein kommerziell von Denki Kagaku Kogyo K. K., Japan verfügbares Produkt), Qeentack (Handelsname für ein kommerziell von Japanese Geon Co., Ltd., Japan verfügbares Produkt), TPE-SB-Serie (Handelsnamen für kommerziell von Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan verfügbare Produkte), Ruberon (Handelsname für ein kommerziell von Mitsubishi Chemical Corp., Japan verfügbares Produkt), Septon und Hyplar (wobei die voranstehenden Bezeichnungen Handelsnamen für kommerziell von Kuraray Co., Ltd. Japan verfügbare Produkte sind), Sumiflex (Handelsname für ein kommerziell von Sumitomo Bakelite Co., Ltd., Japan verfügbares Produkt), Rheostomer und Actimer (wobei die voranstehenden Bezeichnungen Handelsnamen für kommerziell von Riken Vinyl Industry Co., Ltd., Japan verfügbare Produkte sind) usw.

[0030] Olefinische Elastomere sind Copolymere von α -Olefinen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methylpenten usw., und umfassen zum Beispiel Ethylenpropylen-copolymer (ERR), Ethylenpropylen-dien-copolymer (EPDM) usw. Diese umfassen außerdem α -Olefin-copolymere mit nichtkonjugierten Dienen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel Dicyclopentadien, 1,4-Hexadien, Cyclooctadien, Methylenbornen, Ethylidennbornen, Butadien, Isopren usw., und umfassen auch carboxylmodifiziertes NBR, d. h. Butadien-Acrylonitril-Copolymer, das mit Methacrylsäure copolymerisiert ist. Diese umfassen insbesondere Ethylen- α -Olefin-copolymerkautschuk, Ethylen- α -Olefin-nichtkonjugiertes Dien-copolymerkautschuk, Propylen- α -Olefin-copolymerkautschuk, Buten- α -Olefin-copolymerkautschuk usw. und

umfassen insbesondere Mirastomer (Handelsname für ein kommerziell von Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Japan verfügbares Produkt), Exact (Handelsname für ein kommerziell von Exxon Chemical Corp., USA verfügbares Produkt), Engage (Handelsname für ein kommerziell von Dow Chemical Co., USA verfügbares Produkt), hydrierter Styrol-Butadienkautschuk „Dynabon HSBR“ (Handelsname für ein kommerziell von Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Japan verfügbares Produkt), Butadienacrylonitrilcopolymere der „NBR-Serie“ (Handelsnamen für kommerziell von Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Japan verfügbare Produkte), Butadienacrylonitrilcopolymere, die an beiden Enden mit Carboxylgruppen mit Vernetzungsstellen modifiziert sind, der „ZER-Serie“ (Handelsnamen für kommerziell von Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Japan verfügbare Produkte) usw.

[0031] Elastomere auf Urethanbasis bestehen aus zwei Struktureinheiten, d. h. einem harten Segment bestehend aus niederpolymerem Glycol und Diisocyanat und weichen Segmenten bestehend aus hochpolymerem (langkettigem) Diol und Diisocyanat. Hochpolymere (langkettige) Diole umfassen zum Beispiel Polypropylenglycol, Polytetramethylenoxid, Poly(1,4-butylenadipat), Poly(ethylen-1,4-butylenadipat), Polycaprolacton, Poly(1,6-hexylencarbonat), Poly(1,6-hexylenneopentylendipat) usw. Das hochpolymere (langkettige) Diol besitzt zahlenmittlere Molekulargewichte von bevorzugt 500 bis 10.000. Neben Ethylenglycol können auch kurz-kettige Diole, wie zum Beispiel Propylenglycol, 1,4-Butandiol, Bisphenol A usw. verwendet werden. Das kurz-kettige Diol besitzt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von bevorzugt 48 bis 500. Die Elastomere auf Urethanbasis umfassen insbesondere Pandex T-2185 und T-2983N (wobei die voranstehenden Bezeichnungen Handelsnamen für kommerziell von Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Japan verfügbare Produkte sind), Silactone E790 usw.

[0032] Elastomere auf Polyesterbasis umfassen Polykondensationsprodukte von Dicarbonsäuren oder ihren Derivaten und Diolverbindungen oder ihren Derivaten. Dicarbonsäuren umfassen insbesondere aromatische Dicarbonsäuren, wie zum Beispiel Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalendicarbonsäure usw., aromatische Dicarbonsäuren, wobei das Wasserstoffatom des aromatischen Kerns durch eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Phenylgruppe usw. substituiert ist, aliphatische Dicarbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure usw., alicyclische Dicarbonsäuren, wie zum Beispiel Cyclohexandicarbonsäure usw., und dergleichen. Diese Verbindungen können alleine oder in Kombination von zwei oder mehr derselben verwendet werden. Diolverbindungen umfassen insbesondere aliphatische Diole und alicyclische Diole, wie zum Beispiel Ethylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,4-Cyclohexandiol usw., und außerdem zweiwertige Phenole der folgenden Formel (V)



worin Y ausgewählt ist aus Alkylengruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylengruppen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, -O-, -S- und -SO₂- oder für eine direkte Kombination von Benzolringen steht; R₁ und R₂ jeweils für ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen, 1 und m jeweils für eine ganze Zahl von 0 bis 1 stehen; und p für 0 oder 1 steht. Die zweiwertigen Phenole umfassen zum Beispiel Bisphenol A, bis-(4-Hydroxyphenyl)methan, bis-(4-Hydroxy-3-methylphenyl)propan, Resorcinol usw. Diese Verbindungen können alleine oder in Kombination von zwei oder mehr derselben verwendet werden. Multi-blockcopolymere, deren aromatische Polyester- (zum Beispiel Polybutylenterephthalat-) Regionen zu harten Segmentkomponenten (bzw. Hart-Segment-Komponenten) gemacht werden und deren aliphatische Polyester- (zum Beispiel Polytetramethylenglycol-) Regionen zu weichen Segmentkomponenten (bzw. Weich-Segment-Komponenten) gemacht werden, können verwendet werden. Verschiedene Typen sind je nach Arten, Verhältnis und Unterschieden in den Molekulargewichten der harten Segmente (bzw. Hart-Segment-Komponente) und der weichen Segmente (bzw. Weich-Segment-Komponente) verfügbar. Diese umfassen zum Beispiel Hitrel (Handelsname für ein kommerziell von DuPont-Toray Co., Ltd., Japan verfügbares Produkt), Perphen (Handelsname für ein kommerziell von Toyobo Co., Ltd., Japan verfügbares Produkt) usw.

