



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월17일
(11) 등록번호 10-1174949
(24) 등록일자 2012년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 275/62 (2006.01) C07C 271/08 (2006.01)
B41C 1/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7030720
(22) 출원일자(국제) 2007년05월09일
심사청구일자 2010년05월24일
(85) 번역문제출일자 2008년12월17일
(65) 공개번호 10-2009-0016588
(43) 공개일자 2009년02월16일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2007/000820
(87) 국제공개번호 WO 2007/131336
국제공개일자 2007년11월22일
(30) 우선권주장
60/747,474 2006년05월17일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002207293 A*
US06558871 B1*
JP2000119306 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아메리칸 다이 소스, 인코포레이티드
캐나다, 퀘벡 에이치9엑스 3티6, 베이 듀페, 555
모건 블러버드
(72) 발명자
웅웬, 마이 티
캐나다 퀘벡 에이치9제이 3제트3 퀘벡 커크랜드
맥아담 스트리트 2
로카스, 마끄 안드레
캐나다 에이치9에이 3에이8 퀘벡 몬트리올 리네
에마르드 #203 4700
(74) 대리인
서경민, 서만규

전체 청구항 수 : 총 27 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 **석판 코팅을 위한 신규 물질, 이를 포함하는 석판 및 코팅, 이의 제조방법 및 용도**

(57) 요약

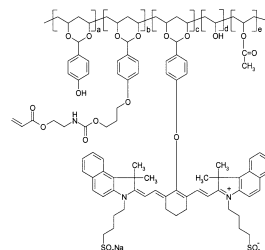
본 발명은 요도늄 염, 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체 및 고분자 바인더, 양이온 또는 라디칼 중합을 수행할 수 있는 적어도 하나의 작용기를 포함하는 이들 각각에 관한 것이다.

본 발명은 또한, 요도늄 염, 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체 및 본 발명의 고분자 바인더의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명의 요도늄 염을 제조하는 하나의 방법은 요도늄염에 펜던트 그룹을 부착시키는 단계를 포함하며, 여기서 상기 펜던트 그룹은 모노-이소시아네이트, 디-이소시아네이트 또는 폴리-이소시아네이트를 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 비닐-에테르로부터 각각 독립적으로 선택된 하나 이상의 그룹에 의해 말단기화된 아민 또는 알코올과 반응시켜 얻는다.

본 발명은 또한, 코팅용액의 제조시 요도늄 염, 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체 및 본 발명의 고분자 바인더 또는 이들의 혼합물의 용도 및 상기 용액을 사용하여 형성된 코팅에 관한 것이다.

본 발명은 또한, 코팅용액 및 코팅 및/또는 요도늄 염, 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체 및 본 발명의 고분자 바인더를 포함하는 네거티브-작용성 석판 인쇄판에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

양이온 또는 라디칼 중합을 수행할 수 있는 적어도 하나의 작용기가 부착되고, 두 개의 아릴 고리가 부착된 양으로 하전된 요오드 원자 및 음으로 하전된 반대 이온을 포함하는 중합가능한 요도늄 염이고,

여기서 상기 작용기가 우레탄 또는 우레아 결합을 통하여 상기 요도늄 염의 아릴 고리에 부착된 것을 특징으로 하는 중합가능한 요도늄 염.

청구항 2

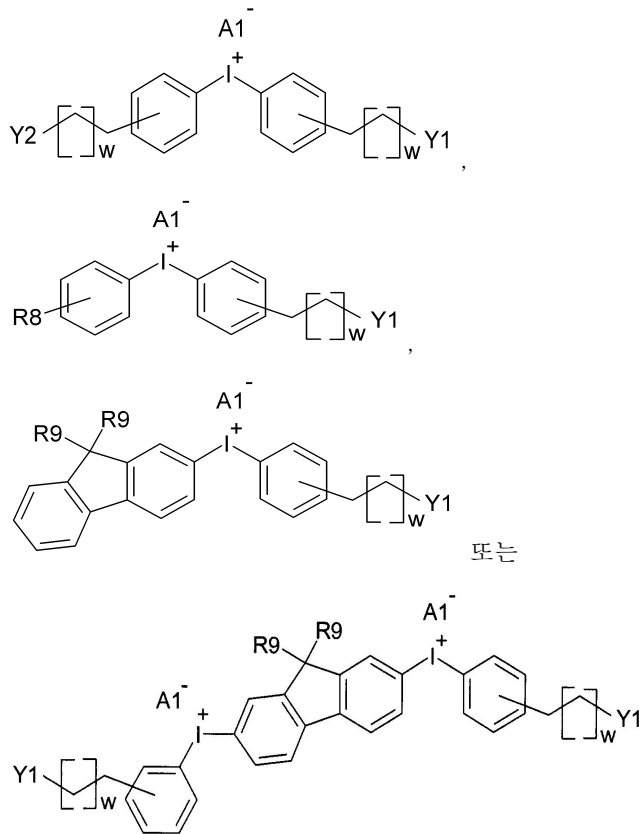
제1항에 있어서,

상기 작용기가 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 비닐 에테르인 것을 특징으로 하는 요도늄 염.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 요도늄 염이 하기의 일반식을 갖는 것을 특징으로 하는 요도늄 염:



여기서,

A1⁻ 은 토실레이트, 트리플레이트, 헥사플루오로안티모네이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라페닐보레이트 또는 트리페닐-n-알킬보레이트 음이온성 반대 이온이고;

w 는 0 내지 18 이며;

R8 및 R9 는 각각 독립적으로 수소, C₁-C₁₈ 의 직쇄 알킬, C₁-C₁₈ 의 분지쇄 알킬, 알킬 옥시, 폴리(에틸렌 옥사이드) 또는 폴리(프로필렌옥사이드)이며;

Y1 및 Y2 는 각각 독립적으로 상기 작용기가 부착된 우레탄- 또는 우레아-을 포함하는 치환기를 나타낸다.

청구항 4

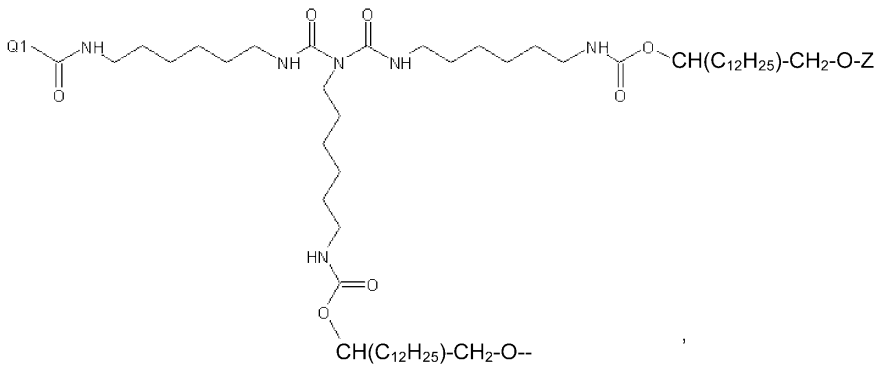
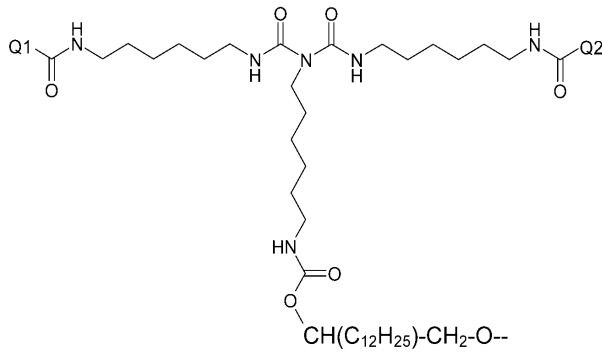
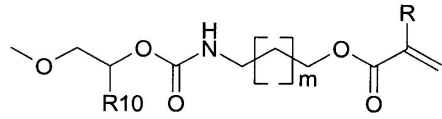
제3항에 있어서,

상기 R8, 또는 R9 중 적어도 하나에 상기 작용기가 부착되는 것을 특징으로 하는 요도늄 염.

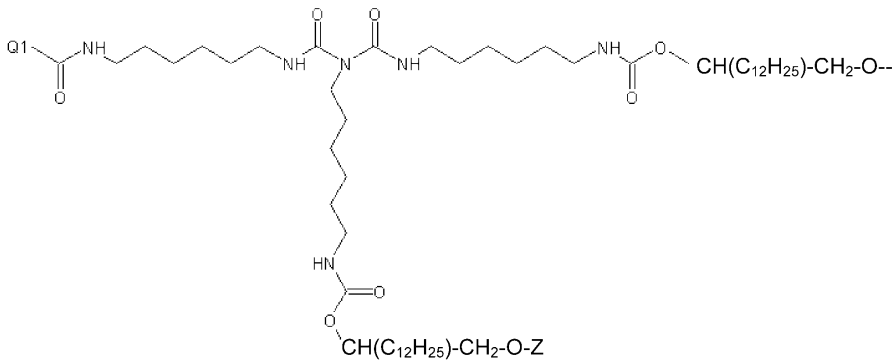
청구항 5

제3항에 있어서,

상기 Y1 및 Y2 중 적어도 하나는 하기 일반식을 갖는 것을 특징으로 하는 요도늄 염:



, 또는



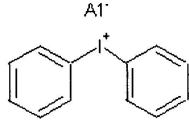
여기서,

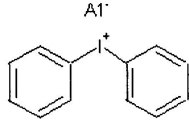
R 은 수소 또는 메틸이고;

m 은 1 내지 18 이며;

R10 은 수소, 직쇄 또는 분지쇄의 C1-C18 의 알킬 사슬이며;

Q1 및 Q2 는 각각 독립적으로 상기 작용기가 부착된 말단 화합물을 나타내며,

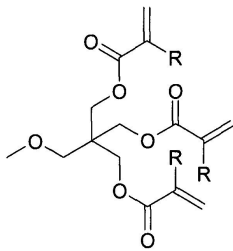
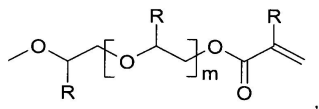
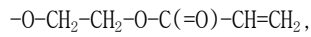


Z 는  를 포함하는 치환기이고, 여기서 A1 은 토실레이트, 트리플레이트, 헥사플루오로안티모네이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라페닐보레이트 또는 트리페닐-n-알킬보레이트 음이온성 반대이온이다.

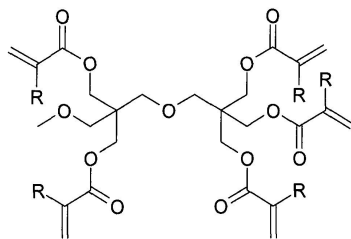
청구항 6

제5항에 있어서,

상기 Q1 또는 Q2 중 적어도 어느 하나는 하기 일반식을 갖는 것을 특징으로 하는 요도늄 염:



또는

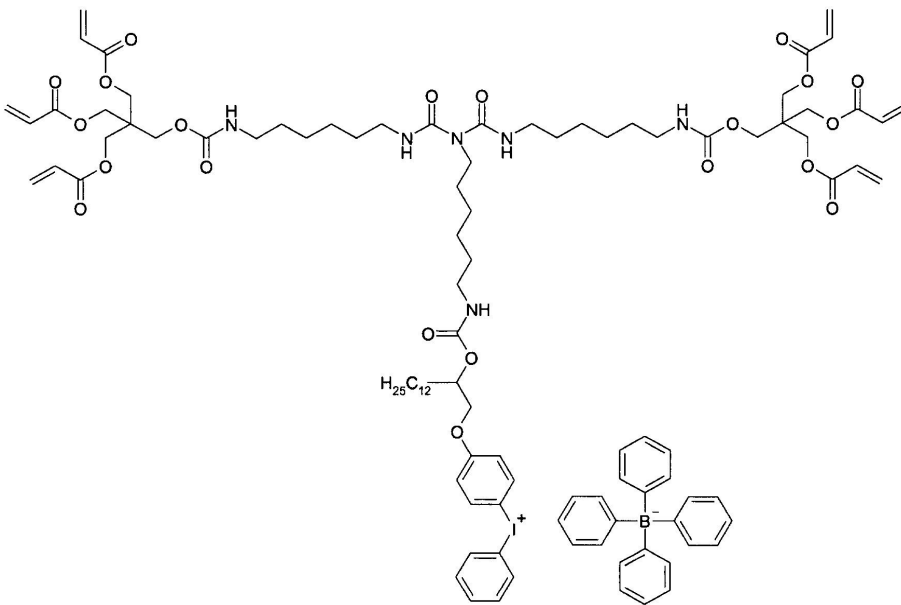
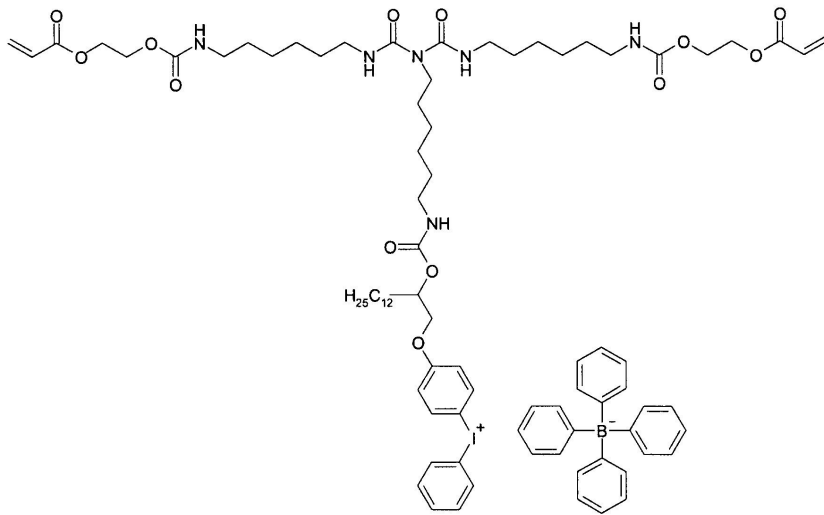
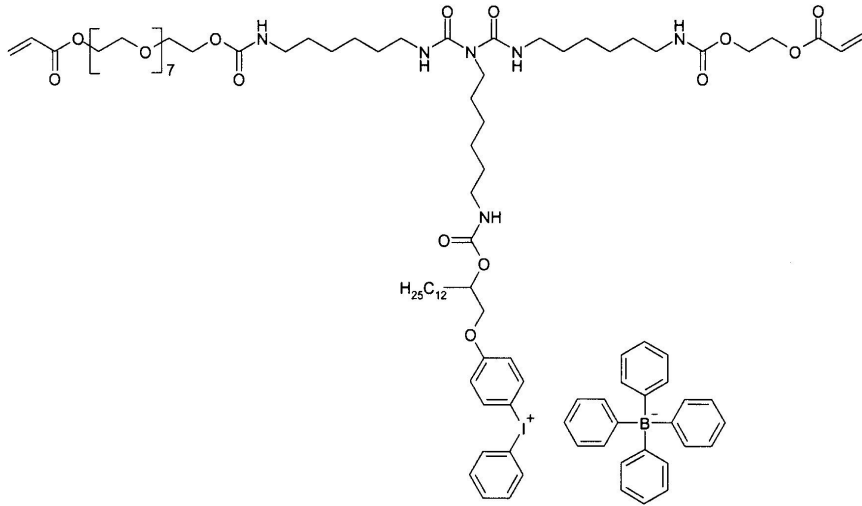


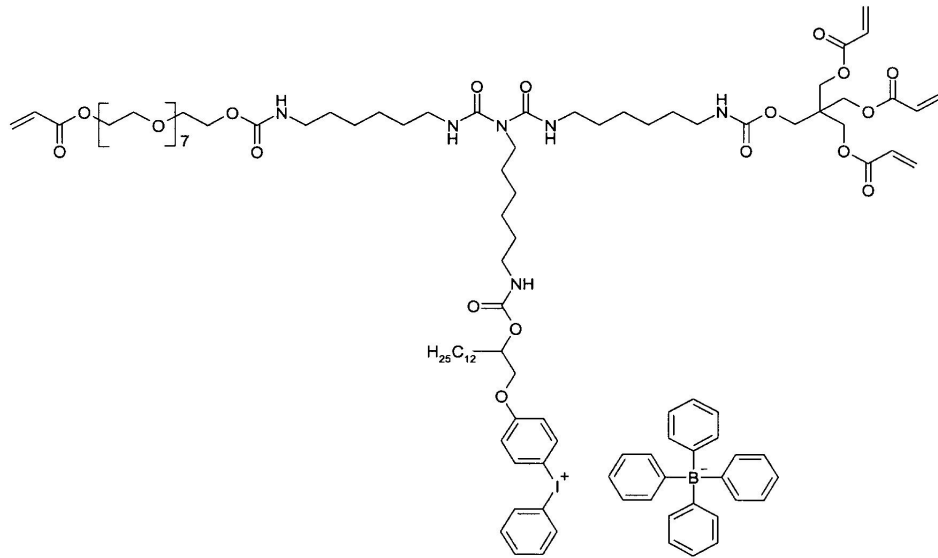
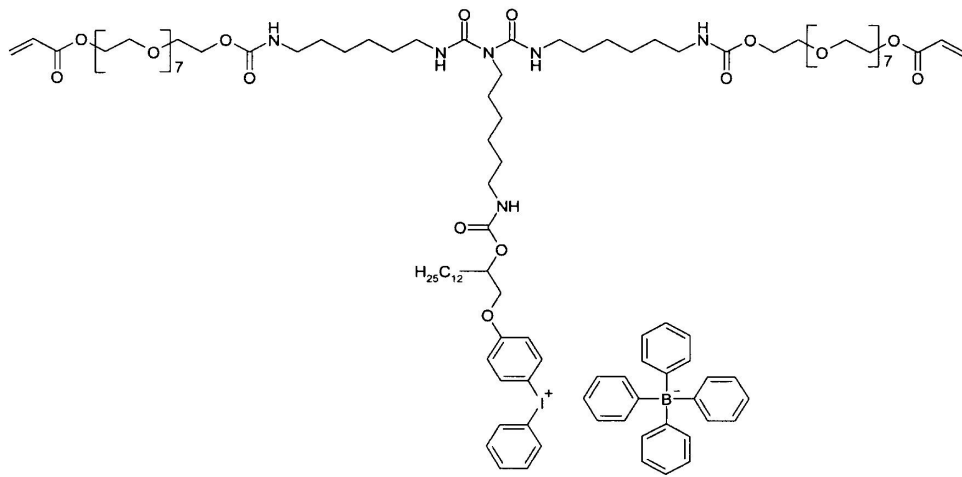
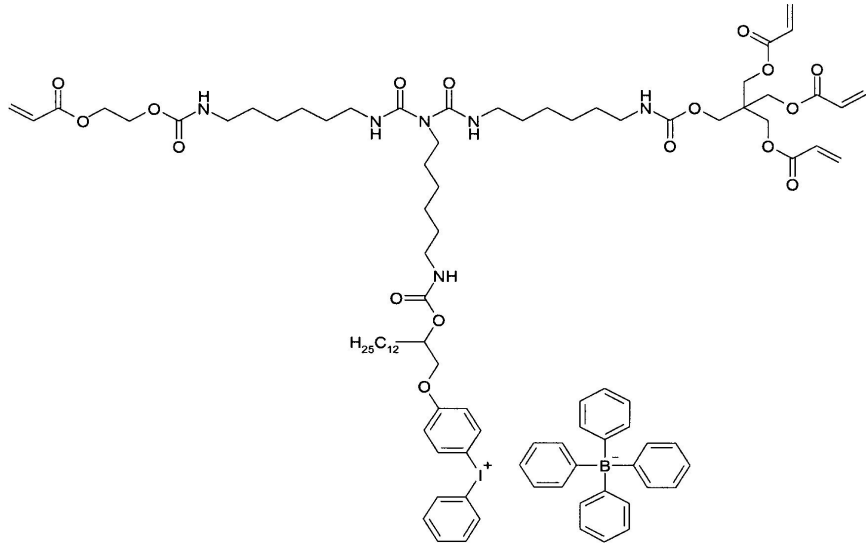
여기서, R 은 수소 또는 메틸이며, m 은 1 내지 18이다.

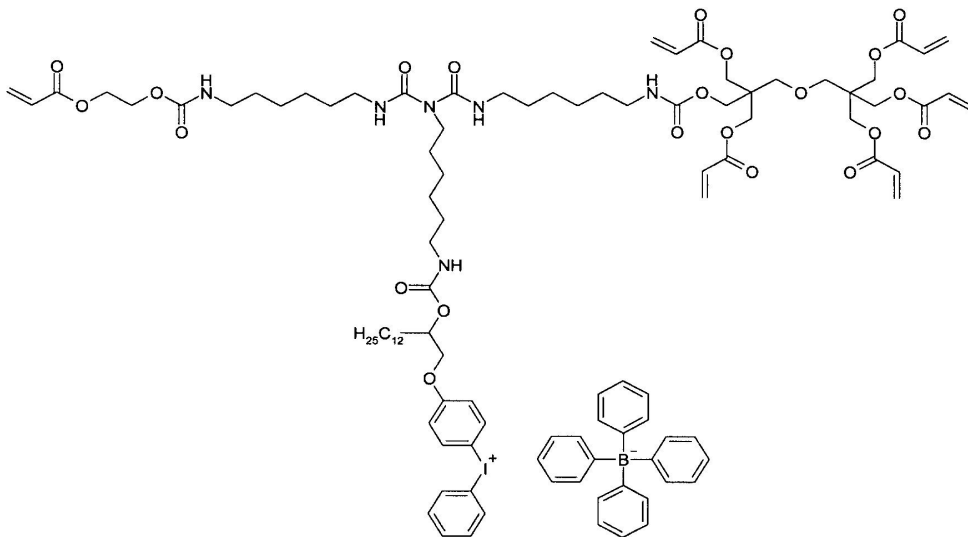
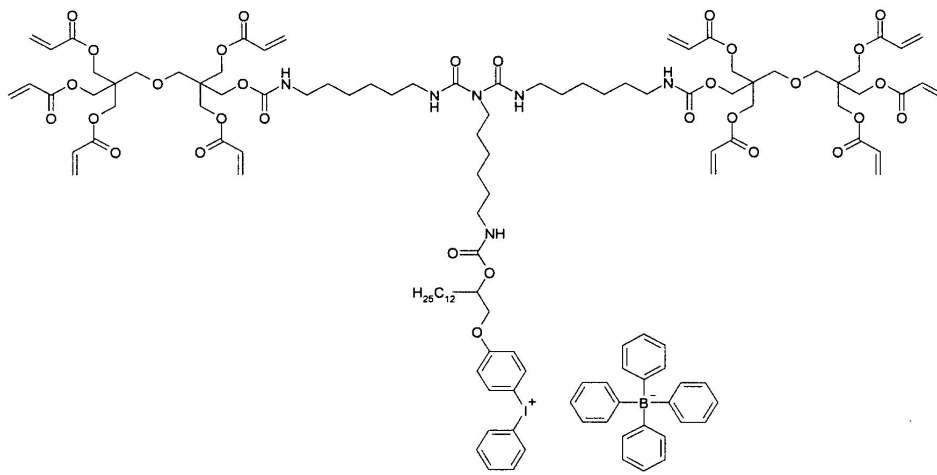
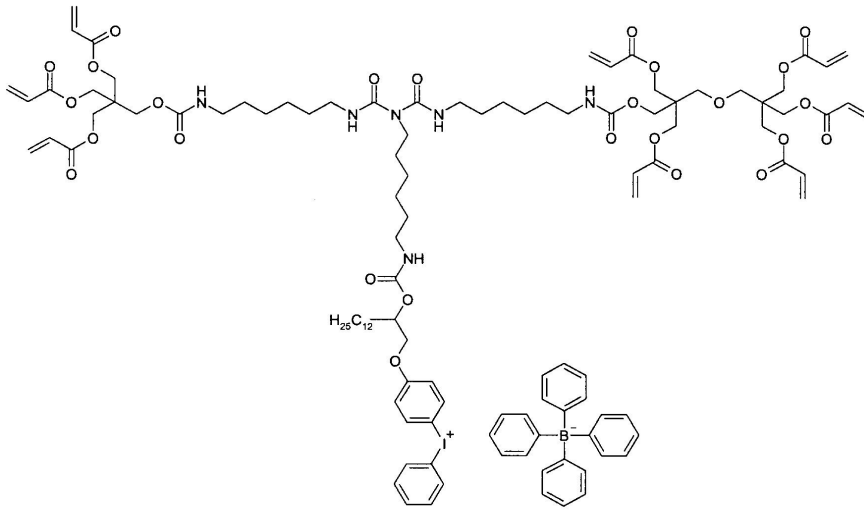
청구항 7

