

437454

-3 JUN. 1975

P.- 60.434

Thiokol Case
7405-P02

Int. Cl. H05K
MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

A nombre de DYNACHEM CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en Santa Ana, California, Estados Unidos de
América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR UN SUSTRATO"

23-5-75

- 1 -

**POOR
QUALITY**

Este invento se refiere a un procedimiento nuevo y mejorado para preparar circuitos impresos y tintas fotopolimerizables mejoradas para serigrafía útiles para dicho procedimiento. Más específicamente, el invento enseña el empleo de tintas fotopolimerizables para uso en la formación de reservas separables sobre sustratos tal como placas de circuitos impresos.

En la fabricación de circuitos impresos, están implicadas varias etapas de tratamiento principales. Estas incluyen ataque químico, galvanoplastia y chapado no electrolítico. Dichas etapas de tratamiento se realizan convencionalmente por medio de fotoreservas revelables como se mostró por ejemplo en la patente de EE.UU. 3.469.982 de Celeste. Dicho brevemente, tal proceso requiere recubrir una placa de fibra de vidrio chapado en cobre con una película fotopolimerizable, exponer la película, a modo de imagen, a radiación actínica, lavar la zona no expuesta y dejar sobre la placa la imagen de fotoreserva. A continuación, la zona expuesta se modifica según se desee, por ejemplo por un agente de ataque químico. La reserva puede eliminarse por medio de un disolvente con ayuda de acción mecánica.

El procedimiento antes citado adolece de muchas desventajas. En primer lugar, al formar la película fotopolimerizable es necesario secar el disolvente orgá-

nico. El secado, si se hace por el fabricante como en el caso de la película seca o por el montador de los circuitos impresos empleando una composición líquida fotopolimerizable, es una operación que consume tiempo y los vapores de disolvente contaminan la atmósfera. En segundo lugar, debe revelarse la fotoreserva expuesta. Esto de nuevo es una operación que consume tiempo y es costosa debido a la necesidad de emplear y recuperar los disolventes, y de nuevo es una fuente de contaminación atmosférica. Finalmente, si es difícil separar estas fotoreservas, frecuentemente es posible una etapa necesaria antes de más tratamiento.

De acuerdo con el invento, se ha descubierto ahora que las desventajas antes citadas pueden superarse empleando las composiciones fotopolimerizables para serigrafía del invento, denominadas más adelante "tintas" en el proceso que también constituye una realización de este invento.

La serigrafía se ha empleado comercialmente durante más de 50 años. Básicamente, la técnica implica exprimir la tinta a través de las mallas abiertas de una pieza tensa de tejido, originalmente hecho de seda, sobre un sustrato imprimible. Con el fin de formar el diseño o dibujo sobre la superficie, se forma una imagen sobre el tamiz, es decir, se recubre o bloquea en parte,

por un material de enmascaramiento. El material de en-
mascaramiento puede ser simplemente un estarcidor o
una laca, una goma laca o cola secas. Una vez que se
ha formado la imagen sobre el tamiz, se mantiene tensa
5 sobre un marco y se coloca sobre el sustrato. La tinta
se vierte sobre el tamiz y se exprime a través de las
zonas abiertas con una rasqueta de caucho laminado. A
continuación, se separa el marco y se seca el sustrato
impreso.

10 Las tintas convencionales para serigrafía
no son útiles en la práctica de este invento. Estas con-
tienen desde 40 a 50% de disolvente, lo que es un factor
completamente negativo. Por otra parte, durante el pro-
ceso de impresión, debe evitarse la pérdida de disolven-
15 te porque conduce a un aumento drástico en la viscosidad
y una obstrucción de los poros del tamiz. Por otro lado,
una vez que se aplica la tinta al sustrato, se requiere
mucho energía y tiempo para el secado. Por consiguiente,
el confeccionador se enfrenta con el dilema de buscar un
20 sistema disolvente que no se seque antes de la aplica-
ción pero que seque rápidamente después. Todavía se ori-
ginan otros problemas por la presencia de disolventes,
principalmente, olor, toxicidad, inflamabilidad, facili-
dad de explosión, solubilidad, coste y disponibilidad.
25 Estos problemas se agravan ahora por las regulaciones de

los gobiernos que imponen fuertes limitaciones sobre el vertido de disolventes en la atmósfera. Adicionalmente, debido al coste de los disolventes, se requieren equipos de recuperación costosos.

5 Debido a las desventajas antes citadas de la presencia de un disolvente en las tintas, se ha propuesto en las patentes de EE.UU. 3.673.135 y 3.510.340 de Blake usar composiciones polimerizables como tintas de impresión. Dichos materiales polimerizables están
10 exentos de disolventes y solamente necesitan ser curados para endurecer. Desafortunadamente, tales composiciones como se ha descrito en las patentes antes citadas no han encontrado aplicación para atacar químicamente y chapar circuitos impresos debido a que tales composiciones no
15 son útiles para serigrafía ni las reservas formadas de las mismas son fácilmente separables. Además, para polimerizar las tintas empleadas por Blake es necesario poner en contacto la tinta de impresión con un catalizador en una etapa separada del procedimiento. Esta etapa no solamente hace complicado el proceso, sino que, debido a que el catalizador debe disolverse, son necesarios el secado y la recuperación del disolvente.

20 El procedimiento del invento puede definirse como sigue:

25 1. Serigrafiar sobre la superficie de un sus-

trato una tinta líquida fotopolimerizable, con lo cual se deja sobre la superficie de dicho sustrato una película fotopolimerizable provista de imagen de al menos 0,01 mm de espesor.

5 2. Exponer la película fotopolimerizable depositada sobre dicho sustrato a radiación actínica para formar una reserva sobre ella.

10 3. Modificar permanentemente las zonas adyacentes sobre el sustrato que no están protegidas por la imagen de reserva, atacando químicamente dichas áreas o depositando material sobre ellas.

4. Separar la reserva de la superficie del sustrato.

15 Este método supera las desventajas de Celeste observadas antes, así como la de otros. En la práctica de Celeste, la superficie entera del sustrato se recubre con material fotopolimerizable. Después de la exposición, la reserva se revela por tratamiento con un disolvente para disolver la parte no expuesta. Esto es antieconómico para la composición fotopolimerizable y es particularmente desventajoso cuando el sustrato se trata antes de recubrir con el material fotopolimerizable. Por ejemplo, en el caso de chapado no electrolítico, es necesario activar el sustrato antes del tratamiento de la solución de cobre no
20 electrolítica; de otro modo, podría activarse la reserva
25

un polímero propiamente dicho.