[0033] Elastomere auf Polyamidbasis können in zwei Haupttypen eingeteilt werden, nämlich solche vom Polyetherblockamidtyp mit Polyamid als harter Phase und Polyether oder Polyester als weicher Phase und solche vom Polyether-Esterblocktyp, wobei Polyamid für diese Zwecke Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-11, Polyamid-12 usw. umfasst und Polyether für diese Zwecke Polyoxyethylen, Polyoxypropylen, Polytetramethylenglycol usw. umfasst. Insbesondere umfassen die Elastomere auf Polyamidbasis UBE Polyamide Elastomer (Han-

delsname für ein kommerziell von Ube Industries, Ltd., Japan verfügbares Produkt), Diamid (Handelsname für ein kommerziell von Daicel-Hüls Co., Ltd., Japan verfügbares Produkt), Glyron ELY (Handelsname für ein kommerziell von Ames Japan, Ltd., Japan verfügbares Produkt), Nopamid (Handelsname für ein kommerziell von Mitsubishi Chemical Corp., Japan verfügbares Produkt), Glylax (Handelsname für ein kommerziell von Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Japan verfügbares Produkt) usw.

[0034] Acrylelastomere bestehen aus Acrylatester als Hauptkomponente, wie zum Beispiel Ethylacrylat, Butylacrylat, Methoxyethylacrylat, Ethoxyethylacrylat usw., und außerdem aus einem vernetzenden Monomer, wie zum Beispiel Glycidylmethacrylat, Alkylglycidylether usw. Darüber hinaus kann dieses mit Acrylonitril oder Ethylen copolymerisiert sein. Insbesondere umfassen die Acrylelastomere Acrylonitrilbutylacrylatcopolymer, Acrylonitrilbutylacrylatethylacrylatcopolymer, Acrylonitrilbutylacrylatglycidylmethacrylatcopolymer usw.

[0035] Elastomere auf Siliconbasis bestehen aus Organopolysiloxan als Hauptkomponente und können eingeteilt werden in Elastomere auf Polydimethylsiloxanbasis, Elastomere auf Polymethylphenylsiloxanbasis und Elastomere auf Polydiphenylsiloxanbasis. Diese können teilweise modifiziert sein mit einer Vinylgruppe, einer Alkoxygruppe usw. Die Elastomere auf Siliconbasis umfassen insbesondere die der KE-Serie (Handelsnamen für kommerziell von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Japan verfügbare Produkte), der SE-Serie, der CY-Serie und der SH-Serie (wobei die voranstehenden Bezeichnungen Handelsnamen für kommerziell von Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd., Japan verfügbare Produkte sind) usw.

[0036] Neben den genannten thermoplastischen Elastomeren können kautschukmodifizierte Epoxyharze verwendet werden. Kautschukmodifizierte Epoxyharze können erhalten werden durch Modifizieren eines Teils oder aller Epoxygruppen des Epoxyharzes vom Bisphenol-F-Typ, des Epoxyharzes vom Bisphenol-A-Typ, des Epoxyharzes vom Salicylaldehydtyp, des Epoxyharzes vom Phenolnovolakttyp oder des Epoxyharzes vom Cresolnovolakttyp mit zum Beispiel Butadienacrylonitrilkautschuk, der an beiden Enden mit Carboxylgruppen modifiziert ist, terminal aminomodifiziertem Siliconkautschuk usw. Von diesen Elastomeren werden mit Carboxylgruppen an beiden Enden modifizierte Butadienacrylonitrilcopolymere, Espel, welches ein Elastomer auf Polyesterbasis mit Hydroxylgruppen ist (Espel 1612 und 1620, Handelsnamen für kommerziell von Hitachi Chemical Co., Ltd., Japan verfügbare Produkte) im Hinblick auf die Haftungsscherfestigkeit bevorzugt.

[0037] Der Mischungsanteil des Elastomers (B) beträgt bevorzugt 2 bis 30 Gewichtsteile, mehr bevorzugt 4 bis 20 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile des säuremodifizierten Vinylgruppen enthaltenden Epoxyharzes (A). Unterhalb von 2 Gewichtsteilen neigen die Elastizitätsmodule des gehärteten Films im Bereich hoher Temperaturen dazu, nicht verringert zu werden, wohingegen oberhalb von 50 Gewichtsteilen die nicht belichteten Regionen dazu neigen, unlöslich in der Entwicklungslösung zu sein.

[0038] Photopolymerisationsinitiatoren (C) zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfassen zum Beispiel Benzoin, wie zum Beispiel Benzoin, Benzoinmethylether, Benzoinisopropylether usw.; Acetophenone, wie zum Beispiel Acetophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 2,2-Diethoxy-2-phenylacetophenon, 1,1-Dichloracetophenon, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-2-morpholino-1-propan, N,N-Dimethylaminoacetophenon usw.; Anthrachinone, wie zum Beispiel 2-Methylantrachinon, 2-Ethylantrachinon, 2-tert-Butylantrachinon, 1-Chloranthrachinon, 2-Anylantrachinon, 2-Aminoanthrachinon usw.; Thioxanthone, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2-Chlorthioxanthon, 2,4-Diisopropylthioxanthon usw.; Ketale, wie zum Beispiel Acetophenondimethylketal, Benzoldimethylketal usw.; Benzophenone, wie zum Beispiel Benzophenon, Methylbenzophenon, 4,4'-Dichlorbenzophenon, 4,4'-Bisdiethylaminobenzophenon, Michler's Keton, 4-Benzoyl-4'-methylphenylsulfid usw.; 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid usw. Diese Verbindungen können alleine oder in Kombination von zwei oder mehr davon verwendet werden.