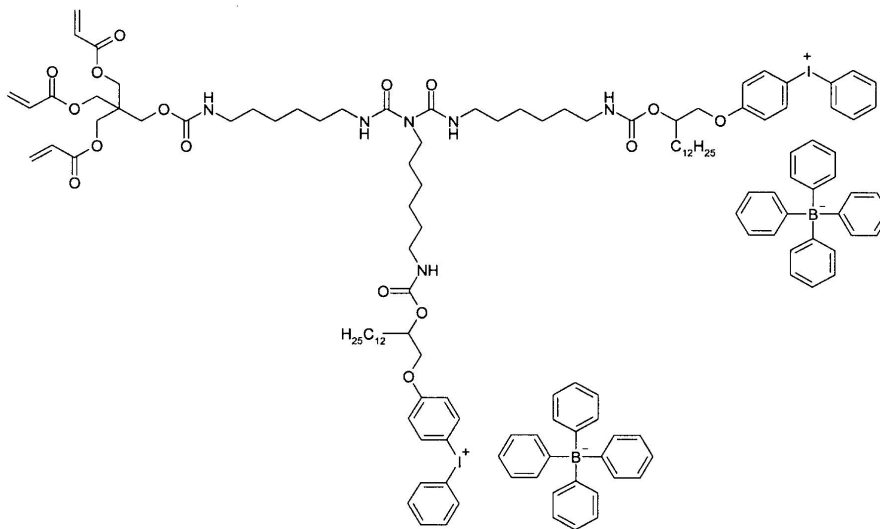
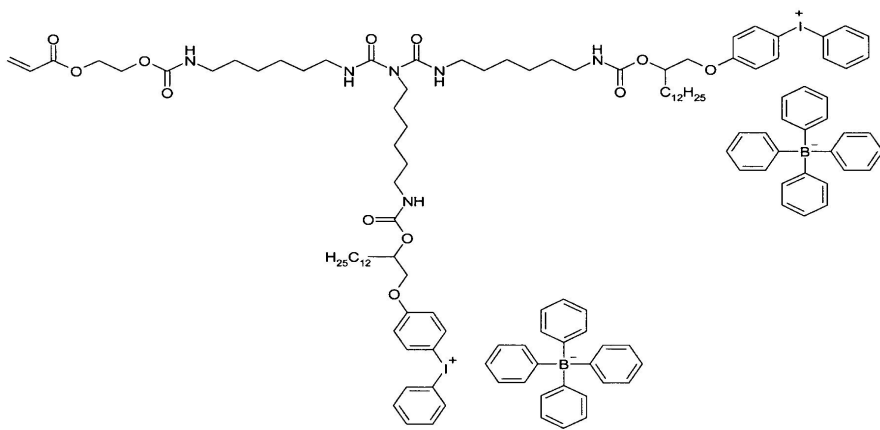
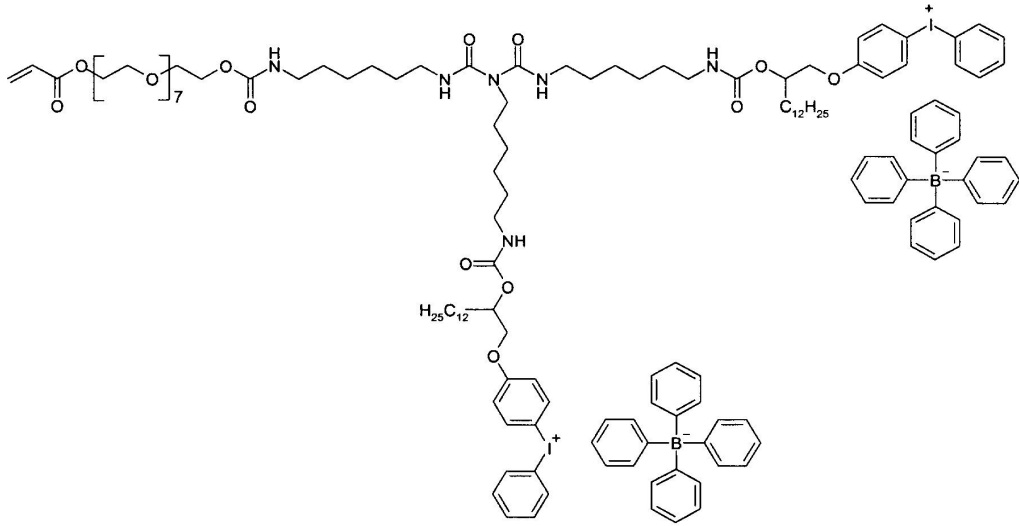
제1항에 있어서,

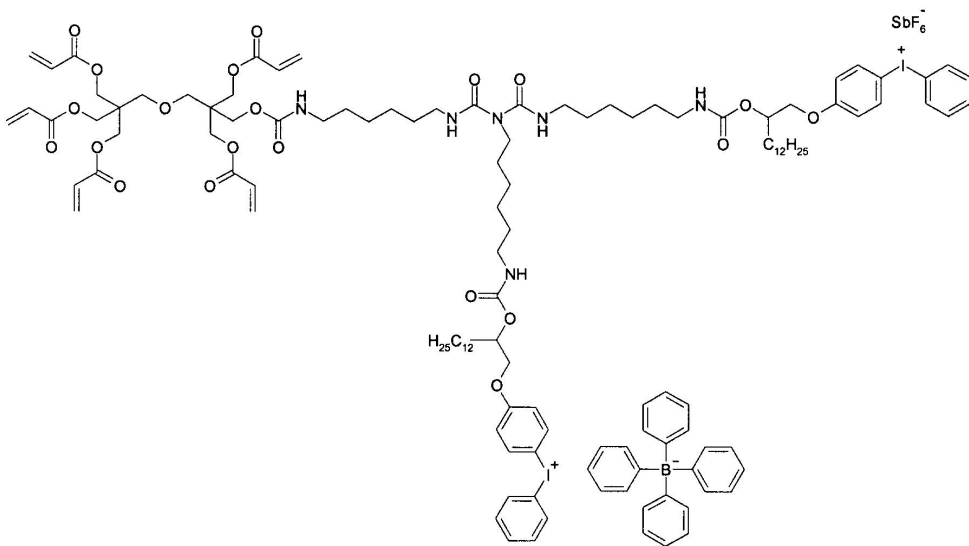
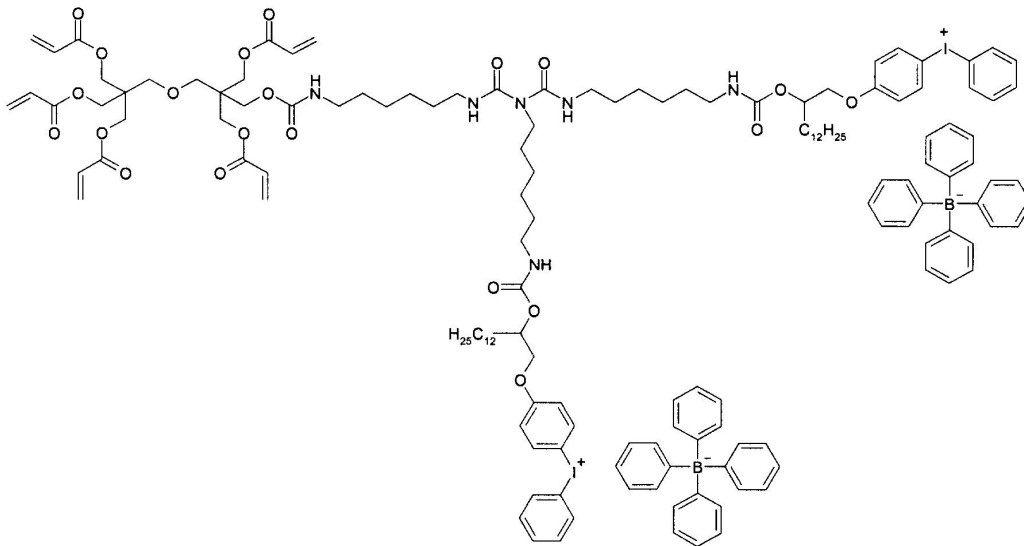
상기 요도늄 염이 하기 일반식의 화합물인 것을 특징으로 하는 요도늄 염:



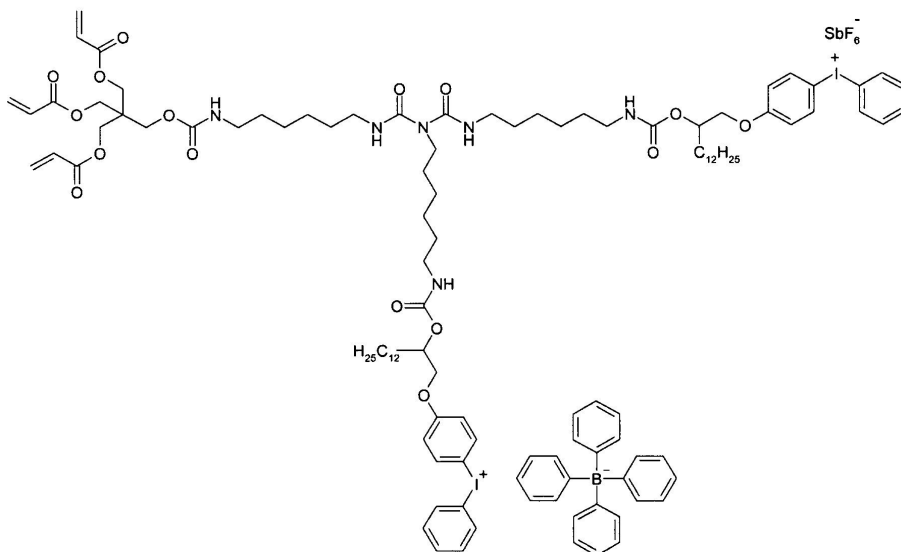








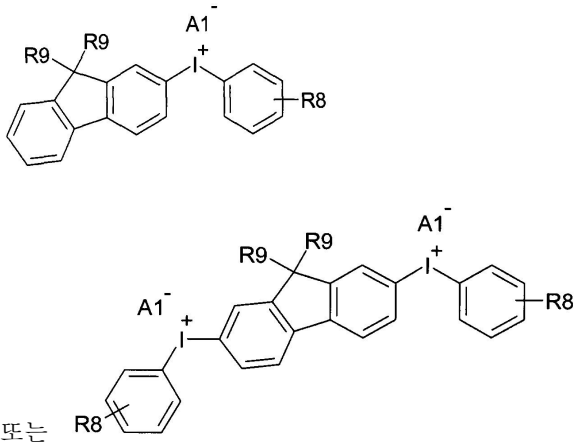
, 또는



청구항 8

제1항에 있어서,

상기 요도늄 염이 하기 일반 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 요도늄 염:



여기서,

A1 은 토실레이트, 트리플레이트, 헥사플루오로안티모네이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라페닐보레이트 및 트리페닐-n-알킬보레이트 음이온성 반대이온이고;

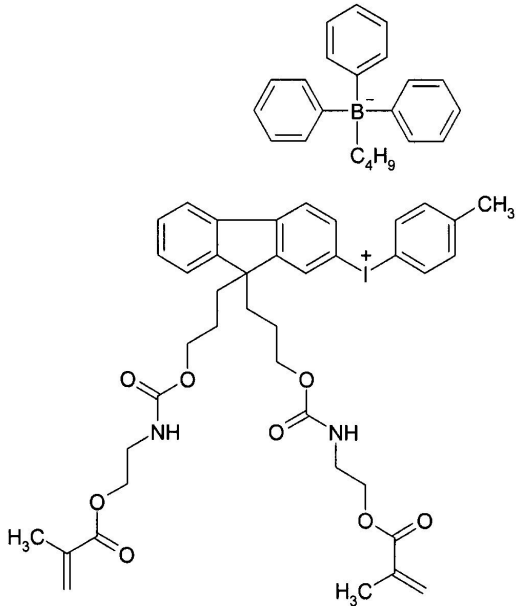
R8 및 R9 는 각각 독립적으로 수소, C₁-C₁₈ 의 직쇄 알킬, C₁-C₁₈ 의 분지쇄 알킬, 알킬 옥시, 폴리(에틸렌 옥사이드) 또는 폴리(프로필렌 옥사이드)이고;

R8 또는 R9 중 적어도 하나는 수소가 아니고, 여기에 상기 작용기가 부착된다.

청구항 9

제8항에 있어서,

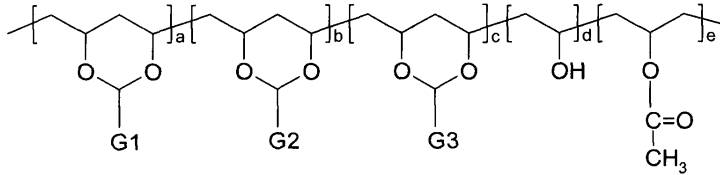
상기 요도늄 염이 하기 일반식의 요도늄 염인 것을 특징으로 하는 요도늄 염:



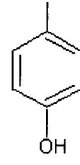
청구항 10

양이온 또는 라디칼 중합을 수행할 수 있는 적어도 하나의 작용기가 부착된 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체 이고,

상기 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체가 다음 일반식의 공중합체인 것을 특징으로 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체:



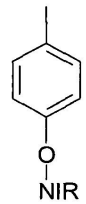
여기서,



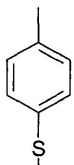
G1 은 유기용매에 가용성을 부여하는 프로세싱 세그먼트이고, 직쇄 알킬, 분지쇄 알킬 또는 아릴이고,

여기서 상기 직쇄 알킬, 분지쇄 알킬 또는 아릴은 시아노, 히드록시, 디알킬아미노, 트리알킬암모늄 염, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 메틸벤질설폴닐-카바메이트, 카르복시산 또는 인산 작용기로 치환되며;

G2 는 열 반응성 세그먼트이고, 직쇄 알킬, 분지쇄 알킬 또는 아릴이고, 상기 직쇄 알킬, 분지쇄 알킬 또는 아릴은 상기 작용기에 부착되며;

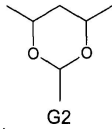
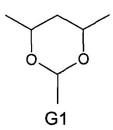


G3 는 700 내지 1100 nm 사이에서 하나 이상의 강한 흡수 피크를 나타내는 방사-흡수 세그먼트이고,



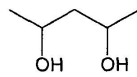
또는 NIR 이며, 여기서, 상기 NIR 은 700 내지 1100 nm 에서 하나 이상의 강한 흡수 피크를 나타내는 근-적외선 흡수 발색단이며,

a, b, c, d 및 e 는 몰비이며, 0.01 내지 0.99 이며;



및

G2 중 어떤 것이나 독립적으로



로 대체될 수 있고;

상기 작용기가 G2, G3 또는 둘 다에 부착된다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 G3 세그먼트가 400 내지 700 nm 사이에서 하나 이상의 강한 흡수 피크를 더 나타내는 것을 특징으로 하는 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체.

청구항 12

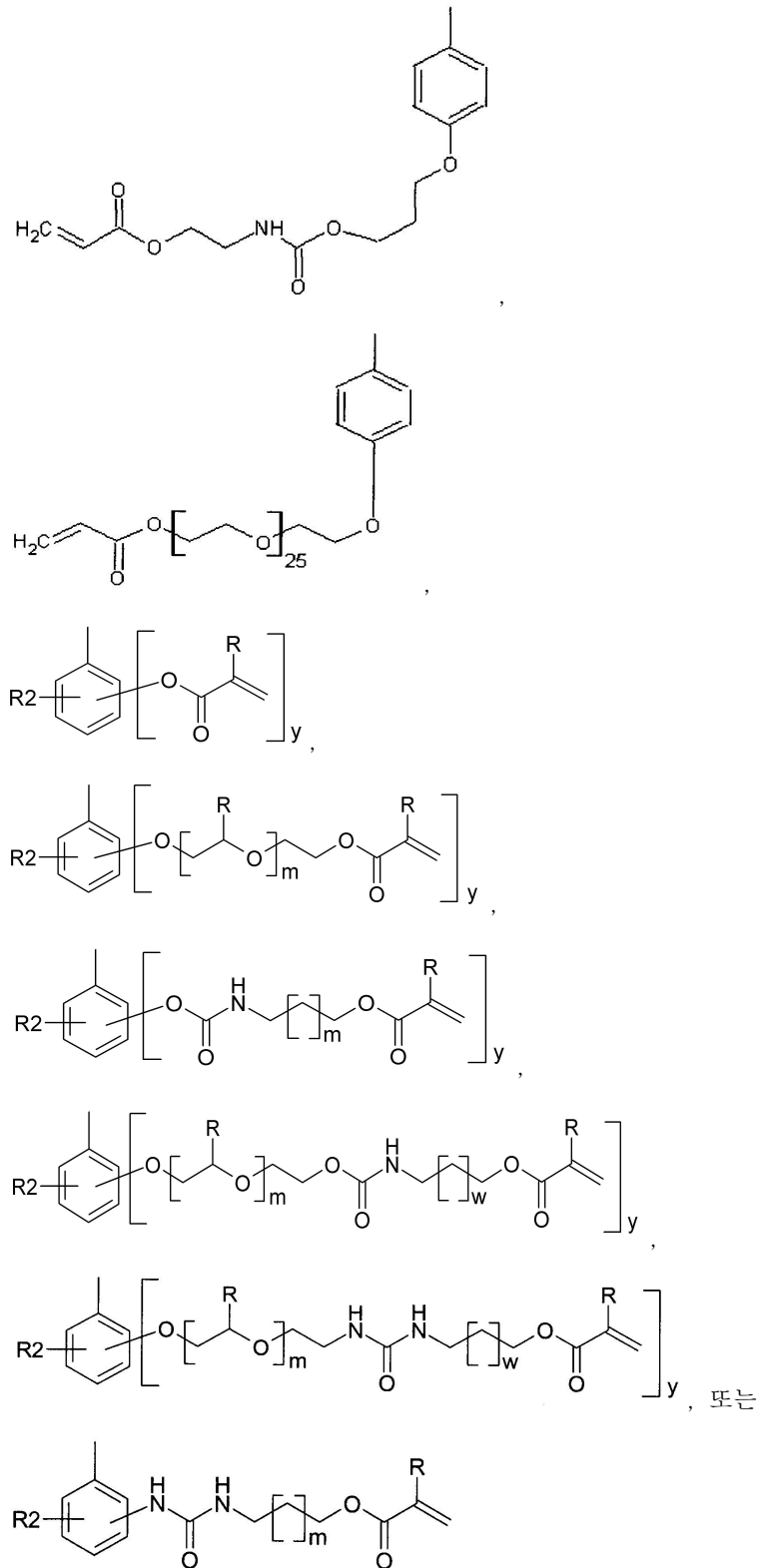
제10항에 있어서,

상기 작용기가 비닐 에테르, 알콕시-메틸 아크릴아미드 또는 알콕시 메타크릴아미드인 것을 특징으로 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 G2가 하기 일반식을 갖는 것을 특징으로 하는 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체:



여기서,

R 은 수소 또는 메틸이고;

R2 는 C1 - C8 알킬 또는 알콕시이고;

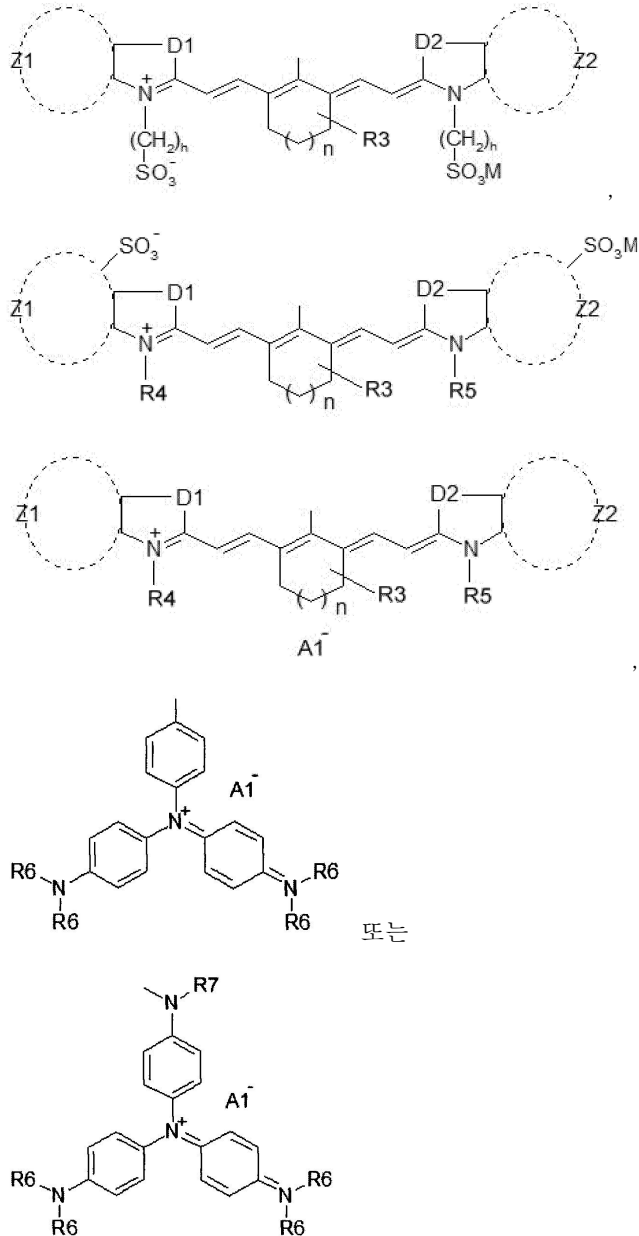
m 및 w 는 0 내지 50이고;

y 는 1 또는 2 이다.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 근-적외선 흡수 발색단이 하기 일반식의 발색단인 것을 특징으로 하는 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체:



여기서,

D1 및 D2 는 독립적으로 -O-, -S-, -Se-, -CH=CH- 또는 -C(CH₃)₂ 이고;

Z1 및 Z2 는 각각 독립적으로 페닐 또는 나프틸이며;

h 는 2 내지 8 이고;

n 은 0 또는 1 이고;

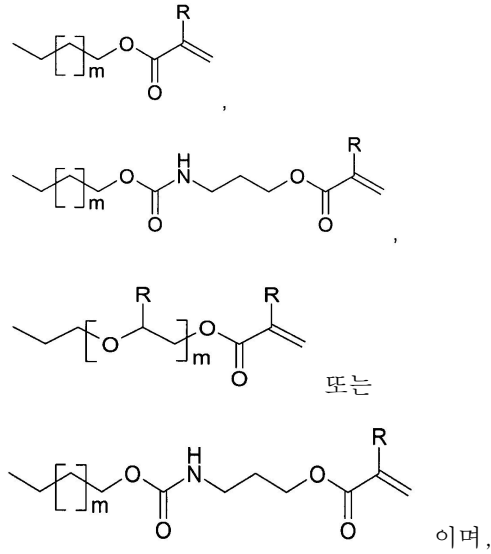
M 은 수소 또는 Na, K 또는 테트라알킬암모늄 염 양이온성 반대 이온이고;

A1 은 브롬, 염소, 요오드, 토실레이트, 트리플레이트, 트리플루오로메탄 카보네이트, 도데실 벤조설포네이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라페닐보레이트 및 트리페닐-n-부틸보레이트 음이온성 반대 이

온이고;

R3 및 R7 은 각각 독립적으로 수소 또는 알킬이고;

R4, R5 및 R6 는 각각 독립적으로 알킬, 아릴 알킬, 히드록시 알킬, 아미노 알킬, 카르복시 알킬, 설포 알킬 또는 중합가능한 치환기이고, 상기 치환기는 하기 일반식의 치환기이고:

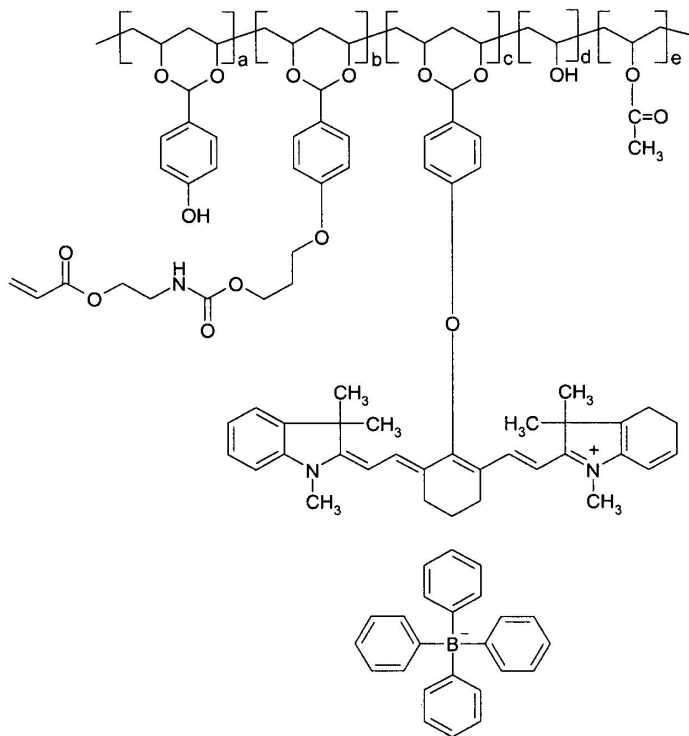
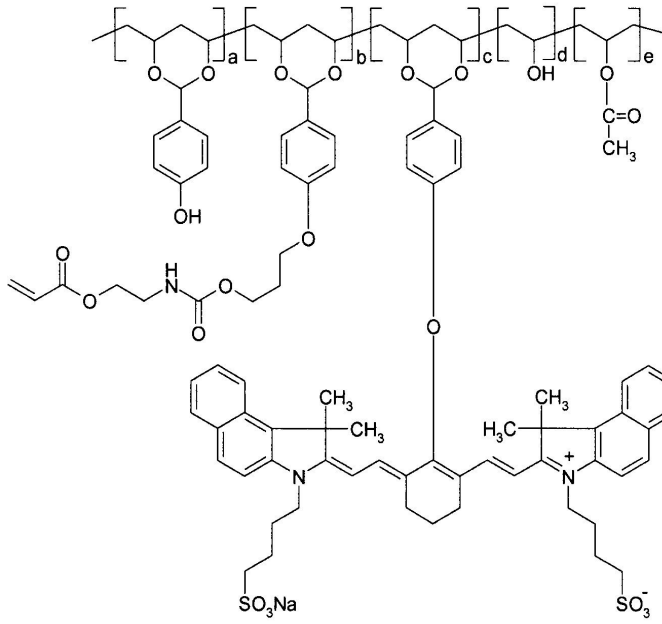


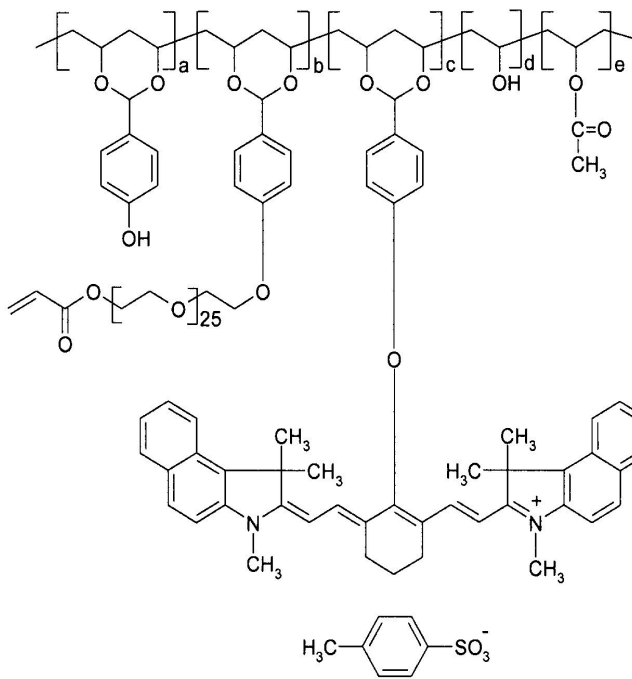
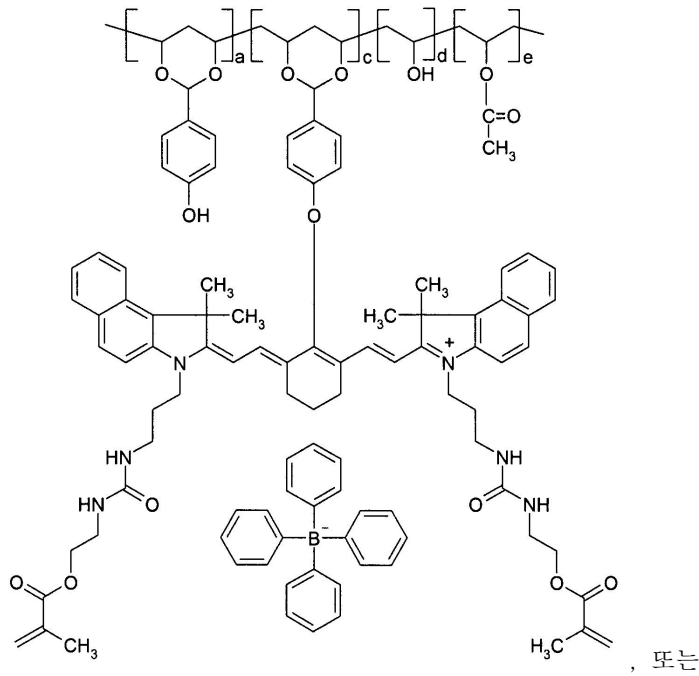
여기서, 상기 m 은 0 내지 50이고, 상기 R 은 수소 또는 메틸이다.