5 Este activación puede afectarse de forma
adversa, primeramente, por el calor necesitado por el
estratificado de la capa fotopolimerizable y, en segundo
lugar, por contacto con el disolvente revelador. En con-
traste, en la realización del método del presente inven-
to, la capa fotopolimerizable se aplica solamente a par-
tes seleccionadas del sustrato. No se desperdicia mate-
rial. La operación de impresión por serigrafía tiene lu-
10 gar a la temperatura ambiente y no hay ningún contacto
con aquellas porciones del sustrato que han de tratarse.
En segundo lugar, debido a que nada del material fotopo-
limerizable permanece sin curar, no se requiere revela-
do. Por tanto se evita esta segunda fuente de posible
15 daño al sustrato previamente tratado.

Las tintas fotopolimerizables para serigra-
fía del invento comprenden los componentes esenciales
siguientes:

- 20 1. Un material líquido polimerizable por
adición que contiene un acrilato de hidroxilalcoholo
como se ha definido antes;
2. Agente aglutinante polímero de poliéster
preformado; y
- 25 3. Un sistema iniciador de polimerización
por adición generador de radicales libres.

Una ventaja particular de emplear las composiciones del invento en contraste con las tintas para serigrafía que contienen disolventes volátiles de la técnica anterior es que las tintas son sólidas al 100% (sin volátiles) antes del curado. Por consiguiente pueden emplearse tamaños de mallas más finos para obtener recubrimientos pesados, con lo cual se aumenta la capacidad de resolución. Es posible trabajar de modo seguro con líneas y espacios inferiores a 0,254 mm. Adicionalmente, debido a que las tintas pueden dejarse indefinidamente sobre el tamiz sin ningún endurecimiento o espesamiento, es innecesario limpiar los tamices durante cortos periodos de inactividad. También, se ahorran tiempo y energía debido a que el curado del material puede conseguirse en tiempos de exposición de menos de 5 segundos. La eliminación del tiempo de secado ahorra hasta 90% de la energía eléctrica, puesto que el curado ultravioleta sustituye al secado infrarrojo.

Es particularmente sorprendente que las reservas formadas por el objeto del invento puedan separarse bajo condiciones comparativamente suaves, mientras que al mismo tiempo resisten soluciones ácidas y alcalinas necesarias para ataque químico y galvanoplastia. Aun cuando la durabilidad de las reservas varía de acuerdo con la formulación seleccionada, las reservas alcalinas

que se prefieren de acuerdo con el invento permanecerán sin afectar por tratamiento en un baño de chapado de pirofosfato de cobre alcalino durante 60 minutos a una temperatura de 55°C. De modo similar, ciertas formulaciones del invento pueden tolerar la acidez de un baño de galvanoplastia de sulfato de cobre que tiene un pH de 0,2 durante un período de 30 minutos a 25°C. Este balance de propiedades con un material imprimible por serigrafía no se había conseguido hasta ahora.

10 La facilidad de eliminación es particularmente importante, puesto que el tratamiento con materiales corrosivos puede afectar adversamente al sustrato y generalmente es más costoso y más peligroso de realizar.

15 Cuando es deseable separar el sustrato con una solución alcalina diluida, el índice de acidez de la tinta inicial debe ser de 35 a 75. Este índice de acidez puede alcanzarse bien controlando la polimerización en la formación del aglutinante de poliéster o añadiendo ácidos carboxílicos extraños tales como los descritos
20 más adelante. Las reservas separables alcalinas del invento son solubles en una solución de hidróxido de sodio al 3% a una temperatura de 60°C en menos de 2 minutos. Las reservas separables orgánicas se disuelven en cloruro de metileno en menos de 1 minuto a una temperatura
25 de 25°C.

En la práctica del presente invento, las composiciones fotopolimerizables, contienen las proporciones siguientes de los componentes esenciales:

5

TABLA A

	<u>Componente</u>	<u>Intervalo amplio</u> <u>% en peso</u>	<u>Intervalo preferible</u> <u>% en peso</u>
10	Monómero	25-50	35-40
	Aglutinante de poliéster	20-60	30-45
	Iniciador	5-10	6-7

15

El material polimerizable del invento contiene al menos 20% en peso de un acrilato de hidroxilalcoholo según se define por la fórmula $CH_2=CH-CO-(C_nH_{2n})-OH$, en donde R es hidrógeno o metilo y n es 2 ó 3.

20

Esta fórmula general incluye monómeros de metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo y acrilato de hidroxipropilo. Los acrilatos son más fotoactivos pero los metacrilatos son ventajosos porque son menos tóxicos. Los materiales antes citados son particularmente útiles en la formación de tintas fotopolimerizables para serigrafía del invento puesto

25

que tienen los requisitos de no volatilidad y solubilidad en el polímero.

La cantidad de acrilato de hidroxialcoholo en el material polimerizable depende de la aplicación
5 última. Por ejemplo, cuando la reserva ha de emplearse en baños ácidos convencionales de ataque químico y chapado, la concentración de acrilato de hidroxialcoholo puede ser de 75 a 100% del material polimerizable. Por otro lado, cuando se desean aplicaciones con fines ge-
10 nerales, que incluyen ataque químico y chapado alcalino, es deseable incluir monómeros polifuncionales, en cuyo caso la cantidad del acrilato de hidroxialcoholo es preferiblemente de 35 a 85% del material polimerizable. Además del acrilato de hidroxialcoholo, pueden añadirse
15 también pequeñas cantidades de otros monómeros monofuncionales.

El agente aglutinante de poliéster preformado debe ser soluble o dispersable en los monómeros polimerizables. Sin esta capacidad, sería esencialmente
20 imposible revelar una tinta adecuada para serigrafía. Estos agentes aglutinantes de poliéster son un producto de reacción de un ácido policarboxílico y un alcohol polivalente. Los ácidos policarboxílicos pueden ser saturados o no saturados. Los materiales preferidos son ácido
25 adípico, ácido maleico, ácido ftálico, o sus anhídri-

dos correspondientes. Otros ácidos policarboxílicos incluyen ácido fumárico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido itacónico y los derivados de halógeno y alcohol de los ácidos antes citados. Aquí, también pueden emplearse los anhídridos cuando existen. Son útiles los ácidos dicarboxílicos saturados, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico; ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, y ácido tetraclo-roftálico; y ácidos policarboxílicos, tal como ácido trimelítico.