[0039] Darüber hinaus kann ein Photopolymerisationsinitiationspromotor, wie zum Beispiel tertiäre Amine, zum Beispiel Ethyl-N,N-dimethylaminobenzoat, Isoamyl-N,N-dimethylaminobenzoat, Pentyl-4-dimethylaminobenzoat, Triethylamin, Triethanolamin usw., alleine oder in Kombination von zwei oder mehr davon verwendet werden.

[0040] Die Menge des Photopolymerisationsinitiators (c), der in der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Harzzusammensetzung enthalten ist, beträgt bevorzugt 0,5 bis 20 Gewichtsteile, mehr bevorzugt 2 bis 15 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile der photopolymerisierbaren Harzzusammensetzung. Unterhalb von 0,5 Gewichtsteilen neigen die belichteten Bereiche dazu, während des Entwickelns aufgelöst zu werden, während oberhalb von 20 Gewichtsteilen die Hitzebeständigkeit dazu neigt, vermindert zu werden.

[0041] Verdünnungsmittel (D) zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfassen zum Beispiel ein organisches Lösungsmittel und/oder ein photopolymerisierbares Monomer. Das organische Lösungsmittel umfasst zum Beispiel Ketone, wie zum Beispiel Ethylmethylketon, Cyclohexanon usw.; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Toluol, Xylol, Tetramethylbenzol usw.; Glycolether, wie zum Beispiel Methylcellosolve, Butylcellosolve, Methylcarbitol, Butylcarbitol, Propylenglycolmonomethylether, Dipropylenglycolmonoethylether, Dipropylenglycoldiethylether, Triethylenglycolmonoethylether usw.; Ester, wie zum Beispiel Ethylacetat, Butylacetat, Butylcellosolveacetat, Carbitolacetat usw.; aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Octan, Decan usw.; und Erdöllösungsmittel, wie zum Beispiel Petrolether, Petroleumnaphtha, hydriertes Petroleumnaphtha, Lösungsmittelnaphtha usw.

[0042] Das photopolymerisierbare Monomer umfasst zum Beispiel Hydroxyalkylmethacrylate, wie zum Beispiel 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat usw.; Glycolmono- oder dimethacrylate, wie zum Beispiel Ethylenglycol, Methoxytetraethylenglycol, Polyethylenglycol usw.; Methacrylamide, wie zum Beispiel N,N-Dimethylmethacrylamid, N-Methylolmethacrylamid usw.; Aminoalkylmethacrylate, wie zum Beispiel N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat usw.; mehrwertige Alkohole, wie zum Beispiel Hexandiol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Ditrithylolpropan, Dipentaerythrit, tris-Hydroxyethylisocyanurat usw., oder mehrwertige Methacrylate, von deren Ethylenoxid- oder Propylenoxidaddukten; Methacrylate von Ethylenoxid- oder Propylenoxidaddukten von Phenolen, wie zum Beispiel Phenoxyethylmethacrylat usw.; Methacrylate von Glycidylether, wie zum Beispiel Glycerindiglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether, Triglycidylisocyanurat usw., und Melaminmethacrylat usw.

[0043] Das Verdünnungsmittel (D) kann alleine oder in Kombination von zwei oder mehr davon verwendet werden. Die Menge des in der photohärtbaren Harzzusammensetzung enthaltenden Verdünnungsmittels (D) beträgt bevorzugt 5 bis 80 Gewichtsteile, mehr bevorzugt 10 bis 70 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile der photohärtbaren Harzzusammensetzung. Unterhalb von 5 Gewichtsteilen neigen die belichteten Bereiche dazu, während des Entwickelns mit geringer Lichtempfindlichkeit aufgelöst zu werden, wohingegen oberhalb von 80 Gewichtsteilen die Hitzebeständigkeit dazu neigt, verringert zu werden.

[0044] Bei dem Härtemittel (E) zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung handelt es sich bevorzugt um Verbindungen, die als solche durch Hitze, ultraviolette Strahlung usw. härtbar sind, oder Verbindungen, die zusammen mit den Carboxylgruppen und Hydroxylgruppen des säuremodifizierten, Vinylgruppen enthaltenden Epoxyharzes (A), d. h. der photohärtbaren Harzkomponente der erfindungsgemäßen Zusammensetzung durch Hitze, ultraviolette Strahlung usw. härtbar sind. Durch Verwendung des Härtemittels können die Hitzebeständigkeit, die Haftung, die chemische Beständigkeit usw. des letztlich erhaltenen gehärteten Films verbessert werden. Das Härtemittel (E) zu diesem Zweck umfasst zum Beispiel hitzehärtbare Verbindungen, wie zum Beispiel Epoxyverbindungen, Melaminverbindungen, Harnstoffverbindungen, Oxazolinverbindungen usw. Epoxyverbindungen umfassen zum Beispiel Epoxyharze vom Bisphenol-A-Typ, Epoxyharze vom Bisphenol-F-Typ, hydriertes Epoxyharz vom Bisphenol-A-Typ, bromierte Epoxyharze vom Bisphenol-A-Typ, Epoxyharze vom Novolaktyp, Epoxyharze vom Bisphenol-S-Typ, Epoxyharze vom Biphenyltyp oder heterocyclische Epoxyharze von Triglycidylisocyanurat usw. und Epoxyharze vom Bixylenoltyp. Melaminverbindungen umfassen zum Beispiel Triaminotriazin, Hexamethoxysilan, hexabutoxyliertes Melamin usw. Die Harnstoffverbindungen umfassen zum Beispiel Dimethylolharnstoff usw.

[0045] Das Härtemittel (E) kann allein oder in Kombination von zwei oder mehr davon verwendet werden. Die Menge des in der photohärtbaren Harzzusammensetzung enthaltenden Härtemittels (E) beträgt bevorzugt 2 bis 50 Gewichtsteile, mehr bevorzugt 10 bis 40 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile der photohärtbaren Harzzusammensetzung. Unterhalb von 2 Gewichtsteilen neigt die Hitzebeständigkeit des letztendlich erhaltenen gehärteten Films dazu verringert zu werden, wohingegen oberhalb von 50 Gewichtsteilen die Entwickelbarkeit dazu neigt, verringert zu werden.

