(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 271/06

(45) 공고일자 1996년12월12일
(11) 공고번호 특1996-0016468

(21) 출원번호	특1988-0003269	(65) 공개번호	특1988-0011211
(22) 출원일자	1988년03월26일	(43) 공개일자	1988년10월27일
(30) 우선권주장	P3710279.6 1987년03월28일 독일(DE)		

(73) 특허권자
훽스트 아크티엔게젤샤프트 베를라우퍼, 오일러
독일연방공화국 마인 80 6230 프랑크푸르트

(72) 발명자
클라우스 로데
독일연방공화국 마인 80 6230 프랑크푸르트

(74) 대리인
이병호, 최달용

심사관 : 김영우 (책자공보 제4750호)

(54) 중합성 화합물

요약

요약없음

명세서

[발명의 명칭]

중합성 화합물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 분자내에 2개 이상의 아크릴레이트 또는 알크아크릴레이트 그룹을 함유하는 중합성 화합물 및 이러한 화합물을 함유하는 방사선-중합성 혼합물, 특히 광중합성 혼합물에 관한 것이다.

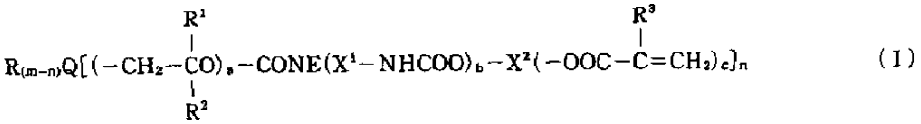
중합성 화합물로서 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 함유하는 광중합성 혼합물은 공지되어 있다. 감광성 내식막 재료, 특히 건성 감광성 내식막 피복물을 제조하기 위하여, 분자내에 우레탄 그룹을 갖는 아크릴레이트 또는 메타 크릴레이트를 함유하며 알칼리 수용액을 사용하여 현상시킬 수 있는 혼합물이 바람직하다. 이러한 혼합물은, 예를 들면, 다음 특허 문헌에 기술되어 있다[참조 : DE-A 제2,822,190호, DE-B 제2,115,373호, DE-C 제2,361,041호, US-A 제3,850,770호 및 제3,960,572호].

한편으로, 감광도를 증가시키기 위하여 광개시제와 활성제의 특정 배합물, 예를 들면, 카보닐 그룹-함유 개시제와 3급 아민을 함유하는 광중합성 혼합물도 알려져 있다. 상승 작용을 갖는 이러한 혼합물은, 예를 들면, 다음 특허 문헌에 기술되어 있다[참조 : DE-A 제2,602,419호, DE-A 제2,251,048호 및 US-A 제3,759,807호]. 저분자량의 아민을 함유하는 이러한 혼합물의 단점은 아민이 특히 얇은 피복물로부터 쉽게 떨어져 나가기 때문에 보존수명이 짧다는 점이다.

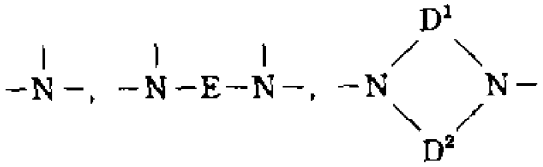
등록번호 제49/36,614호로 1974년 4월 2일에 등록된 일본국 특허원 제50/129,214호에는 중합성 화합물로서 N,N,N',N'-테트라하이드록시알킬알킬렌디아민의 테트라(메트)아크릴레이트를 함유하는 광중합성 혼합물이 기술되어 있다. 사작용성 화합물이 가교결합제로서 작용한다.

본 발명의 목적은 휘발성이거나 확산이 용이한 저분자량의 구성 성분을 첨가하지 않고, 방사선-중합성 혼합물, 특히 광중합성 혼합물에 사용하기에 적합하며 큰 방사선-감수성을 특징적으로 나타내는 중합성 혼합물을 생성하는 중합성 아크릴레이트 또는 알크아크릴레이트를 제공하는 것이다.

본 발명에 따라서, 하기 일반식(I)의 화합물이 제안된다 :



(I)



상기 식에서, Q는 또는 -S-이고, R은 알킬, 하이드

록시알킬 또는 아릴 그룹이며, R^1 및 R^2는 각각 수소원자, 알킬 그룹 또는 알콕시알킬 그룹이고, R^3은 수소원자, 메틸그룹 또는 에틸 그룹이며, X^1은 탄소수 2 내지 12의 포화 탄화수소 그룹이고, X^2는 5개 이하의 메틸렌 그룹이 산소원자에 의하여 대체될 수 있는 (c+1)가 포화 탄화수소 그룹이며, D^1 및 D^2는 각각 탄소수 1 내지 5의 포화 탄화수소 그룹이고, E는 탄소수 2 내지 12의 포화 탄화수소 그룹, 5 내지 7개의 환 성분을 가지며, 경우에 따라, 환 성분으로서 2개 이하의 질소, 산소 또는 황 원자를 함유하는 지환족 그룹, 탄소수 6 내지 12의 아릴렌 그룹, 또는 5 또는 6개의 환 성분을 갖는 헤테로 사이클 방향족 그룹이며, a는 0 또는 1 내지 4의 정수이고, b는 0 또는 1이며, c는 1 내지 3의 정수이고, m은 Q의 원자가에 따라서 2,3 또는 4이며, n은 1 내지 m의 정수이고, 여기서, 동일한 정의의 모든 라디칼들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

본 발명에 따라서, 필수 구성 성분으로서, 중합체성 결합제(a), 우레탄 그룹-함유 다가 알코올의 아크릴레이트 또는 알크아크릴레이트(b) 및 화학선의 작용하에서 화합물(b)의 중합반응을 개시할 수 있는 화합물 또는 이러한 화합물들의 배합물(c)을 함유하는 방사선-중합성 혼합물이 또한 제공된다.