Los alcoholes polivalentes que pueden emplearse en la preparación de los poliésteres incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, glicerina, neopentilglicol, pentaeritrita, trimetilolpropano, trimetiloletano y butanodiol.

Los polioles preferidos tienen un peso molecular menor de aproximadamente 2.000 y constan esencialmente de carbono, hidrógeno y oxígeno. Los alcoholes polivalentes se emplean generalmente en una relación equimolar a la de los componentes ácidos, o un ligero exceso, como por ejemplo, aproximadamente 5% en moles de exceso. Cuando se pretende una reserva más duradera, es

ventajoso emplear al menos algún poliol trifuncional o tetrafuncional. La proporción apropiada y la selección de tales materiales puede determinarse fácilmente por los expertos en la técnica.

5 Puede añadirse como parte del material polimerizable una variedad amplia de materiales polifuncionales. Los materiales preferidos son diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de trimetilol-propano, triacrilato y tetracrilato de pentaeritrita y diacrilato y
10 dimetacrilato de bis-2,2-4-(beta-hidroxietil)-fenil7-propano. Otros materiales incluyen ésteres no saturados de polioles, particularmente los ésteres de los ácidos metilencarboxílicos, por ejemplo diacrilato de etileno; diacrilato de dietilenglicol; diacrilato de glicerina;
15 triacrilato de glicerina; dimetacrilato de etileno; dimetacrilato de 1,3-propileno; trimetacrilato de 1,2,4-butanotriol; dimetacrilato de 1,4-benceno-diol; tetrametacrilato de pentaeritrita; diacrilato de 1,3-propa-
20 nodiol; dimetacrilato de 1,5-pentanodiol; bis-acrilatos y metacrilatos de polietilenglicoles de peso molecular 200-500; amidas no saturadas, particularmente las de los ácidos metilencarboxílicos y especialmente las alfa-ome-
ga-diaminas y omega-diaminas interrumpidas por oxígeno, tal como metilen-bis-acrilamida; metilen-bis-metacrilamida;
25 1,6-hexametilen-bis-acrilamida; dietilen-triamina-

tri-metacrilamida; bis-(metacrilamidopropoxi)-etano; bis-
-metacrilamidoetil-metacrilato-N-/(beta-hidroxietil-oxi)
etil/acrilamida; ésteres vinílicos tal como succinato
de divinilo, adipato de divinilo, ftalato de divinilo,
5 tereftalato de divinilo, benceno-1,3-disulfonato de divi-
nilo y butano-1,4-disulfonato de divinilo; y aldehidos no
saturados tal como sorbaldehido (hexadienal).

Los fotoiniciadores empleados en las composi-
ciones son preferiblemente los activables por luz acti-
10 nica y térmicamente inactivos a 185°C y menor temperatura.

Los iniciadores más preferidos son los éteres
de aciloína tal como los éteres de benzoina, particular-
mente isobutiléter de benzoina. Tales materiales no están
solamente mezclados en forma fácil en la solución monóme-
15 ra sino que también son baratos y actúan como plastifi-
cantes. Otros iniciadores que pueden emplearse incluyen
las quinonas polinucleares sustituidas o no sustituidas
tal como 9,10-antraquinona; 1-cloroantraquinona; 2-cloro-
antraquinona, 2-metilantraquinona; 2-etilantraquinona; 2-
20 -terc-butilantraquinona; octametilantraquinona; 1,4-nafto-
quinona; 9,10-fenantraquinona; 1,2-benzantraquinona;
2,3-benzantraquinona; 2-metil-,14-naftoquinona; 2,3-di-
cloronaftoquinona; 1,4-dimetilantraquinona; 2,3-dimetil-
antraquinona; 2-fenilantraquinona; 2,3-difenilantraquino-
25 na; sal sódica del ácido antraquinon-alfa-sulfónico; 3-

-cloro-2-metilantraquinona; retenequinona; 7,8,9,10-tetrahidronaftacenquinona; 1,2,3,4-tetrahidro-benzantracén-7,8-diona.

5 También son útiles los fotoiniciadores siguientes, descritos en la patente de EE.UU. 2.760.863, algunos de los cuales pueden ser térmicamente activos a temperaturas tan bajas como 85°C: compuestos vecinales de cetaldonilo, tal como diacetilo y bencilo; alcoholes alfacetaldonílicos, tal como benzofina y pivalofina; acilofinas aromáticas sustituidas por alfa-hidrocarburos; 10 alfa-metilbenzofina; alfa-alilbenzofina; y alfa-fenilbenzofina.

15 También es útil el persulfato de plata como iniciador que genera radicales libres activable por radiación actínica. Son también útiles ciertas cetonas aromáticas, por ejemplo benzofenona y 4,4'-bis-dialcoholamino-benzofenonas.

20 La Tabla B muestra otros componentes que pueden añadirse para conseguir las propiedades deseadas para las tintas serigráficas y las reservas formadas de ellas. La selección de los materiales y las cantidades empleadas pueden determinarse fácilmente por los expertos en la técnica basándose en los intervalos siguientes:

25

23-5-75

TABLA B

	<u>Componentes</u>	<u>Intervalo amplio</u> <u>% en peso</u>	<u>Intervalo preferible</u> <u>% en peso</u>
5	Inhibidor	0,01-1,0	0,05
	Acido carboxílico	2-10	4-6
	Carga	10-30	20
	Agente tixotrópico	0,1-2	1,0
	Agente de nivelado	1-5	2,5
10	Colorante	0,1-2	1,0

15 Los inhibidores de polimerización térmica están también generalmente presentes en las composiciones preferidas. Estos materiales actúan como antioxidantes y estabilizadores e incluyen p-metoxi-fenol, hidroquinona e hidroquinonas y quinonas sustituidas por alcohol y arilo, terc-butyl-catecol, pirogalol, resinato de cobre, naftilaminas, beta-naftol, cloruro cuproso, 2,6-
20 -di-terc-butyl-p-cresol, 2,2-metilenbis-(4-etil-6-t-butylfenol), fenotiazina, piridina, nitrobenzeno, dinitrobenzeno, p-toluquinona, cloranil, fosfitos de arilo y fosfitos de arilo y alcohol.

25 Con el fin de obtener una tinta para impre-

sión con estarcido útil, es esencial que la composición del invento tenga la viscosidad y propiedades tixotrópicas apropiadas. Aun cuando las composiciones útiles pueden obtenerse por selección del material polimerizable y de los agentes aglutinantes en sus cantidades relativas empleadas, es generalmente deseable añadir agentes tixotrópicos, agentes de nivelado y desespumantes para alcanzar una viscosidad de 10.000 a 200.000 centipoises, y un índice tixotrópico de 1,00 a 4,00.