[0046] Um verschiedene Eigenschaften, wie zum Beispiel die Hitzebeständigkeit, die Haftung, die chemische Beständigkeit usw., des letztendlich erhaltenen gehärteten Films weiter zu verbessern, kann die erfindungsgemäße photohärtbare Harzzusammensetzung ein Epoxyharzhärtemittel enthalten.

[0047] Das Epoxyharzhärtemittel umfasst insbesondere Imidazolderivate, wie zum Beispiel 2-Methylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 1-Benzyl-2-methylimidazol, 2-Phenylimidazol, 2-Phenyl-4-methyl-5-hydroxymethylimidazol usw.; Guanamine, wie zum Beispiel Acetoguanamin, Benzoguanamin usw.; Polyamine, wie zum Beispiel Diaminodiphenylmethan, m-Phenylendiamin, m-Xylendiamin, Diaminodiphenylsulfon, Dicyandiamid, Harnstoff, Harnstoffderivate, Melamin, mehrbasige Hydrazide usw.; deren organische Säuresalze und/oder Epoxyaddukte; Aminkomplexe von Bortrifluorid; Triazinderivate, wie zum Beispiel Ethyldiamino-S-triazin,

2,4-Diamino-S-triazin, 2,4-Diamino-6-xylyl-S-triazin usw.; tertiäre Amine, wie zum Beispiel Trimethylamin, Triethanolamin, N,N-Dimethyloctylamin, N-Benzylmethylamin, Pyridin, N-Methylmorpholin, Hexa(N-methyl)melamin, 2,4,6-tris(Dimethylaminophenol), Tetramethylguanidin, m-Aminophenol usw.; Polyphenole, wie zum Beispiel Polyvinylphenol, Polyvinylphenolbromid, Phenolnovolak, Alkylphenolnovolak usw.; organische Phosphine, wie zum Beispiel Tributylphosphin, Triphenylphosphin, tris-2-Cyanoethylphosphin usw.; Phosphoniumsalze, wie zum Beispiel tri-n-Butyl(2,5-dihydroxyphenyl)phosphoniumbromid, Hexadecyltributylphosphoniumchlorid usw.; quaternäre Ammoniumsalze, wie zum Beispiel Benzyltrimethylammoniumchlorid, Phenyltributylammoniumchlorid; die genannten mehrbasigen Säureanhydride; Diphenyliodoniumtetrafluorborat, Triphenylsulfoniumhexafluorantimonat, 2,4,6-Triphenylthiopyryliumhexafluorophosphat usw.

[0048] Das Epoxyharzhärtemittel kann alleine oder in Kombination von zwei oder mehr davon verwendet werden. Die Menge des in der photohärtbaren Harzzusammensetzung enthaltenen Epoxyharzhärtemittels beträgt bevorzugt 0,01 bis 20 Gewichtsteile, mehr bevorzugt 0,1 bis 10 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile der photohärtbaren Harzzusammensetzung.

[0049] Um verschiedene Eigenschaften wie die Haftung, die Härte des Beschichtungsfilms usw. weiter zu verbessern, kann die erfindungsgemäße photohärtbare Harzzusammensetzung je nach Bedarf des Weiteren bekannte anorganische Füllstoffe alleine oder in Kombination von zwei oder mehr davon, wie zum Beispiel Bariumsulfat, Bariumtitanat, Siliciumdioxid, Talk, gebranntes Kaolin, Magnesiumcarbonat, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Glimmer usw., enthalten. Die Menge des Füllstoffs beträgt bevorzugt 2 bis 80 Gewichtsteile, mehr bevorzugt 5 bis 50 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile der photohärtbaren Harzzusammensetzung.

[0050] Die erfindungsgemäße photohärtbare Harzzusammensetzung kann je nach Bedarf des Weiteren verschiedene bekannte Additive, die üblicherweise verwendet werden, enthalten, wie zum Beispiel Färbemittel zum Beispiel Phthalocyaninblau, Phthalocyaningrün, Iodblau, Disazogelb, Kristallviolett, Titanoxid, Ruß, Naphthalinschwarz usw., Polymerisationsinhibitoren, zum Beispiel Hydrochinon, Methylhydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Katechol Pyrogallol usw., Verdickungsmittel, zum Beispiel Benton, Montmorillonit usw., Entschäumungsmittel auf Siliconbasis, Fluorbasis und Vinylharzbasis, Silankupplungsmittel usw. Außerdem können bromierte Epoxyverbindungen, säuremodifizierte bromierte Epoxyverbindungen, Antimonverbindungen und Phosphorverbindungen, wie zum Beispiel Phosphatverbindungen, aromatische kondensierte Phosphatester, Halogen enthaltende kondensierte Phosphatester usw., als Flammverzögerungsmittel verwendet werden.

[0051] Die erfindungsgemäße photohärtbare Harzzusammensetzung kann erhalten werden durch einheitliches Verketten und Vermischen der Formulierungsbestandteile mit einer Walzenmühle, einer Kugelmühle usw.

[0052] Die erfindungsgemäße photohärtbare Harzzusammensetzung kann zur Herstellung von gehärteten Filmen bei der Musterbildung auf folgende Arten verwendet werden; nämlich durch Beschichten einer kupferbeschichteten Laminatplatte mit der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung zu einer Filmdicke von 10 bis 200 µm durch Siebdrucken, Besprühen, Walzenbeschichten, Vorhangbeschichten, elektrostatisches Beschichten oder dergleichen und anschließendes Trocknen des Beschichtungsfilms bei 60° bis 110°C und In-Kontakt-Bringen des Films direkt (oder indirekt durch einen transparenten Film) mit einem Negativfilm, gefolgt von der Bestrahlung mit aktinischer Strahlung (zum Beispiel ultravioletter Strahlung) bevorzugt bei 10 bis 1.000 mJ/cm², sukzessiver Entfernung von nichtbelichteten Bereichen durch Auflösen in einer verdünnten wässrigen Alkalilösung oder einem organischen Lösungsmittel und nachträgliche Belichtung der belichteten Bereiche mit Licht (ultravioletter Strahlung) und/oder anschließendes Erhitzen, wodurch ein gründlich gehärteter Film erhalten wird. Die nachträgliche Belichtung wird bevorzugt bei 1 bis 5 mJ/cm² durchgeführt und das nachträgliche Erhitzen wird bevorzugt bei 100° bis 200°C für 30 Minuten bis 12 Stunden durchgeführt.