본 발명에 따르는 혼합물은 아크릴레이트 또는 알크아크릴레이트가 상기 일반식(I)의 화합물이라는 점이 특징이다.

또한, 본 발명은 지지체가 상기한 조성물의 혼합물로 이루어진 방사선-중합성 층으로 피복됨을 특징으로 하는 방사선-중합성 기록재료에 관한 것이다.

일반식(I)의 화합물에서, 하나 이상의 R 라디칼 또는 대괄호속에 기재된 유형의 라디칼 하나 이상이 중심 그룹 Q와 결합하는 경우, 이러한 라디칼들은 서로 상이할 수 있다.

Q의 모든 치환체가 중합성 라디칼인 화합물, 즉 m과 n이 동일한 화합물이 일반적으로 바람직하다.

일반적으로, a=0은 하나 이상의 라디칼이 존재하지 않음을 의미하며, a는 1이 바람직하다.

R이 알킬 또는 하이드록시알킬 그룹인 경우, 일반적으로 2 내지 8개, 바람직하게는 2 내지 4개의 탄소원자를 갖는다. 아릴 라디칼 R은 일반적으로 단일핵 또는 이핵이며, 바람직하게는 단일핵일 수 있고, 5개 이하의 탄소원자를 갖는 알킬 또는 알콕시 그룹에 의해 또는 할로겐 원자에 의해 임의로 치환될 수 있다.

R^1 및 R^2가 알킬 또는 알콕시알킬 그룹인 경우, 이들은 1 내지 5개의 탄소원자를 함유할 수 있다.

R^3은 수소 원자 또는 메틸 그룹, 특히 메틸 그룹이 바람직하다.

X^1은 바람직하게는 탄소수 4 내지 10의 직쇄 또는 측쇄 지방족 또는 지환족 라디칼이다.

X^2는 2 내지 15개의 탄소원자를 갖는 것이 바람직하며, 여기서 5개 이하의 탄소원자는 산소원자들에 의하여 대체될 수 있다. 이들이 완전한 탄소들만의 쇄일 경우에, 2 내지 12개, 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소원자를 갖는 그룹들을 통상적으로 사용한다. 또한, X^2는 탄소수 5 내지 10의 지환족 그룹, 특히 사이클로헥실 그룹일 수도 있다.

D^1 및 D^2는 동일하거나 상이할 수 있으며, 2개의 질소 원자와 함께 5 내지 10개, 바람직하게는 6개의 환성분을 갖는 포화 헤테로사이클 환을 형성한다.

E가 알킬렌 그룹인 경우에 2 내지 6개의 탄소원자를 갖는 것이 바람직하며, 아릴렌 그룹으로서는 페닐렌그룹이 바람직하다. 지환족 그룹으로서는 사이클로헥실렌 그룹이 바람직하며, 방향족 헤테로사이클 환으로서는 헤테로원자로서 질소 또는 황을 함유하며 5 또는 6개의 환 성분을 갖는 환이 바람직하다.

C의 값은 1이 바람직하다.

Q가 N이고, n과 m이 동일하며, 각 라디칼 중에 2개의 우레탄 그룹을 함유하는 일반식(I)의 중합성 화합물(b=1)은 공지의 방법으로 유리 하이드록실 그룹을 함유하는 아크릴레이트 또는 알킬아크릴레이트를 동몰의 디이소시아네이트와 반응시킨 다음, 과량의 이소시아네이트 그룹을 하이드록시알킬아민과 반응시켜 제조한다. a가 0인 경우, 우레아 그룹이 생성된다.

출발물질로서 사용되는 하이드록시알킬아민은 공지되어 있거나, 공지의 화합물과 유사하게 제조된다. 예를들면, 에틸렌옥사이드 또는 고급 알킬렌 옥사이드와 암모니아 또는 아민을 부가반응시켜 수득한 화합물, 예를 들면, 트리에탄올 아민, N-알킬-N,N-디(하이드록시알킬)-아민, 디에탄올아민, 트리스-(2-하이드록시프로필)아민 또는 트리스-(2-하이드록시부틸)아민이 있다.

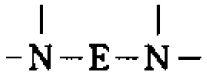
출발물질로서 사용되는 디이소시아네이트는 공지되어 있거나, 공지의 화합물을 사용하여 유사하게 제조된다. 예를 들면, 에틸렌 디이소시아네이트, 프로필렌 디이소시아네이트, 부틸렌-1,3-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,4-디메틸-6-에틸옥타메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-사이클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,3-사이클로펜틸렌 디이소시아네이트, 1,4-디이소시이네이토 메틸사이클로헥산 및 1,1,3-트리메틸-3-이소시아네이토메틸-5-이소시아네이토사이클로헥산이 있다.

사용되는 하이드록실 그룹-함유 에스테르는 특히 하이드록시에틸 메타크릴레이트 및 하이드록시프로필 메타크릴레이트(노르말-또는 이소-), 및 상응하는 아크릴레이트인데, 그 이유는 이러한 그룹들이 가장 간단한 대표적인 예이기 때문이다. 그러나, 다음 화합물도 유용하게 사용할 수 있다 : 2-하이드록시부틸 메타크릴레이트, 4-하이드록시부틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시사이클로헥실 메타크릴레이트 및 알킬라디칼의 탄소수가 12이하, 바람직하게는 6이하인 다른 하이드록시알킬 메타크릴레이

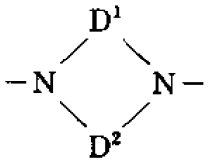
트, 디에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트 및 옥시에틸렌 단위가 5개 이하인 다른 폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 트리메틸올에탄 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트 및 문헌[참조 : DE-B 제1,267,547호]에 공지되어 있는, 이들 측쇄상 다가 에스테르와 4몰 이하의 알킬렌 옥사이드, 특히 에틸렌 옥사이드와의 반응 생성물, 및 상응하는 아크릴레이트.

n=3 및 b=0인 바람직한 일반식(I)의 중합성 화합물은 상술한 하이드록시알킬아민을 이소시아네이트 그룹-함유 아크릴레이트 또는 알킬아크릴레이트와 반응시켜 제조한다.

