

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
G03F 7/016

(11) 공개번호 특2001-0014705
(43) 공개일자 2001년02월26일

(21) 출원번호	10-2000-0018179
(22) 출원일자	2000년04월07일
(30) 우선권 주장	19915717.0 1999년04월08일 독일(DE)
(71) 출원인	아그파-게바에르트 엔.브이. 엠.베르린덴
(72) 발명자	벨기에 비-2640 모르트셀 셉테스트라트 27 콘라트클라우스페터 독일데-55457겐싱겐안데어아이히월레9 엘자에썬안드레아즈 독일데-65510이드슈타인아돌프-콜핑-벡13 피셔프랑크 독일데-55124마인츠프파르슈트라세5 데이비스존카이나스톤 영국엘에스196이디리드로튼마운트버논로드7
(74) 대리인	이병호

심사청구 : 없음

(54) 안료-착색된 방사선 감응층을 포함하는 기록재

요약

본 발명은 디아조늄 염, 유기 중합체성 결합제에 분산되어 있는 금속 비함유 착색 안료, 기공 용적이 1.0 ml/g 이상인 투명 스페이서 안료 및 중합체성 결합제를 함유하는 네가티브-작용성 방사선-감응층 및 기판을 포함하는 기록재에 관한 것이다. 착색 안료는 일반적으로 하이드록실 그룹을 함유하는 유기 중합체성 결합제를 사용하여 분쇄함으로써 상기 결합제의 산가가 20 내지 200으로 되도록 하이드록실 그룹의 일부 또는 전부를 디- 또는 폴리카복실산 무수물과 반응시킴으로써 예비 분산시킨다. 기록재로부터, 기판에 비해 인쇄부가 육안상 선명한 콘트라스트를 갖는 인쇄판을 제조할 수 있다.

색인어

디아조늄 염, 유기 중합체성 결합제, 착색 안료, 투명 스페이서 안료, 예비분산

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 기판 및, 디아조늄 염, 금속 비함유 유기 착색 안료 및 중합체성 결합제를 함유하는 네가티브-작용성 방사선 감응층을 갖는 기록재에 관한 것이다.

이러한 유형 또는 이와 유사한 유형의 기록재가 이미 공지되어 있다. 따라서, EP-A 제152 819호(US-A 제 4,631,245호)에는 기록재의 감광층이 디아조늄 염 중축합물, 카복실-함유 중합체 결합제 및, 경우에 따라, 염료 및/또는 착색 안료를 함유하는 오프셋 인쇄판 제조용 네가티브-작용성 기록재가 기술되어 있다. 예를 들면, 개질된 폴리비닐 부티랄(제품명; ^RMowital B30H) 중의 구리 프탈로시아닌 청색 안료(제품명; ^RHostapermblau B2G)의 레놀블라우 B2G-HW(제조원: Clariant Deutschland GmbH)라는 상품명으로 입수 가능한 페이스트가 층을 착색하는데 사용된다. 그러나, 이러한 방식으로 예비처리한 안료는 피복 용액 중에 단지 제한된 정도로 서서히 용해되기 때문에, 안료 함량 및 이에 따른 성취가능한 화상 콘트라스트를 제한한다. 혼합 용기에서의 교반 시간을 연장시킴으로써 혼합이 보다 양호하게 성취될 수는 있지만, 비교적 큰 배치 용액의 경우에는 바람직하지 않은 슬러지가 형성될 수 있다. 구리-함유 안료는 또한 화상 노출 후 기록재가 현상되는 수성 배치 내에 바람직하지 않은 구리 축적을 야기시킨다. 폴리비닐 부티

랄 뿐만 아니라 구리 프탈로시아닌 안료도 또한 수성 알칼리성 현상액 중에 단지 제한된 정도로 용해되어, 현상액이 심하게 오염되는 경우 층 구성분의 침전물이 종종 형성된다. 반면에, 침전물은 현상판 뿐만 아니라 현상기의 작용을 손상시킬 수 있다(재침착물 형성에 의해).

EP-A 제778 497호는 특히 오프셋 인쇄판을 제조하는데 적합한 네가티브-작용성 기록재에 관한 것이다. 중성 또는 알칼리성 수용액을 사용하여 기록재의 방사선 감응층의 비-노출부를 제거할 수 있다. 층은 예비분산된 안료, 바람직하게는 예비분산된 구리 프탈로시아닌 안료, 디아조늄 화합물 또는 광중합성 화합물과 광개시제의 배합물, 및 알칼리성 수용액에 가용성이거나 적어도 팽윤가능한 중합체성 결합제를 함유한다. 결합제는 하이드록실-함유 중합체를 촉매 활성량의 3급 아민의 존재하에서 무수물, 예를 들면, 말레인 무수물 또는 숙신산 무수물과 반응시켜 제조한다. 무수물-개질된 폴리비닐 아세탈이 특히 적합한 결합제인 것으로 기술되어 있다. 결합제의 산가는 일반적으로 5 내지 80이다. 결합제는 또한 착색 안료를 분산시키는 역할도 한다. 안료 분산액에서, 결합제의 양은 2 내지 20중량%이다. 또한, 안료 분산액은 60 내지 96중량%의 지방족 (C_1-C_8) 알콜, (C_1-C_8) 알킬렌 글리콜 모노- 또는 디-(C_1-C_8) 알킬 에테르 (특히, 1-메톡시프로판-2-올) 또는 사이클릭 케톤을 포함한다. 예비분산시킴으로써, 층 내의 착색 안료의 양을 증가시킬 수 있으며, 이는 현상된 기록재에서의 화상 콘트라스트를 증가시켜 화상을 보다 선명하게 한다. 이러한 특성은 동시에, 층이 비-노출부에서 완전히 제거되고, 이탈된 층 구성분은 배경 연무 현상 또는 후속의 인쇄 공정 동안의 찌꺼기 발생을 야기시키는 재침착이 일어나지 않는다는 사실을 확인시켜준다. 예비분산 공정은 통상적으로 볼 밀(ball mill)에서 수행한다. 비교적 비점이 낮은 유기 용매 (예를 들면, 대기압에서의 비점이 118 내지 119°C인 1-메톡시프로판-2-올)가 사용되는 경우, 밀을 전체적으로 냉각시키는 공정이 절대적으로 필수적이다.