Los agentes tixotrópicos que pueden emplearse son bien conocidos para los expertos en la técnica. Ejemplos de estos materiales son Bentona (una marca registrada de National Lead Company para una sal de base orgánica de un mineral de arcilla, por ejemplo, montmorillonita) y otros materiales de tipo de silicato. Otros agentes tixotrópicos son las sales de aluminio, calcio y zinc de los ácidos grasos, tal como ácido láurico o esteárico, por ejemplo jabón de zinc N° 26 (marca registrada de Witco Chemical Co. Inc.); y sílices ahumadas tal como Cab-o-Sil y Santocel (marcas registradas de Cabot Corporation y Monsanto Corporation, respectivamente).

Los agentes de nivelado y los desespumantes que pueden emplearse incluyen Modaflow y Multiflow. Estos son marcas registradas de Monsanto Company para modificadores de resina. Otros agentes de nivelado y fluidez

incluyen estearato de aluminio, estearato de calcio, benzoato de sacarosa y agentes tensioactivos no iónicos de elevado peso molecular.

5 Adicionalmente, pueden añadirse a la composición ácidos carboxílicos para mejorar la facilidad de separación alcalina de la reserva. Tales ácidos carboxílicos, incluyen, más preferiblemente, ácido itacónico y ácido oleico, aunque también pueden añadirse otros ácidos carboxílicos que contienen de 2 a 36 átomos de carbono. La cantidad de tales ácidos se determina por el índice de acidez deseado de la composición global. En un intervalo amplio, como se describe más específicamente en la Tabla B, pueden añadirse hasta 10 partes en peso preferidas a 100 partes de la tinta. Asimismo, esto se determina por el empleo último de la reserva formada a partir del material fotopolimerizable. Son particularmente útiles los ácidos carboxílicos de cadena larga puesto que también sirven para actuar como plastificantes para la reserva.

20 En general, se ha encontrado que el índice de acidez de la tinta debe ser de 35 a 75 para tener un buen balance de resistencia y facilidad de separación. El índice de acidez adecuado se consigue seleccionando un aglutinante de poliéster suficientemente ácido o incluyendo en la formulación una cantidad apropiada de

25

ácido carboxílico. Los poliésteres generalmente empleados tienen un índice de acidez de 60 a 90.

5 Pueden también añadirse a las tintas del invento otros ingredientes. Estos incluyen plastificantes, pigmentos o colorantes, cargas y antioxidantes. Los expertos en la técnica pueden determinar fácilmente la cantidad de tales materiales deseables.

10 En la práctica del procedimiento del invento, pueden emplearse cualquiera de las técnicas de serigrafía bien conocidas. La tinta fotopolimerizable se aplica vertiendo una cantidad medida sobre el tamiz. La rasqueta se mueve uniformemente y con una presión uniforme para raspar la tinta a través de la superficie entera del tamiz, con lo cual se transfiere la tinta al
15 sustrato situado debajo. Después de esto, se levanta el tamiz y se separa el sustrato. Los espesores de películas que varían de 0,005 mm a 0,130 mm se aplican por este procedimiento. El espesor de la película puede medirse por medios tales como un micrómetro o reflexión difusa de rayos beta.
20

Después que se ha completado la impresión, se levanta el tamiz y se separa el sustrato húmedo que se pasa a la fuente de radiación ultravioleta. Tales fuentes incluyen arcos de carbono, lámparas de vapor de mercurio, lámparas fluorescentes con sustancias fosfo-
25

rescentes que emiten radiación ultravioleta, lámparas de incandescencia de argón, unidades de flash electrónico y lámparas flood fotográficas. De estas, las más adecuadas son las lámparas de vapor de mercurio de presión media. El período de exposición, como se comprenderá fácilmente por los expertos en la técnica, dependerá del espesor de la película, la intensidad de la luz, la distancia de la fuente de luz a la tinta y la temperatura de la operación. Un tiempo de exposición típico empleando una lámpara de vapor de mercurio de presión media de 79 vatios por centímetro lineal a una distancia de 10 centímetros es aproximadamente 5 segundos. Después de la exposición, la tinta se cura completamente y puede hacerse pasar directamente a la próxima etapa de tratamiento para modificar la parte no expuesta del sustrato.

En la mayoría de las aplicaciones de circuitos impresos, el sustrato es un plástico chapado en metal. Aun cuando el metal es generalmente cobre, pueden también emplearse otros metales, tal como magnesio, zinc, níquel, aluminio, acero, aleaciones de acero y aleaciones de berilio y cobre. La placa de plástico puede ser de cualquiera de los tipos comunmente empleados en la técnica, tal como una fibra de vidrio con resina epoxídica o un poliéster impregnado con fibra de vidrio.

Pueden estar chapadas en cobre por cualquiera de los métodos empleados convencionalmente por los expertos en la técnica. La modificación de la parte no expuesta del sustrato puede hacerse mecánica o químicamente.

5 En el caso de ataque químico, pueden emplearse medios mecánicos tal como cepillado o limpieza por chorro de arena para separar la película metálica completamente o para producir un acabado granulado o raído.

El ataque químico de los metales es bien conocido para los expertos en la técnica. El agente de ataque químico particular empleado depende, naturalmente, de la superficie que ha de tratarse. En el caso de una superficie de cobre, pueden emplearse cloruro férrico, cloruro de cobre, persulfato de amonio, ácido crómico-sulfúrico o soluciones oxidantes amoniacaes.

10

15

Las soluciones de ataque químico antes citadas pueden ser ácidas o alcalinas.

Cuando se desea electrochapar la parte expuesta del sustrato, pueden emplearse baños ácidos y alcalinos bien conocidos por los expertos en la técnica.

20

Las reservas formadas de acuerdo con la práctica del invento, seleccionando los materiales polimerizables apropiados y los aglutinantes de poliéster como se ha descrito antes, no serán afectadas de forma adversa por los

25

baños de galvanoplastia convencionales.

Ciertas reservas del invento pueden también emplearse en unión con chapados no electrolíticos tales como las descritas en la patente de EE.UU. 3.790.392 de Gilano y 3.424.597 de Shipley. La patente de Gilano muestra un baño alcalino de chapado no electrolítico de cobre representativo que tiene un pH de 13,3 para empleo a temperatura ambiente. La patente de Shipley muestra un baño ácido de chapado no electrolítico de níquel que tiene un pH de 4,5 para empleo a 190°C.