사용되는 이소시아네이트 그룹-함유 에스테르는 특히 이소시아네이토에틸(메트)아크릴레이트인데, 그 이유는 이러한 그룹이 가장 간단한 대표적 예이다. 그러나, 다음 화합물들도 유용하게 사용할 수 있다 : 3-이소시아네이토프로필 메타크릴레이트, 4-이소시아네이토부틸 메타크릴레이트, 이소시아네이토이소헥실 메타크릴레이트 및 알킬 라디칼의 탄소수가 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 다른 이소시아네이토알킬(메트)아크릴레이트.

Q가  이고, n이 4이며 b가 1이거나 0인 일반식(I)의 바람직한 중합성 화합물은 Q가 N인 중합성 화합물과 유사하게 제조한다. 출발물질로서 사용되는 테트라하이드록시 알킬-알킬렌디아민은 공지되어 있거나 공지의 화합물과 유사하게 제조할 수 있다.

이러한 화합물의 예로는 에틸렌 옥사이드 또는 고급 알킬렌 옥사이드와 디아미노 화합물을 부가반응시켜 수득한 화합물, 예를 들면, 에틸렌디아민 및 알킬렌 그룹의 탄소수가 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 다른 알킬렌 디아민, p-페닐렌 디아민, 벤지딘, 디아미노피리딘, 디아미노피리미딘 및 디아미노푸린이 있다.

Q가  이고 b가 1이거나 0인 일반식(I)의 중합성 화합물도 상술한 중합성 화합물과 유사하게 제조한다. 출발물질로서 사용되는 N-하이드록시알킬 헤테로사이클 화합물은 공지되어 있거나 공지의 화합물과 유사하게 제조할 수 있다. 이러한 화합물의 예로는 에틸렌 옥사이드와 피페라진, 1,4-디아조사이클로헵탄 및 1,10-디아자-4,7,13,16-테트라옥사 사이클로옥타데칸과의 반응 생성물이 포함된다. 피페라진이 바람직하게 사용되는데, 그 이유는 이러한 화합물 그룹이 가장 간단한 대표적인 예이기 때문이다.

이소시아네이트와 OH 그룹-함유 아민 및 알킬아크릴레이트의 반응은 불활성 용매(예 : 톨루엔, 피리딘 또는 메틸에틸케톤) 속에서 행하는 것이 편리하다. 중합되려는 경향이 높은 생성물을 열적으로 안정화시키기 위해, 퀴논, 바람직하게는 벤조퀴논을 0.01 내지 2중량%의 농도로 가한다.

Q가 S인 본 발명의 화합물도 적합한 비스-하이드록시 알킬설파이드로부터 출발하여 상술한 바와 같은 일반적인 방법과 유사하게 제조한다.

본 발명에 따르는 화합물의 주요 장점은 이들 화합물, 특히 m=n인 화합물이 탁월한 감광성을 특징으로 하는 광중합성 혼합물을 생성시킨다는 점이다.

또한, 본 발명의 화합물에 2개 이상의 중합성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 그룹을 함유하는 통상적인 중합성 화합물을 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 이에 대하여, 신규한 중합성 화합물을 사용함으로써 수득되는 상술한 장점이 공지의 화합물에 의하여 너무 지나치게 상실되지 않도록 주의해야 한다.

공지의 화합물의 예로는 2가 또는 다가 알코올의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트(예 : 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트) ; 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 및 디펜타에리트리톨의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 ; 및 다가 지환족 알코올의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 있다. 디이소시아네이트와 다가 알코올의 부분적 에스테르와의 반응 생성물도 유용하게 사용할 수 있다. 이러한 단량체는 하기 문헌에 기술되어 있다[참조 : DE-A 제2,064,079호, 제2,361,041호 및 제2,822,190호].

혼합물중의 단량체 비율은 통상적으로 약 10 내지 80중량%, 바람직하게는 20 내지 60중량%이다.

결합제로는 수많은 가용성 유기 중합체가 사용될 수 있다. 예를 들면, 폴리아미드, 폴리비닐 에스테르, 폴리비닐 아세탈, 폴리비닐 에테르, 에폭시 수지, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리에스테르, 알키드수지, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리디메틸아크릴아미드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐메틸포름아미드, 폴리비닐 메틸아세트아미드 및 열거한 단독중합체를 형성하는 단량체들의 공중합체들일 수 있다.

추가로 적합한 결합제는 천연 물질 또는 전환된 천연 물질, 예를 들어, 젤라틴 및 셀룰로오즈 에테르이다.

물에는 불용성이지만 알칼리 수용액에는 가용성이거나 적어도 팽윤성인 결합제가 특히 유용하게 사용되는데, 이는 바람직한 수성 알칼리 현상액을 사용하여 이러한 결합제를 함유하는 층들을 현상할 수 있기 때문이다. 이러한 결합제는 -COOH, $-PO_3H_2$, $-SO_3H$, $-SO_2NH-$, $-SO_2-NH-SO_2-$ 및 $-SO_2-NH-CO-$와 같은 그룹을 함유할 수 있다.