선형 기술 분야에 기술되어 있는 기록재의 상기한 결점을 없애기 위한 시도들이 또한 이루어져 왔다. 따라서, EP-A 제738 931호에는 금속속, 특히 구리를 함유하지 않은 예비분산된 프탈로시아닌 안료를 사용하여 네가티브-작용성 층을 착색하는 방법이 기술되어 있다. 이러한 예비분산 공정은 양이온성 계면활성제의 존재하에서 물 중의 폴리비닐 알콜을 사용하여 수행한다. 이러한 방법으로 안정한 분산액을 제조할 수 있지만, 이들은 수성 매질에서만 사용될 수 있다. 따라서, EP-A에 따르는 안료 분산액은 수용성 디아조 수지 또는 디아조늄 염 이외에도 결합제로서 폴리비닐 알콜을 함유하는 수성 감광성 조성물에 사용된다. 이렇게 하여 제조된 층에서의 높은 폴리비닐 알콜 함량으로 인해 종종 인쇄 도중에 잉크 수용과 관련한 문제가 야기된다. 또한, 이러한 층은 인쇄 동안 사용되는 공급 용액에 충분히 내성을 갖지 못하기 때문에 인쇄가 비교적 단시간 동안만 수행될 수 있다. 수-불용성 디아조 또는 디아조늄 성분 및/또는 수-불용성 중합체성 결합제를 함유하는 감광성 혼합물에서, 안료 분산액은 거의 사용되지 않는다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 금속 비함유 착색 안료 분산액으로 착색되고 화상 노출에 이은 현상에 의해 방사선-감응층으로부터 형성된 화상이 단단히 착색되어 높은 콘트라스트에 의해 기판과는 구분되는 네가티브-작용성 기록재를 제공하는 것이다. 특히, 비수성 네가티브-작용성 감광성 조성물은 착색 안료 분산액으로 균일하게 착색될 수 있어야 한다. 안료를 분쇄하는 동안 비교적 다량의 용매 손실을 피할 수 있도록, 비점이 높은 용매(대기압에서 비점이 180°C 이상)를 액상 분산액으로서 사용할 수 있어야 한다. 또한, 분산액은, 비교적 다량이라 하더라도, 단시간 내에 비수성 감광성 조성물에 균일하게 분배되어 확실하게 착색될 수 있어야 한다. 분산액 및 이로부터 제조된 층은 또한 계면활성제 및 저분자량 분산제를 함유하지 않아야 한다. 현상 후, 기록재로부터 수득된 오프셋 판의 인쇄부는 필요에 따라 판을 수정할 수 있도록 선명하게 감지가 가능해야 한다. 선명한 감지가능성은 인쇄물을 제조하는 동안 판을 스캐너에 의해 만족할 만한 수준으로 스캐닝할 수 있도록 하는데 중요하다. 최종적으로, 분산액은 또한 현상 공정을 손상시키지 않아야 한다. 현상액이 이미 기록재의 층 성분에 의해 심하게 오염되었다 하더라도, 착색 안료가 현상액 혼합물로부터 침전되어서는 안될 뿐만 아니라, 현상기 또는 현상판에 침전물이 형성되어서는 안된다.

마지막으로, 본 발명의 목적은 향상된 스페이서 시스템에서 시스템을 갖는 기록재를 제공하는 것이기도 하다. 따라서, 사진용 원판과 감광판이 배기 동안 보다 신속하게 접촉하고 노출 동안 형성된 질소 가스가 보다 용이하게 배출될 수 있기 때문에 후속의 인쇄 공정 동안 보다 균일한 하프톤(halftone)이 재연된다. 지금까지 기술된 유형의 기록재의 경우, 공지된 스페이서 안료를 최적 표면 조도를 위해 바람직한 양으로 가할 수 없었는데, 그 이유는 이 경우 제조 동안 피복 결함을 야기시킬 수 있기 때문이었다.

상기한 목적은 중합체성 유기 결합제에 예비분산되고 특정 기공 용적을 갖는 투명 안료와 혼합된 착색 안료를 사용함으로써 성취된다.

발명의 구성 및 작용

따라서, 본 발명은 기판 및, 디아조늄 염, 유기 중합체성 결합제에 의해 분산되어 있는 금속 비함유 유기 착색 안료, 중합체성 결합제 및 특정 기공 용적이 1.0ml/g 이상인 투명 스페이서 안료를 함유하는 네가티브-작용성 방사선 감응층을 포함하는 기록재에 관한 것이다. 기공 용적은 공지된 방법인 N_2/H_2O 또는 Hg 흡착에 의해 측정한다(문헌 참조; Anal. Chem. 28(3), 332(1956), J. Colloid Interface Sci. 78(1980), 31 및 Proc. Nat. Acad. Sci. 7(1921), 115).

투명 스페이서 안료의 기공 용적은 바람직하게는 1.5ml/g 이상이다. 금속 비함유 유기 착색 안료의 분산 공정은 이를 대기압에서의 비점이 180°C 이상인 유기 용매 중에서 하이드록실 그룹을 함유하는 유기 중합체성 결합제를 사용하여 분쇄함으로써 상기 결합제의 산가가 20 내지 200으로 되도록 하이드록실 그룹의 일부 또는 전부를 분자내 디- 또는 폴리카복실산 무수물과 반응시켜 수행하는 것이 바람직하다.