[0053] Darüber hinaus kann ein lichtempfindliches Element hergestellt werden durch Laminieren einer Schicht der erfindungsgemäßen photohärtbaren Harzzusammensetzung auf ein Trägermaterial, auf dem die Schicht der photohärtbaren Harzzusammensetzung bevorzugt eine Dicke von 10 bis 100 µm bildet. Bevorzugtes Trägermaterial ist ein Film mit einer Dicke von 5 bis 100 µm aus Polyethylenterephthalat oder dergleichen. Die Schicht der photohärtbaren Harzzusammensetzung kann gebildet werden durch Auftragen einer Lösung der erfindungsgemäßen photohärtbaren Harzzusammensetzung auf einen Trägermaterialfilm und anschließendes Trocknen.

BEVORZUGTE AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

[0054] Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend im Detail beschrieben, wobei auf Synthesebeispiele, Beispiele und Vergleichsbeispiele Bezug genommen wird; sie ist jedoch nicht darauf beschränkt. In den Synthesebeispielen, Beispielen und Vergleichsbeispielen sind unter Teilen Gewichtsteile zu verstehen.

SYNTHESEBEISPIEL 1

[0055] 220 Teile YDCN 704 (Epoxyharz vom Cresolnovolaktyp, das der Formel (I) entspricht, worin X = Glycidyl und R = Methyl ist und von Tohto Kasei Co., Ltd., Japan kommerziell verfügbar) wurden mit 72 Teilen Acrylsäure, 1,0 Teil Hydrochinon und 180 Teilen Carbitolacetat vermischt und anschließend unter Rühren auf 90°C erhitzt, um das Reaktionsgemisch aufzulösen. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf 60°C abgekühlt und ein Teil Benzyltrimethylammoniumchlorid wurde dazu zugegeben. Dann wurde das Reaktionsgemisch unter Erhitzen auf 100°C zur Umsetzung gebracht bis die Säurezahl des Feststoffanteils 1 mgKOH/g erreichte. Dann wurden dazu 152 Teile Tetrahydrophthalsäureanhydrid und 100 Teile Carbitolacetat gegeben und das Reaktionsgemisch wurde unter Erhitzen auf 80°C für etwa 6 Stunden zur Umsetzung gebracht und anschließend abgekühlt und mit Carbitolacetat verdünnt, so dass die Konzentration des Feststoffanteils 60% betragen konnte, wodurch das säuremodifizierte Vinylgruppen enthaltende Epoxyharz (I) erhalten wurde.

SYNTHESEBEISPIEL 2

[0056] 330 Teile EPPN502H (Epoxyharz vom Salicylaldehydtyp, das der Formel (III) entspricht, worin X = Glycidyl ist und das von Nippon Kayaku Co., Ltd., Japan kommerziell verfügbar war) wurden mit 144 Teilen Acrylsäure, 1,5 Teilen Hydrochinon und 250 Teilen Carbitolacetat vermischt und anschließend unter Rühren auf 90°C erhitzt, um das Reaktionsgemisch aufzulösen. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf 60°C abgekühlt und zwei Teile Benzyltrimethylammoniumchlorid wurden dazu gegeben. Dann wurde das Reaktionsgemisch unter Erhitzen auf 100°C zur Umsetzung gebracht bis die Säurezahl 1 mgKOH/g erreichte, anschließend abgekühlt und mit Carbitolacetat verdünnt, so dass die Konzentration des Feststoffgehalts 60% betragen konnte, wodurch das säuremodifizierte Vinylgruppen enthaltende Epoxyharz (II) erhalten wurde.

SYNTHESEBEISPIEL 3

[0057] 330 Teile EPPN502H (Epoxyharz vom Salicylaldehydtyp, das der Formel (III) entspricht, worin X = Glycidyl ist und das von Nippon Kayaku Co., Ltd., Japan verfügbar war) wurden mit 144 Teilen Acrylsäure, 1,5 Teilen Hydrochinon und 250 Teilen Carbitolacetat vermischt und anschließend unter Rühren auf 90°C erhitzt, um das Reaktionsgemisch aufzulösen. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf 60°C abgekühlt, mit 2 Teilen Benzyltrimethylammoniumchlorid vermischt und unter Erhitzen auf 100°C zur Umsetzung gebracht bis die Säurezahl 1 mgKOH/g erreichte. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit 230 Teilen Tetrahydrophthalsäureanhydrid und 180 Teilen Carbitolacetat vermischt, unter Erhitzen auf 80°C für 6 Stunden der Umsetzung unterworfen und dann abgekühlt und mit Carbitolacetat verdünnt, so dass die Konzentration des Feststoffgehalts 60% betragen konnte, wodurch das säuremodifizierte Vinylgruppen enthaltende Epoxyharz (III) erhalten wurde.

SYNTHESEBEISPIEL 4

[0058] 475 Teile YDF2001 (Epoxyharz vom Bisphenol-F-Typ, das der Formel (II) entspricht, worin X = Glycidyl und R = H ist und das von Tohto Kasei Co., Ltd., Japan kommerziell verfügbar war) wurden mit 72 Teilen Acrylsäure, 0,5 Teilen Hydrochinon und 120 Teilen Carbitolacetat vermischt und unter Rühren auf 90°C erhitzt, um das Reaktionsgemisch aufzulösen. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf 60°C abgekühlt, mit 2 Teilen Benzyltrimethylammoniumchlorid vermischt und unter Erhitzen auf 100°C der Umsetzung unterworfen bis die Säurezahl 1 mgKOH/g erreichte. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit 98 Teilen Maleinsäureanhydrid und 85 Teilen Carbitolacetat vermischt, unter Erhitzen auf 80°C für 6 Stunden der Umsetzung unterworfen, anschließend abgekühlt und mit Carbitolacetat verdünnt, so dass die Konzentration des Feststoffgehalts 60% betragen konnte, wodurch das säuremodifizierte Vinylgruppen enthaltende Epoxyharz (IV) erhalten wurde.