이러한 결합제의 예로는 말레산 수지, β-(메타크릴로일옥시)-에틸-N-(P-톨릴설포닐)-카바메이트로부터 제조된 중합체, 이러한 단량체 및 유사한 단량체와 다른 단량체와의 공중합체, 및 비닐 아세테이트/크로톤산 및 스티렌/말레산 무수물 공중합체가 있다. 하기 문헌에 기술된 바와 같은 알킬 메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체와 메타크릴산, 고급 알킬메타크릴레이트 및 메틸메타크릴레이트 및/또는 스티렌, 아크릴로니트릴 등으로부터 제조된 공중합체가 바람직하다[참조 : DE-A 제2,064,080호 및 제2,363,806호].

결합제의 양은 일반적으로 피복물 성분을 기준으로 하여 20 내지 90중량%, 바람직하게는 30 내지 80중량%이다.

계획된 용도 및 목적하는 특성에 따라, 광중합성 혼합물은 첨가제로서 다양한 물질을 함유할 수 있다. 예를 들면, 단량체의 열중합반응을 방지하기 위한 억제제, 수소 공여체, 혼합물의 감광 특성을 변화시키는 물질, 염료, 유색 및 무색 안료, 또는 가소제(예 : 폴리글리콜 또는 p-하이드록시 벤조산의 에스테르)이다.

이러한 성분들은 개시과정에 있어서 중요한 화학선 영역에서 가능한 한 적게 흡수하도록 선택하는 것이 유리하다.

이러한 설명에서, 화학선은 에너지가 적어도 단파 가시광선의 에너지에 상응하는 방사선으로 이해하여야 한다. 가시광선 및 장파 자외선, 단파 자외선, 레이저 방사선, 전자선 및 X-선이 적당하다.

본 발명에 따르는 혼합물에 광개시제로서 다수의 물질을 사용할 수 있다. 예를 들면, 벤조페논, 아세토페논, 벤조인, 벤질, 벤질모노케탈, 플루오레논, 티오크산톤, 다핵성 퀴논, 아크리딘 및 퀴노잘린의 기본 구조로부터 유도된 화합물이 있으며, 또한 트리클로로메틸-S-트리아진, 2-할로게노메틸-5-비닐-1,3,4-옥사디아졸 유도체, 트리클로로메틸 그룹으로 치환된 할로겐옥사졸 또는 트리할로게노메틸 그룹을 함유하는 카보닐메틸렌 헤테로사이클 화합물 등이 적합하다[참조 : DE-A 제3,333,450호].

개시제는 일반적으로 혼합물의 비휘발성 구성 성분에 대하여 0.01 내지 10중량%, 바람직하게는 0.05 내지 4중량%의 양으로 첨가한다.

전자빔을 사용하여 상을 형성하는 경우, 가시광선 및 근자외선에 민감한 공지의 광개시제 이외에, 흡수 영역이 전자기 스펙트럼의 단파 영역에 존재하며, 따라서 일광에 대한 감수성이 거의 없는 광개시제를 사용할 수도 있다. 이로써, 과도한 광선을 차단시킬 필요 없이 기록재료를 취급할 수 있으며, 이들 재료의 보존 수명이 더욱 길어진다는 장점을 제공한다. 이러한 유형의 출발물질의 예로는 트리브로모메틸-페닐 술폰, 2,2',4,4',6,6'-헥사브로모디페닐아민, 펜타브로모에탄, 2,3,4,5-테트라클로로아닐린, 펜타에리트리톨 테트라브로마이드, 클로로터페닐수지 및 염소화 파라핀이 있다.

지방족 폴리에테르는 주로 수소 공여체로서 사용한다. 사용되는 결합제가 불안정한 수소원자를 갖는 경우, 결합제가 상기 기능을 가질 수도 있고, 또한 본 발명에 따르는 신규한 단량체가 수소 공여체로서 작용할 수도 있다.

광중합성 혼합물은 아주 다양한 분야, 예를 들면, 빛에 의하여 경화되는 페인트를 제조하기 위하여, 치과용 충전물 또는 의치 재료로서, 특히 재생 분야에서 감광성 기록 재료로서 사용할 수 있다.

본 발명의 상세한 설명은 이러한 적용분야에 한정되지만, 본 발명이 이에 제한되지는 않는다. 언급할 수 있는 가능한 적용분야는 철판 인쇄, 플라노그라픽 인쇄(planographic printing), 그라비야 인쇄(rotogravure printing), 스크린 인쇄를 위한 인쇄형, 릴리프 복사(예 : 브레일식 점자 책자의 제조), 개별적 복사, 탄처리상, 안료처리 상 등의 광기계적 제조를 위한 기록층이다. 또한, 혼합물은 에칭 내식막의 광기계적 제조, 예를 들어, 명판, 복사된 회로의 제조 및 화학적 밀링용으로 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 혼합물은 플라노그라픽 인쇄판의 광기계적 제조 및 감광성 내식막 기술에 사용되는 복사층으로서 특히 중요하다.

언급한 적용분야에 있어서 혼합물의 상업적 이용은 소비자 스스로가, 예를 들어, 화학적 밀링, 복사회로 및 스크린-인쇄 형판 등을 제조하기 위한 개별적 지지체에 적용하는 감광성 내식막 용액으로서 액상 용액 또는 분산액의 형태로 사용할 수 있다. 또한 혼합물은, 예를 들어, 인쇄판을 제조하는데 있어서, 저장가능하고 예비 피복된 감광성 복사 재료 형태의 적합한 지지체상에 고형의 감광성 층로서 존재할 수 있다. 또한 혼합물은 건성 내식막 재료를 제조하는데 적합하다.