또한, 방사선 감응층은 임의로 중합가능한 단량체 또는 올리고머 및 광중합 개시제의 배합물을 함유한다.

금속 비함유 유기 착색 안료는 바람직하게는 프탈로시아닌 안료, 특히 프탈로시아닌 자체이다[헬리오겐블라우^R (Heliogenblau) D7490; 색지수 No. 74 100; 청색 안료 16]. 분산된 안료의 양은, 각각의 경우 분산액의 총 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 2 내지 20중량%, 바람직하게는 4 내지 12중량%이다.

적합한 결합제는 특히 비닐 알콜 단위를 갖는 중합체이다. 여전히 유리 하이드록실 그룹을 갖는 폴리비닐 알콜 및 폴리비닐 아세탈이 특히 바람직하다. 그러나, 에폭시 수지, 또는 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트 단위를 갖는 단독- 또는 공중합체와 같은 하이드록실 그룹을 함유하는 다른 중합체도 적합하다. 본 발명의 목적으로 사용할 수 있는 결합제를 제조하기 위해, 이를 분자내 디- 또는 폴리카복실산 무수물과 반응시켜 알칼리-가용성을 부여한다. 원칙적으로, 지방족 또는 지환족 및 방향족 또는 헤테로방향족 분자내 디- 또는 폴리카복실산 무수물 둘다 적합하다. 지방족(지환족) 디- 또는 폴리카복실산 무수물 중에서, 말레산 무수물, 디메틸말레산 무수물, 시트라콘산 무수물, 숙신산 무수물, 글루타르산 무수물, 사이클로헥센-1,2-디카복실산 무수물 또는 캄포르산 무수물을 언급할 수 있다. 특히 바람직한 방향족 무수물은 프탈산 무수물 또는 트리멜리트산 무수물이다. 그러나, 나프탈렌-2,3-디카복실산 무수물 또는 나프탈렌-1,8-디카복실산 무수물 및 헤테로방향족 산 무수물(예를 들면, 푸란-2,5-디카복실산 또는 티오펜-2,5-디카복실산 무수물)도 적합하다. 방향족 카복실산 무수물과의 반응 생성물은 안정성이 보다 우수한 인쇄판을 제공하여 보다 장시간 동안 인쇄가 수행될 수 있도록 한다. 이러한 이유로, 방향족 및 헤테로방향족 카복실산 무수물이 지방족 또는 지환족 카복실산 무수물보다 선호된다. 카복실산 무수물과의 반응의 결과로서, 분산에 사용되는 중합체성 결합제의 산가는 일반적으로 20 내지 200, 바람직하게는 50 내지 150, 특히 바람직하게는 55 내지 120이고, 평균 분자량(M_w)은 일반적으로 10,000 내지 300,000, 바람직하게는 20,000 내지 200,000이다. 하이드록실 그룹을 함유하는 중합체성 결합제를 트리에틸아민 또는 탄산나트륨과 같은 유기 또는 무기 염기의 존재하에서 방향족 디- 또는 폴리카복실산 무수물과 반응시키는 것이 특히 유리한 것으로 판명되었다. 분산에 사용되는 중합체성 결합제의 양은, 분산액의 총 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 2 내지 30중량%, 바람직하게는 5 내지 20중량%이다.

착색 안료의 예비분산 공정은 일반적으로 극성 유기 용매 중에서 수행한다. 이의 예로는 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, N-메틸피롤리돈, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세이트 또는 γ -부티로락톤이 있다. 상이한 용매의 혼합물을 사용할 수도 있다. 대기압에서의 용매의 증발은 바람직하게는 180°C 이상, 특히 180 내지 280°C이다. 따라서, 혼합 공정 동안의 용매 손실이 줄어 들고 특정 냉각 공정이 필요하지 않을 수 있다. 본 발명에 따르는 안료 분산액은 거의 물을 함유하지 않는다. 따라서, 유기 용매가 수-혼화성일 필요는 없다. 비점이 높은 극성 유기 용매의 양은, 착색 안료 분산액의 총 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 50 내지 96중량%이다.

착색 안료 분산액은 순수한 착색 안료의 양이 각각의 경우 이로부터 제조된 네가티브-작용성 방사선-감응층의 비취발 성분의 총 중량을 기준으로 하여 약 2 내지 20중량%, 바람직하게는 3 내지 15중량%의 양으로 되도록 네가티브-작용성 혼합물에 가한다.

본 발명에 따르는 기록재의 특정 잇점은 계면활성제를 부가하지 않고 수행한다는 점이다. 계면활성제는 일반적으로 인쇄 동안 층의 내성을 손상시키기 때문에 바람직하지 않다.

착색 안료 분산액은 당해 기술분야의 숙련자들에게 공지된 통상의 장치, 특히 볼 밀을 사용하여 제조할 수 있다. 분산용으로 제공된 결합제를 먼저 유기 용매에 용해시킨 후 금속 비함유 안료를 가하고 이어서 이들 혼합물을 유리 비드 또는 세라믹 비드(분쇄용 비드의 직경 : 약 1mm)를 부착한 볼 밀에서 분쇄하는 것이 유리한 것으로 판명되었다. 분쇄 공정을 수회 반복할 경우 최적의 결과가 수득된다. 투과광 현미경 하에서 시험하는 동안, 직경이 3 μ m 이상인 입자는 육안으로 관찰되지 않아야 한다. 착색 안료 분산액으로 착색된 방사선-감응성 혼합물이 고체 성분의 첨가 없이도 실온에서 3일 동안 저장가능하다면 이들 착색 안료 분산액의 안정성은 충분한 것이다.