BEISPIELE 1 BIS 6 UND VERGLEICHSBEISPIELE 1 bis 4

[0059] Verschiedene Zusammensetzungen wurden gemäß den in den folgenden Tabellen 1 und 2 angegebenen Gemischformeln formuliert und durch eine Dreiwalzenmühle geknetet, um photohärtbare Harzzusammensetzungen herzustellen. Die Harzzusammensetzungen wurden jeweils auf kupferbeschichtete Lamine

durch Siebdrucken durch ein 120-Mesh-Tetronsieb in einer Dicke von etwa 30 µm (nach dem Trocknen) aufgebracht und in einem Heißlufttrockner mit Umluft bei 80°C für 30 Minuten getrocknet. Dann wurde eine Maske vom Negativtyp mit einem vorgegebenen Muster fest auf die jeweiligen Beschichtungsfilme aufgelegt, gefolgt von der Belichtung bei 500 mJ/cm² unter Verwendung eines Ultraviolettstrahlers. Anschließend wurden die belichteten Beschichtungsfilme mit einer wässrigen einprozentigen Natriumcarbonatlösung oder einem Chlorozenlösungsmittel unter einem Druck von 1,8 kgf/cm² 60 Sekunden lang sprühentwickelt, wodurch die nichtbelichteten Bereiche aufgelöst wurden. Die Entwickelbarkeit und die Lichtempfindlichkeit wurden auf der Grundlage der so erhaltenen Muster bewertet. Dann wurden die entwickelten beschichteten Lamine eine Stunde auf 150°C erhitzt, um Probenstücke herzustellen, die untersucht wurden, um die Haftung, Lösungsmittelbeständigkeit, Säurebeständigkeit, Alkalibeständigkeit, Löthitzebeständigkeit und Haftungsscherfestigkeit zu bestimmen, die nachfolgend definiert werden. Von den Substraten (kupferbeschichtete Lamine) abgelöste Beschichtungsfilme wurden außerdem hinsichtlich der dynamischen Viskoelastizität untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 wiedergegeben.

[0060] Die Test- und Bewertungsverfahren waren wie folgt und die Ergebnisse der Viskoelastizitätsbestimmung der in Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Beschichtungsfilme sind in **Fig. 1** gezeigt.

[0061] [Photoempfindlichkeit] Probenstücke wurden in 100 Quadrate mit einer Größe von 1 mm × 1 mm geschnitten und einem Ablösetest mit Cellophanband gemäß JIS K5400 unterworfen.

[0062] Die Ablösezustände der geschnittenen Quadrate wurden visuell beobachtet und nach der folgenden Einstufung bewertet:

O 90/100 oder mehr

Δ 50/100 bis weniger als 90/100

x 0/100 bis weniger als 50/100

[0063] [Lösungsmittelbeständigkeit] Das Probenstück wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten in Isopropylalkohol eingetaucht und Bestätigung des Vorhandenseins oder der Abwesenheit abnormalen Aussehens gefolgt vom Ablösetest mit Cellophanband.

O Abwesenheit abnormalen Aussehens des Beschichtungsfilms ohne Ablösung

x Vorhandensein abnormalen Aussehens des Beschichtungsfilms oder Auftreten von Ablösung

[0064] [Säurebeständigkeit] Das Probestück wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten in 10%-ige wässrige Salzsäurelösung getaucht und Bestätigung des Vorhandenseins oder der Abwesenheit des abnormalen Aussehens gefolgt vom Ablösetest mit Cellophanband.

O Abwesenheit abnormalen Aussehens des Beschichtungsfilms ohne Ablösung

x Vorhandensein abnormalen Aussehens des Beschichtungsfilms oder Auftreten von Ablösung

[0065] [Alkalitest] Das Probestück wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten in eine wässrige 5%-ige Natriumhydroxidlösung getaucht und Bestätigung des Vorhandenseins oder der Abwesenheit des abnormalen Aussehens gefolgt vom Ablösetest mit Cellophanband.

O Abwesenheit abnormalen Aussehens des Beschichtungsfilms ohne Ablösung

x Vorhandensein abnormalen Aussehens des Beschichtungsfilms oder Auftreten von Ablösung

[0066] [Löthitzebeständigkeit] Das Probestück wurde mit einem Flussmittel auf Rosinbasis oder einem wasserlöslichen Flussmittel beschichtet und bei 260°C für 10 Sekunden in ein Lötgefäß getaucht, wobei diese Vorgänge einen Zyklus darstellen. Nach Wiederholung von 6 Zyklen wurde das Aussehen des Beschichtungsfilms visuell beobachtet.

O Abwesenheit abnormalen Aussehens (Ablösen und Quellen) des Beschichtungsfilms ohne Auftreten des Eindringens von Lötmedium

x Vorhandensein abnormalen Aussehens (Ablösen und Quellen) des Beschichtungsfilms oder Auftreten des Eindringens von Lötmedium

[0067] [Haftungsscherfestigkeit] Ein Einkapselungsmittel (CEL9200, Handelsname für ein Produkt, das kommerziell von Hitachi Chemical Co., Ltd., Japan verfügbar ist) wurde in konischer Form von 3,6 mm Durchmesser und 4 mm Höhe auf ein Probenstück pressgeformt und die Haftung wurde nach der Feuchtigkeitsabsorption bei einer Testtemperatur von 245°C mit einem Bindungstestgerät (kommerziell erhältlich von Dage Co., Ltd.) gemessen.

[0068] [Hitzeschocktest] Das Probestück wurde einer thermischen Hysterese von 1.000 Zyklen, wobei

-55°C/30 Minuten und 125°C/30 Minuten einen Zyklus darstellten, unterworfen und dann visuell oder mikroskopisch betrachtet.