Debido a la elevada alcalinidad de algunos baños de chapado no electrolítico, es preferible emplear tintas para serigrafía con una gran cantidad de material polimerizable polifuncional.

Después que se completa la modificación de la zona no expuesta del sustrato, las reservas del presente invento pueden separarse fácilmente. Generalmente, estos materiales pueden separarse por tratamiento en soluciones alcalinas acuosas diluidas. Estas soluciones contienen generalmente de 0,01% a 10% en peso de una base soluble en agua. La separación puede realizarse por choque de un chorro de pulverización, por inmersión o por lavado.

Las bases adecuadas incluyen sales básicas solubles en agua tales como los carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y metales alcalino-térreos.

También pueden emplearse fosfatos y pirofosfatos de metales alcalinos, por ejemplo fosfatos trisódico y tripotásico y pirofosfatos de sodio y potasio y bases orgánicas. Naturalmente, para separar las reservas del invento, pueden emplearse bases más fuertes; sin embargo, éstas no se necesitan generalmente. Que puedan emplearse soluciones débiles es particularmente ventajoso, puesto que muchos de los sustratos tratados pueden afectarse de forma adversa por dichas soluciones altamente alcalinas. De acuerdo con esto, es una práctica preferida del invento separar el recubrimiento con una solución alcalina que tenga un pH de 12 a 13.

En ciertos casos, las reservas del invento están formuladas especialmente con el fin de permitir separarlas fácilmente en un disolvente orgánico tal como cloruro de metileno. Otros disolventes que generalmente son adecuados incluyen tricloroetileno, 1,1,1-tricloroetano, metiletilcetona, monoclorobenceno, éter monobutílico de etilenglicol, dimetilformamida y N-metilpirrolidona. La solubilidad orgánica es particularmente deseable cuando el sustrato es sensible al material alcalino tal como en el caso de un sustrato chapado en aluminio. Otros casos en los que puede ser necesario son cuando la modificación de la superficie expuesta requiere una fuerte alcalinidad. Los revestimientos empleados en estas

aplicaciones son neutros en lugar de ácidos.

Para ilustrar el invento, se preparan diversas tintas para serigrafía como se describe en los Ejemplos siguientes. Cada una de las tintas para serigrafía se aplica a una pluralidad de sustratos y se cura. La reserva formada se somete a uno o más baños de tratamiento para modificar la porción del sustrato que se deja sin cubrir. Los procedimientos de tratamiento empleados se describen a continuación:

10

Agente de ataque químico a base de cloruro férrico: El agente de ataque es una solución acuosa al 40% de cloruro férrico que tiene un pH menor de 0,5. La placa se somete a una pulverización recirculatoria del agente de ataque durante un período de 3 a 5 minutos a una temperatura de aproximadamente 50°C.

15

Agente de ataque químico alcalino: Este agente de ataque vendido por Southern California Chemical Co. marca registrada "Alkaline - Etchant A System", contiene de 100 a 200 gramos por litro de cloruro cúprico, hidróxido de amonio y cloruro de amonio y tiene un pH de 8,1 a 8,5. La placa se somete a una pulverización recirculatoria de este agente de ataque durante 3 a 5 minutos a una temperatura de aproximadamente 55°C. El empleo de tal agente

20

25

de ataque químico está descrito además en la patente de EE.UU. 3.705.061 de King.

Baño de chapado no electrolítico de cobre: Este baño
5 contiene 9,25 gramos por litro de sulfato de cobre, 16
gramos por litro de hidróxido de sodio, 5 gramos por li-
tro de carbonato de sodio, 30 gramos por litro de for-
maldehído al 37% y 33 gramos por litro de un agente de
formación de quelatos. Tiene un pH de 13,3. Las placas
10 se someten a inmersión en este baño durante 10 minutos
a 25°C. El empleo en este baño está descrito además en
la patente de EE.UU. 3.790.392 de Gilano.

Baño de chapado no electrolítico de níquel: Este baño
15 contiene 20 gramos por litro de sulfato de níquel, 30
gramos por litro de hipofosfito de sodio, 28 gramos por
litro de ácido hidroxiacético y suficiente hidróxido de
amonio para ajustar el pH de 4,5 a 5,0. La placa se some-
te a inmersión en este baño durante 10 minutos a una tem-
20 peratura de aproximadamente 90°C. El empleo de esta com-
posición está descrito además en la patente de EE.UU.
3.424.597 de Shipley.

Baño de electrochapado de sulfato de cobre: Este baño
25 contiene 120 gramos por litro de sulfato de cobre, 215

gramos por litro de ácido sulfúrico y 40 gramos por litro de abrillantador y tiene un pH de 0,2. La placa se somete a inmersión en este baño durante 30 minutos a 25°C con una corriente aplicada de 3 amperios por decímetro cuadrado.

5

Baño de electrochapado de pirofosfato de cobre: Este baño contiene 22,5 gramos por litro de ion cúprico, 1,2 gramos por litro de amoniaco, 175 gramos por litro de ácido pirofosfórico y 1 gramo por litro de abrillantadores. El pH es 8,1 a 8,5. Las placas se someten a inmersión en este baño durante 45 a 60 minutos a 55°C con una corriente aplicada de 3 amperios por decímetro cuadrado.

10

15

Baño de electrochapado de fluoroborato de cobre: Este baño contiene 56 gramos por litro de fluoroborato de cobre y 340 gramos por litro de ácido fluorobórico y tiene un pH de 0,6. Las placas se someten a inmersión en este baño durante 30 minutos a 25°C con una corriente aplicada de 3 amperios por decímetro cuadrado.

20

Baño de electrochapado de fluoroborato de estaño-plomo (60/40): Este baño contiene 52 gramos por litro de ion estannoso, 30 gramos por litro de ión plomo, 100 gramos

5 por litro del ácido fluorobórico y 25 gramos por litro de ácido bórico y 5 gramos por litro de peptona. El pH es 0,2. La placa se somete a inmersión en este baño durante 15 minutos a 25°C con una corriente aplicada de 1,6 amperios por decímetro cuadrado.