예비분산된 착색 안료 이외에, 방사선-감응성 혼합물은 투명 안료, 특히 SiO_2 , Al_2O_3 또는 이들의 혼합물을 기본으로 하는 안료를 함유한다. 투명 안료의 평균 직경은 일반적으로 1 내지 10 μ m이고 기공 용적은 1.0ml/g 이상, 바람직하게는 1.5 내지 2.5ml/g이다. 이들은 주로 접촉 노출 동안 스페이서로서 작용하며 사진용 원판과 방사선-감응성 기록재 간의 기포 형성을 방지한다. 본원에서 '투명' 안료는 가시광선을 통과하는 안료로서 이해되어야 한다. 이들 안료도 역시 바람직하게는 착색 안료로서 동일한 결합제 및 용매를 사용하여 예비분산시킬 수 있다. 투명 안료의 양은, 각각의 경우 방사선-감응층의 비취발 성분의 총 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 10.0중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5.0중량%이다.

네가티브-작용성 방사선-감응층 중의 방사선-감응성분은 디아조늄 염 또는 디아조늄 염과 중합가능한 단량체 또는 올리고머 및 광중합 개시제의 배합물이다. 사용가능한 중합체성 결합제는 일반적으로 이러한 혼합물에 있어서 통상적인 것이다. 그러나, 특히 바람직한 양태에서, 방사선-감응성 혼합물 중의 결합제는 안료 분산용 결합제와 동일하다.

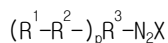
감광성 디아조늄 염은 바람직하게는 방향족 디아조늄 염의 축합물이다. 이러한 축합물이 특히 DE-A 제12 14 086호(=US-A 제3 325 384호)에 기술되어 있다. 이들은 일반적으로 강산성 매질, 바람직하게는 진한 인산 중의 다핵성 방향족 디아조늄 화합물, 바람직하게는 치환되거나 치환되지 않은 디페닐아민-4-디아조늄 염과 활성 카보닐 화합물, 바람직하게는 포름알데히드와의 축합 반응에 의해 제조한다.

US-A 제3 867 147호 및 제4 021 243호에는 축합에 의해 형성되며 디아조늄 염 그룹을 함유하지 않고 바람직하게는 방향족 아민, 페놀, 페놀 에테르, 방향족 티오에테르, 방향족 탄화수소, 방향족 헤테로사이클릭 화합물 또는 유기산 아미드로부터 유도되는 단위를 추가로 함유하는 축합물이 기술되어 있다.

따라서, 디아조늄 염 중축합물은 바람직하게는 축합가능한 카보닐 화합물, 특히 포름알데히드로부터 유도된 중간체 물질에 의해 서로 결합되어 있는 R-N₂X의 반복 단위(여기서, R은 2개 이상의 벤젠 환을 포함하는 방향족 라디칼이고, X는 음이온이다)를 함유한다. 디아조늄 염 중축합물은 또한 축합가능한 카보닐 화합물로부터 유도된 중간체 물질, 바람직하게는 메틸렌 그룹에 의해 서로 결합되어 있는 A-N₂X 및 B의 반

복 단위(여기서, A는 포름알데히드와 축합가능한 방향족 디아조늄 화합물의 라디칼이고, B는 디아조늄 그룹을 함유하지 않으며 포름알데히드와 축합가능한 화합물, 특히 방향족 아민, 페놀, 페놀 에테르, 방향족 티오에테르, 방향족 탄화수소, 방향족 헤테로사이클릭 화합물 또는 유기산 아마이드의 라디칼이다)로 구성될 수 있다. 또한, 이는 축합가능한 카보닐 화합물로부터 유도된 2가 중간체 물질에 의해 결합되어 있는 A-N₂X 및 B의 반복 단위를 갖는 생성물일 수 있다. A-N₂X의 디아조늄 염 단위는 바람직하게는 화학식 1의 화합물로부터 유도된다.

화학식 1



상기 화학식에서,

X는 음이온이고,

p는 1 내지 3의 정수이며,

R¹은 활성 카보닐 화합물과 축합될 수 있는 하나 이상의 위치를 갖는 방향족 라디칼이고,

R²는 단일 결합이거나, -(CH₂)_q-NR⁴-, -O-(CH₂)_r-NR⁴-, -S-(CH₂)_r-NR⁴-, -S-CH₂-CO-NR⁴-, -O-R⁵-O-, -O-, -S- 또는 -CO-NR⁴- 그룹(여기서, q는 0 내지 5이고, r은 2 내지 5이며, R⁴는 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬 그룹, 탄소수 7 내지 12의 아르알킬 그룹 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴 그룹이고, R⁵는 탄소수 6 내지 12의 아릴렌 그룹이다) 중의 하나이며,

R³은 치환되거나 치환되지 않은 (p+1)가 벤젠 라디칼이다.

(p+1)가 벤젠 라디칼은 바람직하게는 (C₁-C₄) 알콕시 또는 (C₁-C₆) 알킬 그룹으로 치환된다. p는 바람직하게는 1이며, 이는 R³이 바람직하게는 치환되거나 치환되지 않은 페닐렌 그룹임을 의미한다.

음이온 X는 바람직하게는, EP-A 제224 162호에 기술된 바와 같이, 염산염, 황산염, 인산염 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 4의 알칸설포네이트, 예를 들면, 메탄설포네이트 또는 아미노알칸설포네이트이다. (C₁-C₄) 알칸설포네이트가 치환된다면 아미노 또는 알콕시 그룹으로 치환되는 것이 바람직하다.