통상적으로, 혼합물을 광중합하는 동안 대기 산소의 영향으로부터 차단하는 것이 바람직하다. 혼합물을 얇은 복사층의 형태로 사용하는 경우, 산소에 대하여 사실상 불투과성인 적합한 보호필름을 적용하는 것이 바람직하다. 이것은 복사 층을 현상하기 전에 자체-지지가 될 수 있으며 제거될 수 있다. 이러한 목적을 위하여, 예를 들어, 폴리에스테르 필름이 적당하다. 또한, 보호 필름은 현상액에 용해되는 물질을 함유할 수 있거나, 적어도 현상되는 동안 비경화 영역으로부터 제거될 수 있다. 이러한 목적에 적합한 물질은, 예를 들어, 왁스, 폴리비닐 알코올, 폴리포스페이트, 당 등이다.

본 발명에 따른 혼합물을 사용하여 제조된 기록 재료에 적합한 층 지지체는, 예를 들면, 알루미늄, 강철, 아연, 구리, 및 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 셀룰로오즈 아세테이트로부터 제조된 플라스틱 필름이며, 또한 퍼론 게이지(Perlon gauze)와 같은 스크린-인쇄 지지체이다. 대부분의 경우에, 지지체 표면을 예비처리(화학적 또는 기계적)하는 것이 바람직하며, 이러한 예비처리목적은 층의 접착을 정확하게 고정시키고, 지지체 표면의 석판 인쇄 특성을 개선하거나 복사 층의 화학선 범위내에서 지지체의 반사도를 감소시키기 위한 것(할레이션 방지)이다.

본 발명에 따른 혼합물을 사용하는 감광성 물질의 제조는 공지의 방법으로 수행한다. 즉, 혼합물을 용매에 용해시킨 다음, 용액 또는 분산액을 의도하는 지지체에 붓거나, 분무시키거나, 침지시키거나, 롤 적용 등에 의하여 적용시킨 후, 건조시킨다. 두꺼운 층(예 : 250㎛의 이상)은 자체-지지 필름으로서 압출 성형 또는 가압 성형에 의하여 유리하게 제조되며, 필요한 경우, 지지체상

에 자체-지지 필름을 적층시킬 수 있다. 건성 내식막의 경우에 있어서, 혼합물의 용액을 투명한 지지체에 적용시킨 다음 건조시킨다. 이어서, 감광청 층(약 10 내지 100μm의 두께)을 임시 지지체와 함께 목적하는 기판에 유사하게 적층시킨다.

물질의 추가 공정은 공지의 방법으로 수행한다. 층들의 더욱 우수한 가교결합을 위하여, 노출시킨 후에 후-열 처리를 수행할 수 있다. 현상과정에서, 이들을 적합한 현상액, 예를 들어, 유기 용매, 바람직하게는 약 알칼리성 수용액으로 처리하고, 층의 비노출 부분을 제거하여 복사층의 노출 부위가 지지체 위에 남아있게 한다.

본 발명의 실시 태양은 하기에 기재되어 있다. 먼저, 수많은 신규한 중합성 화합물의 제조방법이 설명되어 있다. 이러한 화합물들은 하기의 실시예에서 본 발명에 따른 기록 재료에 중합성 화합물로서 사용된다. 실시예에서, 중량부(PW) 및 용적부(PV)는 ccm에 대한 g의 비율이다. 다른 언급이 없는 한, % 및 중량비는 중량 단위를 기준으로 한다.

1) b=0인 일반식(I)의 화합물(표 I중의 화합물 1 내지 5 및 16 내지 21)을 제조하기 위한 일반적 방법.

하이드록시알킬 그룹-함유 아미노 화합물 및 이소시아네이토알킬(메트)아크릴레이트를 목적하는 몰비로 10배량의 적합한 용매(톨루엔, 부타논 또는 피리딘)속에서 0.01중량%의 디부틸틴 디라우레이트 및 0.01중량%의 벤조퀴논과 함께 이소시아네이트밴드(2275-2250cm^{-1})가 IR 스펙트럼에서 더 이상 검출되지 않을때(일반적으로 5 내지 8시간후)까지 환류시킨다. 이어서, 50℃의 진공하에서 증류시켜 용매를 제거한다. 불포화 화합물은 점성 잔사로서 사실상 정량적 수율로 잔존한다.

2)b=1인 일반식(I)의 화합물(표 I중의 화합물 6 내지 15)을 제조하기 위한 일반적 방법.

하이드록시알킬(메트)아크릴레이트 및 디이소시아네이트를 1 : 1의 몰비로 10배량의 용매(톨루엔, 부타논 또는 피리딘) 속에서 0.01중량%의 벤조퀴논과 함께 8시간 동안 환류시키고, 이어서 목적하는 몰수의 하이드로알킬아민을 가한 다음, 이소시아네이트 밴드가 IR 스펙트럼에서 사라질 때(통상적으로 5 내지 8시간후)까지 혼합물을 추가로 환류시킨다. 이어서, 용매를 50℃의 진공하에서 증류시켜 제거한다. 불포화 화합물은 점성 잔사로서 사실상 정량적 수율로 잔존한다.

이러한 방법으로 제조한 불포화 화합물 1 내지 21은 표 I에 기재되어 있다.