청구항 15

청구항 10에 있어서,

상기 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체가 하기 일반식 공중합체인 것을 특징으로 하는 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체:

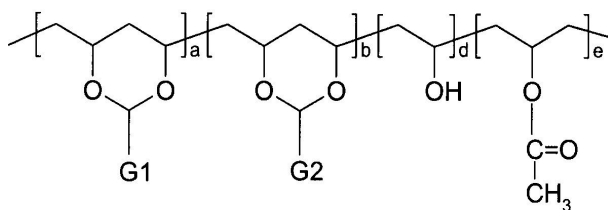




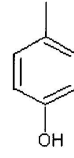
여기서, a, b, c, d 및 e 는 0.01 내지 0.99로 변화되는 몰비이다.

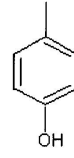
청구항 16

양이온성 또는 라디칼 중합을 수행할 수 있는 적어도 하나의 작용기가 부착되고, 하기 일반식을 갖는 것을 특징으로 하는 석판 인쇄판 코팅용 고분자 바인더:



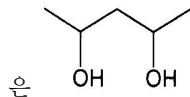
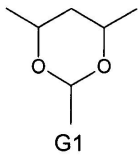
여기서,



G1 은 유기 용매에 가용성을 나타내는 프로세싱 세그먼트이고, C_3H_7 ,  , 직쇄 알킬, 분지쇄 알킬 또는 아릴이고, 상기 직쇄 알킬, 분지쇄 알킬 또는 아릴은 시아노, 히드록시, 디알킬아미노, 트리알킬암모늄염, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 메틸벤질설포닐카바메이트, 카르복시산 또는 인산 작용기에 의해 치환되며;

G2 는 상기 작용기가 부착된 열 반응성 세그먼트이고, 직쇄 알킬, 분지쇄 알킬 또는 아릴이고, 상기 직쇄 알킬, 분지쇄 알킬 또는 아릴에 상기 작용기가 부착되며,

a, b, d 및 e 는 몰비이고, 0.01 내지 0.99 이고;



은 로 대체될 수 있다.

청구항 17

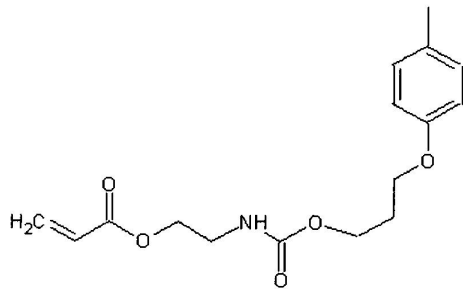
제16항에 있어서,

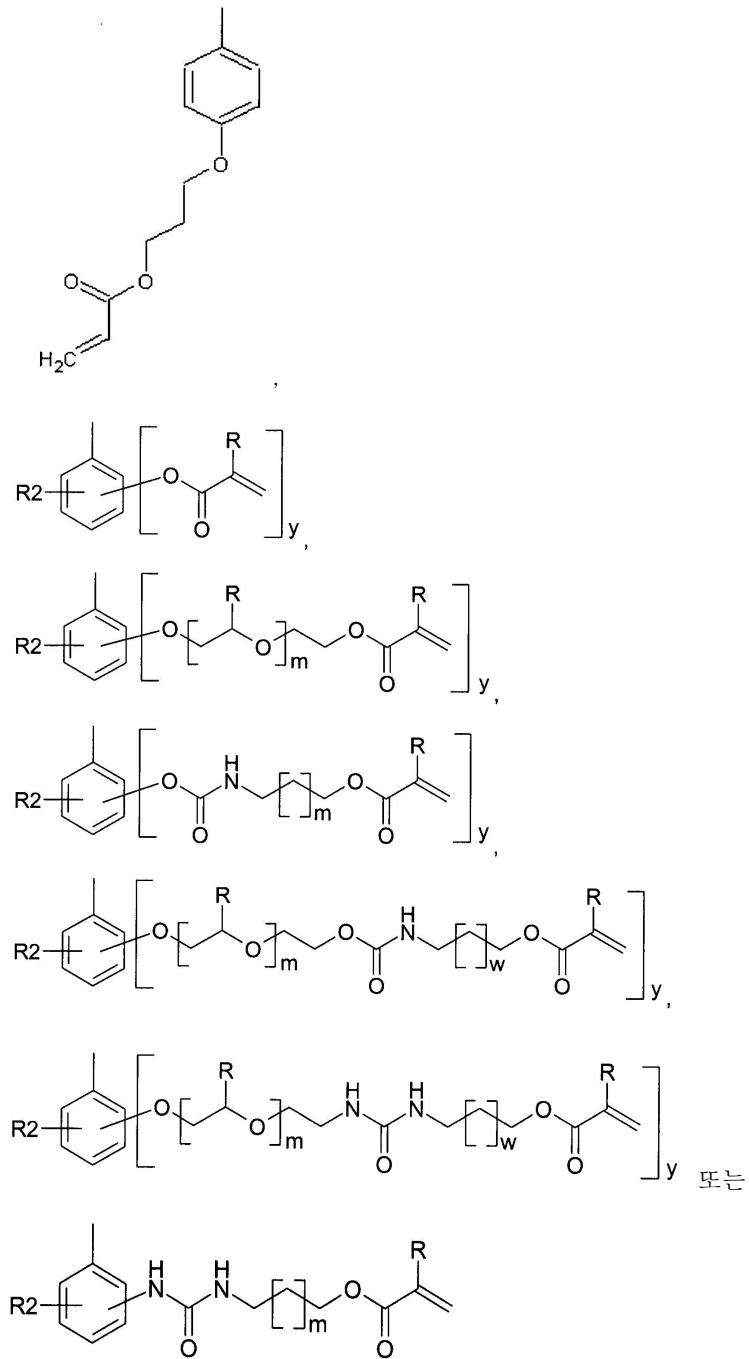
상기 작용기가 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 에테르, 히드록시, 알콕시-메틸 아크릴아미드, 알콕시 메타크릴아미드, N-메톡시메틸아크릴아미드 또는 N-메톡시메틸메타크릴아미드인 것을 특징으로 하는 석판 인쇄판 코팅용 고분자 바인더.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 G2가 하기 일반식을 갖는 것을 특징으로 하는 석판 인쇄판 코팅용 고분자 바인더:





여기서,

R 은 수소 또는 메틸이고;

R2 는 C1-C8의 알킬 또는 알콕시이고;

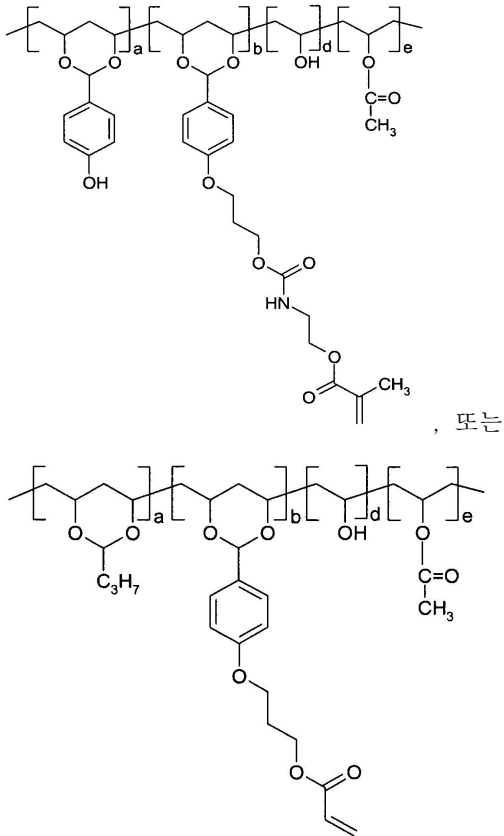
m 및 w 는 0 내지 50이고;

y 는 1 또는 2이다.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 고분자 바인더가 하기 일반식을 갖는 것을 특징으로 하는 석판 인쇄판 코팅용 고분자 바인더:



청구항 20

양이온 또는 라디칼 중합을 수행할 수 있는 적어도 하나 이상의 작용기가 부착되고, 상기 고분자 바인더가 용매-가용성 셀룰로오스 에테르, 수용성 셀룰로오스 에테르 또는 이들의 혼합물이며, 상기 셀룰로오스 에테르가 상기 작용기에 부착되는 것을 특징으로 하는 석판 인쇄 코팅용 고분자 바인더.

청구항 21

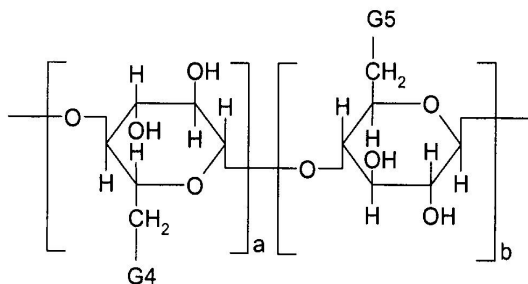
제20항에 있어서,

상기 작용기가 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 에테르, 히드록시, 알콕시-메틸 아크릴아미드, 알콕시 메타크릴아미드, N-메톡시메틸아크릴아미드 또는 N-메톡시메틸메타크릴아미드인 것을 특징으로 하는 석판 인쇄 판 코팅용 고분자 바인더.

청구항 22

제20항에 있어서,

상기 고분자 바인더가 하기 일반식을 갖는 것을 특징으로 하는 석판 인쇄판 코팅용 고분자 바인더:



여기서,

a 및 b 는 몰비이고 0.01 내지 0.99 이며;

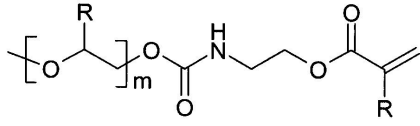
G4 는 히드록시, 히드록시에틸 또는 히드록시프로필이고;

G5 는 상기 작용기를 포함한다.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 G5가 하기 일반식인 것을 특징으로 하는 석판 인쇄판 코팅용 고분자 바인더:

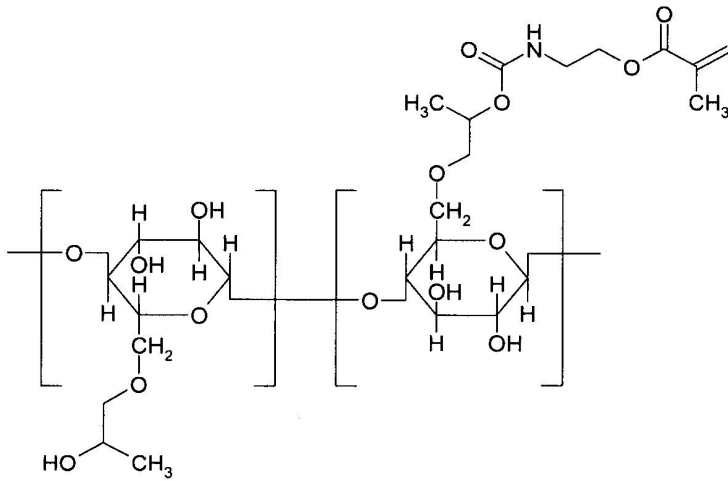


여기서, m 은 0 또는 1이고, R 은 수소 또는 메틸이다.

청구항 24

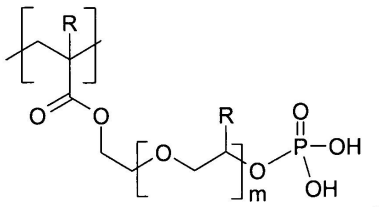
제20항에 있어서,

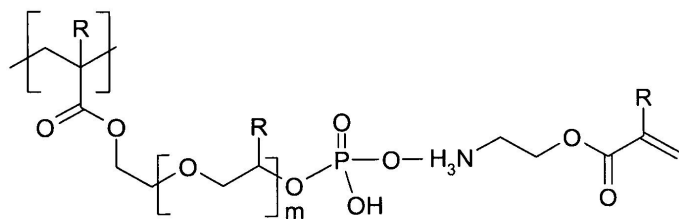
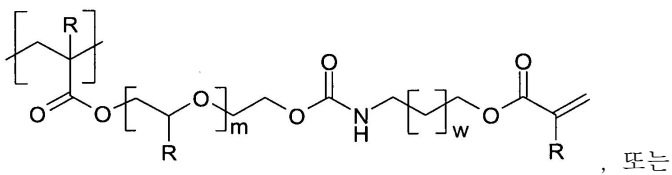
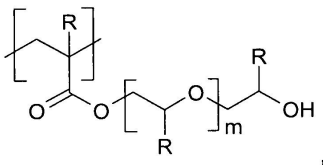
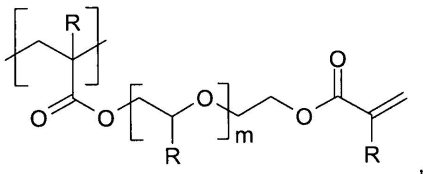
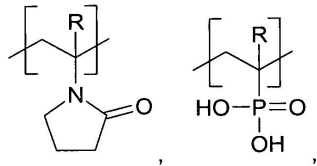
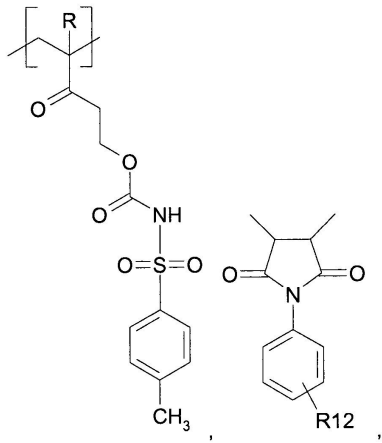
상기 고분자 바인더가 하기 일반식을 갖는 것을 특징으로 하는 석판 인쇄판 코팅용 고분자 바인더:



청구항 25

양이온 또는 라디칼 중합을 수행할 수 있는 적어도 하나 이상의 작용기가 부착되고, 적어도 하나의 하기의 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 석판 인쇄 코팅용 고분자 바인더:





여기서,

m 및 w 는 0 내지 50 이고;

R 은 수소 또는 메틸이고;

R12는 알킬, 히드록시 또는 카르복시산이다.

청구항 26

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 요도늄 염, 제10항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체, 제16항 내지 제25항 중 어느 한 항에 따른 고분자 바인더, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 석판 인쇄판 코팅 용액.

청구항 27

기관 위에 제26항의 상기 코팅 용액을 도포함으로써 생성되는 코팅을 포함하는 코팅을 갖는 네커티브 작용성 석판 인쇄판.

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

- 청구항 43
- 삭제
- 청구항 44
- 삭제
- 청구항 45
- 삭제
- 청구항 46
- 삭제
- 청구항 47
- 삭제
- 청구항 48
- 삭제
- 청구항 49
- 삭제
- 청구항 50
- 삭제
- 청구항 51
- 삭제
- 청구항 52
- 삭제
- 청구항 53
- 삭제
- 청구항 54
- 삭제
- 청구항 55
- 삭제
- 청구항 56
- 삭제
- 청구항 57
- 삭제
- 청구항 58
- 삭제
- 청구항 59

삭제
청구항 60
삭제
청구항 61
삭제
청구항 62
삭제
청구항 63
삭제
청구항 64
삭제
청구항 65
삭제
청구항 66
삭제
청구항 67
삭제
청구항 68
삭제
청구항 69
삭제
청구항 70
삭제
청구항 71
삭제
청구항 72
삭제
청구항 73
삭제
청구항 74
삭제
청구항 75
삭제

- 청구항 76
삭제
- 청구항 77
삭제
- 청구항 78
삭제
- 청구항 79
삭제
- 청구항 80
삭제
- 청구항 81
삭제
- 청구항 82
삭제
- 청구항 83
삭제
- 청구항 84
삭제
- 청구항 85
삭제
- 청구항 86
삭제
- 청구항 87
삭제
- 청구항 88
삭제
- 청구항 89
삭제
- 청구항 90
삭제
- 청구항 91
삭제
- 청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

청구항 112

삭제

청구항 113

삭제

청구항 114

삭제

청구항 115

삭제

청구항 116

삭제

청구항 117

삭제

청구항 118

삭제

청구항 119

삭제

청구항 120

삭제

청구항 121

삭제

청구항 122

삭제

청구항 123

삭제

청구항 124

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 석판 코팅에 유용한 신규 물질 및 상기 물질을 포함하는 판, 코팅 및 코팅액에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 상기 신규 물질 및 코팅액은 근 적외 레이저의 방사에 의해 직접적으로 디지털 화상을 형성하는 평판 오프셋 인쇄판용 코팅의 제조에 유용하다.

배경기술

[0002] 온-프레스 현상 가능한 네거티브 작용성 석판 오프셋 인쇄판(on-press developable negative-working lithographic offset printing plates)은 선행기술 분야에 공지되어 있는 기술이다. 예를 들어, 미국특허 5,569,573 은 친수성 고분자 바인더내에 마이크로캡슐화된 친유성 물질을 포함하는 레이저 화상층을 포함하는 석판 인쇄판을 개시하고 있다. EP 0770495 A1 은 근 적외선 흡수 물질, 고분자 바인더 및 열을 가하면 용해될 수 있는 열 경화성 입자를 포함하는 평판 인쇄판을 개시한다. 미국특허 6,983,694 는 열 경화성 폴리머 입자, 예를 들어, 스티렌중합체 또는 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체입자, 비반응성 친수성 고분자 바인더 및 근 적외선 흡수 염료를 포함하는 근 적외선에 민감한 코팅 조성물로 코팅된 온-프레스 현상가능한 네거티브-작용성 오프셋 인쇄판을 개시하고 있다.

[0003] 또한, 미국특허 6,261,740 은 메톡시메타크릴아미드 공중합체, 페놀 레진, 요도늄 염 및 근 적외선 흡수 염료를 포함하는 근 적외선에 민감한 코팅 조성물로 코팅된 네거티브-작용성 오프셋 인쇄판을 개시한다. 미국특허 6,124,425 및 6,177,182 는 근 적외선 방사에 노출되면 양이온 중합을 통해 가교반응을 수행하는 열 근-적외선 흡수 고분자로 코팅된 온-프레스 현상가능한 네거티브-작용성 오프셋 인쇄판을 개시한다. 근 적외선 발색 모이어티는 에테르 및 암모늄 결합을 통해 고분자 골격으로 기능화된다. 미국특허 6,960,422 는 분자 근 적외선 염료, 라디칼 생성체, 라디칼 중합가능한 우레탄 화합물, 반응성 고분자 바인더 및 기타 첨가제를 포함하는 근 적외선에 민감한 베이스-코팅 조성물을 포함하는 네거티브-작용성 오프셋 인쇄판을 개시한다.

[0004] 또한, 미국특허 6,969,575 및 7,001,704 는 근 적외선 흡수 마이크로캡슐 및 산 발생 혼합물(acid generator compound)를 포함하는 화상 형성층을 갖는 온-프레스 현상가능한 네거티브-작용성 오프셋 인쇄판을 개시한다. 미국특허 6,582,882 및 함께 계류중인 미국출원 10/066,874; 10/119,454 및 2005/0123853 은 고분자 바인더, 개시제 시스템 및 중합가능한 성분을 포함하는 열 화상 형성가능한 조성물로 코팅된 온-프레스 현상가능한 네거티브-작용성 오프셋 인쇄판을 개시한다. 상기 고분자 바인더는 비반응성 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필렌 블럭을 갖는 공중합체 또는 아크릴로니트릴, 스티렌 및 기타 단량체로 공중합된 비반응성 폴리에틸렌 옥사이드 결사슬을 갖는 그래프트 공중합체일 수 있다. 상기 중합가능한 성분은 복수개의 아크릴 작용기를 포함하는 점성있는 액상 올리고머이다. 상기 개시제 시스템은 근 적외선 흡수 염료 및 트리아진 및 요도늄 염과 같은 라디칼 생성 화합물을 포함한다.

[0005] 상기 코팅 조성물 및 인쇄판의 모두는 취급과 보관의 어려움을 야기하는 점착성있는 표면을 생성하는 단점을 나타낸다. 상분리 및(또는) 표면 결정화가 나타나고, 제조가 어려우며, 화상을 형성하는데 고 레이저 파워(laser power)가 요구되며, 표면 접착력이 약해 결과적으로 프레스상에 충분한 작업 길이를 제공하지 못해 현상 가능한 온-프레스가 되지 못한다. 내스크래치성이 약하며, 과-코팅층 및(또는) 제조 비용이 높은 특수한 기관 표면 처리를 요한다.

[0006] 따라서, 종래기술의 일부 또는 모든 단점을 극복하기 위하여 석판 인쇄판용 신규 물질 및 신규 코팅의 필요성이 남아있다.

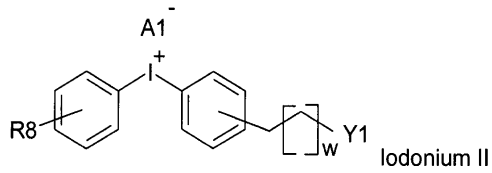
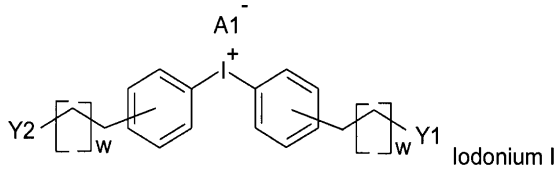
발명의 상세한 설명

[0007] 열반응성 요도늄 염(Thermally Reactive Iodonium salts)

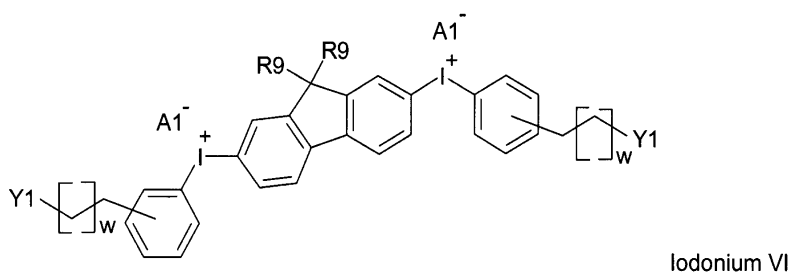
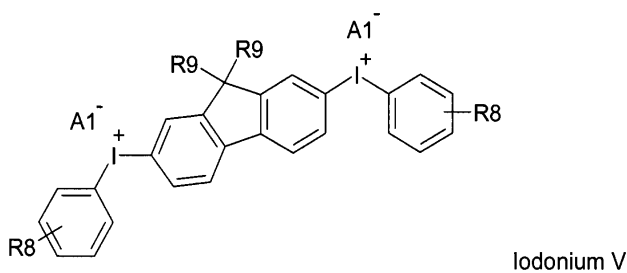
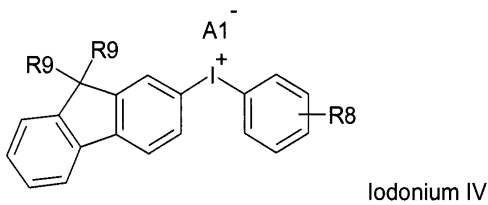
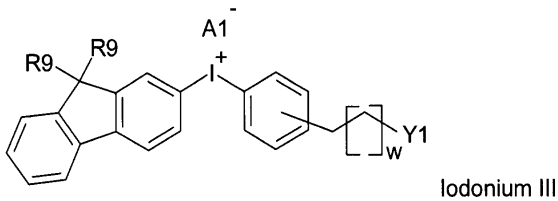
[0008] 본 발명은 두개의 아릴 고리가 부착된 양으로 하전된 요오드 원자 및 음으로 하전된 반대 이온을 포함하는 요도늄 염에 관한 것이다. 근적외선 방사 또는 열에 노출되었을 때, 상기 염들은 라디칼 또는 산 발생기(acid generator)가 된다.