치환되거나 치환되지 않은 디페닐아민-4-디아조늄 염, 특히 3-메톡시디페닐아민-4-디아조늄 염으로부터 유도된 축합물이 바람직하며, 이들 중에서, 용이하게 수득가능한 포름알데히드와의 축합물이 바람직하다. 임의로 존재하는 치환체는 바람직하게는 (C₁-C₄) 알콕시 또는 (C₁-C₆) 알킬 그룹이다. 축합 반응은 특히 진한 황산, 인산 또는 메탄설폰산, 특히 인산 중에서 수행할 수 있다. 마지막으로 언급된 경우에 있어서, 축합물은 조 축합물의 형태로 사용할 수 있으며, 즉 축합 반응에서 수득되는 인산 중의 약 50% 농도의 용액을 직접 사용할 수 있다. 이는 혼합물 중에서 축합물을 안정화시키는데 바람직한 인산이 이미 존재하는 장점이 있다. 황산, 메탄설폰산, p-톨루엔설폰산 및 시트르산도 안정화시키는데 있어서 적합하다. 과량의 산이 종종 바람직할 수 있으므로, 조 축합물에 함유된 산 이외에 추가의 인산을 또한 가할 수 있다.

단지 임의로 존재하는 중합가능한 단량체 또는 올리고머는 일반적으로 에틸렌계 불포화 화합물, 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산 또는 말레산의 에스테르 또는 아마이드이다. 이들 중에서, 하나 이상의 중합가능한 이중 결합을 갖는 화합물이 바람직하다. 이의 예로는 상기한 산과 알칸디올, 폴리- 또는 올리고에틸렌 글리콜, 폴리- 또는 올리고프로필렌 글리콜, 폴리- 또는 올리고부틸렌 글리콜 및 다른 이작용성 저분자량 또는 고분자량 유기 디올과의 에스테르가 포함된다. 글리세롤, 트리메틸올에탄 또는 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 이소티아부르산, 이의 에톡시화 또는 프로폭시화 유도체 및 이들 화합물의 이량체 또는 올리고머와 같은 다가 알코올의 에스테르가 특히 적합하다. 에스테르화도가 가능한 한 높은 것이 유리하다. 아마이드, 예를 들면, 통상적으로 에틸렌디아민 또는 이의 올리고머와 기술된 산의 반응으로 형성된 화합물이 또한 사용될 수 있다. 중합가능한 단량체 및/또는 올리고머의 양은, 각각의 경우 방사선-감응층의 비휘발 성분의 총 중량을 기준으로 하여, 약 5 내지 80중량%, 바람직하게는 약 10 내지 50중량%이다.

목적하는 광광도에 따라, 다양한 물질을 화학선, 특히 가시광선 또는 UV광의 작용하에서 중합가능한 단량체 또는 올리고머의 중합반응을 개시하는 광중합 개시제로서 사용한다. 광광성 물질이 오프셋 인쇄에서 통상적인 근 UV 영역(350 내지 450nm)에 대해 민감한 경우, 사용되는 광개시제 시스템은 가시광선 스펙트럼 영역에서 예를 들면, 레이저 방사선으로 노출을 수행하는 경우에 사용되는 것과는 상이하다.

근 UV 영역에 노출되는 광개시제는 유리 라디칼의 형성으로 약 250 내지 500nm 범위의 광선을 흡수해야 한다. 이의 예로는 아실로인 및 이의 유도체, 예를 들면, 벤조인, 벤조인 알킬 에테르, 인접 디케톤 및 이의 유도체, 예를 들면, 벤질, 벤질 디메틸 케탈과 같은 벤질 아세탈, 플루오레논, 티오크산톤, 다핵성 퀴논, 아크리딘 및 퀴녹살린, 및 추가로 트리클로로메틸-s-트리아진, 2-할로메틸-4-비닐[1,3,4]옥사디아졸 유도체, 트리클로로메틸 그룹으로 치환된 할로옥사졸, 트리할로메틸 그룹을 함유하는 카보닐 메틸렌 헤테로사이클 및 아실포스핀 옥사이드 화합물이 있다. 광개시제는 또한 서로 배합하거나 미힐러(Michler) 케톤, 이의 유도체 또는 2-알킬안트라퀴논과 같은 공-개시제 또는 활성제와 배합하여 사용할 수도 있다. 특히 가시광선 영역에 노출시키는데 사용되는 광개시제의 경우, EP-A 제364 735호에 기술된 바와 같은, 메탈로센, 광환원성 염료, 트리할로메틸 그룹 및 임의의 추가 개시제를 갖는 광분해가능한 화합물 및 염료 성분의 혼합물이 일반적으로 바람직하다. 메탈로센 성분은 다양하게 치환된 티탄 또는 지르코늄의 사이클로펜타디에닐 착물을 포함한다. 크산텐, 벤조크산텐, 벤조티오크산텐, 티아진, 피로닌,

포르피린 또는 아크리딘 염료를 광원원성 염료로서 사용할 수 있다. 트리할로메틸 공-개시제의 경우, 할로겐으로서 브롬 또는 염소를 포함하는 공지된 트리아진 유도체가 특히 유용한 것으로 판명되었다. 또한, 개시제는 큰 UV 영역에서의 감도를 증가시키기 위해, 예를 들면, 아크리딘, 페나진 또는 퀴놀라진 유도체를 함유하며 가시광선 영역에서는 디벤질아세톤 또는 쿠마린을 함유한다.

광개시제 또는 개시제 배합물의 양은, 각각의 경우 방사선-감응층의 비휘발 성분의 총 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 약 0.1 내지 15중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 10중량%이다.