표 I

R^2=H 및 R^3=CH_3인 일반식(I)의 화합물

화합물번호	Q	R	R^1	a	X^1	b	X^2	m	n	N 계산치	N 실측치
1	$-\underset{\vert}{N}-$	–	H	1	–	0	C_2H_4	3	3	9.1	8.8
2	$-\underset{\vert}{N}-$	C_2H_4OH	{H –	1 0	–} –	0 0	〃 〃	3	2	10.1	9.5
3	**)	–	H	1	–	0	〃	2	2	11.6	11.9
4	$-\underset{\vert}{N}-CH_2-CH_2-\underset{\vert}{N}-$	–	CH_3	1	–	0	〃	4	4	9.1	8.8
5	〃	–	H	1	–	0	〃	4	4	–	–
6	$-\underset{\vert}{N}-$	–	H	1	*)	1	〃	3	3	8.4	8.7
7	**)	–	H	1	*)	1	〃	2	2	–	–
8	$-\underset{\vert}{N}-CH_2CH_2-\underset{\vert}{N}-$	–	CH_3	1	*)	1	〃	4	4	8.5	8.3
9	$-\underset{\vert}{N}-CH_2CH_2-\underset{\vert}{N}-$	–	H	1	*)	1	C_2H_4	4	4	–	–
10	**)	–	H	1	*)	1	C_3H_6	2	2	–	–
11	$-\underset{\vert}{N}-CH_2CH_2-\underset{\vert}{N}-$	–	H	1	*)	1	C_3H_6	4	4	–	–
12	$-\underset{\vert}{N}-$	–	H	1	*)	1	C_3H_6	3	3	–	–
13	**)	–	H	1	C_6H_{12}	1	C_2H_4	2	2	–	–
14	$-\underset{\vert}{N}-CH_2-CH_2-\underset{\vert}{N}-$	–	CH_3	1	〃	1	〃	4	4	–	–
15	〃	–	H	1	〃	1	〃	4	4	8.0	8.0
16	$-S-$	–	H	1	–	0	C_2H_4	2	2	–	–
17	$-\underset{\vert}{N}-$	–	CH_3OCH_2	1	–	0	〃	3	3	–	–
18	$-\underset{\vert}{N}-CH_2-CH_2-\underset{\vert}{N}-$	C_2H_4OH	H	1	–	0	〃	4	3	–	–
19	$-\underset{\vert}{N}-$	C_6H_5	H	1	–	0	〃	3	2	–	–
20	$-\underset{\vert}{N}-$	–	H	1	–	0	〃	3	3	–	–

21	$-N-$	$\begin{Bmatrix} CH_3 \\ C_2H_4OH \end{Bmatrix}$	H	1	-	0	〃	3	1	-	-
22**	$-N-$	-	H	1	C_6H_{12}	1	C_3H_6	3	3	-	-

*) 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌

**) 피페리딘-1,4-디일

***) R_3=H

실시예 1

산화물 층이 3g/m^2 이고 폴리비닐포스폰산 수용액으로 예비처리하며, 전기화학적 조처리 및 양극산화 처리된 알루미늄을 인쇄판용 층 지지체로서 사용한다. 지지체를 다음의 조성을 갖는 용액으로 피복시킨다 :

프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 26중량부 5.85중량부,

중의 산가가 110이고 평균 분자량이 35,000인,

메틸에틸케톤 중의 메틸메타크릴레이트/메타

크릴산 공중합체의 33.4% 농도의 용액

화합물 1 내지 14 중의 하나1.0중량부,

트리메틸올에탄트리아크릴레이트1.0중량부,

9-페닐아크리딘0.035중량부 및

2,4-디니트로-6-클로로벤젠 디아조늄 염 0.02중량부.

및 2-메톡시-5-아세틸 아미노-N-시아

노에틸-N-하이드록시에틸아닐린으로부터

수득한 아조 염료

피복은 스핀-피복법을 사용하여 2.8 내지 3g/m^2 의 건조 중량이 수득되도록 수행한다. 이어서, 판을 순환대기식 건조함 내의 100℃에서 2분 동안 건조시킨다. 이어서, 판을 15% 농도의 폴리비닐알코올 (잔류 아세틸 그룹 12%, K 값=4) 수용액으로 피복시킨다. 건조시킨 후, 중량이 4 내지 5g/m^2 인 보호 층을 수득한다. 수득한 인쇄판을, 0.15의 밀도 증분이 포함된 13단계의 노출 웨지(wedge)하에서 110cm의 거리에 배치한 5KW 금속 할라이드 램프에 30초 동안 노출시킨다. 이어서, 판을 다음의 조성을 갖는 현상액으로 현상한다 :

탈염소 4000중량부중의 나트륨 메타실리케이트 · $9H_2O$120중량부,

염화스트론튬2.13중량부,

비-이온 발생성 습윤제(옥시에틸렌단위 약 8개를 1.2중량부 및

함유하는 코코넛 지방알코올 폴리옥시에틸렌에테르)

소포제0.12중량부.

판을 유성 인쇄 잉크로 처리한다. 하기의 완전히 가교 결합된 웨지 스텝(wedge step)이 수득된다 :

화합물 번호	웨지 스텝	화합물 번호	웨지 스텝
1	4	8	4
2	6	9	4
3	1	10	3
4	4	11	4
5	4	12	3
6	4	13	4
7	3	14	4

실시예 2

다음의 조성을 갖는 용액을 실시예 1에서와 동일한 조건하에서 실시예 1에서 명시된 층 지지체 위에 스핀-피복시킨다 :

프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 26.00중량부 중의 5.85중량부

실시예 1의 공중합체 용액

단량체2.00중량부,

9-페닐아크리딘0.035중량부 및

실시예 1의 아조 염료0.02중량부.

폴리비닐 알코올의 보호층을 피복시킨후, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 판을 노출시키고 현상한다. 다음과 같은 수의 완전히 가교결합된 웨지 스텝이 수득된다 :

화합물 번호	웨지 스텝
1	6
2	7
4	2
5	2
13	5
14	5
16	7

전부 메타크릴레이트인 상기 중합성 화합물 대신에 아크릴레이트, 즉 화합물 22를 사용하고 다른 조건은 변화하지 않는 경우, 수득된 층은 충분히 경화되지 않는다.