[0009] 본 발명의 요도늄 염은 라디칼 및/또는 양이온 중합을 수행할 수 있는 하나 이상의 작용기를 포함한다. 열에 노출되는 경우, 요도늄 염은 라디칼 및 산을 발생하고, 이는 상기 작용기의 라디칼 또는 양이온 중합을 개시시킬 것이다. 이는 코팅의 방사 범위내에서 네트워크를 형성하는데 기여하게 된다.

[0010] 더욱 구체적으로, 본 발명의 요도늄 염은 아크릴레이트(acrylate), 메타크릴레이트(methacrylate) 및 비닐 에테르(vinyl ether)같은 라디칼 중합가능한 그룹을 포함할 수 있다. 상기 라디칼 중합가능한 그룹은 우레탄(urethane) 및/또는 우레아(urea)결합을 통해 염의 아릴 고리에 펜던트될 수 있다. 상기 염은 하기와 같은 일반적인 구조를 가질 수 있다:



[0011]

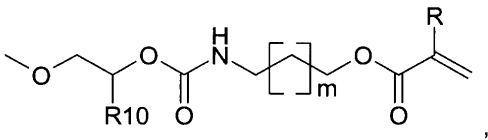


[0012]

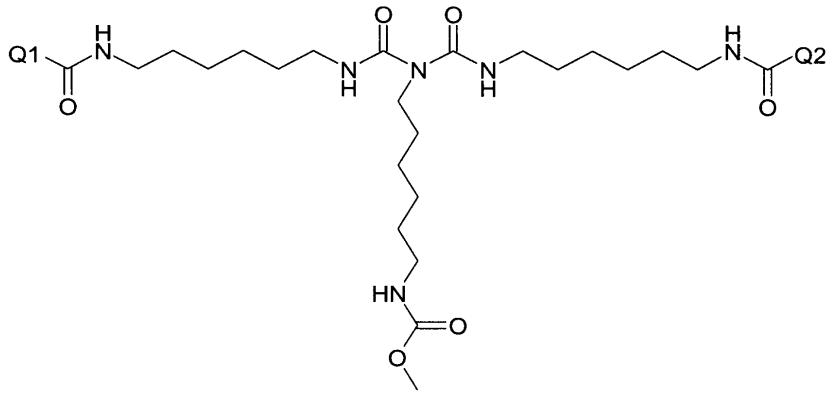
[0013] 여기서,

[0014] • A1 은 토실레이트(tosylate), 트리플레이트(triflate), 헥사플루오로안티모네이트(hexafluoroantimonate), 테트라플루오로보레이트(tetrafluoroborate), 테트라페닐보레이트(tetraphenylborate) 및 트리페닐-n-알킬보레이트(triphenyl-n-alkylborate)로부터 선택된 음이온성 반대 이온이고;

- [0015] • w 는 반복단위 수로 0 내지 18 이며;
- [0016] • R8 및 R9 는 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄의 C1 내지 C18 의 알킬, 알킬 옥시, 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드)이고, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 비닐 에테르 말단기(요도늄 IV 및 V, R8, R9 또는 R8 및 R9 의 경우에 상기 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 비닐에테르 말단기를 포함한다.)를 포함하고;
- [0017] • Y1 및 Y2 는 독립적으로 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 비닐 에테르와 같은 단일 또는 다중의 중합가능한 작용기를 포함하는 화합물을 포함하는 우레탄 및/또는 우레아이다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, Y1 및/또는 Y2 는 모노-이소시아네이트, 디-이소시아네이트 및/또는 폴리-이소시아네이트를 단일 또는 다수개의 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및/또는 비닐-에테르 말단기를 포함하는 아민 또는 알코올과 반응시켜 얻을 수 있다. 상기 이소시아네이트 화합물은 베이어(Bayer, Canada)에 의해 시판되는 Desmodur™ N100, Desmodur™ N3300, Desmodur™ CB 75N, Desmodur™ I, Desmodur™ W, Desmodur™ M, Desmodur™ H 및 Desmodur™ TD 80 일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 알코올은 다수개의 아크릴레이트 말단기를 포함한다. 상기 알코올은 살토머(Sartomer)로부터 구입될 수 있다. 상기 알코올은 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트(pentaerythritol triacrylate, 상표명 SR 444) 및 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트(dipentaerythritol pentaacrylate, 상표명 SR399)일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 알코올은 단일 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 화합물을 포함하고 시그마-알드리치 캐나다(Sigma-Aldrich Canada)로부터 구입될 수 있다. 상기 알코올은 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 6-히드록시헥실아크릴레이트, 6-히드록시헥실메타크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜)메타크릴레이트, 폴리(프로필렌 글리콜)아크릴레이트 및 폴리(프로필렌 글리콜)메타크릴레이트일 수 있다.
- [0021] Y1 및 Y2 는 하기와 같은 화학 구조를 가질수 있다:

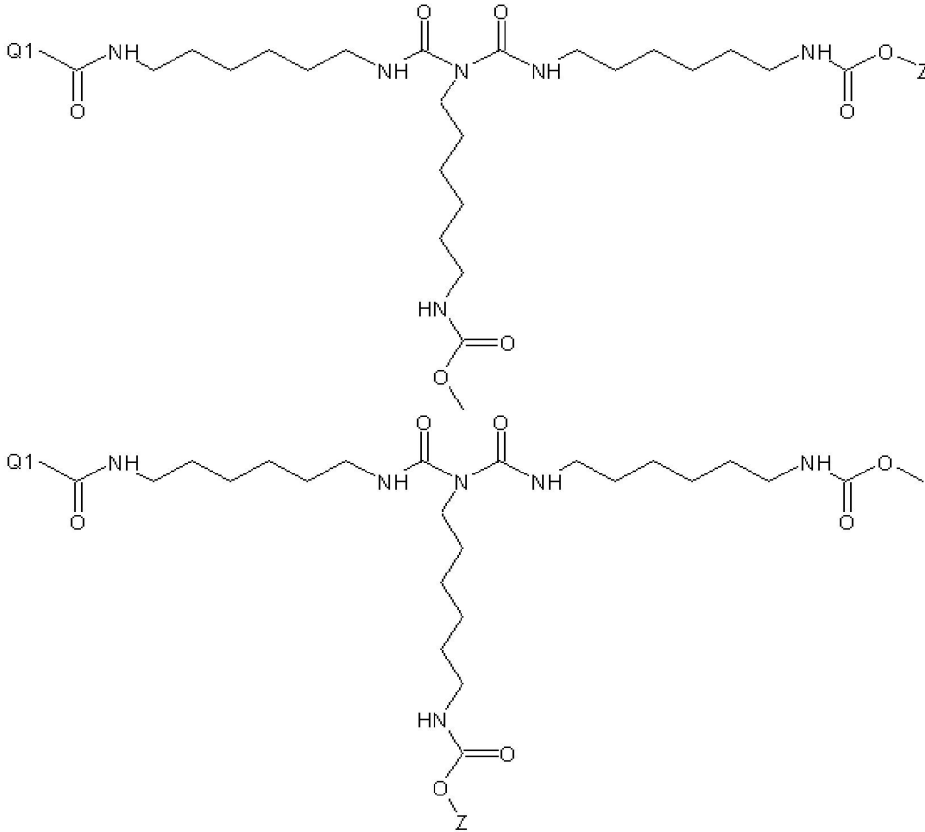


[0022]



[0023]

, 또는



[0024]

[0025]

여기서,

[0026]

m 은 1 내지 18 이고;

[0027]

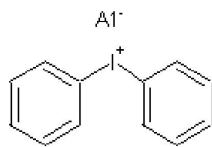
R 은 수소 또는 메틸이고;

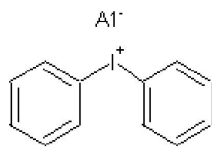
[0028]

R10 은 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄의 C1 내지 C18 의 알킬 사슬이고,

[0029]

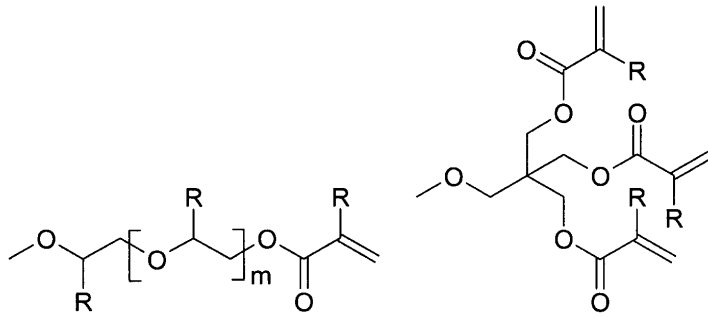
Q1 및 Q2 는 독립적으로 단일 또는 복수개의 중합가능한 작용기를 포함하는 말단 화합물이고;



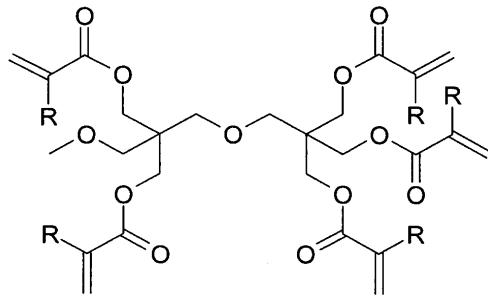
Z 는  를 포함하는 치환기이고, 상기 A1 은 상기에서 정의된다.

[0030]

보다 구체적으로, Q1 및 Q2 는 독립적으로 하기 구조중 어느 하나를 가질 수 있다:



[0031] , 또는



[0032]

[0033] 여기서, R 은 수소 또는 메틸이고, m 은 상기에서 정의되고, 바람직하게는 0 내지 7 이다.

[0034] 반응성(중합가능한)작용기를 가지지 않는 요도늄 염을 포함하는 우레탄의 합성은 미국 특허 6,380,277 에 나타나 있고, 이는 여기서 참조로 포함되었다.

[0035] 본 발명의 상기 요도늄염은 코팅 용액 및 코팅의 제조용으로 사용될 수 있다. 상기 코팅은 요도늄을 고체 중량으로 약 5 내지 60% 를 포함할 수 있다. 상기 코팅은 요도늄염을 포함하는 코팅 용액을 기판위에 피복함으로써 제조된다. 상기 용액은 용매 또는 코팅의 형성이 가능한 용매 혼합물을 포함한다. 본 발명의 목적을 위해 적합한 당업자에게 알려진 어떠한 용매라도 제한없이 사용가능하다. 상기 용매의 예로, n-프로판올, 물 및 기타 유사 용매가 포함된다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 본 발명의 코팅/코팅 용액은 요도늄 염의 혼합물을 포함할 수 있고, 이는 제조과정이 용이하다.

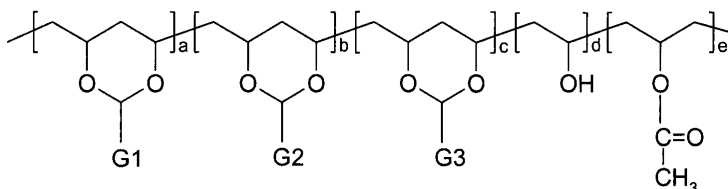
[0037] 근 적외선 흡수 염료(Near infrared absorbing dyes)

[0038] 본 발명의 코팅/코팅 용액은 또한, 근 적외선 방사에 노출되는 경우 열을 생성하는 근 적외선 흡수 염료를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 근 적외선 흡수 염료는 분자 염료, 이합체 염료, 덴드리머 염료 또는 고분자 염료일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서 상기 염료는 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체이다.

[0039] 상기 분자 염료 및 보다 구체적으로 상기 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체는 여기에 양이온 또는 라디칼 중합을 수행할 수 있는 작용기가 부착될 수 있다. 요도늄 염이 산/라디칼을 생성할 때, 상기 작용기는 화학적 링크(link)를 생성 및 코팅의 방사 부위내에서 네트워크를 형성하는데 기여하기 위하여 코팅에 존재하는 다른 작용기, 예를 들어 요도늄염의 작용기, 와 반응을 할 것이다.

[0040] 보다 구체적으로, 근 적외선 흡수 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체는 약 2,000 g/mol 보다 큰 분자량을 가질 수 있고, 유기 용매 또는 수용성 용액에 용해될 수 있다. 또한, 이들은 하기 일반식을 가질 수 있다:

[0041] [Formula 1]



[0042]

[0043] 여기서,

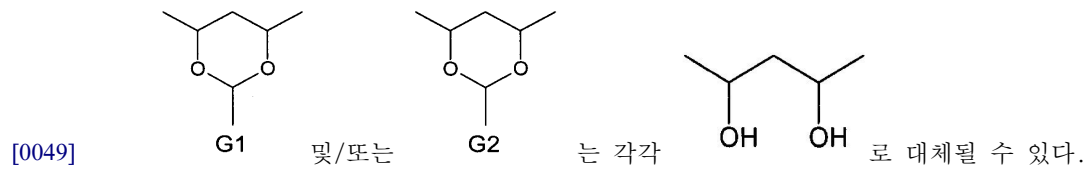
[0044] • G1 은 알코올, 케톤 및 에스테르 같은 유기용매에 용해성을 갖는 선택적 프로세싱 세그먼트(segment)이고;

[0045] • G2 는 선택적 열반응성 세그먼트 이고;

[0046] • G3 는 700 및 1100 nm 사이에서 하나 이상의 강한 흡수 띠를 보이는 방사-흡수 세그먼트를 나타내며, 선택적으로 상기 세그먼트는 또한, 400 내지 700 nm 사이에서 강한 흡수 흡수를 보일 수 있고;

[0047] • a,b,c,d 및 e 는 0.01 내지 0.99 의 몰비이며;

[0048] • 선택적 G1 및/또는 G2 세그먼트가 부재시

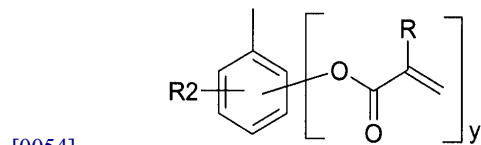


[0050] 보다 구체적으로, 본 발명의 상기 G1 프로세싱 세그먼트는 시아노, 히드록시, 디알킬아미노, 트리알킬암모늄염(trialkylammonium salts), 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 메틸벤질설포닐카바메이트(methylbenzylsulfonylcarbamate) 또는 카르복시산 및 인산 작용기를 포함하는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬 또는 아릴 화합물일 수 있다.

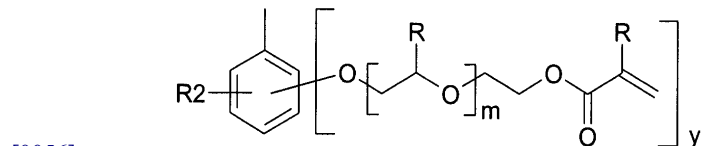
[0051] 상기 본 발명의 G2 열 반응성 세그먼트는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 또는 아릴 화합물일 수 있으며, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 알콕시-메틸 아크릴아미드, 알콕시 메타크릴아미드 및 비닐 에테르와 같은 라디칼 및/또는 양이온 중합을 수행할 수 있는 작용기를 포함할 수 있다.

[0052] 상기 G2 열 반응성 세그먼트는 하기 구조를 가질 수 있다:

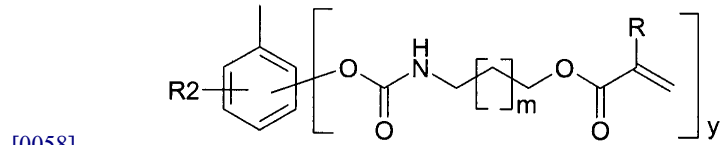
[0053] [Formula 2]



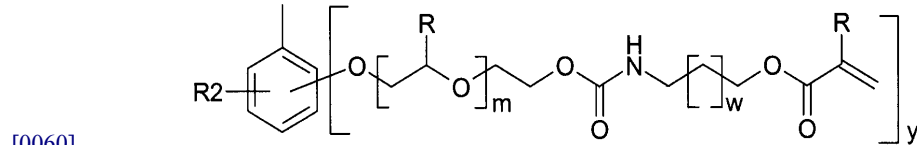
[0055] [Formula 3]



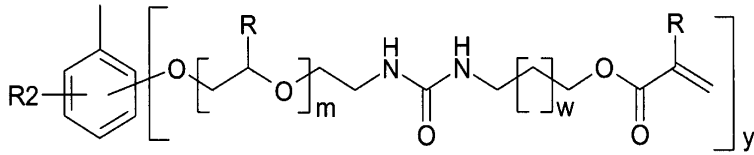
[0057] [Formula 4]



[0059] [Formula 5]

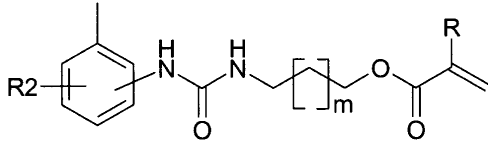


[0061] [Formula 6]



[0062]

[0063] [Formula 7]



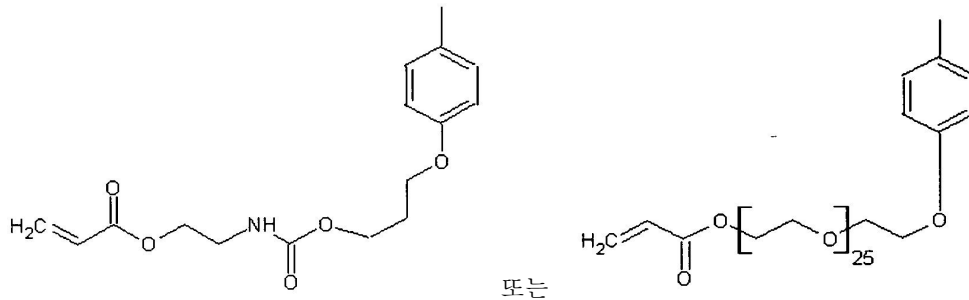
[0064]

[0065] 여기서,

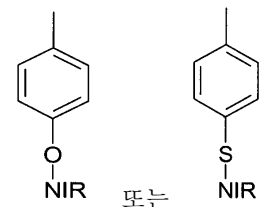
- [0066] • R 은 수소 또는 메틸이고;
- [0067] • R2 는 C1 내지 C8 알킬 또는 알콕시이고;
- [0068] • m 또는 w 는 반복단위 수를 나타내고, 0 내지 50 이며;
- [0069] • y 는 1 또는 2 이다.

[0070] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, G2 세그먼트는 식 2 내지 7 에 나타난 펜던트 그룹을 가질 수 있으나, 비닐 에테르, 알콕시-메틸 아크릴아미드(alkoxy-methyl acrylamide) 또는 알콕시 메타크릴아미드(alkoxy methacrylamide) 작용기로 말단기 처리될 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 G2 는 하기 화학식일 수 있다:



[0071] 상기 G3 세그먼트는 여기서 참고로 포함된 미국 출원 2006/0275698 에 기술된 것과 유사할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 G3 세그먼트는 하기 구조를 가질 수 있다:



[0072]

[0073] 여기서,

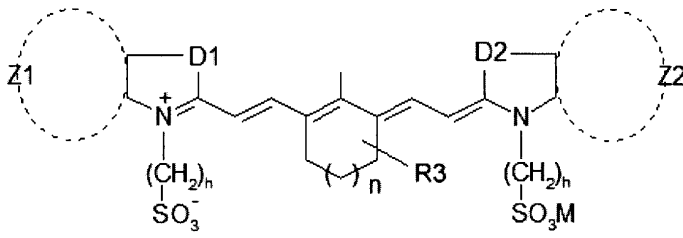
[0074] NIR 은 700 내지 1100 nm 사이에서 하나 이상의 강한 흡수 피크를 나타내는 근 적외선 흡수 발색단이고, 선택적으로 400 내지 700 nm 사이에서 하나 이상의 강한 흡수 피크를 나타낼 수 있다.

[0075] 상기 본 발명의 폴리비닐 알코올 아세탈 중합체는 또한 다른 근-적외선 흡수 발색단을 포함하는 다른 G3 세그먼트를 포함할 수 있다.

[0076] 상기 근-적외선 흡수 발색단(NIR 발색단)은 시아닌(cyanine) 및/또는 아릴리민(arylamine) 작용기를 포함하는

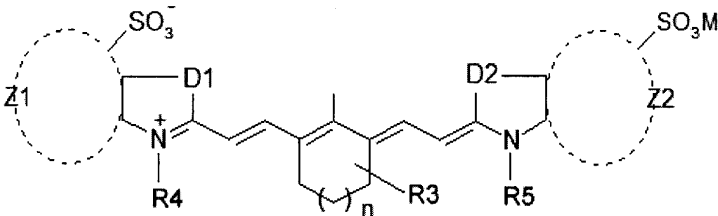
근 적외선 흡수 유기 화합물일 수 있다. 상기 발색단은 하기 구조를 가질 수 있다:

[0077] [NIR 발색단 I]



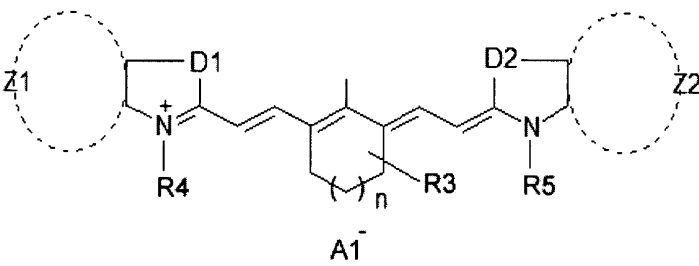
[0078]

[0079] [NIR 발색단 II]



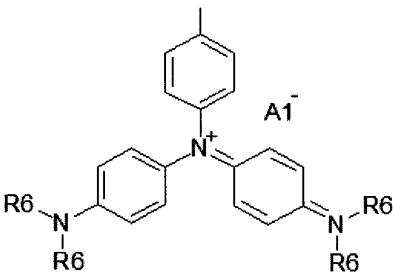
[0080]

[0081] [NIR 발색단 III]



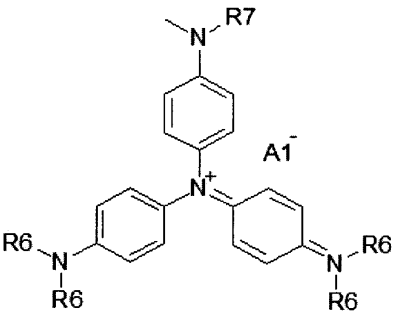
[0082]

[0083] [NIR 발색단 IV]



[0084]

[0085] [NIR 발색단 V]



[0086]

[0087] 여기서,

[0088] • D1 및 D2 는 동일하거나 상이하고, -O-, -S-, -Se-, -CH=CH- 및 C(CH₃)₂ 이고;

[0089] • Z1 및 Z2 는 동일하거나 상이하고, 페닐 및 나프틸과 같은 하나 이상의 융합된 치환 또는 비치환된 방향족

고리를 나타내며;

[0090]

• h 는 2 내지 8 의 정수이며;

[0091]

• n 은 0 또는 1 이며;

[0092]

• M 은 수소 또는 Na, K 및 테트라알킬암모늄 염로부터 선택된 양이온성 반대 이온이며;

[0093]

• A1 은 브롬, 염소, 요오드, 토실레이트, 트리플레이트, 트리플루오로메탄 카보네이트, 도데실 벤조실포네이트(dodecyl benzosulfonate) 및 테트라플루오로보레이트, 테트라페닐보레이트 및 트리페닐-n-부틸보레이트로부터 선택되는 음이온성 반대 이온이며;

[0094]

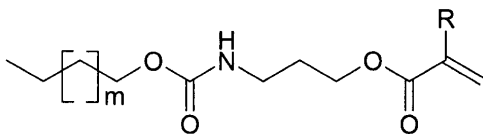
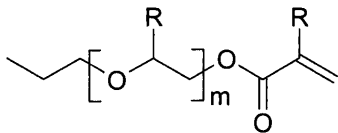
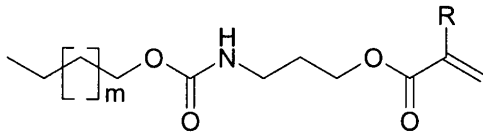
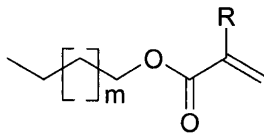
• R3 및 R7 은 수소 또는 알킬이고;

[0095]

• R4, R5 및 R6 는 동일하거나 상이하고, 알킬, 아릴 알킬, 히드록시 알킬, 아미노 알킬, 카르복시 알킬, 설포 알킬(sulfo alkyl)을 나타낸다.