광중합가능한 층은 열중합을 억제하는 안정화제, 가소제 또는 기계적 특성 또는 복사 특성을 향상시키는 다른 보조제를 추가로 함유할 수 있다. 부가되는 성분이 중합 반응에 필요한 화학선을 지나치게 많이 흡수하여 실제로 감광성을 감소시켜서는 안된다는 사항이 항상 지켜져야 한다.

혼합물이 기판 물질에 피복될 수 있도록 혼합물에 유동성을 부여하기 위해, 통상적으로 유기 용매를 가한다. 예를 들면, 알콜, 케톤, 에스테르 또는 에테르가 일반적으로 적합하다. 에틸렌 글리콜(특히 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜), 디알킬렌 글리콜 또는 폴리알킬렌 글리콜의 (부분) 에테르 또는 에테르-에스테르가 특히 유리하다. 예를 들면, 디에틸렌 글리콜 모노(C_1-C_6)알킬 에테르, 특히 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 또는 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르를 언급할 수 있다. 균전성이 우수한 층 및 균일한 층 표면을 성취하기 위해, 피복 용매는 바람직하게는 저비점(대기압에서의 비점이 150°C 미만, 바람직하게는 50 내지 120°C ; 예를 들면, 테트라하이드로푸란, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르) 및 고비점(대기압에서의 비점이 180°C 이상; 예를 들면, 디에틸렌 글리콜 모노(C_1-C_6)알킬 에테르) 유기 용매를 포함한다. 고비점 용매는 통상적으로 착색 안료를 분산시키는데 사용되는 용매와 동일하다.

적합한 기판은 금속, 플라스틱 또는 플라스틱/금속 적층물로 이루어진 시트, 필름 또는 테잎이다. 그러나, 금속 기판, 특히 알루미늄 또는 알루미늄 합금으로 이루어진 기판이 바람직하다. 알루미늄 기판은 통상적으로 기계적, 화학적 및/또는 전기화학적으로 조면화시키고, 필요에 따라, 양극 산화시키고/시키거나 친수성 효과를 갖는 피막(예를 들면, 폴리비닐포스포산 피막)으로 피복시킨다. 방사선-감응성 혼합물은 방사피복하거나 주입에 의해 또는 다른 일반적으로 공지된 통상의 방법에 의해 기판에 피복할 수 있다. 그 후, 피막을 예를 들면, 강제 통풍 오븐에서 건조한다. 건조된 방사선-감응층의 중량은 일반적으로 0.3 내지 $3.0\text{g}/\text{m}^2$, 바람직하게는 0.5 내지 $2.0\text{g}/\text{m}^2$, 특히 바람직하게는 0.6 내지 $1.6\text{g}/\text{m}^2$ 이다.

그 후, 방사선-감응성 기록재를 화상 노출시킨다. 감광 성분의 유형에 따라, UV, 가시광선 또는 IR선을 사용할 수 있다. 일반적으로, 사진용 원판을 통해 노출을 수행한다. 이를 위해, 원판을 진공 접촉 인쇄 금형에서 직접 방사선-감응층 상에 위치시킨다. 이어서, 노출 이전에, 사진용 원판과 기록재 사이에 존재하는 공기를 배출시킨다.

화상 노출 후, 기록재를 네가티브 기록재에 적합한 알칼리성 수용액으로 현상한다. 이러한 용액은 공지되어 있으며 예를 들면, DE-A 제197 55 295호에 기술되어 있다. 특히 적합한 현상액은 물에 알칼리성인 하나 이상의 화합물, 하나 이상의 유화제, 하나 이상의 수-혼화성 유기 용매 및 하나 이상의 계면활성제를 함유한다. 알칼리성 화합물은 바람직하게는 알칼로아민(특히 에탄올아민, 디- 또는 트리에탄올아민, 이소프로판올아민, 디이소프로판올아민 또는 트리스하이드록시메틸아미노메탄), 수산화물(특히, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 수산화물), 인산염 또는 탄산염(특히, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산암모늄, 중탄산나트륨, 중탄산칼륨 또는 중탄산암모늄)이다. 알칼리성 화합물의 양은, 각각의 경우 즉시 사용가능한 현상액의 총 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 0.1 내지 20중량%, 특히 0.5 내지 10중량%이다. 이의 pH는 일반적으로 8 내지 13, 바람직하게는 8.5 내지 11.5이다.

유화제는 일반적으로 소수성 비닐 화합물 및 친수성 에틸렌성 불포화 카복실산의 단위를 가지며 카복실 그룹의 일부가 에스테르화되어 있는 공중합체이다. 유화제의 양은 일반적으로 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.2 내지 8.0중량%이다.

본원에서 '수-혼화성'으로서 정의되는 유기 용매는 사용되는 양(약 20중량% 이하) 및 현상액이 통상적으로 저장 또는 사용되는 온도(약 0 내지 60°C)에서 물과 함께 균일한 용액을 형성하는 용매이다. 특히 적합한 유기 용매는 알콜, 예를 들면, 벤질 알콜, 에틸렌 글리콜 모노페닐 에테르, 1- 또는 2-페닐에탄올, 글리세롤 또는 글리세릴 아세테이트이다. 이들 용매의 양은, 각각의 경우 즉시 사용가능한 현상액의 총 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 0.5 내지 15.0중량%, 바람직하게는 1.0 내지 10.0중량%, 특히 바람직하게는 2.0 내지 6.0중량%이다.