실시예 3

실시예 1에서 명시된 바와 동일한 조건하에서, 실시예 1의 지지체 물질을 다음의 조성을 갖는 용액으로 스핀-피복시킨다 :

프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 46.0중량부 중의 6.1중량부,

부타논 중의 스티렌, n-헥실메타크릴레이트 및 산가

가 190인 메타크릴산(10 : 60 : 30)의 삼원공중합체

22.3% 농도의 용액

화합물(1)1.4중량부,

9-페닐아크리딘0.049중량부,

2-디아조-6-니트로벤즈티아졸 및 N-시아노에틸-N0.07중량부 및

-에틸-3-메탈아닐린으로부터 수득된 아조 염료

2-머캅토벤즈이미다졸0.120중량부.

피복된 판을 순환 대기식 건조함 내의 100℃에서 2분 동안 건조시킨 다음, 실시예 1에 따르는 보호층을 피복시킨다. 광학 밀도가 균일하고(밀도 1.5) 유효 스페트럼 영역에 대하여 흡수가 균일한 은 필름이 추가로 구비된 13단계 노출 웨지에 판을 40초 동안 노출시킨다. 노출된 판을 순환 대기식 건조함 내의 100℃에서 1분 동안 후-가열처리한 다음, 실시예 1에서 기술한 바와 같이 현상하고 평가한다. 4개의 고체 웨지 스텝이 수득된다.

실시예 4

두께가 125μm인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 다음의 조성을 갖는 층으로 주형하여 3.5mm의 건조층 두께가 수득되도록 피복시킨다 :

톨루엔 100중량부 중의 스티렌/이소프렌/스티렌 삼중 90.0중량부,

블럭 공중합체(각 말단의 폴리스티렌 함량 7.5% ; 분

자량 100,000)

화합물(1)10.0중량부,

벤질디메틸케탈2.0중량부 및

디-3급-부틸크레졸0.3중량부.

UVA 형광 램프가 구비된 평판 노출장치를 사용하여, 판의 후면을 원판 없이 50분 동안 노출시킨 다음, 판의 전면을 80분 동안 원판을 통하여 노출시킨다. 이어서, 퍼클로로에틸렌 4용적부와 n-부탄올 1용적부로 이루어진 혼합물을 사용하여 현상한다. 뚜렷한 1mm 깊이의 릴리프 패턴의 유연성 인쇄물이 수득된다.

실시예 5

실시예 1에서 기술한 층 지지체 물질을 다음의 조성을 갖는 용액으로 3g/m^2의 건조 층 중량이 수득되도록 스핀-피복시킨다 :

프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 26.0중량부 중의 5.85중량부,

실시예 1의 공중합체 용액

화합물(1)2.0중량부,

9-페닐아크리딘0.035중량부,

실시예 1의 아조 염료0.02중량부 및

4-디메틸아미노-4'-메톡시디벤잘아세톤0.035중량부.

판을 건조시키고, 실시예 1에서 기술한 보호 피복물로 피복시킨 다음 40초 동안 노출시킨다. 실시예 1에 따라 현상한 후 노출 시험 웨지상에 2개의 고체 스텝이 수득된다.

실시예 6

본 실시예는 단량체 화합물(1)과 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트를 비교하기위한 것이다 :

용액 A

프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 22.0중량부 중의2.8중량부,

실시예 3의 공중 합체 용액

화합물(1)1.4중량부 및

1,1-디메톡시-1-페닐아세톤0.05중량부.

용액 B

프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 22.0중량부 중의2.8중량부,

실시예 3의 공중합체 용액

트리메틸올에탄트리아크릴레이트1.4중량부 및

1,1-디메톡시-1-페닐아세톤0.05중량부.

실시예 1에서와 동일한 지지체 물질 및 조건을 사용하여, 두가지 용액을 지지체 위에 스핀-피복시켜 보호층을 피복한다. 또한, 노출, 현상 및 평가는 실시예 1에 따라서 수행한다. 40초 동안 노출시킨 후, 인쇄판을 순환 대기식 건조함 내의 100℃에서 1분간 가열처리한다. 고체 웨지 스텝의 수는 용액 A의 경우에 8개이며 용액 B의 경우에 5개이다.

실시예 7

피복 용액을 다음의 조성을 갖도록 제조한 다음 5g/m^2의 건조층 중량이 생성되도록 이축 연신된 35㎛두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 스핀-피복시킨다 :

프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 36.7중량부 중의18.7중량부,

실시예 3의 삼원 공중합체 용액

화합물(1)9.3중량부,

9-페닐아크리딘0.163중량부 및

메틸 바이올렛(C.I. 42,535)0.033중량부.

층을 순환 대기식 건조함 내의 100℃에서 3분 동안 후-가열 처리한다. 이어서, 115℃의 온도 및 1.5m/s의 전진 속도에서, 35㎛ 두께의 구리 피복물이 제공되도록 절연물질로 이루어진 세정된 지지체상에 적층시킨다.

실시예 1에서 기술한 바와 같은 5KW 금속 할라이드 램프(거리 140cm)를 사용하여, 스텝 웨지하에서 층을 30초 동안 노출시킨 다음 0.8% 농도의 소다 용액을 사용하여 필름을 제거한 후에 분무 가공기 내에서 20초 동안 현상한다. 5개의 완전히 가교결합된 웨지 스텝이 수득된다. 가교결합된 층은 인쇄 회로판 기술 분야에 있어서 통상적인 철(III)-염화물 용액에 대하여 내성이 있다. 내부식성은 우수하다.