[0096]

본 발명의 일 실시예에 의하면, R4, R5 및 R6 는 하기 구조를 갖는 중합가능한 치환기를 나타낸다:



[0097]

여기서,

[0098]

• m 은 알킬 사슬상의 -CH₂- 의 수이고, 0 내지 50 이며;

[0099]

• R 은 수소 또는 메틸이다.

[0100]

상기 근 적외선 흡수 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체는 고체 질량으로 약 5 내지 50% 의 함량으로 본 발명의 코팅에 사용될 수 있다.

[0101]

고분자 바인더(Polymer binders)

[0102]

본 발명의 코팅/코팅 용액은 또한, 고분자 바인더를 포함할 수 있다. 상기 고분자 바인더는 고체 질량으로 약 1 내지 50% 의 함량으로 코팅에 사용될 수 있다.

[0103]

보다 구체적으로, 상기 본 발명의 고분자 바인더는 중합체(polymers), 공중합체(copolymers) 또는 덴드리머(dendrimers)일 수 있으며, 이는 라디칼 및/또는 양이온 중합을 수행할 수 있는 작용기를 포함할 수 있다. 따라서, 요도늄 염이 산/라디칼을 생성할때, 상기 작용기들은 화학적 링크를 생성 및 코팅내의 네트워크 형성에 기여하기 위해 코팅에 존재하는 다른 작용기, 예를 들면 요도늄 염 및 염료(존재한다면)의 작용기와 반응하게 될 것이다.

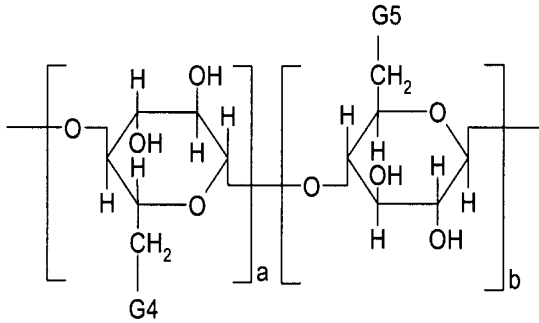
[0104]

구체적으로, 상기 작용기는 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 비닐 에테르일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기

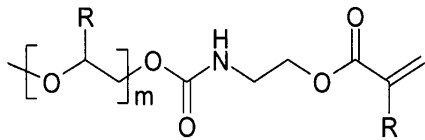
[0105]

작용기는 히드록시, 알콕시-메틸 아크릴아미드, 알콕시 메타크릴아미드, N-메톡시메틸아크릴아미드 및 N-메톡시메틸메타크릴아미드와 같은 양이온 반응성 작용기일 수 있다.

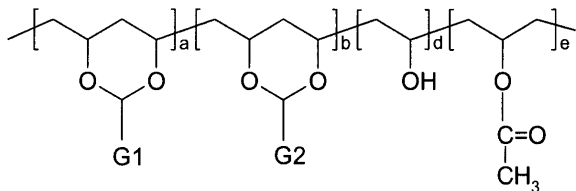
[0106] 상기 본 발명의 고분자 바인더는 라디칼 및/또는 양이온 중합을 수행할 수 있는 작용기를 포함하는 용매 및/또는 물 에 가용성인 셀룰로오스 에테르 (cellulose ether)일 수 있다. 상기 셀룰로오스 에테르는 2-이소시아네이토-에틸 메타크릴레이트(2-isocyanato-ethyl methacrylate)를 히드록시메틸, 히드록시에틸 및 히드로시프로필 그룹과 셀룰로오스 골격상에서 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 상기 본 발명의 셀룰로오스 에테르는 하기 구조를 가질 수 있다:



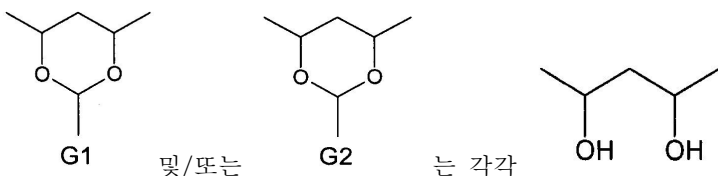
[0107]
 [0108] 여기서,
 [0109] • G4 는 히드록시, 히드록시에틸 및 히드록시프로필이며;
 [0110] • G5 는 라디칼 및/또는 양이온 중합을 수행할 수 있는 작용기이다.
 [0111] 보다 구체적으로, 상기 G5 그룹은 하기 구조를 가질 수 있다:



[0112]
 [0113] 여기서,
 [0114] m 은 0 또는 1 이고,
 [0115] R 은 수소 또는 메틸이다.
 [0116] 상기 본 발명의 고분자 바인더는 또한, 근 적외선 방사를 흡수하지 않는 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체일 수 있다. 보다 정확하게, 본 발명의 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체는 하기 일반 구조를 가질 수 있다:



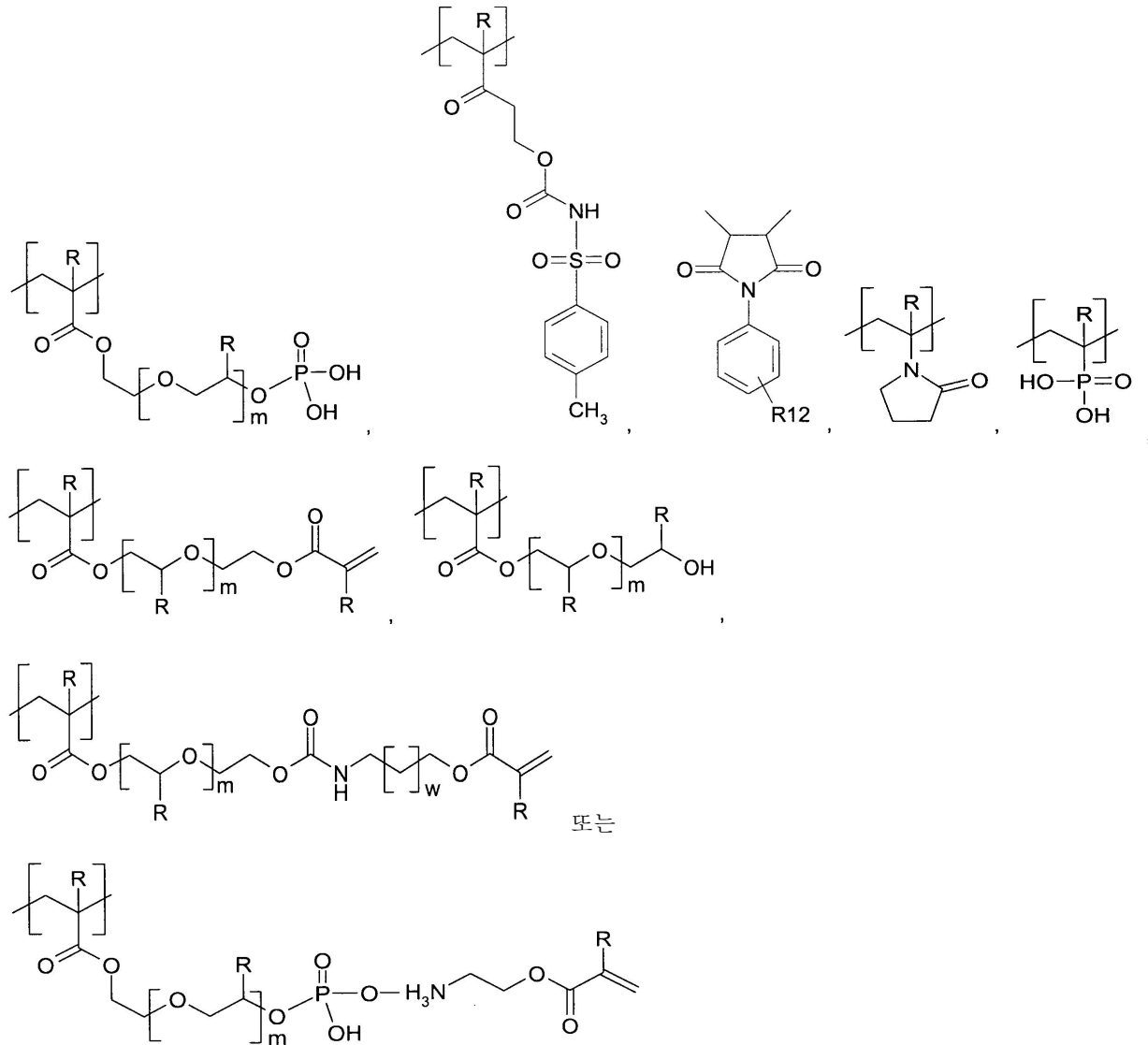
[0117]
 [0118] 여기서,
 [0119] G1, G2, a, b, d 및 e 는 상기 화학식 1 에서 정의한 것과 유사하며,
 [0120] 여기서 선택적 G1 및/또는 G2 세그먼트가 부재시,



[0121] 및/또는 G2 는 각각 OH 로 대체될 수 있다.
 [0122] 상기 본 발명의 고분자 바인더는 라디칼 및/또는 양이온 중합을 수행할 수 있는 작용기를 포함하는 공중합체

일 수 있다. 상기 공중합체는 아크릴로니트릴(acrylonitrile), 스티렌, 폴리(에틸렌 글리콜) 아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트 및 메톡시메틸메타크릴아미드 단량체로터 얻을 수 있다.

또한, 본 발명의 공중합체는 다음으로부터 선택되는 적어도 하나의 단량체를 공중합함으로써 얻어질 수 있다:



[0123]

[0124] 여기서,

[0125] 삭제

[0126] 삭제

[0127] 삭제

[0128] • m 및 w 는 반복단위 수이고, 0 내지 60 이며;

[0129] • R 은 수소 또는 메틸이며;

[0130] • R11 은 직쇄 및 분지쇄 알킬 사슬이며;

[0131] • R12 는 알킬, 히드록실 및 카르복실 산이다.

[0132] 상기 본 발명의 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체는 코팅/코팅 용액의 제조에 사용될 수 있다. 상기 코팅/코

팅 용액은 또한, 상기에서 언급된 함량으로 본 발명의 요도늄염 및 고분자 바인더를 포함할 수 있다.

[0133] 본 발명의 상기 고분자 바인더는 코팅/코팅 용액의 제조에 사용될 수 있다. 상기 코팅/코팅 용액은 본 발명의 요도늄염 및 근-적외선 흡수 모이어티(moiety)를 상기에서 언급한 함량으로 포함할 수 있다.

[0134] 안료(colorant) 및 안정제(stabilizers)

[0135] 상기 본 발명의 코팅/코팅 용액은 레이저 화상 형성후에 양질의 화상 출력물을 생산하기 위해 안료를 포함할 수 있다. 상기 본 발명의 안료는 트리아릴피리딘(triarylpyridine), 크산텐(xanthene) 및 이소벤조푸라논(isobenzofuranone) 유도체일 수 있다. 상기 색상-생성 화합물(color-generating compound)은 무색일 수 있으며, 자유 라디칼 또는 산의 존재하에 색상을 띄게된다. 보다 상세하게, 상기 화합물은 하기의 물질일 수 있다:

[0136] • 3', 6' -비스[N-[2-클로로페닐]-N-메틸아미노]스피로[2-부틸-1,1-디옥소[1,2-벤즈이소티아졸-3(3H),9' -(9H)크산텐]](3', 6' -bis[N-[2-chlorophenyl]-N-methylamino]spiro[2-butyl-1,1-dioxo[1,2-benzisothiazole-3(3H)),9' -(9H)xanthene]]) (미국특허 4,345,017 의 방법에 의해 제조됨);

[0137] • 3', 6' -비스[N-[2-[메탄설포닐]페닐]-N-메틸아미노]스피로[2-부틸-1,1-디옥소[1,2-벤즈이소티아졸-3(3H),9' -(9H)크산텐]](3', 6' -bis[N-[2-[methanesulfonyl]phenyl]-N-methylamino]spiro[2-butyl-1,1-dioxo[1,2-benzisothiazole-3(3H),9' -(9H)xanthene]]) (미국특허 4,345,017 의 방법에 의해 제조됨);

[0138] • 9-디에틸아미노[스피로[12H-벤조(a)크산텐-12,1' (3' H)-이소벤조푸란]-3' -온] (9-Diethylamino[spiro[12H-benzo(a)xanthene-12,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-one]) (캐나다 BF 굿리치(Goodrich)사 시판);

[0139] • 2' -디(페닐메틸)아미노-6' -[디에틸아미노]스피로[이소벤조푸란-1(3H),9' -(9H)-크산텐]-3-온(2' -di(phenylmethyl)amino-6' -[diethylamino]spiro[isobenzofuran-1(3H),9' -(9H)-xanthene]-3-one) (캐나다 BF 굿리치사 시판);

[0140] • 3-[부틸-2-메틸인돌-3-일]-3-[1-옥틸-2-메틸인돌-3-일]-1-(3H)-이소벤조푸라논 (3-[butyl-2-methylindol-3-yl]-3-[1-octyl-2-methylindol-3-yl]-1-(3H)-isobenzofuranone) (캐나다 BF 굿리치사 시판);

[0141] • 6-[디메틸아미노]-3,3-비스[4-디메틸아미노]-페닐-(3H)-이소벤조푸라논(6-[dimethylamino]-3,3-bis[4-dimethylamino]-phenyl-(3H)-isobenzofuranone) (캐나다 BF 굿리치사 시판);

[0142] • 2-[2-옥틸옥시페닐]4-[4-디메틸아미노페닐]-6-페닐피리딘(2-[2-Octyloxyphenyl]4-[4-dimethylaminophenyl]-6-phenylpyridine) (캐나다 BF 굿리치사 시판); 또는

[0143] • 블루-63, GN-169 및 레드-40 같은 루코 락톤 염료(Leuco lactone dyes) (일본 야마모토 화학(Yamamoto Chemicals Inc.) 시판)

[0144] 상기 안료는 고체 질량으로 0.5 내지 5 % 함량으로 본 발명의 코팅에 사용될 수 있다.

[0145] 상기 본 발명의 코팅/코팅 용액은 또한 보관하는 동안 인쇄판의 저장성을 연장시키기 위하여 안정제를 포함할 수 있다. 상기 안정제는 메톡시페놀, 히드록시페놀, 페노티아진(phenothiazine), 3-메르캅토 트리아졸(3-mercaptop triazol) 또는 모노메틸 에테르 히드록퀴논(monomethyl ether hydroquinone)일 수 있다. 상기 안정제는 고체 질량으로 0.5 내지 5 % 의 함량으로 본 발명의 코팅에 사용될 수 있다.

[0146] 네거티브-작용성 석판 인쇄판(Negative-working lithographic printing plate)

[0147] 본 발명의 코팅 용액은 네거티브-작용성 석판 인쇄판의 제조에 사용될 수 있다.

[0148] 따라서, 본 발명은 또한 요도늄 염, 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체 및/또는 본 발명의 고분자 바인더를 포함하는 인쇄판에 관한 것이다. 상기 석판 오프셋 인쇄판은 씨티피(CTP, computer-to-plate)에서 근-적외선 레이저 화상화 장치 및 디지털 오프셋 인쇄 기술을 이용하여 직접적으로 화상이 형성되어질 수 있다.

[0149] 보다 구체적으로, 상기 코팅 용액은 양극 처리된 알루미늄, 플라스틱 필름 또는 종이와 같은 기판위에 피복된 단일 또는 복수층의 코팅을 포함하는 온-프레스 현상가능한 네거티브-작용성 석판 오프셋 인쇄판의 생산에 사

용될 수 있다.

- [0150] 상기 알루미늄 기판은 브러시 그레인드(brushed-grained) 또는 전기 그레인드(electro-grained)한 후에 산성 용액으로 양극처리할 수 있다.
- [0151] 양극처리된 알루미늄 기판은 중합성 접착력-증진 층으로 코팅될 수 있다. 상기 접착력-증진 및 단열층은 아크릴산 중합체, 아크릴산-비닐인산 공중합체 또는 비닐인산 중합체를 포함하는 수용액으로부터 생성될 수 있고, 이는 약 110°C 에서 뜨거운 공기를 이용하여 건조된다. 상기 접착력-증진 층의 코팅 중량은 약 0.1 내지 1.0 g/m² 일 수 있다.
- [0152] 상기 열 반응성 코팅 용액은 접착력-증진 층의 상면에 피복될 수 있으며, 약 0.5 내지 2.5 g/m² 의 코팅 중량을 가질 수 있다.
- [0153] 본 발명의 다른 실시예 및 본 발명의 적용을 위한 다른 관점은 이하에 나타난 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다. 본 발명의 바람직한 실시예를 개시하는 본 발명의 상세한 설명은 일 예시일뿐 당업자에게 자명한 범위 내에서 다양한 변형이나 수정이 이루어질 수 있다.

실시예

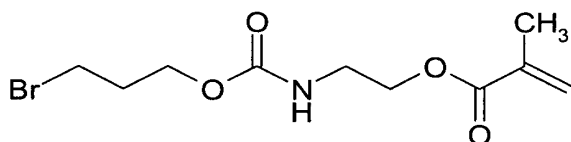
- [0179] 본 발명을 하기 비제한적인 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다.
- [0180] 이하 실시예에서 합성은 물 응축기(water condensor), 기계적 교반기, 주입관(dropping funnel) 및 질소 또는 공기 가스 유입구가 장착된 4구 유리 반응기내에서 수행된다. 생성물의 분자구조는 양성자 NMR 및 FTIR 스펙트럼에 의해 결정된다. 상기에서 얻어진 공중합체의 평균 분자량은 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF) 용액을 사용하여 크기 배제 크로마토그래피(size exclusion chromatography, SEC)에 의해 결정되고, 폴리스티렌 표준 시약에 의해 교정된다. 합성된 고분자의 UV-가시형 근-적외선 스펙트럼은 UV-VIS 분광 광도계(UV-VIS spectrophotometer, 퍼킨 엘머, Model Lambda 35)를 사용하여 메탄올 용액 또는 고체 필름상에서 측정된다.
- [0181] 또한, 상기 코팅된 판에 830 nm 레이저가 장착된 크레오 트렌드세터 3244(Creo Trendsetter 3244)를 사용하여 화상을 형성한다. 화상이 형성된 판은 검정 잉크(베트남 퍼시픽 잉크사 시판) 및 물 97 부분(part)에 MYLAN-FS 100 3.0 부분을 포함하는 기초 용액(베트남 MyLan 케미컬즈 인코퍼레이티드 시판)을 사용하여 AB Dick duplicator press 상에 올려진다.

[0182] 반응성 근-적외선에 민감한 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체(염료)의 합성:

[0183] [실시예 1]

- [0184] 열 반응성 근-적외선에 민감한 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체 PVA-01 을 폴리비닐 알코올 (CelvolTM 103, 평균분자량이 약 18,000 인 98% 가수분해된 폴리비닐 아세테이트) 90g 을 60°C, 질소대기하에 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO) 500g 을 함유하는 반응 플라스크에 지속적으로 교반하면서 분획적으로 첨가함으로써 합성하였다. 완전히 용해된 후, 이 반응의 촉매 역할을 하는 진한 황산 3 ml 를 플라스크에 가했다. 30 분 후에, 4-히드록시벤즈알데히드(4-hydroxybenzaldehyde, 100 mmole, 캐나다 시그마-알드리치사 시판) 12.2g 을 서서히 플라스크에 가하고, 혼합물을 60°C 에서 4 시간동안 교반하였다. 이어서, 수소화 나트륨(sodium hydride, 미네랄 오일내 60%, 캐나다 시그마-알드리치사 시판) 1g 을 천천히 반응에 가했다. 반응에서 수소가스가 더이상 발생하지 않게 된 후에, 3-브로모프로필-메타크릴로일-에틸 카바메이트(3-bromopropyl-methacryloyl-ethyl carbamate, 하기 구조식 참조, 캐나다 아메리칸 다이 소스 인코퍼레이티드 시판) 3.0g 을 반응 혼합물에 첨가하였다.

[0185] [3-브로모프로필-메타크릴로일-에틸 카바메이트]



- [0186]
- [0187] 반응을 30 분동안 계속하고, 이어서 2-[2-[2-클로로-3-[[1,3-디히드로-1,1-디메틸-3-(4-설포닐부틸)-2H-벤조

[e]인돌-2-일리덴)-에틸리덴]-1-시클로헥센-1-일]에테닐]-1,1-디메틸-3-(4-설포닐부틸)-1H-벤조[e]인돌륨 히드록시 분자내 염(2-[2-[2-chloro-3-[[1,3-dihydro-1,1-dimethyl-3-(4-sulfonylbutyl)-2H-benzo[e]indol-2-ylidene]-ethylidene]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-1,1-dimethyl-3-(4-sulfonylbutyl)-1H-benzo[e]indolium hydroxy inner salt), 나트륨 염(13 mmole, 아메리칸 다이 소스 인코퍼레이티드 시판) 20g 을 서서히 플라스크에 가했다. 수득된 혼합물을 60 °C 에서 추가로 5 시간동안 교반하였다. 반응 생성물을 아세톤에 침전시키고, 여과시킨 후, 아세톤으로 충분히 세척하였다. 이어서, 중량이 일정해질때까지 공기중에서 건조하였다.

[0188] 수득된 PVA-01 열 반응성 근-적외선 흡수 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체의 UV-Vis-NIR 스펙트럼은 메탄올 중에서 기록되었고, 803 nm 에서 강한 흡수 띠를 나타냈다. PVA-01 근-적외선 흡수 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체의 이상적 구조는 도 1 에 도시되어 있다. 여기서, a=6.65%, b=1.00%, c=2.35%, d=88.00% 이고, e=2.00% 이다.

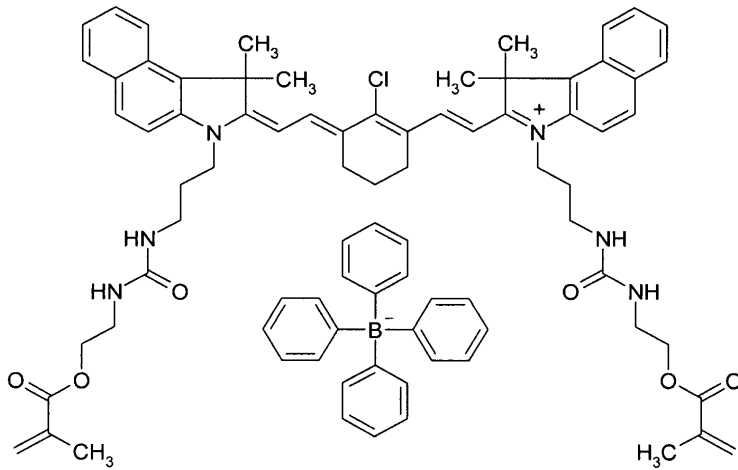
[0189] [실시예 2]

[0190] 열 반응성 근-적외선 흡수 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체 PVA-01 을 폴리비닐 알코올 (Celvol™ 103, 평균 분자량이 약 18,000 인 98% 가수분해된 폴리비닐 아세테이트) 90g 을 디메틸설포사이드(DMSO) 500g 을 함유하는 반응 플라스크에 60°C , 질소대기하에 일정하게 교반하면서 분획적으로 첨가함으로써 합성하였다. 완전히 용해된 후, 이 반응의 촉매 역할을 하는 진한 황산 3 ml 를 플라스크에 가했다. 30분 후에, 4-히드록시벤즈알데히드(100 mmole, 캐나다 시그마-알드리치사 시판) 12.2g 을 서서히 플라스크에 가하고, 혼합물을 60°C 에서 4 시간동안 교반하였다. 이어서, 수소화 나트륨(미네랄 오일내 60%, 캐나다 시그마-알드리치사 시판) 1g 을 천천히 반응에 가했다. 반응에서 수소가스가 더이상 발생하지 않게 된 후에, 3-브로모프로필-메타크릴로일-에틸 카바메이트 3.0g 을 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응을 30 분동안 계속하고, 이어서, 2-[2-[2-클로로-3-[2-(1,3-디히드로-1,3,3-트리메틸-2H-인돌-2-일리덴)-에틸리덴]-1-시클로헥센-1-일]에테닐]-1,3,3-트리메틸-1H-인돌륨 클로라이드(2-[2-[2-chloro-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-ylidene)-ethylidene]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-1,3,3-trimethyl-1H-indolium chloride, 아메리칸 다이 소스 인코퍼레이티드 시판) 20g 을 서서히 플라스크에 가했다. 수득된 혼합물을 60 °C 에서 추가로 3 시간동안 교반하였다. 이어서, 소듐 테트라페닐보레이트 5g 을 반응 플라스크에 가했고, 추가로 2 시간동안 지속적으로 교반하였다. 반응 생성물을 탈이온수에 침전시키고, 여과시킨 후, 물로 충분히 세척하였다. 이어서, 중량이 일정해질때까지 공기 중에서 건조하였다.