계면활성제 중에서 음이온성 계면활성제가 특히 적합하다. 또한, 음이온성 계면활성제와 비이온성 또는 양쪽이온성 계면활성제의 혼합물이 또한 성공적으로 사용될 수 있다. 특히, 알칼리 금속 옥틸설페이트, 알칼리 금속 도데실벤젠설페이트, 알칼리 금속 알킬페놀 에테르 설페이트, 알칼리 금속 나프탈렌설페이트, 알칼리 금속 설포숙시네이트 및 알칼리 금속 알킬 에테르 포스페이트와 같은 음이온성 계면활성제가 유용한 것으로 판명되었다. 비이온성 계면활성제는 예를 들면, ($C_{10}-C_{18}$) 지방 알콜 에톡실레이트, 폴리에틸렌 글리콜, 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 (블록)공중합체 및 알킬페놀 에톡실레이트를 포함하는 성분류로부터 유래한다. 계면활성제의 양은, 현상액의 총 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 0.2 내지 12.0중량%, 바람직하게는 0.5 내지 8.0중량%, 특히 바람직하게는 1.0 내지 6.0중량%이다.

현상 후, 이후에 인쇄용 잉크를 수용하는 부분은 육안상 선명하고 콘트라스트가 높기 때문에 기판 물질과는 구분된다. 시안 필터(cyan filter)를 사용한 반사 밀도계에 의해 측정된 나지 기판(bare substrate) 및 층 부분 간의 광학 밀도의 차이는 대체로 0.8 이상이다. 칼라 착색은 현상 공정을 손상시키지 않으며 인쇄 수행능을 감소시키지 않는다. 높은 콘트라스트로 인해, 이로부터 수득된 인쇄판을 경우에 따라 특히 용이하게 수정할 수 있다. 인쇄판의 인쇄부의 단편을 스캐너에 의해 특히 신뢰성있게 검지할 수 있다는 사실이 훨씬 더 중요하다. 250,000 내지 300,000프린트의 인쇄 수행능을 용이하게 성취할 있는 인쇄판을 본 발명에 따르는 기록재로부터 제조할 수 있다.

하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이다. 'pbw'는 중량부를 나타낸다. 달리 언급하지 않는 한,

%는 중량%이다. 비교 실시예 및 비교 성분은 *로 나타낸다.

실시예

실시예에 사용되는 디아조늄 염은 각각의 경우 85% 농도의 인산 중의, 메시틸렌 설포네이트로서 분리된 등몰량의 3-메톡시디페닐아민-4-디아조늄 설페이트 및 4,4'-비스메톡시메틸디페닐 에테르로부터 제조된 디아조늄 염 중축합물이다.

또한, 하기의 중합체성 결합체 및 분산제가 사용된다:

P1 : 비닐 부티랄 단위 71몰%, 비닐 알콜 단위 27몰% 및 비닐 아세테이트 단위 2몰%를 함유하고, 트리에틸아민의 존재하에서 γ -부티로락톤 및 부타논의 혼합물(혼합비; 1중량부 : 2중량부) 중의 벤젠-1,2,4-트리카복실산 무수물(=트리멜리트산 무수물)과 반응하며, 물에 침전된 반응 생성물의 산가가 약 100mg KOH/g이고, 평균 분자량(Mw)이 약 37,000인 폴리비닐 부티랄.

P2 : 비닐 부티랄 단위 71몰%, 비닐 알콜 단위 27몰% 및 비닐 아세테이트 단위 2몰%를 함유하고, 무수 탄산나트륨의 존재하에서 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르('메틸디글리콜') 중의 프탈산 무수물과 반응하며, 물에 침전된 반응 생성물의 산가가 약 70mg KOH/g이고, 평균 분자량(Mw)이 약 80,000인 폴리비닐 부티랄.

P3 : 비닐 부티랄 단위 71몰%, 비닐 알콜 단위 27몰% 및 비닐 아세테이트 단위 2몰%를 함유하고, 트리에틸아민의 존재하에서 부타논 중의 말레산 무수물과 반응하며, 물에 침전된 반응 생성물의 산가가 약 40mg KOH/g이고, 평균 분자량(Mw)이 약 80,000인 폴리비닐 부티랄.

표 1에 제시된 착색 안료 분산액은 먼저 상기의 방법으로 교반되는 볼 밀에서 이들 중합체 분산액을 사용하여 제조한다(여기서, MEK는 메틸 에틸 케톤=부타논이고, THF는 테트라하이드로푸란이다).

[표 1]

분산액	중합체성 분산제		헬리오겐블라우 D 7490	용매	
	유형	양(중량%)	양(중량%)	유형	양(중량%)
D1	P1	13.05	8.0	메틸디글리콜	78.95
D2	P2	10.20	6.2	메틸디글리콜	83.20
D3	P3	8.00	4.0	MEK/THF (1:1)	88.00

표 2에 제시된 피복 혼합물은 상기와 같이 수득한 착색 안료 분산액을 사용하여 제조한다. 혼합물은 각각의 경우 1시간 이상 철저히 교반한다.

[표 2]

성분*	실시예 (달리 언급하지 않는 한 제시된 양은 중량부임)				
	1	2	3	4	5
디아조 화합물	1.40	1.40	1.30	1.30	1.50
결합제 P1	1.825	1.825	-	-	-
P2	-	-	1.40	1.40	-
P3	-	-	-	-	2.0
분산액 D1	7.5	7.5	-	-	-
D2	-	-	5.70	5.70	-
D3	-	-	-	-	-
레놀블라우 CF-HW	-	-	-	-	0.4
페닐아조- 디페닐아민	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르	47.255	47.255	41.58	41.58	45.0
에탄올	42.0	42.0	50.0	50.0	51.08
고체	4.82%	4.82%	3.68%	3.68%	3.92%
용액 100중량부 중의 안료 함량 (중량부)	0.60	0.60	0.3534	0.3534	0.20