Ejemplo I

10 Una tinta adecuada para serigrafía que forma una reserva que puede emplearse en ataque químico alcalino y ácido y baños de electrochapado tiene la formulación siguiente:

TABLA I

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
15 Material polimerizable (metacrilato de hidroxietilo y triacrilato de trimetilolpropano en una relación 1:1)	28,4
Aglutinante de poliéster (un polímero de condensación de propilenglicol y anhídrido ftálico que tiene un peso molecular de aproximadamente 3000 a 5000 y un índice de acidez de 60-90)	35,2
20 Acido itacónico	2,5
Eter benzoin-isobutílico	4,2
Carga (sulfato de bario)	28,5
Agente de nivelado (Modaflow)	0,8
Benzotriazol	0,08
25 Pigmento de Phthallo Blue	0,15

La composición antes citada tiene un índice de acidez de 75, una viscosidad de 65.000 centipoises y un índice tixotrópico de 1,03. La placa compuesta de fibra de vidrio y resina epoxídica chapada en cobre se coloca en contacto fijo con un tamiz de serigrafía. La composición anterior se aplica al tamiz y se extiende uniformemente sobre él con una rasqueta de la forma empleada convencionalmente por los expertos en la técnica. La observación de la aplicación muestra que la composición polimerizable recubre la superficie uniformemente, formando una capa de aproximadamente 0,025 mm de espesor. Después de la aplicación de la capa fotopolimerizable, el tamiz se separa del sustrato. Se observa que no aparecen marcas de malla sobre el sustrato y el dibujo sobre el tamiz se reproduce con excelente integridad.

El tamiz que contiene la tinta para serigrafía fotopolimerizable se expone durante 5 segundos a una lámpara de vapor de mercurio de presión media de 79 vatios por centímetro lineal a una distancia de 10 centímetros. Después de la exposición, el recubrimiento impreso se endurece completamente para formar una reserva.

Las placas así preparadas se tratan con el agente de ataque químico de cloruro férrico, el agente de ataque químico alcalino, el baño de electrochapado de

sulfato de cobre, el baño de electrochapado de pirofosfato de cobre, el baño de electrochapado de fluoroborato de cobre y el baño de electrochapado de fluoroborato de estaño-plomo como se ha descrito antes.

5 Después que se retira cada sustrato del baño respectivo, se inspecciona cuidadosamente la reserva. La inspección muestra que la reserva está intacta, y, después de enjuagar y secar, parece todavía sustancialmente similar a la reserva antes de la operación de tratamiento. La reserva permanece dura y exenta de pegajosidad en todos los casos. Después de esto, la reserva se separa en una solución al 3% de hidróxido de sodio a una temperatura de 55°C durante un período de 2 minutos. La zona tratada se examina y se encuentra
10 que tiene un detalle y una integridad excelente cuando se compara con la imagen impresa por serigrafía.
15

Ejemplo II

20 Se prepara otra reserva de múltiple utilidad que tiene la formulación siguiente:

25

23-5-75

TABLA II

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
5	Monómero (metacrilato de hidroxietilo y diacrilato de 1,6-hexanodiol en una relación en peso de 3:1)	26,1
10	Aglutinante de poliéster (un polímero de condensación de propilenglicol y ácidos maleico e isoftálico 1:1 que tienen un peso molecular de aproximadamente 5000 y un índice de acidez de aproximadamente 10)	39,1
	Eter benzoin-isobutílico	5,0
	Carga (Sulfato de bario)	28,4
15	Agente de nivelado (Modaflow)	1,2
	Benzotriazol	0,02
	Metil violeta base	0,12
20	La composición anterior tiene un índice de acidez de 7 a 10, una viscosidad de 38.000 centipoises y un índice tixotrópico de 1,23.	
25	Empleando el procedimiento descrito en el Ejemplo I, se prepara una placa compuesta de fibra de vidrio y resina epoxídica chapada en cobre y cubierta	

con la reserva. Las observaciones muestran que la aplicación de la tinta para serigrafía cubría la superficie uniformemente y que no aparecían marcas de malla sobre el sustrato. Después de la exposición, las placas así preparadas se tratan con el agente de ataque a base de cloruro férrico, el agente de ataque alcalino, el baño de electrochapado de sulfato de cobre, el baño de electrochapado de pirofosfato de cobre, el baño de electrochapado de fluoroborato de cobre y el baño de electrochapado de fluoroborato de estaño-plomo como se ha descrito antes.

Después que se retira cada placa de los baños respectivos, se inspecciona cuidadosamente la reserva. La inspección muestra que la reserva está intacta. Después de enjuagar y secar, es todavía similar en aspecto sustancialmente a la reserva antes de la operación de tratamiento. La reserva permanece dura y exenta de pegajosidad en todos los casos. Después de esto, se separa la reserva en cloruro de metileno a la temperatura ambiente durante un período de 30 segundos. Se examina la zona tratada y se encuentra que tiene detalle e integridad excelentes cuando se compara con la imagen impresa por serigrafía.

25

23-5-75

Ejemplo III

5 Se prepara una tinta fotopolimerizable para serigrafía útil para grabado químico ácido y galvanoplastia que tiene la composición siguiente:

TABLA III

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
10	Metacrilato de hidroxietilo	34,2
	Aglutinante de poliéster (el mismo que en el Ejemplo II)	51,3
15	Acido itacónico	2,5
	Acido oleico	2,5
	Agente tixotrópico (Bentona 38, una sal orgánica de un mineral de arcilla, marca registrada de National Lead Co.)	1,0
20	Eter benzoin-isobutílico	5,9
	Pigmento verde Paliofast 9360 (marca registrada de BASF-Wyandotte Co.)	1,5
	Agente de nivelado (Modaflow)	1,0
25	2,5-difenil-1,4-benzoquinona	0,03

La tinta fotopolimerizable para impresión antes citada tiene un índice de acidez de 52, una viscosidad de 28,000 centipoises y un índice tixotrópico de 1,04.

5 Las tintas para impresión se aplican a una serie de placas compuestas de fibra de vidrio y resinas epoxídicas chapadas en cobre y después se curan como se describió en el Ejemplo I. No aparecen marcas de malla sobre el sustrato y el dibujo sobre el tamiz se reproduce con excelente integridad.

10 Las placas así preparadas se tratan con agente de ataque químico de cloruro férrico, el baño de electrochapado de sulfato de cobre, el baño de electrochapado de fluoroborato de cobre y el baño de electrochapado de fluoroborato de estaño-plomo. Después de que se retira cada sustrato del baño respectivo, la reserva se inspecciona cuidadosamente. La inspección muestra que la reserva está intacta y, después de enjuagar y secar, todavía es similar en aspecto de modo sustancial a la reserva antes de la operación de tratamiento. La reserva permanece dura y exenta de pagajosidad en todos los casos. Después de esto, la reserva se separa como se describió en el Ejemplo I. La zona tratada se examina y se encuentra que tiene detalle e integridad excelentes cuando se compara con la imagen impresa por serigrafía.