[0191] 수득된 PVA-02 열 반응성 근-적외선 흡수 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체의 UV-Vis-NIR 스펙트럼은 얇은 필름상에 기록되었고, 800 nm 에서 강한 흡수 띠를 나타냈다. PVA-02 근-적외선 흡수 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체의 이상적 구조는 도 2 에 도시되어 있다. 여기서, a=5.15%, b=1.00%, c=3.85%, d=88.00% 이고, e=2.00% 이다.

[0192] [실시예 3]

[0193] 열 반응성 근-적외선 흡수 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체 PVA-01 을 폴리비닐 알코올 (Celvol™ 103, 평균 분자량이 약 18,000 인 98% 가수분해된 폴리비닐 아세테이트) 90g 을 60°C 에서 질소대기하에 디메틸설포사이드(DMSO) 500g 을 함유하는 반응 플라스크에 일정하게 교반하면서 분획적으로 첨가함으로써 합성하였다. 완전히 용해된 후, 이 반응의 촉매 역할을 하는 진한 황산 3 ml 를 플라스크에 가했다. 30 분 후에, 4-히드록시벤즈알데히드(캐나다 시그마-알드리치사 시판) 6.1g 을 서서히 플라스크에 가하고, 혼합물을 60°C 에서 4 시간 동안 교반하였다. 이어서, 수소화 나트륨(미네랄 오일내 60%, 캐나다 시그마-알드리치사 시판) 0.5g 을 천천히 반응에 가했다. 반응에서 수소가스가 더이상 발생하지 않게 된 후에, 하기에 나타난 구조를 갖는 반응성 작용기를 포함하는 근 적외선 흡수제(아메리칸 다이 소스, 인코퍼레이티드 시판) 10g 을 천천히 반응 플라스크에 첨가하였다.



[0194]

[0195]

수득된 혼합물을 50 °C 에서 추가로 5 시간동안 교반하였다. 반응 생성물을 탈이온수 10 l 에 침전시키고, 여과시킨 후, 물로 충분히 세척하였다. 이어서, 중량이 일정해질때까지 공기중에서 건조하였다.

[0196]

수득된 PVA-03 열 반응성 근-적외선 흡수 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체의 UV-Vis-NIR 스펙트럼은 얇은 필름상에 기록되었고, 830 nm 에서 강한 흡수 띠를 나타냈다. PVA-03 근-적외선 흡수 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체의 이상적 구조는 도 3 에 도시되어 있다. 여기서, a=3.42%, c=1.58%, d=93.00% 이고, e=2.00% 이다.

[0197]

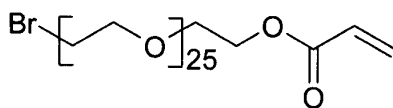
[실시예 4]

[0198]

열 반응성 근-적외선 흡수 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체 PVA-01 을 폴리비닐 알코올 (Celvol™ 103, 평균 분자량이 약 18,000 인 98% 가수분해된 폴리비닐 아세테이트) 90g 을 디메틸설폭사이드(DMSO) 500g 을 함유하는 반응 플라스크에 60°C, 질소대기하에 일정하게 교반하면서 분획적으로 첨가함으로써 합성하였다. 완전히 용해된 후, 이 반응의 촉매 역할을 하는 진한 황산 3 ml 를 플라스크에 가했다. 30분 후에, 4-히드록시벤즈알데히드(캐나다 시그마-알드리치사 시판) 12.2g 을 서서히 플라스크에 가하고, 혼합물을 60°C 에서 4 시간동안 교반하였다. 이어서, 수소화 나트륨(미네랄 오일내 60%, 캐나다 시그마-알드리치사 시판) 1.0g 을 천천히 반응에 가했다. 반응에서 수소가스가 더이상 발생하지 않게 되었을 때, 10g 의 브로모-말단기를 가진 폴리(에틸렌 글리콜)아크릴레이트(하기 구조식 참조, 아메리칸 다이 소스 인코퍼레이티드 시판) 11.0g 을 반응 혼합물에 첨가하였다.

[0199]

[브로모-말단기를 가진 폴리(에틸렌 글리콜)아크릴레이트]



[0200]

[0201]

반응을 30 분동안 계속하고, 이어서, 2-[2-[2-클로로-3-[2-(1,3-디히드로-1,3,3-트리메틸-2H-인돌-2-일리덴)-에틸리덴]-1-시클로헥센-1-일]에테닐]-1,3,3-트리메틸-1H-인돌롤 4-메틸벤젠 설포네이트(아메리칸 다이 소스 인코퍼레이티드 시판) 20g 을 서서히 플라스크에 가했다. 수득된 혼합물을 60 °C 에서 추가로 3 시간동안 교반하였다. 이어서, 소듐 테트라페닐보레이트 5g 을 반응 플라스크에 가했고, 추가로 2 시간동안 계속하여 교반하였다. 반응 생성물을 탈이온수에 침전시키고, 여과시킨 후, 물로 충분히 세척하였다. 이어서, 중량이 일정해질때까지 공기중에서 건조하였다.

[0202]

수득된 PVA-04 열 반응성 근-적외선 흡수 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체의 UV-Vis-NIR 스펙트럼은 얇은 필름상에 기록되었고, 800 nm 에서 강한 흡수 띠를 나타냈다. PVA-04 근-적외선 흡수 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체의 이상적 구조는 도 4 에 도시되어 있다. 여기서, a=5.15%, b=1.00%, c=3.85%, d=88.00% 이고, e=2.00% 이다.

[0203]

반응성 요도늄 염의 합성:

[0204]

제조 의 용이성과 비용 효율을 위해 반응성 작용기를 포함하는 요도늄 염은 합성되어질 수 있고, 여러 염의 혼합물로 사용되어 질 수 있다. 또한, 상기 혼합물은 더이상의 정제없이 직접 사용 가능하다.

[0205]

[실시예 5]

[0206] 도 5, 6, 7, 8, 9 및 10 에 도시된 가능한 구조를 갖는 반응성 요도늄 테트라페닐보레이트의 혼합물은 Desmodur™ N100 (캐나다 베이어 시판) 573g, 2-히드록시에틸아크릴레이트(캐나다 시그마-알드리치사 시판) 60g, 폴리(에틸렌 글리콜)아크릴레이트(Mn-375, 캐나다 시그마-알드리치사 시판) 245g, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트(pentaerythritol triacrylate, SR-444, 미국 살토머사 시판) 500g, 히드로퀴논(캐나다 시그마-알드리치사 시판) 1g 및 디부틸 틴 디라우레이트(dibutyl tin dilaurate, 캐나다 시그마-알드리치사 시판) 1g 을 포함하는 1,3-디옥솔란(1,3-dioxolane) 용액 320g 을 산소대기하에서 10 시간동안 지속적으로 교반하면서 60℃ 로 가열함으로써 얻을 수 있다. 반응 혼합물의 시료를 반응 플라스크로부터 채취하였고, KBr 펠렛상에 기록된 시료의 FTIR 스펙트럼은 2274 cm⁻¹ 에서 -N=C=O 피크를 나타냈다. 이어서, [4-(2-히드록시-1-테트라데실옥시)페닐]페닐요도늄 테트라페닐보레이트([4-(2-hydroxy-1-tetradecyloxy)phenyl]phenyliodonium tetraphenylborate, 캐나다 아메리칸 다이 소스 인코퍼레이티드 시판) 150g 을 반응 혼합물에 천천히 가했고, 추가적으로 6 시간동안 60℃ 에서 교반하였다. 이어서, 2274 cm⁻¹ 에서 -N=C=O 피크가 없어진 FTIR 스펙트럼이 관찰되었고, 이는 반응이 완료되었음을 나타낸다. 수득된 투명하고 점성있는 생성물은 사용의 준비가 되었다.

[0207] [실시예 6]

[0208] 도 6, 7 및 8 에 도시된 가능한 구조를 갖는 반응성 요도늄 테트라페닐보레이트의 혼합물은 Desmodur™ N100 (캐나다 Lanxess 시판) 573g, 2-히드록시에틸아크릴레이트(캐나다 시그마-알드리치사 시판) 138g, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트(SR-444, 미국 살토머사 시판) 500g, 히드로퀴논(캐나다 시그마-알드리치사 시판) 1g 및 디부틸 틴 디라우레이트(dibutyl tin dilaurate, 캐나다 시그마-알드리치사 시판) 1g 을 포함하는 무수 메틸 에틸 케톤 용액 320g 을 산소대기하에서 60℃ 로 가열하고 10 시간동안 지속적으로 교반함으로써 얻을 수 있다. 반응 혼합물 시료를 반응 플라스크로부터 채취하였고, KBr 펠렛상에 기록된 시료의 FTIR 스펙트럼은 2274 cm⁻¹ 에서 -N=C=O 피크를 나타냈다. 이어서, [4-(2-히드록시-1-테트라데실옥시)페닐]페닐요도늄 테트라페닐보레이트(캐나다 아메리칸 다이 소스 인코퍼레이티드 시판) 150g 을 반응 혼합물에 천천히 가했고, 추가적으로 6 시간동안 60℃ 에서 교반하였다. 이어서, 2274 cm⁻¹ 에서 -N=C=O 피크가 사라진 FTIR 스펙트럼이 관찰되었고, 이는 반응이 완료되었음을 나타낸다. 수득된 투명하고 점성있는 생성물은 사용의 준비가 되었다.

[0209] [실시예 7]

[0210] 도 8, 9 및 10 에 도시된 가능한 구조를 갖는 반응성 요도늄 테트라페닐보레이트의 혼합물은 Desmodur™ N100 (캐나다 Lanxess 시판) 573g, 폴리(에틸렌 글리콜)아크릴레이트(Mn-375, 캐나다 시그마-알드리치사 시판) 430g, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트(SR-444, 미국 살토머사 시판) 500g, 히드로퀴논(캐나다 시그마-알드리치사 시판) 1g 및 디부틸 틴 디라우레이트(캐나다 시그마-알드리치사 시판) 1g 을 포함하는 메틸 에틸 케톤 용액 320g 을 산소대기하에서 60℃ 로 가열하고 10 시간동안 지속적으로 교반함으로써 얻을 수 있다. 반응 혼합물 시료를 반응 플라스크로부터 채취하였고, KBr 펠렛상에 기록된 시료의 FTIR 스펙트럼은 2274 cm⁻¹ 에서 -N=C=O 피크를 나타냈다. 이어서, [4-(2-히드록시-1-테트라데실옥시)페닐]페닐요도늄 테트라페닐보레이트(캐나다 아메리칸 다이 소스 인코퍼레이티드 시판) 150g 을 반응 혼합물에 천천히 가했고, 추가적으로 6 시간동안 60℃ 에서 교반하였다. 이어서, 2274 cm⁻¹ 에서 -N=C=O 피크가 없어진 FTIR 스펙트럼이 관찰되었고, 이는 반응이 완료되었음을 나타낸다. 수득된 투명하고 점성있는 생성물은 사용의 준비가 되었다.

[0211] [실시예 8]

[0212] 도 6, 7, 11, 12 및 13 에 도시된 가능한 구조를 갖는 반응성 요도늄 테트라페닐보레이트의 혼합물은 Desmodur™ N100 (캐나다 베이어사 시판) 573g, 2-히드록시에틸메타크릴레이트(캐나다 시그마-알드리치사 시판) 50g, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트(SR-444, 미국 살토머사 시판) 275g, 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트(SR-399, 미국 살토머사 시판) 780g, 히드로퀴논(캐나다 시그마-알드리치사 시판) 1g 및 디부틸 틴 디라우레이트(캐나다 시그마-알드리치사 시판) 1g 을 포함하는 1,3-디옥솔란 용액 320g 을 산소대기하에서 60℃ 로 가열하고 10 시간동안 지속적으로 교반함으로써 얻을 수 있다. 반응 혼합물 시료를 반응 플라스크로부터 채취하였고, KBr 펠렛상에 기록된 시료의 FTIR 스펙트럼은 2274 cm⁻¹ 에서 -N=C=O 피크를 나타냈다. 이어서, [4-(2-히드록시-1-테트라데실옥시)페닐]페닐요도늄 테트라페닐보레이트(캐나다 아메리칸 다이 소스 인코퍼레이티드 시판) 150g 을 반응 혼합물에 천천히 가했고, 추가적으로 6 시간동안 60℃ 에서 교반하였다.

2274 cm^{-1} 에서 -N=C=O 피크가 사라진 FTIR 스펙트럼이 관찰되었고, 이는 반응이 완료되었음을 나타낸다. 수득된 투명하고 점성있는 생성물은 사용의 준비가 되었다.

[0213] [실시예 9]

[0214] 도 7, 9, 10, 11 및 12 에 도시된 가능한 구조를 갖는 반응성 요도늄 테트라페닐보레이트의 혼합물은 DesmodurTM N100 (캐나다 베이어사 시판) 245g, 폴리(에틸렌 글리콜)아크릴레이트(Mn~375, 캐나다 시그마-알드리치사 시판) 310g, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트(SR-444, 미국 살토머사 시판) 244g, 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트(SR-399, 미국 살토머사 시판) 100g, 히드로퀴논(캐나다 시그마-알드리치사 시판) 1g 및 디부틸 틴 디라우레이트(캐나다 시그마-알드리치사 시판) 1g 을 포함하는 1,3-디옥솔란 용액 137g 을 산소대기하에서 60°C 로 가열하고 10 시간동안 지속적으로 교반함으로써 얻을 수 있다. 반응 혼합물 시료를 반응 플라스크로부터 채취하였고, KBr 펠렛상에 기록된 시료의 FTIR 스펙트럼은 2274 cm^{-1} 에서 -N=C=O 피크를 나타냈다. 이어서, [4-(2-히드록시-1-테트라데실옥시)페닐]페닐요도늄 테트라페닐보레이트(캐나다 아메리칸 다이 소스 인코퍼레이티드 시판) 75g 을 반응 혼합물에 천천히 가했고, 추가적으로 6 시간동안 60°C 에서 교반하였다. 2274 cm^{-1} 에서 -N=C=O 피크가 사라진 FTIR 스펙트럼이 관찰되었고, 이는 반응이 완료되었음을 나타낸다. 수득된 투명하고 점성있는 생성물은 사용의 준비가 되었다.

[0215] [실시예 10]

[0216] 도 14 에 도시된 구조를 갖는 반응성 요도늄 염은 [2-[9,9-(3-히드록시프로필)플루오레닐] 4-메틸페닐요도늄 트리페닐-n-부틸보레이트 80g 및 디부틸 틴 보레이트 0.1g 이 용해된 1,3-디옥솔란 용액 300ml 에 2-이소시아네이토-에틸메타크릴레이트 31.5g 을 60°C, 산소대기하에서 지속적으로 교반하면서 천천히 가함으로써 합성하였다. 반응은 FTIR 로 관찰하였고, 5 시간 이내에 반응이 완결되었다. 생성물을 탈이온수에서 침전시켰으며, 여과시킨 후, 탈이온수로 충분히 세척하였다. 이어서, 에테르로 세척하였고, 중량이 일정해질때까지 공기중에서 건조하였다.

[0217] 도 20 내지 25 의 요도늄 염 또한, 합성하였다.

[0218] 열 반응성 고분자 바인더의 합성:

[0219] [실시예 11]

[0220] 열 반응성 고분자 바인더, RPB-01 은 1,3-디옥솔란 500g 을 포함한 반응 플라스크에 60°C, 대기하에서 지속적으로 교반을 하면서 히드록시프로필 셀룰로오스(Klucel[®] E, 미국 Hercules 시판) 25g 을 분획적으로 첨가함으로써 합성하였다. 완전히 용해된 후에, 본 반응의 촉매 역할을 하는 디부틸 틴 디라우레이트 3 방울을 플라스크에 가했다. 이어서, 2-이소시아네이토에틸메타크릴레이트(캐나다 아메리칸 다이 소스 인코퍼레이티드 시판) 5g 을 천천히 반응 플라스크에 가했고, 혼합물을 60°C 에서 7 시간동안 교반하였다. KBr 펠렛상의 고분자의 FTIR 스펙트럼은 2274 cm^{-1} 에서 -N=C=O 피크가 사라진 것으로 반응이 완료되었음을 나타낸다. RPB-01 의 이상적 구조는 도 15 에 도시되어 있다. 5.0% 고체가 포함된 용액을 제조하기 위해 n-프로판올을 반응에 가했다.

[0221] [실시예 12]

[0222] 반응성 고분자 바인더, RPB-02 는 2-이소시아네이토에틸메타크릴레이트 10g 을 반응에 사용하는 것을 제외하고 실시예 11 과 유사한 방법으로 합성하였다. RPB-02 의 이상적인 구조는 고분자내에 더 많은 반응성 작용기를 가지고 RPB-01 의 구조와 유사하다. 5.0% 고체가 포함된 용액을 제조하기 위해 n-프로판올을 반응에 가했다.

[0223] [실시예 13]

[0224] 반응성 고분자 바인더 RPB-03 은 디메틸설폭사이드(DMSO) 500g 을 함유하는 반응 플라스크에 폴리비닐 알코올(CelvolTM 103, 평균 분자량이 약 18,000 인 98% 가수분해된 폴리비닐 아세테이트) 90g 을 60°C, 질소대기하에서 분획적으로 첨가하고 지속적으로 교반함으로써 합성하였다. 완전히 용해된 후, 이 반응의 촉매 역할을 하는 진한 황산 3 ml 를 플라스크에 가했다. 30분 후에, 4-히드록시벤즈알데히드(100 mmole, 캐나다 시그마-알드리치사 시판) 12.2g 을 서서히 플라스크에 가하고, 혼합물을 60°C 에서 4 시간동안 교반하였다. 이어서, 수소화 나트륨(미네랄 오일내 60%, 캐나다 시그마-알드리치사 시판) 0.5g 을 서서히 반응에 가했다. 반응에서

수소가스가 더이상 발생하지 않게 된 후에, 3-브로모프로필-메타크릴로일-에틸 카바메이트 3.0g 을 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응은 60℃ 에서 5 시간동안 지속되었다. 생성물을 탈이온수에 침전시켰고, 여과시킨 후에, 충분한 탈이온수로 세척하였다. 이어서, 질량이 일정해질때까지 공기중에서 건조하였다. RPB-03 의 이상적인 구조는 도 16 에 도시되어 있다. 여기서, a=9.00%, b=1.00%, d=88.00% 이고, e=2.00% 이다.

[0225] [실시예 14]

[0226] 반응성 고분자 바인더 RPB-04 를 디메틸설폭사이드(DMSO) 500g 을 함유하는 반응 플라스크에 폴리비닐 알코올 (Celvol™ 103, 평균 분자량이 약 18,000 인 98% 가수분해된 폴리비닐 아세테이트) 90g 을 60℃, 질소대기하에서 분획적으로 첨가하고 지속적으로 교반하여 합성하였다. 완전히 용해된 후, 이 반응의 촉매 역할을 하는 진한 황산 3 ml 를 플라스크에 가했다. 30분 후에, 부틸알데히드(butyraldehyde) 6.5g 및 아크릴로일-프로필옥시벤즈알데히드(acryloyl-propyloxybenzaldehyde, 캐나다 아메리칸 다이 소스 인코퍼레이티드 시판) 2.35g 을 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응은 60℃ 에서 5 시간동안 지속되었다. 생성물을 탈이온수에 침전시켰으며, 여과시킨 후, 탈이온수로 충분히 세척하였다. 이어서, 질량이 일정해질때까지 공기중에서 건조하였다. RPB-04 의 이상적 구조는 도 17 에 도시되어 있고, 여기서 a=9.00%, b=1.00%, d=88.00% 이고, e=2.00% 이다.

[0227] [실시예 15]

[0228] 반응성 고분자 바인더 RPB-05 를 폴리(에틸렌 글리콜) 아크릴레이트(Mn~2,000, 캐나다 아메리칸 다이 소스 인코퍼레이티드 시판) 15.0g, 스티렌 15.0g, 아크릴로니트릴 50.0g 이 용해된 무수 1,3-디옥솔란 200g 의 혼합물을 1ℓ 4구 플라스크에서 75℃, 질소 대기하에서 지속적으로 교반하면서 가열함으로써 합성하였다. 30 분동안 가열한 후에, Vazo™ 64 0.5g 을 반응 혼합물에 가하였다. 75℃ 에서 10 시간동안 중합한 후에, 추가적으로 Vazo™ 64 0.5g 을 반응 혼합물에 첨가하였고, 중합을 추가적으로 14 시간동안 계속하였다. 공기를 반응 혼합물에 주입하였고, 중합을 종결하기 위하여 75℃ 에서 추가적으로 2 시간동안 교반을 계속하였다. 반응온도를 5℃ 로 낮추고, 트리에틸아민 4g 을 반응혼합물에 첨가하였다. 이어서, 1,3-디옥솔란 10g 및 아크릴로일 클로라이드 2g 을 함유하는 용액을 서서히 반응에 가하였다. 반응은 5 시간동안 상온에서 교반되었다. 생성물을 수중에서 침전시켰으며, 질량이 일정해질때까지 건조하였다. RPB-03 의 분자량은 고분자 분산도(dispersity) 가 1.4 이면서 약 28,000 이었다. RPB-05 의 이상적 구조는 도 18 에 도시되어 있고, 여기서, a=86.16%, b=13.16% 이고, c=0.68% 이다.

[0229] RPB-05 의 에멀전은 n-프로판올 용액 200g 에 탈이온수 50g 을 서서히 가함으로써 제조되고, 여기에 7,500 rpm 으로 맞춰진 높은 전단력을 가진 믹서를 사용하여 RPB-03 80g 을 용해하였다.

[0230] [실시예 16]

[0231] 반응성 고분자 바인더 RPB-06 을 폴리(에틸렌 글리콜)아크릴레이트(Mn~2,010, 캐나다 아메리칸 다이 소스 인코퍼레이티드 시판) 15.0g 이 용해된 n-프로판올 200g 및 탈이온수 50g, N-메톡시메틸메타크릴아미드(캐나다 아메리칸 다이 소스 인코퍼레이티드 시판) 5.0g, 스티렌 15.0g 및 아크릴로니트릴 50.0g 의 혼합물을 1ℓ 4구 플라스크에서 75℃, 질소 대기하에서 지속적으로 교반하면서 가열함으로써 합성하였다. 30 분동안 가열한 후에, Vazo™ 64 0.5g 을 반응 혼합물에 가하였다. 용액은 중합 30 분후에 불투명해졌다. 75℃ 에서 10 시간동안 중합한 후에, 추가적으로 Vazo™ 64 0.5g 을 반응 혼합물에 첨가하였고, 중합을 추가적으로 14 시간동안 계속하였다. 공기를 반응 혼합물에 주입하였고, 중합을 종결하기 위하여 75℃ 에서 교반을 추가적으로 2 시간동안 계속하였다. RPB-06 의 분자량은 고분자 분산도(dispersity) 가 1.7 이면서 약 29,000 이었다. RPB-06 의 이상적 구조는 도 19 에 도시되어 있고, 여기서, a=82.88%, b=12.66%, c=3.81% 이고, d=0.65% 이다.

[0232] 온-프레스 현상가능한 네거티브 작용성 석판 인쇄판

[0233] [실시예 17]

[0234] 하기 구성에 따른 코팅 용액을 브러시-그레인드(brush-grained)되고, 인산으로 양극 처리된 알루미늄 기관위에 권취형 로드(wire-wound rod)를 사용하여 코팅하였고, 뜨거운 공기로 80℃ 에서 건조하였다. 수득된 코팅 중량은 약 1.0g/m² 이다.

[0235]

조성	실시예	%(고체중량)
PVA-01	1	2.00

요도늄 염 혼합물	9	5.00
RPB-01	10	0.50
RPB-05	14	2.15
3-메르캅토 트리아졸		0.25
블루 컬러 포머(*)		0.10
n-프로판올		90.0
물		10.0
BYK 336		0.10
(*) 블루 컬러 포머는 블루-63(일본 야마모토 케미컬 인코퍼레이티드 시판)		

[0236] 상기 판은 100 내지 250 mJ/cm² 사이에서 화상이 형성되고, AB Dick 프레스위에 올려진다. 고품질의 인쇄 화상은 10 쉐 후에 종이상에 얻어졌다. 판은 20,000 이상의 고해상 출력물을 인쇄하기 위해 사용되어질 수 있다.

[0237] [실시예 18]

[0238] 하기 조성을 가진 코팅 용액을 브러시-그레인드(brush-grained)되고, 인산으로 양극 처리된 알루미늄 기판위에 권취형 로드(wire-wound rod)를 사용하여 코팅하였고, 고온의 공기로 80℃ 에서 건조하였다. 수득된 코팅 중량은 약 1.0g/m² 이

[0239]

조성	실시예	%(고체중량)
PVA-02	2	2.00
요도늄 염 혼합물	9	5.00
RPB-01	10	0.50
RPB-05	14	2.15
3-메르캅토 트리아졸		0.25
블루 컬러 포머(*)		0.10
n-프로판올		90.0
물		10.0
BYK 336		0.10
(*) 블루 컬러 포머는 블루-63(일본 야마모토 케미컬 인코퍼레이티드 시판)		

[0240] 상기 판은 100 내지 250 mJ/cm² 사이에서 화상이 형성되고, AB Dick 프레스위에 올려진다. 고품질의 인쇄 화상은 10 쉐 후에 종이상에 얻어졌다. 판은 20,000 이상의 고해상 출력물을 인쇄하기 위해 사용되어질 수 있다.

[0241] [실시예 19]

[0242] 하기 조성을 가진 코팅 용액을 브러시-그레인드(brush-grained)되고, 인산으로 양극 처리된 알루미늄 기판위에 권취형 로드(wire-wound rod)를 사용하여 코팅하였고, 고온의 공기로 80℃ 에서 건조하였다. 수득된 코팅 중량은 약 1.0g/m² 이다.