총 중합체 (결합제+분산제)	2.80	2.80	1.98	1.98	2.00
발수성 실릭산 안료 ¹⁾ MPV ²⁾ : 1.0ml/g MPV : 2.0ml/g	- 0.6	0.4 -	- 0.5	0.6 -	- -
피복 용액의 교반 시간	1시간	1시간	1시간	1시간	1시간
^{*)} 비교 실시예 ¹⁾ 피복 용액 100중량부에 메톡시프로판-2-올 중의 분산액으로서 부가함(모든 경우 평균 입자 직경 4 μ m) ²⁾ MPV = H ₂ O 흡착에 의해 측정된 평균 기공 용적					

그후, 표 2에 제시된 네가티브-작용성 혼합물을 각각 방사피복에 의해, 묽은 질산(DIN 4768에 따른 Rz값: 6.0 μ m)으로 조면화된 300 μ m 두께의 알루미늄 박에 피복한 다음 묽은 황산에서 중간 산세척하고, 양극처리(산화물 중량 2.0g/m²)하며, 폴리비닐포스포산으로 친수성화시킨다. 건조 후, 네가티브-작용층의 중량은 1.0g/m²이다.

그후, 이러한 방법으로 제조된 기록재를 진공 접촉 인쇄 금형 내에서 사진용 원판 하에 UV선에 화상 노출시킨다(복사 조도 약 400mJ/cm²). 그후, 이를 네가티브 인쇄판(아그파 EN 232)용의 수성 알칼리 현상액 시판품으로 현상한다. 하기의 표 3에는 각각의 판의 특성이 제시되어 있다.

[표 3]

	실시예				
	1	2	3	4	5*
광학 밀도차 (나지 기판을 기준으로 하여 시안 필터를 사용한 반사 밀도계에 의해 측정함)	1.30	1.30	1.02	1.02	0.65
현상기에서의 슬러지 형성도 (각각의 경우 30m ² 판/ℓ 로 하중시킨 EN232-에 따름)	약간 ¹⁾	약간 ¹⁾	약간 ¹⁾	약간 ¹⁾	강함 ³⁾
스크린 균일성 ⁴⁾	+	0	+	0	-
배기 시간 ⁵⁾	20초	32초	22초	29초	50초

¹⁾ (기계적인 도움없이도) 물로 간단히 행굼으로써 세정가능함

²⁾ 물과 기계적인 도움(브러쉬, 천)으로 세정가능함

³⁾ 25m²/ℓ 에서부터 불완전한 현상

⁴⁾ 육안상의 스크린 균일성 : 20% 적용범위를 갖는 대규모 60라인 스크린의 재연 균일성

+ = 분열이 나타나지 않음

0 = 약간 스크린 불균일성을 나타냄, 각각의 단편

- = 심각한 스크린 불균일성을 나타냄, 다수의 단편

⁵⁾ 사진용 원판과 오프셋 인쇄판 간의 접촉 배기

발명의 효과

본 발명에 따라 금속 비함유 착색 안료 분산액으로 착색되고 화상 노출에 이은 현상에 의해 방사선-감응 층으로부터 형성된 화상이 단단히 착색되어 높은 콘트라스트에 의해 기판과는 구분되는 네가티브-작용성 기록재가 제공되며, 이는 보다 높은 인쇄 수행능을 갖는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

기판 및

디아조늄 염, 유기 중합체성 결합제에 분산되어 있는 금속 비함유 유기 착색 안료, 중합체성 결합제 및 기공 용적이 1.0mℓ/g 이상인 투명 스페이서 안료를 함유하는 네가티브-작용성 방사선 감응층을 포함하는 기록재.

청구항 2

제1항에 있어서, 투명 스페이서 안료의 기공 용적이 1.5mℓ/g 이상인 기록재.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 유기 중합체성 결합제가 하이드록실 그룹을 함유하며, 결합제의 산가가 20 내지 200으로 되도록, 하이드록실 그룹의 일부 또는 전부가 분자내 디- 또는 폴리카복실산 무수물과 반응하는 기록재.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 방사선-감응층이 중합가능한 단량체 또는 올리고머 및 광중합 개시제의 배합물을 추가로 함유하는 기록재.

청구항 5

제3항에 있어서, 하이드록실 그룹을 함유하는 중합체성 결합제가 비닐 알콜 단위를 포함하는 중합체인 기록재.

청구항 6

제3항에 있어서, 디- 또는 폴리카복실산 무수물이 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로방향족 분자내 디- 또는 폴리카복실산 무수물인 기록재.

청구항 7

제6항에 있어서, 방향족 분자내 디- 또는 폴리카복실산 무수물이 프탈산 또는 트리멜리트산 무수물인 기록재.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체성 결합제의 산가가 50 내지 150인 기록재.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체성 결합제의 평균 분자량(Mw)이 10,000 내지 300,000인 기록재.

청구항 10

제3항에 있어서, 중합체성 결합제의 하이드록실 그룹과 방향족 디- 또는 폴리카복실산 무수물의 반응이 유기 또는 무기 염기의 존재하에서 수행되는 기록재.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 착색 안료가 대기압에서의 비점이 180℃ 이상인 유기 용매 또는 용매 혼합물과 함께 분쇄되는 기록재.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 투명 안료가 SiO₂, Al₂O₃ 또는 이들의 혼합물을 기본으로 하는 기록재.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 투명 안료의 평균 직경이 1 내지 10μm인 기록재.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 기판이 알루미늄 기판 또는 알루미늄 합금 기판인 기록재.

청구항 15

제14항에 있어서, 기판이 기계적, 화학적 및/또는 전기화학적으로 조면화(roughening)되고, 양극 산화되고/되거나 친수성 피막으로 피복되어 있는 기록재.