실시예 8

본 실시예에서, 단량체 화합물(1)을 2,4,4-트리메틸-헥사 메틸렌 디이소시아네이트와 하이드록시에틸 메타크릴레이트를 1 : 2의 몰비로 반응시켜 수득한 우레탄 그룹을 함유하는 단량체와 비교한다.

용액 A

프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 30.0중량부 중의6.27중량부,

실시예 3의 삼원 공중합체 용액

화합물(1)1.4중량부,

9-페닐아크리딘0.058중량부,

2,4-비스-트리클로로메틸-6-(4-스티릴페닐)-s0.04중량부,

-트리아진

실시예 3의 아조 염료0.0043중량부 및

실시예 1의 아조 염료0.0085중량부.

용액 B

프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 30.0중량부 중의6.27중량부,

실시예 3의 삼원 공중합체 용액

부타논 중의 2,4,4-트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네2.7중량부,

이트와 하이드록시에틸 메타크릴레이트의 반응 생성물(

1 : 2)의 51.5% 농도의 용액

9-페닐아크리딘0.058중량부,

2,4-비스-트리클로로메틸-6-(4-스티릴페닐)-s0.04중량부,

-트리아진

실시예 3의 아조 염료0.0043중량부 및

실시예 1의 아조 염료0.0085중량부.

동일한 조건하에서, 두가지 용액을 실시예 1에서 기술한 지지체 물질에 스핀-피복시킨 다음 실시예 1에 따라서 보호층을 피복시킨다. 광학밀도가 1.57이고 전 스펙트럼 영역에서 흡수가 균일한 회색 필터를 추가로 노출 웨지의 상부에 설치하는 것 이외에, 실시예 1과 동일하게 판을 40초 동안 노출시킨다. 노출된 판을 순환 대기식 건조함내의 100℃에서 1분 동안 후-가열 처리한 다음 실시예 1에 따라서 현상하고 평가한다. 고체 웨지 스텝의 수는 용액 A의 경우에 6개이고 용액 B의 경우에 4개이다.

실시예 9

본 용액에서, 단량체 화합물 1(실시예 8의 용액 A)은 또는 다른 질소-함유 단량체, 즉 문헌[참조 : JP-A 제50/129,214호]에 따르는 N,N,N',N'-테트라키스-(2-하이드록시-3-메타크릴로일옥시프로필)-에틸렌-디아민과 비교한다.

다음의 조성을 갖는 피복 용액 B를 실시예 8의 피복 용액 A와 동일한 조건하에서 실시예 1에서 기술한 지지체 물질에 스핀-피복시킨 다음 실시예 1에 따라 보호 피막을 피복시킨다 :

프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 30.0중량부 중의6.27중량부,

실시예 3의 삼원 공중합체 용액

테트라키스-(2-하이드록시-3-메타크릴로일옥시1.4중량부,

프로필)-에틸렌-디아민

9-페닐아크리딘0.058중량부,

실시예 8에서 명시된 트리아진0.04중량부,

실시예 3의 아조 염료0.0043중량부 및

실시예 1의 아조 염료0.0085중량부.

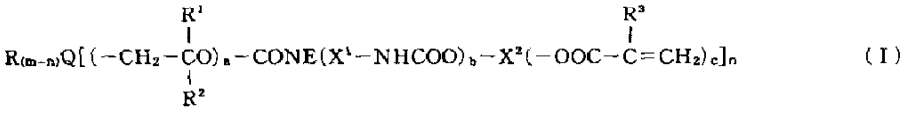
노출, 후-가열 처리 및 현상은 실시예 8에서 기술한 바와 같이 수행한다.

40초 동안 노출시킨후, 샘플 B상에 완전히 가교 결합된 웨지 스텝은 수득되지 않는다. 샘플 A는 실시예 8에서와 동일한 결과를 나타낸다.

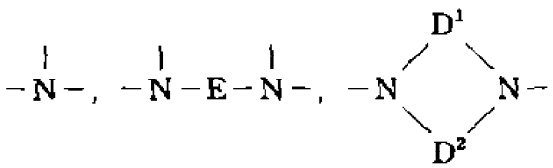
(57) 청구의 범위

청구항 1

일반식(I)의 화합물.



(I)



상기 식에서, Q는 또는 -S-이고, R은 알킬, 하이드록시알킬 또는 아릴 그룹이며, R^1 및 R^2는 각각 수소원자, 알킬 그룹 또는 알콕시알킬 그룹이고, R^3

은 수소원자, 메틸 그룹 또는 에틸 그룹이며, X^1은 탄소수 2 내지 12의 포화 탄화수소 그룹이고, X^2는 5개 이하의 메틸렌 그룹이 산소원자에 의하여 대체될 수 있는 (c+1)가 포화 탄화수소 그룹이며, D^1 및 D^2는 각각 탄소수 1 내지 5의 포화 탄화수소 그룹이고, E는 탄소수 2 내지 12의 포화 탄화수소 그룹, 5 내지 7개의 환 성분을 가지며, 경우에 따라, 환 성분으로서 2개의 이하의 질소, 산소 또는 황원자를 함유하는 지환족 그룹, 탄소수 6 내지 12의 아릴렌 그룹 또는 5 또는 6개의 환 성분을 갖는 헤테로 사이클 방향족 그룹이며, a는 0 또는 1 내지 4의 정수이고, b는 0 또는 1이며, c는 1 내지 3의 정수이고, m은 Q의 원자가에 따라 2,3 또는 4이며, n은 1 내지 m의 정수이고, 여기서, 동일한 정의의 모든 라디칼들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서, n과 m이 동일한 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, E가 탄소수 2 내지 4의 포화 알킬렌 그룹인 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, R^3이 CH_3인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, a+b가 1또는 2인 화합물.