[0243]

조성	실시예	%(고체중량)
PVA-01	1	2.00
요도늄 염 혼합물	9	5.00
RPB-01	10	0.50
RPB-06	15	2.15
3-메르캅토 트리아졸		0.25
블루 컬러 포머(*)		0.10
n-프로판올		90.0
물		10.0
BYK 336		0.10
(*) 블루 컬러 포머는 블루-63(일본 야마모토 케미컬 인코퍼레이티드 시판)		

[0244] 상기 판은 100 내지 250 mJ/cm² 사이에서 화상이 형성되고, AB Dick 프레스위에 올려진다. 고품질의 인쇄 화상은 10 쉐 후에 종이상에 얻어졌다. 판은 20,000 이상의 고해상 출력물을 인쇄하기 위해 사용되어질 수 있다.

[0245] [실시예 20]

[0246] 하기 조성을 가진 코팅 용액을 브러시-그레인되고(brush-grained), 인산으로 양극 처리된 알루미늄 기판위에

권취형 로드(wire-wound rod)를 사용하여 코팅하였고, 고온의 공기로 80℃ 에서 건조하였다. 수득된 코팅 중량은 약 1.0g/m² 이다.

[0247]

조성	실시예	%(고체중량)
PVA-01	1	2.00
요도늄 염 혼합물	9	5.00
RPB-01	10	1.00
RPB-03	15	1.65
3-메르캅토 트리아졸		0.25
블루 컬러 포머(*)		0.10
n-프로판올		90.0
물		10.0
BYK 336		0.10
(*) 블루 컬러 포머는 블루-63(일본 야마모토 케미컬 인코퍼레이티드 시판)		

[0248]

상기 판은 100 내지 250 mJ/cm² 사이에서 화상이 형성되고, AB Dick 프레스위에 올려진다. 고품질의 인쇄 화상은 10 쉐 후에 종이상에 얻어졌다. 판은 20,000 이상의 고해상 출력물을 인쇄하기 위해 사용되어질 수 있다.

[0249]

[실시예 21]

[0250]

하기 조성을 가진 코팅 용액을 브러시-그레인드(brush-grained)되고, 인산으로 양극 처리된 알루미늄 기관위에 권취형 로드(wire-wound rod)를 사용하여 코팅하였고, 고온의 공기로 80℃ 에서 건조하였다. 수득된 코팅 중량은 약 1.0g/m² 이다.

[0251]

조성	실시예	%(고체중량)
PVA-01	1	2.00
요도늄 염 혼합물	9	5.00
RPB-01	10	1.00
RPB-04	15	1.65
3-메르캅토 트리아졸		0.25
블루 컬러 포머(*)		0.10
n-프로판올		90.0
물		10.0
BYK 336		0.10
(*) 블루 컬러 포머는 블루-63(일본 야마모토 케미컬 인코퍼레이티드 시판)		

[0252]

상기 판은 100 내지 250 mJ/cm² 사이에서 화상이 형성되고, AB Dick 프레스위에 올려진다. 고품질의 인쇄 화상은 10 쉐 후에 종이상에 얻어졌다. 판은 20,000 이상의 고해상 출력물을 인쇄하기 위해 사용되어질 수 있다.

[0253]

본 발명은 상기에서 특정 실시예를 이용하여 기술되었으나, 첨부된 청구범위에서 정의된 본 발명의 취지 및 특성을 벗어나지 않는 범위내에서 변형될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0154]

도 1 은 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체 PVA-01 의 이상적 구조를 도시한 것이다.

[0155]

도 2 는 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체 PVA-02 의 이상적 구조를 도시한 것이다.

[0156]

도 3 은 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체 PVA-03 의 이상적 구조를 도시한 것이다.

[0157]

도 4 는 폴리비닐 알코올 아세탈 공중합체 PVA-04 의 이상적 구조를 도시한 것이다.

[0158]

도 5 는 본 발명의 일 실시예에 의한 본 발명의 요도늄 염의 가능한 구조를 도시한 것이다.

[0159]

도 6 은 본 발명의 일 실시예에 의한 본 발명의 요도늄 염의 가능한 구조를 도시한 것이다.

[0160]

도 7 은 본 발명의 일 실시예에 의한 본 발명의 요도늄 염의 가능한 구조를 도시한 것이다.

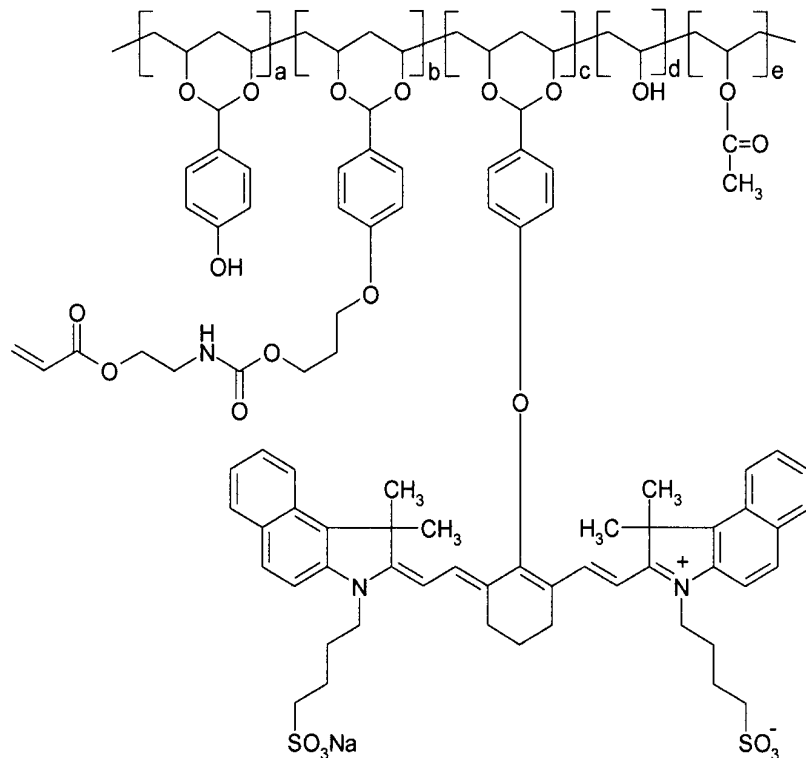
[0161]

도 8 은 본 발명의 일 실시예에 의한 본 발명의 요도늄 염의 가능한 구조를 도시한 것이다.

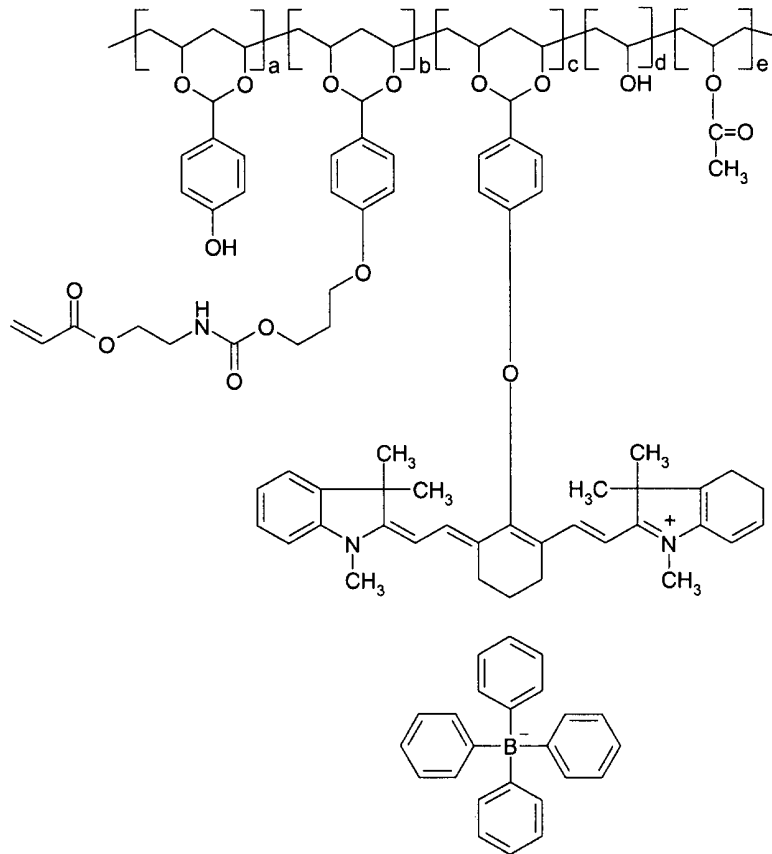
- [0162] 도 9 는 본 발명의 일 실시예에 의한 본 발명의 요도늄 염의 가능한 구조를 도시한 것이다.
- [0163] 도 10 은 본 발명의 일 실시예에 의한 본 발명의 요도늄 염의 가능한 구조를 도시한 것이다.
- [0164] 도 11 은 본 발명의 일 실시예에 의한 본 발명의 요도늄 염의 가능한 구조를 도시한 것이다.
- [0165] 도 12 는 본 발명의 일 실시예에 의한 본 발명의 요도늄 염의 가능한 구조를 도시한 것이다.
- [0166] 도 13 은 본 발명의 일 실시예에 의한 본 발명의 요도늄 염의 가능한 구조를 도시한 것이다.
- [0167] 도 14 는 본 발명의 일 실시예에 의한 플루오렌(fluorene) 화합물로부터 합성된 요도늄 염의 이상적 구조를 나타낸 것이다.
- [0168] 도 15 는 고분자 바인더 RPB-01 의 이상적 구조를 나타낸 것이다.
- [0169] 도 16 은 고분자 바인더 RPB-03 의 이상적 구조를 나타낸 것이다.
- [0170] 도 17 은 고분자 바인더 RPB-04 의 이상적 구조를 나타낸 것이다.
- [0171] 도 18 은 고분자 바인더 RPB-05 의 이상적 구조를 나타낸 것이다.
- [0172] 도 19 는 고분자 바인더 RPB-06 의 이상적 구조를 나타낸 것이다.
- [0173] 도 20 은 본 발명의 일 실시예에 의한 본 발명의 요도늄 염의 가능한 구조를 나타낸 것이다.
- [0174] 도 21 은 본 발명의 일 실시예에 의한 본 발명의 요도늄 염의 가능한 구조를 나타낸 것이다.
- [0175] 도 22 는 본 발명의 일 실시예에 의한 본 발명의 요도늄 염의 가능한 구조를 나타낸 것이다.
- [0176] 도 23 은 본 발명의 일 실시예에 의한 본 발명의 요도늄 염의 가능한 구조를 나타낸 것이다.
- [0177] 도 24 는 본 발명의 일 실시예에 의한 본 발명의 요도늄 염의 가능한 구조를 나타낸 것이다.
- [0178] 도 25 는 본 발명의 일 실시예에 의한 본 발명의 요도늄 염의 가능한 구조를 나타낸 것이다.