Ejemplo IV

Se prepara una tinta fotopolimerizable útil para agentes de ataque químico ácidos y fácilmente separable con álcalis suaves que tiene la composición siguiente:

TABLA IV

10	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	Metacrilato de hidroxietilo	36,8
	Aglutinante de poliéster (el mismo que el del Ejemplo I)	36,8
15	Acido itacónico	2,15
	Acido oleico	2,15
	Agente tixotrópico (Bentona 38)	2,94
	Eter benzoin-isobutílico	6,86
	Talco	9,47
20	Agente de nivelado (Modaflow)	2,21
	Pigmento rojo Paliofast 3910 (marca registrada de BASF-Wyandotte Co.)	0,61
	2,5-dimetil-1,4-benzoquinona	0,02
	4-t-butil-catecol	0,01

25 La composición fotopolimerizable antes ci-

tada tiene un índice de acidez de 64, una viscosidad de 34.000 centipoises y un índice tixotrópico de 2,72.

La composición anterior se aplicó como se describió en el Ejemplo I a una placa compuesta de fibra de vidrio y poliéster. La observación muestra que la composición polimerizable cubre la superficie uniformemente. Después de la aplicación de la capa de tinta fotopolimerizable, se separa el tamiz del sustrato. No aparecen marcas de malla sobre el sustrato y el dibujo sobre el tamiz se reproduce con excelente integridad. El tamiz que contiene la tinta húmeda para serigrafía se expone durante 5 segundos a una lámpara de vapor de mercurio de presión media de 79 vatios por centímetro lineal a una distancia de 10 centímetros. Después de la exposición, el revestimiento impreso se endurece completamente para formar una reserva.

La placa así preparada se trata con el agente de ataque químico de cloruro férrico como se describió antes. Después que se retira la placa del baño de ataque químico, se enjuaga y se seca, la inspección muestra que la reserva está intacta y todavía similar en aspecto a la reserva antes de la operación de ataque químico. La reserva permanece dura y exenta de pegajosidad.

Después, la reserva se separa de la placa atacada químicamente en una solución al 2% de fosfato

trisódico que tiene un pH de aproximadamente 12,6 a una temperatura de 25°C. durante un período de 2 minutos. La zona atacada químicamente se examina y se encuentra que tiene detalle e integridad excelentes.

5 La placa compuesta de fibra de vidrio y poliéster poco costosa no es atacada por esta solución alcalina suave. Aunque esta composición no es durable de modo adecuado para resistir la dureza de las soluciones de electrochapado convencionales o agentes de ataque alcalinos,
10 es particularmente eficaz con agentes de ataque ácidos y muy fácilmente separable después del uso.

Ejemplo V

15 Este Ejemplo muestra una tinta adecuada para serigrafía que forma una reserva que puede emplearse para montaje aditivo. Tiene la formulación siguiente:

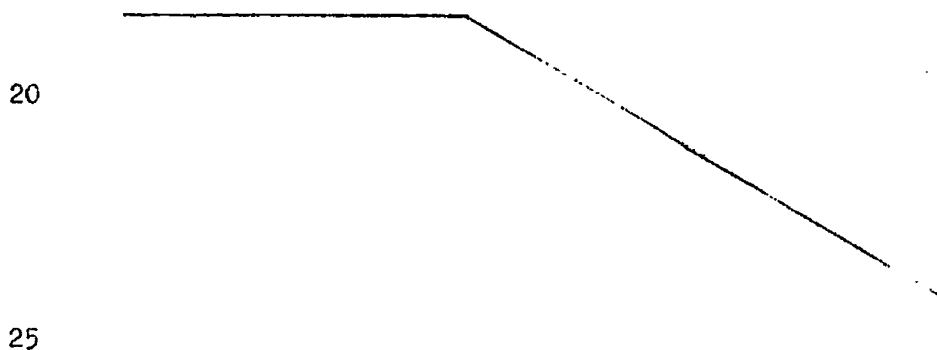


TABLA V

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>	
5	Poliéster (el mismo que el del Ejemplo II)	39,1
	Metacrilato de hidroxietilo	13,0
	Triacrilato de trimetilolpropano	13,0
	Carga (sulfato de bario)	28,5
10	Metil-violeta base	0,13
	Benzotriazol	0,02
	Ester benzoin-isobutílico	5,01
	Agente de nivelado (Modaflow)	1,25

15

La composición antes citada tiene un índice de acidez de 3, una viscosidad de 185.000 centipoises y un índice tixotrópico de 1,03. Una placa compuesta de fibra de vidrio y resina epoxídica se activa con paladio con una solución descrita en la patente de EE.UU. 3.011.920 de Shipley. La placa sensibilizada se serigrafía con la formulación anterior como se describió en el Ejemplo I. La composición fotopolimerizable cubre la superficie uniformemente y no aparecen marcas de malla sobre el sustrato. El dibujo sobre el tamiz se reproduce

20

25

con integridad excelente. La tinta fotopolimerizable húmeda se cura por exposición como se describió en el Ejemplo I. Después de la exposición, el recubrimiento impreso se endurece completamente. La placa así prepa-
5 rada se trata en serie con el baño de chapado no electrolítico de cobre, el baño de electrochapado de sulfato de cobre y el baño de electrochapado de fluoroborato de estaño-plomo. Después que se retira el sustrato del baño final la reserva se inspecciona cuidadosamente. La
10 inspección muestra que la reserva está intacta y todavía similar en aspecto de modo sustancial a la reserva antes de las operaciones de tratamiento. La reserva permanece dura y exenta de pegajosidad en todos los casos. Después la reserva se separa con cloruro de metileno a
15 una temperatura de 25°C durante un período de 30 segundos, con lo que se produce una placa de circuito impreso completa. Empleando montaje aditivo, es innecesario cubrir completamente la placa compuesta con un revestimiento conductor y después disolver las porciones cu-
20 biertas de reserva. Es más inesperado que una reserva que es duradera con la variedad de baños de electrochapado antes descritos, pueda ser separada fácilmente por el disolvente orgánico. Esta tinta para serigrafía contiene, además del metacrilato de hidroxietilo, un monó-
25 mero trifuncional. Este material trifuncional proporciona

la reserva con una durabilidad sobresaliente respecto a los baños de chapado no electrolítico de cobre, aún cuando no interfiere con la solubilidad de la reserva en cloruro de metileno.