O Kein Auftreten von Rissen

x Auftreten von Rissen

[0069] [Dynamische Viskoelastizität] Die dynamische Viskoelastizität wurde bei einer Vibrationsfrequenz von 1 Hz ($6,28 \text{ rad/s}$) mit einem Feststoffanalysator RSAII (kommerziell verfügbar von Rheometrics Co., Ltd.) unter den Bedingungen einer Belastung von 0,15%, im Modus statische Kraft folgt dynamischer Kraft und mit einer anfänglichen statischen Kraft von 15,0 gm gemessen. Proben mit einer Größe von 22,5 lang, 3,0 breit und 0,06 mm dick wurden bezüglich der Viskoelastizität bei 220°C bestimmt, während die Messtemperatur von 40°C auf 250°C bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 5°C/min erhöht wurde.

Tabelle 1

Eintrag	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
Photohärtbares Harz (I) erhalten in Synthesebeispiel 1	45	43	48	-	-	-
Photohärtbares Harz (II) erhalten in Synthesebeispiel 2	-	-	-	45	-	-
Photohärtbares Harz (III) erhalten in Synthesebeispiel 3	-	-	-	-	40	-
Photohärtbares Harz (IV) erhalten in Synthesebeispiel 4	-	-	-	-	-	45
Espel 1612*1	13			12		13
Espel 1620*2 XER-91*3		13	5		15	
EPIKOTE 828*4	13	12	12	13	13	12
Kayarad DPHA*5	6	6	7	5	6	6
IRGACURE 907*6	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Kayacure DETX-S*7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Phthalocyanin grün	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Melamin	4	4	4	4	5	3
Siliciumdioxid	16	16	16	16	16	15
Bariumsulfat	20	20	20	18	18	20

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Lichtempfindlichkeit	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Säurebeständigkeit	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Alkalibeständigkeit	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Lösungsmittelbeständigkeit	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Haftung	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Löthitzebeständigkeit (Rosinbasis)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Löthitzebeständigkeit (wasserlösliches Flussmittel)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Haftungsscherfestigkeit (Kgf/mm ² , nach der Feuchtigkeitsabsorption)	0,77	0,56	0,60	0,61	0,65	0,74			
Hitzeschockbeständigkeit	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Dynamische Viskoelastizität (MPa)	70	35	75	45	50	60			
Anmerkung	Alkalientwicklung								

*1 Espel 1612: Elastomer auf Polyesterbasis mit Hydroxygruppen (kommerziell verfügbar von Hitachi Chemical Co., Ltd., Japan)

*2 Espel 1620: Elastomer auf Polyesterbasis mit Hydroxygruppen (kommerziell verfügbar)

- von Hitachi Chemical Co., Ltd., Japan)
- *3 XER-91: Mit Carboxylgruppen an beiden Enden modifiziertes Butadien-Acrylonitril-Copolymer (kommerziell verfügbar von Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Japan)
- *4 Epikote 828: Epoxyharz vom Bisphenol-A-Typ (kommerziell verfügbar von Yuka-Shell Epoxy K.K., Japan)
- *5 Kayarad DPHA: Dipentaerythritpentacrylat (kommerziell verfügbar von Nippon Kayaku Co., Ltd., Japan)
- *6 Irgacure 907: 2-Methyl-[4-(methylthio)phenyl]morpholino-1-propan (kommerziell verfügbar von Ciba-Geigy A.G.)
- *7 Kayacure DETX-S: 2,4-Diethylthioxanthon (kommerziell verfügbar von Nippon Kayaku Co., Ltd., Japan)

Tabelle 2

Eintrag	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4
Photohärtbares Harz (I) erhalten in Synthesebeispiel 1	57	-	-	-
Photohärtbares Harz (II) erhalten in Synthesebeispiel 2	-	56	-	-
Photohärtbares Harz (III) erhalten in Synthesebeispiel 3	-	-	55	-
Photohärtbares Harz (IV) erhalten in Synthesebeispiel 4	-	-	-	57
EPIKOTE 828 ^{*4}	13	14	12	15
Kayarad DPHA ^{*5}	6	6	7	5
IRGACURE 907 ^{*6}	4,5	4,5	4,5	4,5
Kayacure DETX-S ^{*7}	0,8	0,8	0,8	0,8
Phthalocyaningrün	1,5	1,5	1,5	1,5
Melamin	4	4	4	4
Siliciumdioxid	16	17	15	16
Bariumsulfat	20	20	20	18

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Lichtempfindlichkeit	○	○	○	○	○
Säurebeständigkeit	○	○	○	○	○
Alkalibeständigkeit	○	○	○	○	○
Lösungsmittelbeständigkeit	○	○	○	○	○
Haftung	○	○	○	○	○
Löthitzebeständigkeit (Rosinbasis)	○	○	○	○	○
Löthitzebeständigkeit (wasserlösliches Flussmittel)	○	○	○	○	○
Haftungsscherfestigkeit (Kgf/mm ² , nach der Feuchtigkeitsabsorption)	0,20	0,15	0,23	0,18	
Hitzeschockbeständigkeit	x	x	x	x	x
Dynamische Viskoelastizität (MPH)	200	450	550	300	
Anmerkung	Alkalientwicklung	Lösungsmittelentwicklung	Alkalientwicklung	Lösungsmittelentwicklung	Lösungsmittelentwicklung

*1 Epikote 828: Epoxyharz vom Bisphenol-A-Typ (kommerziell verfügbar von Yuka-Shell Epoxy K.K., Japan)

- *2 Kayarad DPHA: Dipentaerythritpentacrylat (kommerziell verfügbar von Nippon Kayaku Co., Ltd., Japan)
- *3 Irgacure 907: 2-Methyl-[4-(methylthio)phenyl]morpholino-1-propan (kommerziell verfügbar von Ciba-Geigy A.G.)
- *4 Kayacure DETX-S: 2,4-Diethylthioxanthon (kommerziell verfügbar von Nippon Kayaku Co., Ltd., Japan)

[0070] Gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine photohärtbare Harzzusammensetzung bereitgestellt werden, die in der Lage ist, gehärtete Filme mit hohem Leistungsvermögen zu ergeben, die ausgezeichnete Hitzebeständigkeit, Feuchtigkeitshitzebeständigkeit (Haftungsscherfestigkeit), Haftung, mechanische Eigenschaften und elektrische Eigenschaften besitzen und geeignet sind zur Verwendung bei der Herstellung von