도면

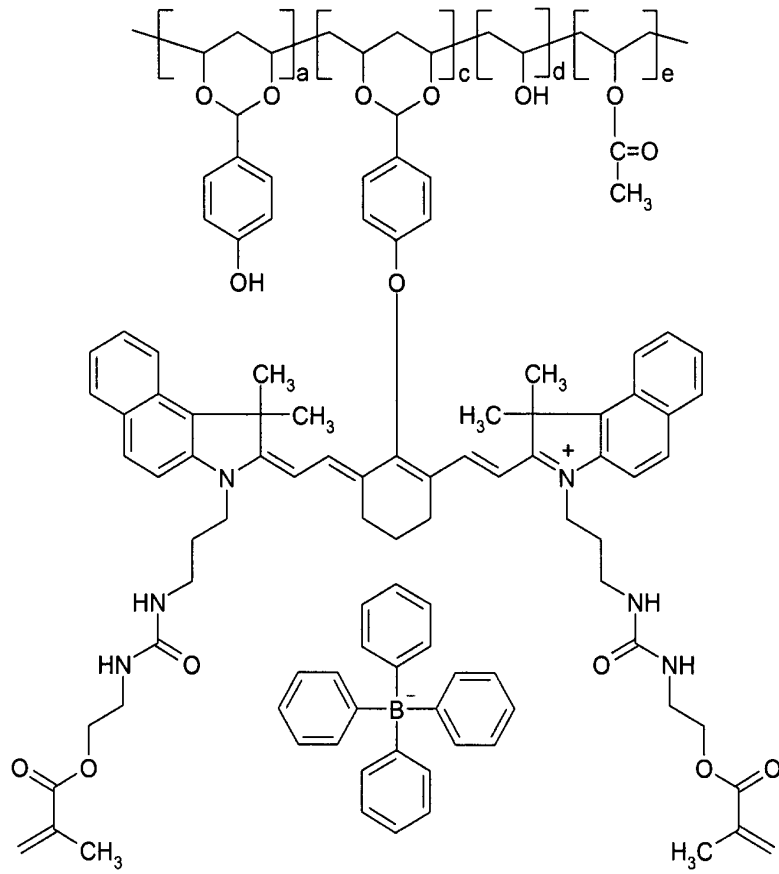
도면1



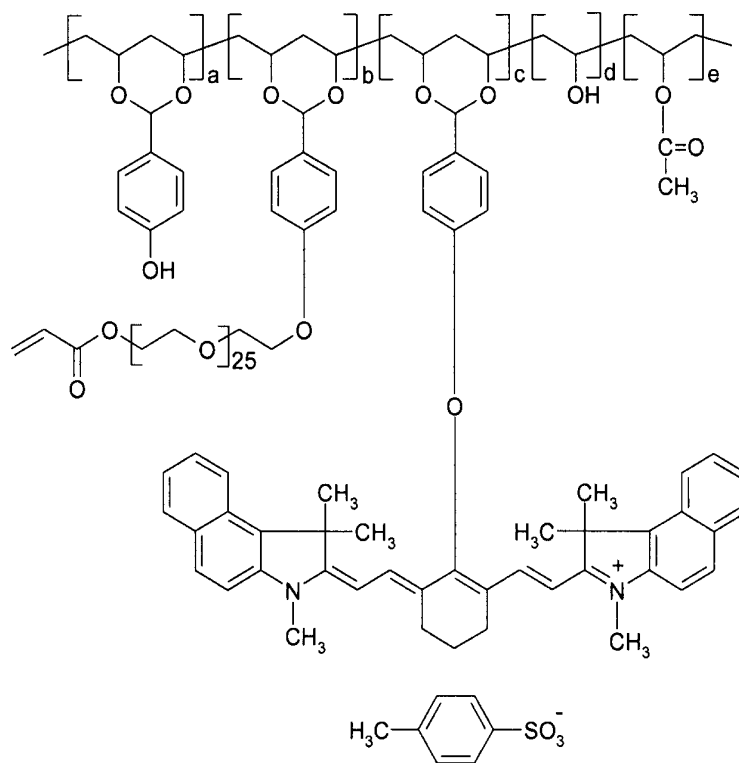
도면2



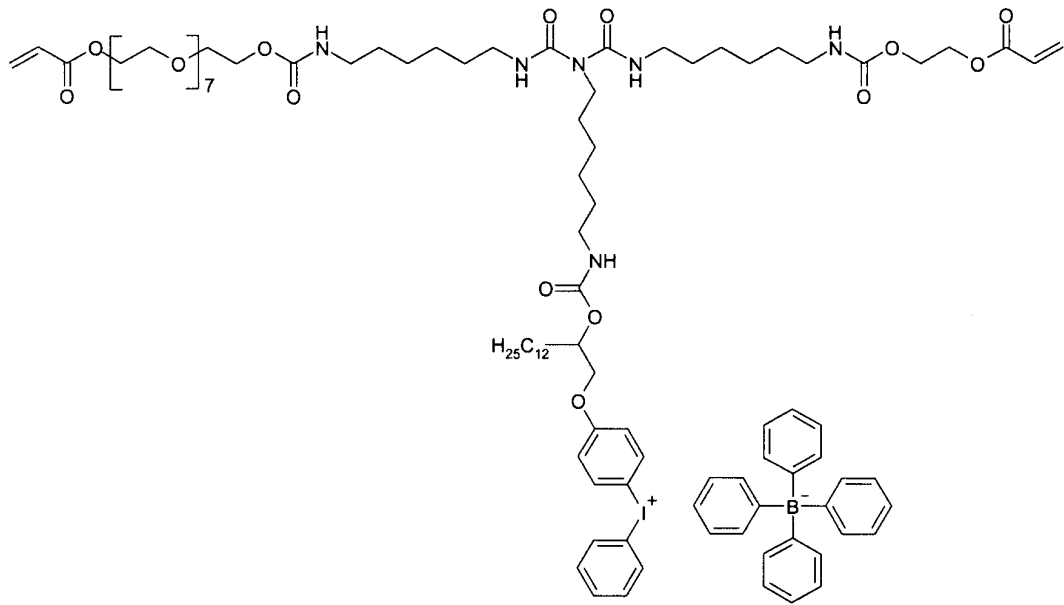
도면3



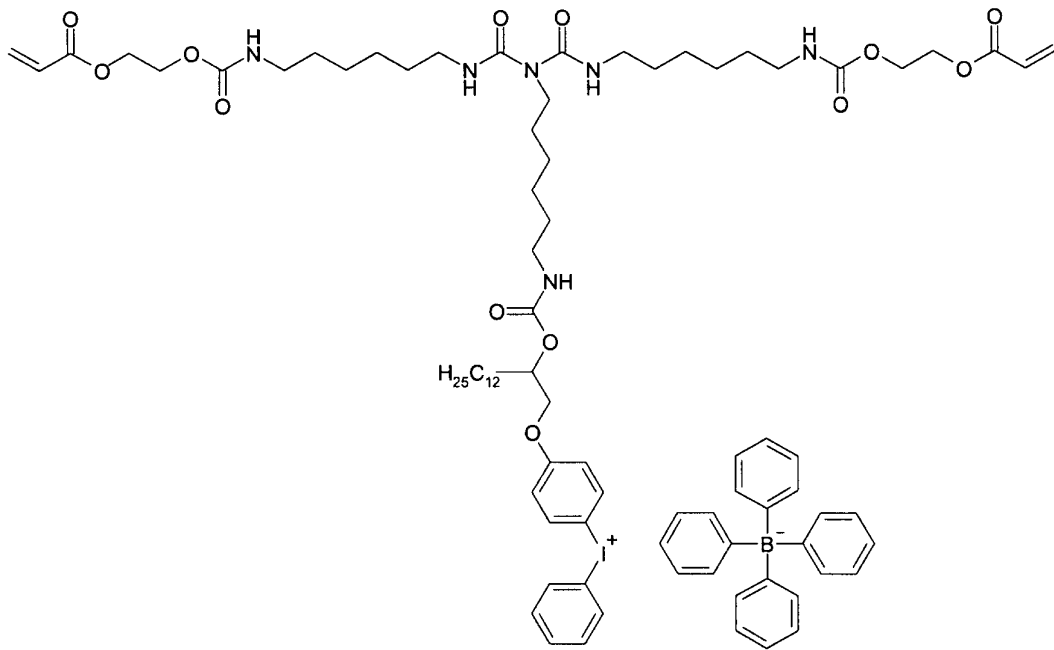
도면4



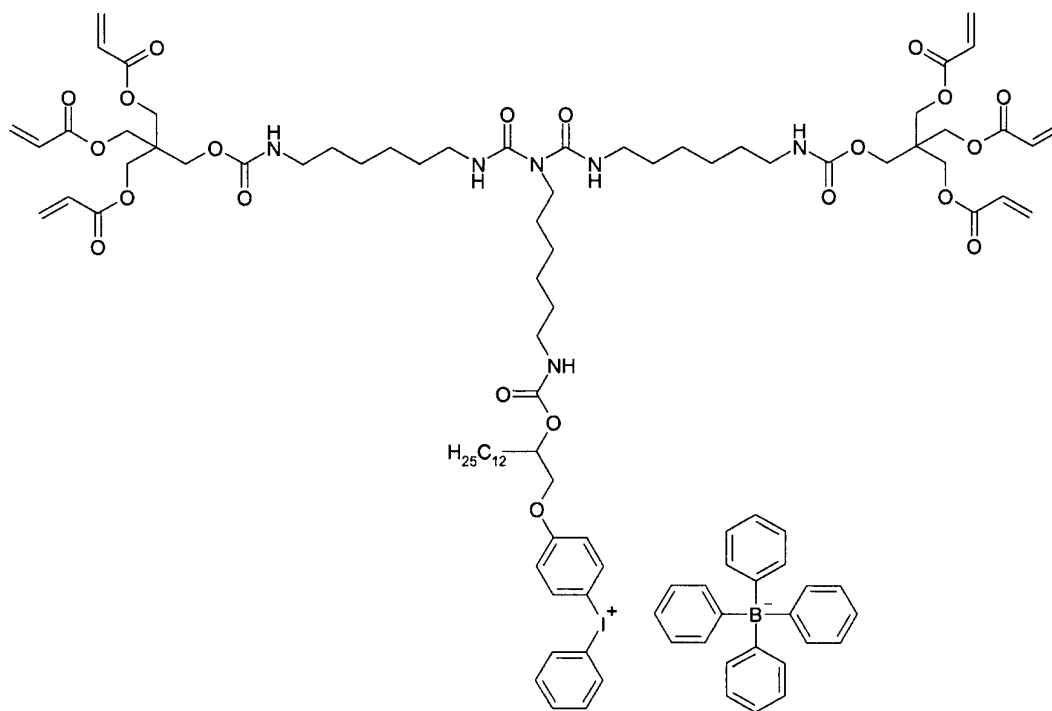
도면5



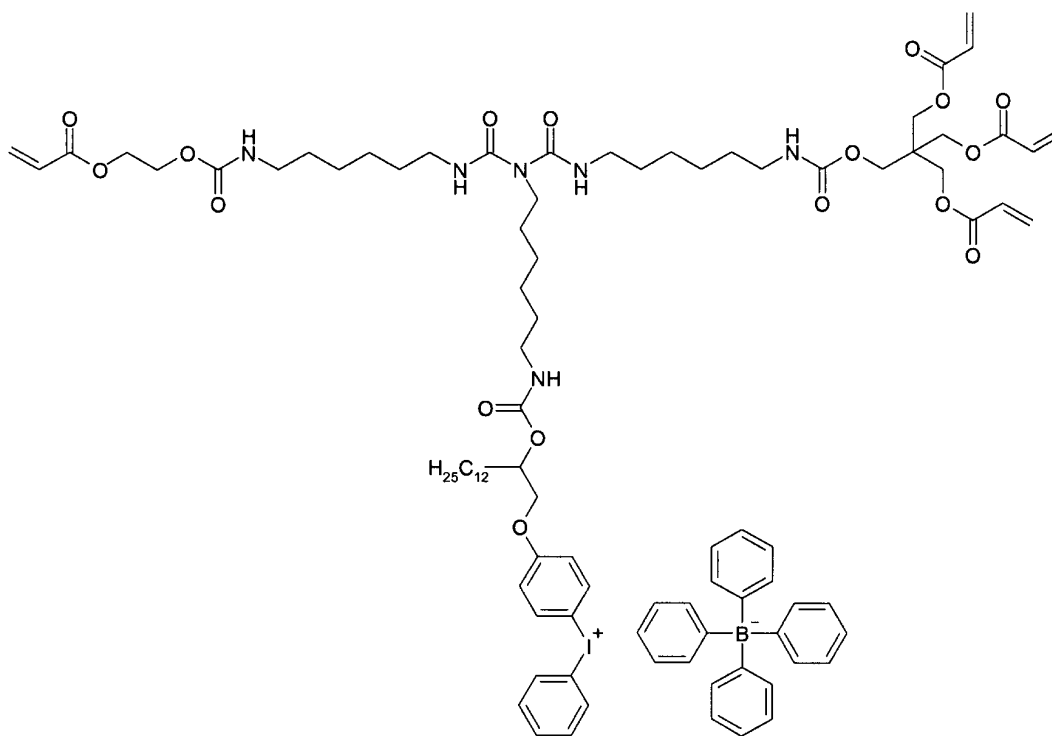
도면6



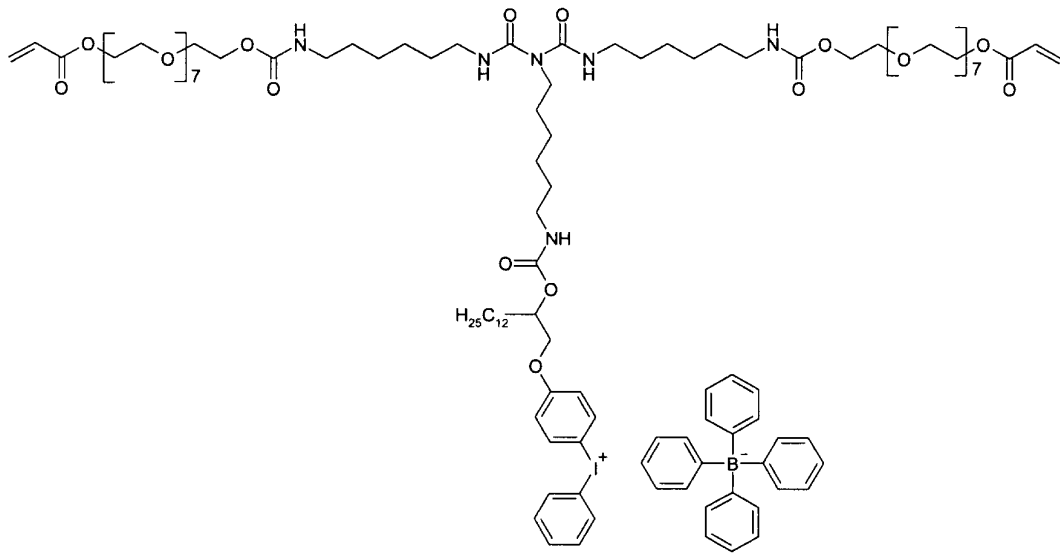
도면7



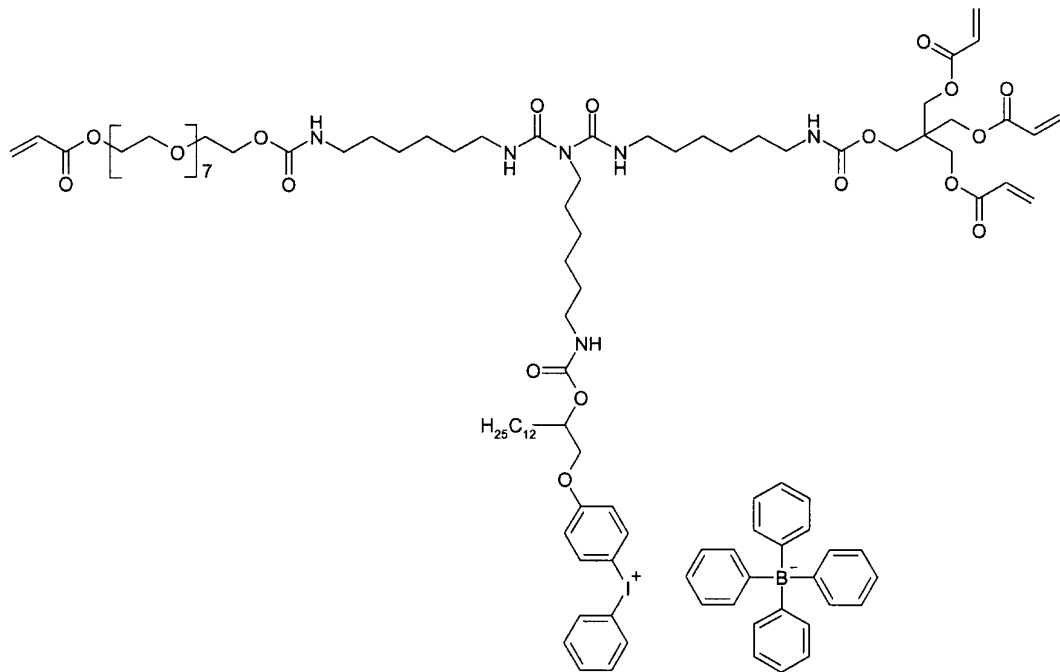
도면8



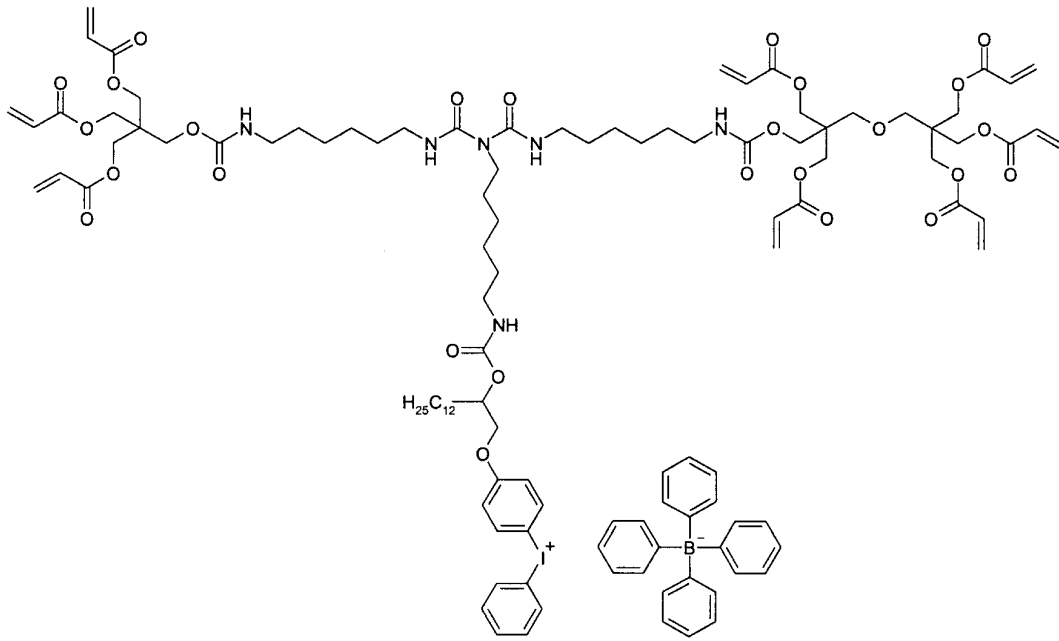
도면9



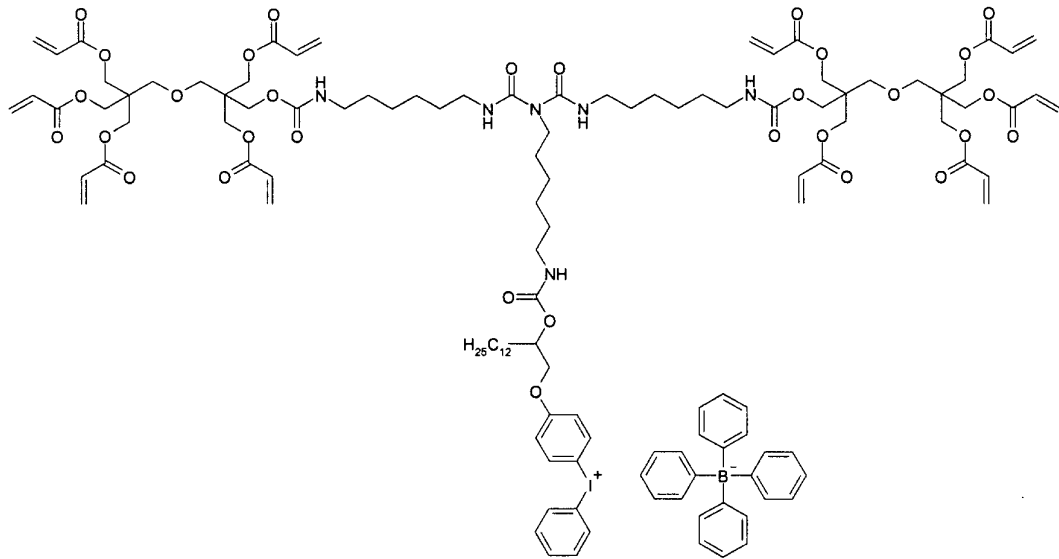
도면10



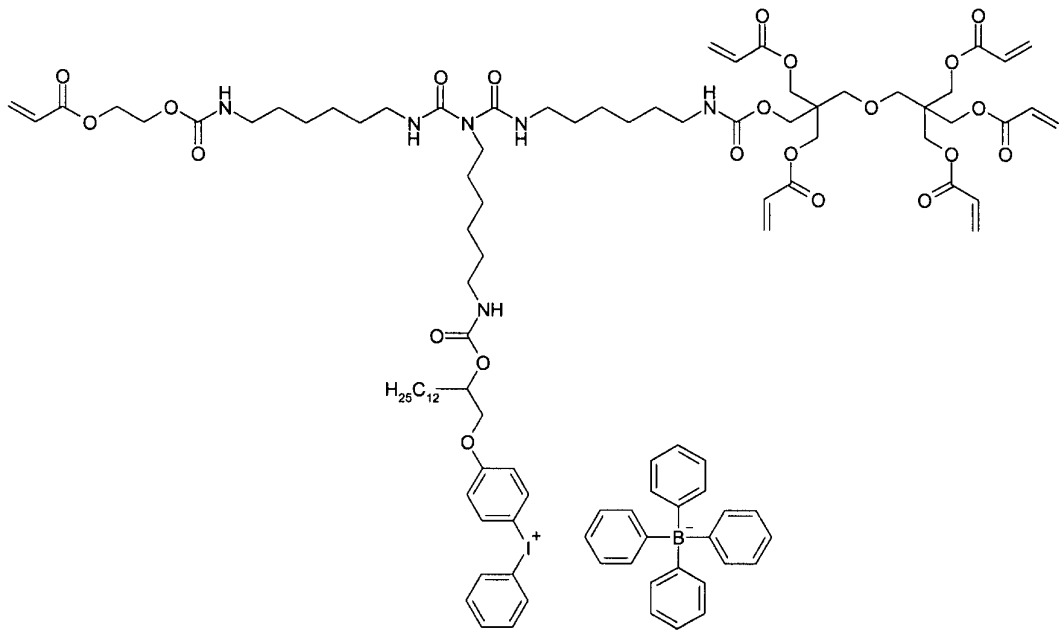
도면11



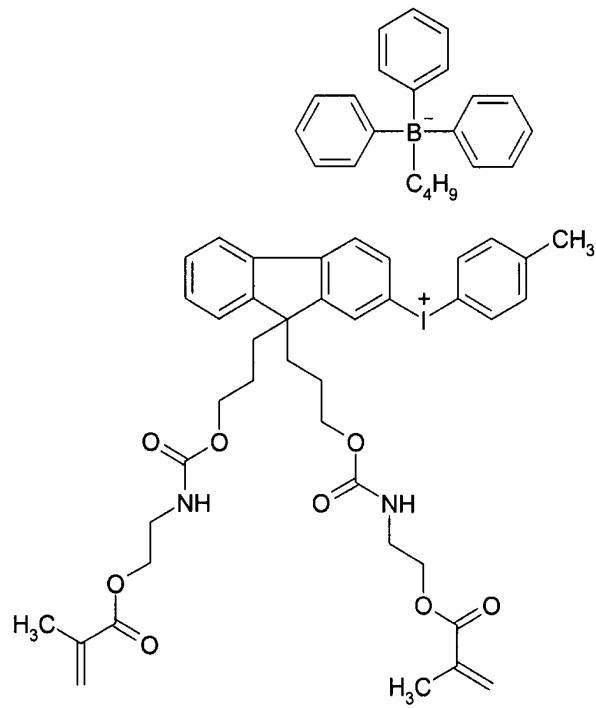
도면12



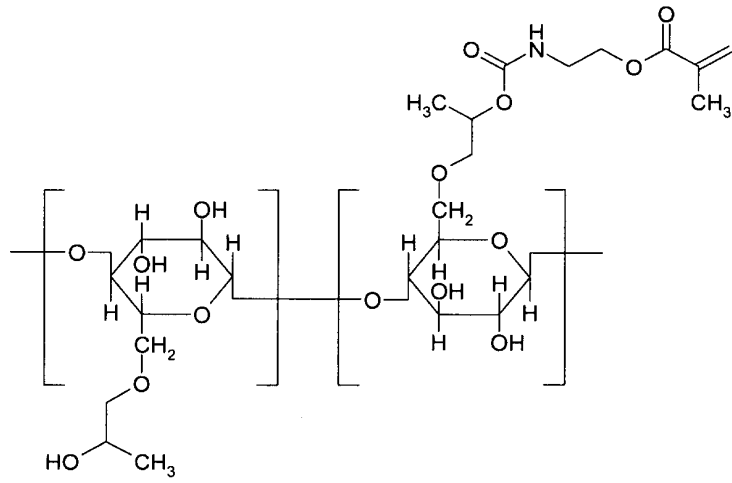
도면13



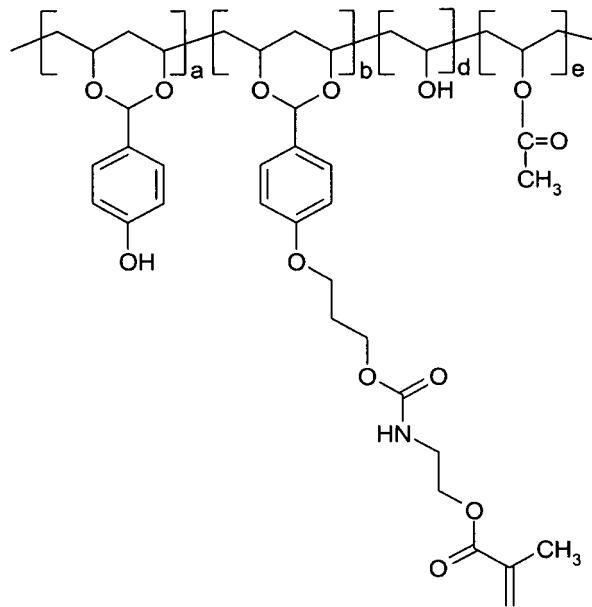
도면14



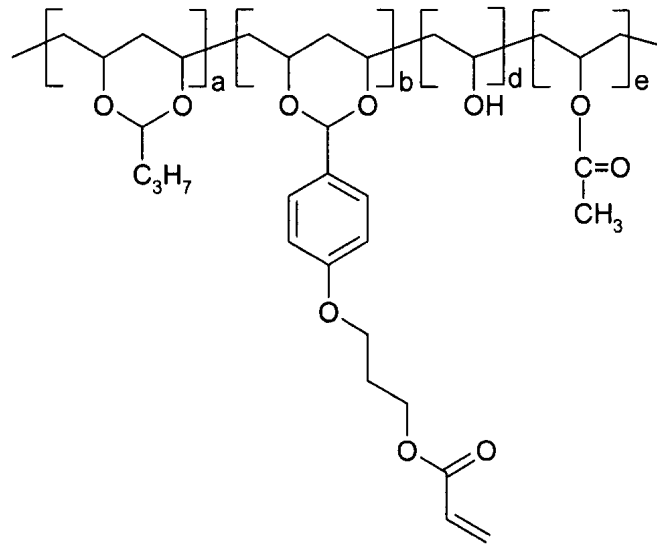
도면15



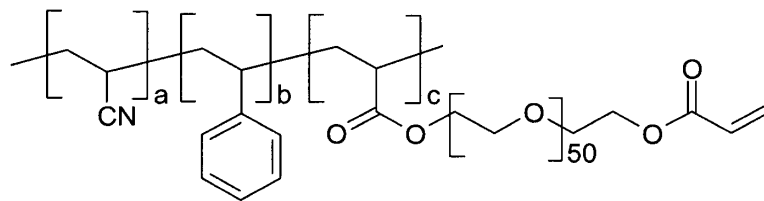
도면16



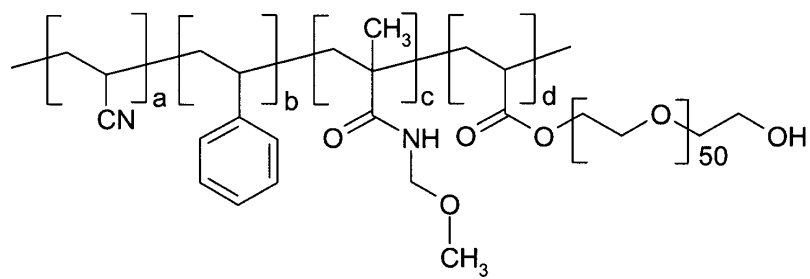
도면17



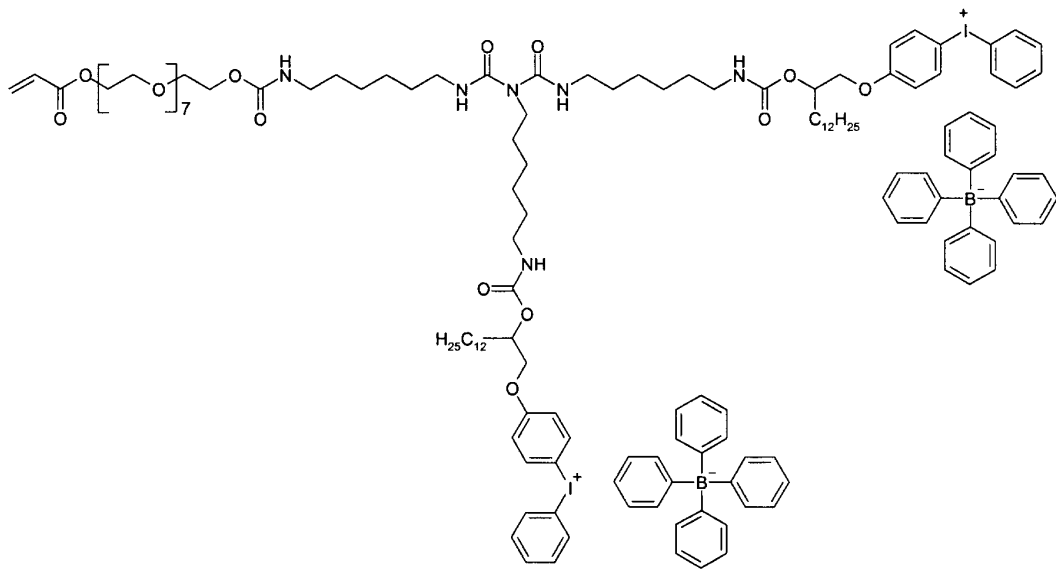
도면18



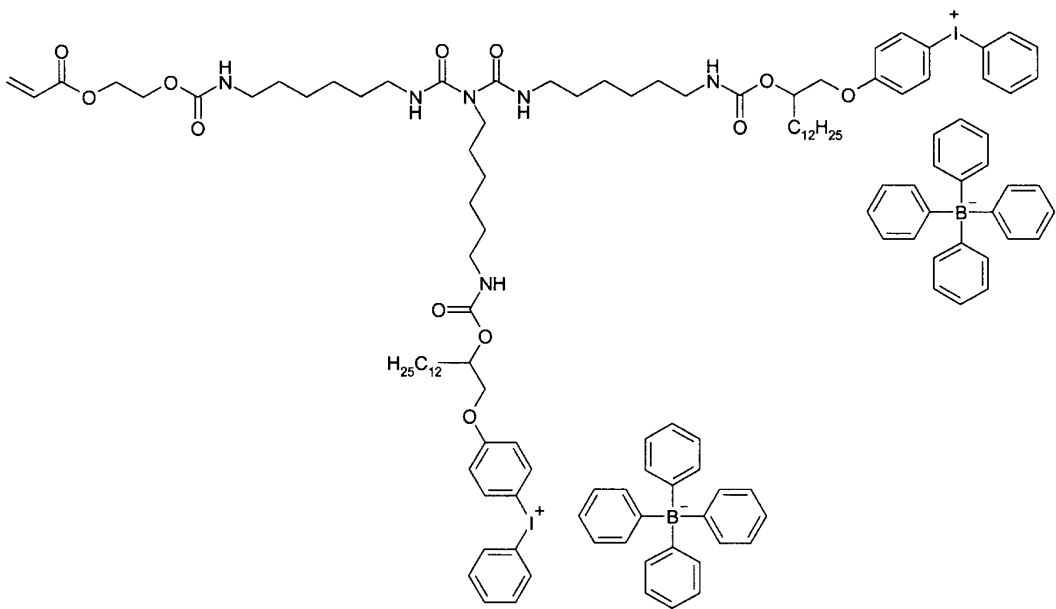
도면19



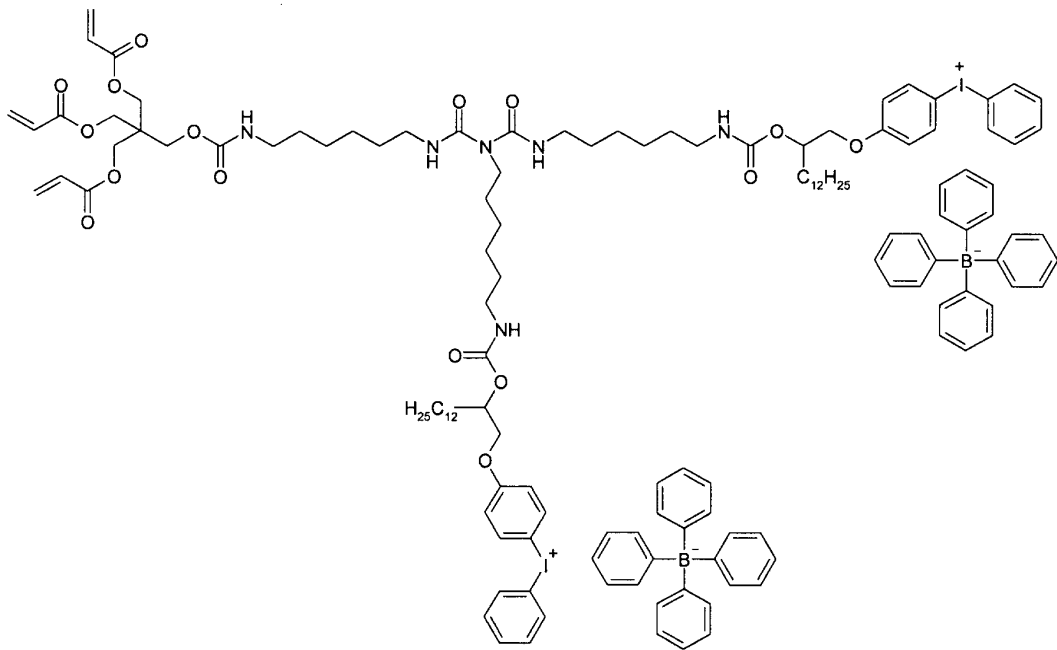
도면20



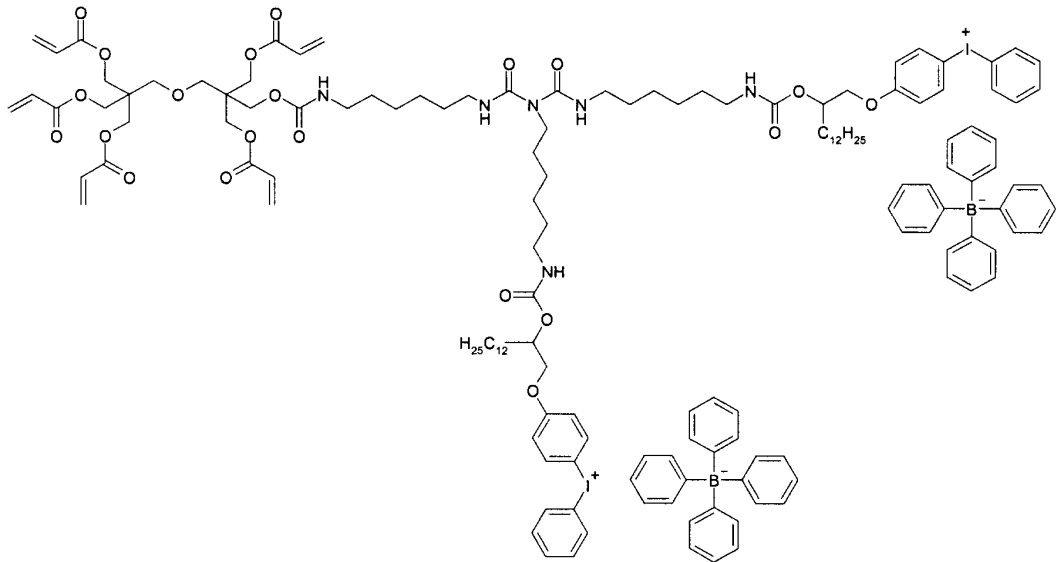
도면21



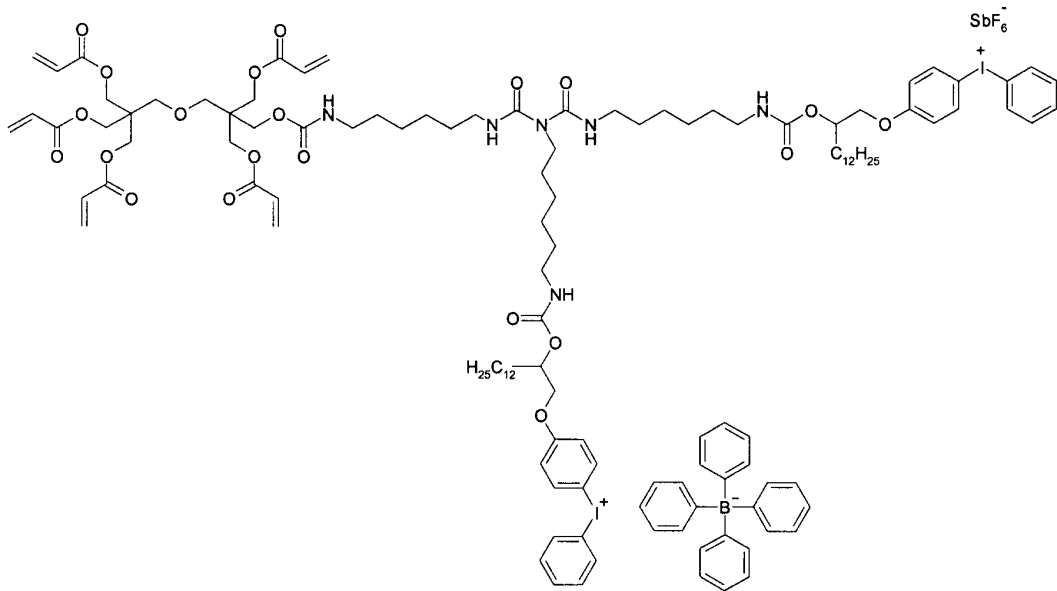
도면22



도면23



도면24



도면25