5

Ejemplo VI

Este Ejemplo muestra otra preparación de una placa de circuito impreso acabada. La reserva formada es soluble en sosa caústica acuosa diluida mientras que al mismo tiempo es insuficientemente duradera para mantener su integridad en presencia de la totalidad del agente de ataque químico y los baños de chapado descritos antes. Estos baños varían en un pH de 0,2 a 13,3. La tinta fotopolimerizable tiene la composición siguiente:

TABLA VI

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
20	Poliéster (lo mismo que en el Ejemplo I)	42,6
	Metaacrilato de hidroxietilo	26,6
	Diacrilato de bis-2,2- $\sqrt{4}$ -(beta-hidroxietil)-fenil- $\sqrt{7}$ -propano	16,0
	Acido itacónico	3,65
25	Colorante Hecto Blue (BASF)	0,07

(continúa)

TABLA VI (continuación)

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	Colorante Violeta cristal	0,11
5	Eter benzoin-isobutílico	7,30
	Agente de nivelado (Modaflow)	3,65

La composición anterior tiene un índice de acidez de 72, una viscosidad de 28.000 centipoises y un índice tixotrópico de 1,25.

La tinta se aplica a un sustrato chapado en cobre y curado como se describió en el Ejemplo I. La tinta cubre la superficie uniformemente y no aparecen marcas de malla sobre el sustrato. El dibujo sobre el tamiz se reproduce con excelente integridad. Después de curar, la reserva se endurece completamente.

La placa así preparada se somete en serie al baño de electrochapado de pirofosfato de cobre y al baño de electrochapado de fluoroborato de estaño-plomo. Después del tratamiento, el sustrato se inspecciona cuidadosamente y la reserva se encuentra que está endurecida y exenta de pegajosidad. Después, la reserva se separa fácilmente con una solución al 3% de hidróxido de sodio a una temperatura de 55°C durante un período de 2 minutos. Después que se separa la reserva, la placa del cir-

quito chapada se trata en el baño de ataque químico alcalino descrito antes. Esta solución disuelve la hoja de cobre previamente cubierta por la reserva, con lo cual se forma una placa de circuito impreso acabada.

5 El agente de ataque químico alcalino no ataca el revestimiento de estaño-plomo.

Esta tinta de impresión con estarcido contiene diacrilato de bis-2,2- $\sqrt{4}$ -(beta-hidroxietil)-fenil- $\sqrt{7}$ -propano. Este material difuncional sirve para aumentar

10 la durabilidad de la reserva, particularmente respecto a los baños de galvanoplastia. Sorprendentemente, la adición de tal material difuncional no interfiere con la solubilidad en la sosa cáustica acuosa diluida.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 24 de Mayo de 1974,

15 bajo el Nº 473.236, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son

25 los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para tratar un sustrato que comprende: A) aplicar a la superficie del sustrato una composición fotopolimerizable líquida; B) exponer la composición fotopolimerizable depositada sobre dicho sustrato a radiación actínica para curar dicha composición y formar una reserva; y C) modificar permanentemente las zonas expuestas sobre el sustrato que no están protegidas por la reserva.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el sustrato se modifica permanentemente por ataque químico.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el sustrato se modifica permanentemente por chapado no electrolítico.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el sustrato se modifica permanentemente por galvanoplastia.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el sustrato se modifica permanentemente por medios mecánicos.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el sustrato se modifica permanentemente por una reacción química.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la reserva se separa del sustrato después de

que se han modificado permanentemente las zonas expuestas no protegidas.

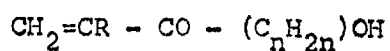
5 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la reserva se separa del sustrato por medio de una solución alcalina diluida después de que se han modificado permanentemente las zonas expuestas no protegidas.

10 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la reserva se separa del sustrato por medio de un disolvente orgánico después de que se han modificado permanentemente las zonas expuestas no protegidas.

15 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la composición fotopolimerizable comprende: A) un material líquido fotopolimerizable por adición que contiene acrilato de hidroxialcohol; B) un agente aglutinante polímero de poliéster preformado; y C) un sistema iniciador que polimeriza por adición y que genera radicales libres.

20 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que el acrilato de hidroxialcohol es un acrilato o metacrilato de hidroxialcohol.

25 12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 11ª, en el que el acrilato o metacrilato de hidroxialcohol tiene la fórmula.



en donde R es hidrógeno o metilo y n es 2 ó 3.

13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que el agente aglutinante de poliéster tiene un peso molecular desde 500 a 50.000.

14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que el agente aglutinante de poliéster tiene un índice de acidez de 60 a 90.

15ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que la composición comprende: A) 25 a 50% en peso de material monómero fotopolimerizable que contiene de 20 a 100% en peso de un acrilato o metacrilato de hidroxialcoholo; B) 20 a 60% en peso de un aglutinante de poliéster que tiene un peso molecular de 500 a 50.000; C) de 5 a 10% en peso de un sistema iniciador de polimerización por adición que genera radicales libres, teniendo dicha composición fotopolimerizable una viscosidad de 5.000 a 200.000 centipoises, un índice de acidez de 0 a 120 y un índice tixotrópico de 1,00 a 4,00.

16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª, en el que el material monómero fotopolimerizable contiene de 35% a 100% de dicho acrilato o metacrilato de hidroxialcoholo.

17ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª, en el que el poliéster contiene el producto de

condensación de un alcoholenglicol o poliol con un ácido o anhídrido policarboxílico aromáticos.

5 18ª.- Un procedimiento según la reivindicación 17ª, en el que el aglutinante de poliéster es un producto de condensación del propilenglicol y el anhídrido ftálico.

10 19ª.- Un procedimiento según la reivindicación 17ª, en el que el aglutinante de poliéster es un producto de condensación de propilenglicol y una mezcla 1:1 de ácidos maléico e isoftálico.

20ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que el sistema iniciador de la polimerización por adición que genera radicales libres contiene un éter de aciloína.

15 21ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª, en el que el sistema iniciador contiene un éter de benzoina.

20 22ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª, en el que la composición contiene adicionalmente un ácido carboxílico.

23ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª, en el que la composición está adaptada para emplearse como tinta para serigrafía.

25 24ª.- Un procedimiento para tratar un sustrato.

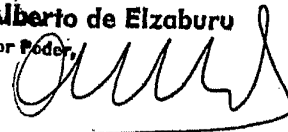
Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y seis hojas
escritas a máquina por una sola cara.

MADRID, 10. DIC. 1976

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder,



6.12.76

CGD.