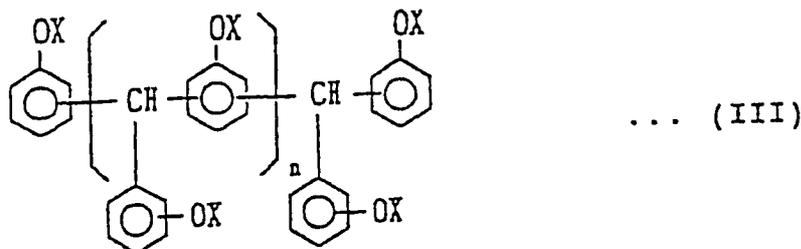
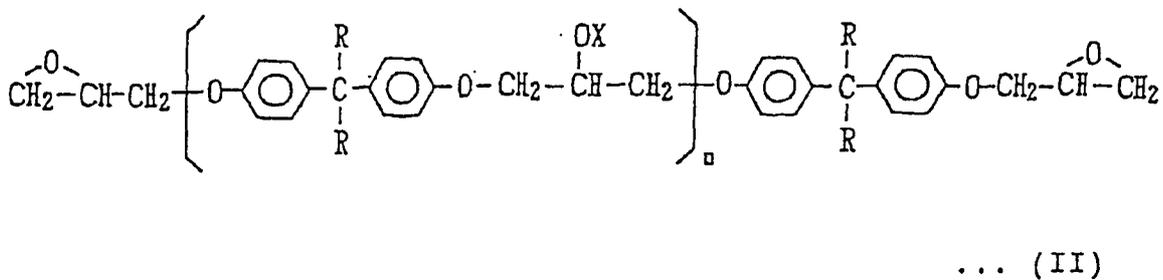
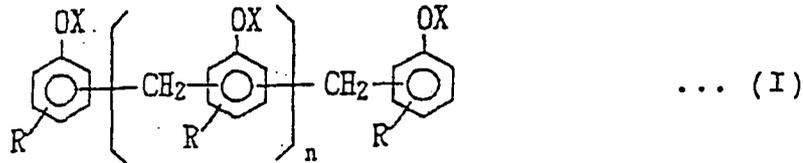
gedruckten Schaltungsplatten, hochdichten Mehrschichtplatinen, Halbleiterbaueinheiten usw. sowie ein lichtempfindliches Element.

Patentansprüche

1. Photohärtbare Harzzusammensetzung, die (A) ein säuremodifiziertes Vinylgruppen enthaltendes Epoxyharz, (B) ein thermoplastisches Elastomer, (C) einen Photopolymerisationsinitiator, (D) ein Verdünnungsmittel und (E) ein Härtemittel umfasst, wobei das thermoplastische Elastomer eines oder mehrere von Elastomeren auf Styrolbasis, olefinen Elastomeren, Elastomeren auf Urethanbasis, Elastomeren auf Polyesterbasis, Elastomeren auf Polyamidbasis, Acrylelastomeren und Elastomeren auf Silikonbasis umfasst.

2. Photohärtbare Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Harz (A) ein Reaktionsprodukt (A') umfasst, erhältlich durch Umsetzung eines Epoxyharzes mit einer Vinylgruppen enthaltenden Monocarbonsäure, und/oder ein Reaktionsprodukt (A'') umfasst, erhältlich durch Umsetzung eines solchen Reaktionsprodukts (A') mit einem eine gesättigte Gruppe oder ungesättigte Gruppe enthaltenden mehrbasigen Säureanhydrid.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das Harz (A) ein Harz umfasst, erhältlich durch Umsetzung: (a) von einem oder mehreren eines Novolak-Typ-Epoxyharzes der nachstehenden allgemeinen Formel (I), eines Bisphenol A-Typ-Epoxyharzes oder Bisphenol F-Typ-Epoxyharzes der nachstehenden allgemeinen Formel (II) und eines Salicylaldehydepoxyharzes der nachstehenden allgemeinen Formel (III); mit (b) einer Vinylgruppen enthaltenden Monocarbonsäure:



worin X ein Wasserstoffatom oder eine Glycidylgruppe ist, R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, und n eine ganze Zahl von 1 oder größer ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei Harz (A) ein Harz umfasst, erhältlich durch Umsetzung von (a) mit (b) und Umsetzung des resultierenden Harzes mit einem eine gesättigte Gruppe oder ungesättigte Gruppe enthaltenden mehrbasigen Säureanhydrid (C).

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das thermoplastische Elastomer in einer Menge von 2 bis 50 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des säuremodifizierten Vinylgruppen enthaltenden Epoxyharzes enthalten ist.

6. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei Komponente (B) in einer Menge von 2 bis 30 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile der Komponente (A) enthalten ist und Komponente (C) in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsteilen, Komponente (D) in einer Menge von 5 bis 80 Gewichtsteilen und Komponente (E) in einer Menge von 2 bis 50 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile der Zusammensetzung, enthalten ist.

7. Photoempfindliches Element, umfassend ein Trägermaterial und eine Schicht der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 auf dem Trägermaterial.

8. Photohärtbare Harzzusammensetzung, die (A) ein säuremodifiziertes Vinylgruppen enthaltendes Epoxyharz, (B) ein thermoplastisches Elastomer umfassend eine Hart-Segment-Komponente und eine Weich-Segment-Komponente, (C) einen Photopolymerisationsinitiator, (D) ein Verdünnungsmittel und (E) ein Härtemittel umfasst, wobei das Elastomer eines oder mehrere von Elastomeren auf Styrolbasis, olefinen Elastomeren, Elastomeren auf Urethanbasis, Elastomeren auf Polyesterbasis, Elastomeren auf Polyamidbasis, Acrylelastomeren und Elastomeren auf Silikonbasis umfasst.

9. Photohärtbare Harzzusammensetzung nach Anspruch 8, wobei die Hart-Segment-Komponente des Elastomers (B) sich in dessen Hauptketteneinheiten befindet.

10. Photohärtbare Harzzusammensetzung nach Anspruch 8, wobei die Weich-Segment-Komponente des Elastomers (B) sich in dessen Hauptketteneinheiten befindet.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

