

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

**(51) Int. Cl.<sup>7</sup>**  
**G03F 7/004**

**(11) 공개번호** 10-2001-0039766  
**(43) 공개일자** 2001년05월15일

(21) 출원번호	10-2000-0043729
(22) 출원일자	2000년07월28일
(30) 우선권주장	99830490.1 1999년07월30일 EP(EP)
(71) 출원인	라스트라 에스.피.에이. 질레티 로베르토 이탈리아 25025 마르네르비오(브레스시아)36 비아 브레스시아 베르나르디니로베르토
(72) 발명자	이탈리아40065피아노로4비아카노바키아 티펜트랄레르도메니코 이탈리아25025마네르비오17비아마젠타 볼리안젤로 이탈리아25025마네르비오50/에이비아팔레스트로 윤동열, 이선희
(74) 대리인	

**심사청구 : 없음****(54) 적외선 복사와 열에 민감한 조성물 및 그 조성물로 코팅된 석판****요약**

본 발명은 적외선 복사와 열에 민감한 조성물 및 그 조성물로 코팅된 석판(lithographic plate)에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 본 발명은 포지티브(positive) 타입(type)의 석판 생산에 유용한 적외선 복사와 열에 민감한 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 포지티브 타입의 석판 생산에 유용한 레이저 복사에 민감한 조성물에 관한 것이다.

**색인어**

석판\*열-민감성\*고분자 결합제\*용해 억제제\*포지티브 타입

**명세서****발명의 상세한 설명****발명의 목적****발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 적외선 복사와 열에 민감한 조성물 및 그 조성물로 코팅된 석판(lithographic plate)에 관한 것이다.

잘 알려져 있듯이, 석판에 의한 인쇄 기술은 지방 성분들과 물과의 구별되는 경계에 기초한 것이다. 지방 성분 또는 잉크는 대부분 이미지 영역에 보유되며 물은 대부분 비이미지 영역에 보유된다. 적절하게 제조된 석판의 표면이 물로 습기 차 있고 거기에 잉크를 뿌리면, 이미지 영역은 잉크를 수용하고 물을 배척하는 한편, 비이미지 영역은 물을 보유하고 잉크를 배척한다. 그리고 나서, 이미지 영역에 있는 잉크는 종이, 직물 등과 같이 이미지를 재현하기에 바람직한 물질의 표면에 옮겨진다.

일반적으로, 인쇄 공정에 사용되는 석판들은 빛에 민감한 조성물로 덮힌 알루미늄 지지물(support)로부터 형성된다. 그러한 조성물이 알카리성 현상용(developing bath)에서 열 또는 적절한 파장의 복사에 의해 가용성이 되면, 이 인쇄 과정은 "포지티브(positive)"라고 정의된다. 반대로, 열 또는 적절한 파장의 복사에 노출된 부분이 알카리성 현상 용에서 불용성이 되면, 이 인쇄과정은 "네가티브(negative)"라고 정의된다. 두 경우 모두, 남아 있는 이미지 영역은 친유성이고, 그래서 잉크를 수용하며, 비이미지 영역은 친수성이고 물을 수용한다.

석판 영역에 있어서의 최근의 발전은 레이저광, 바람직하게는 적외선 근처에서 민감한 조성물들에 대한 조사에 대해 이루어지고 있다. 특히, 컴퓨터에 의해 생성된 이미지를 판의 표면에 직접적으로 전달하는 방식으로 소프트웨어에 의해 제어되는 레이저광에 대한 것이다. 이 기술은 사진 필름을 제거할 수 있는 이점이 있고, 또한 사진필름들을 제조하고 생산하는데 사용되는 화학 물질들에 기인한 공해를 줄일 수 있고 사진 필름을 통해 판에 전달되는 이미지에 의해 생기는 모든 문제점들을 제거할 수 있다.

우선, 레이저에 의해 방출되는 복사에 민감한 조성물은 시스템에 더 큰 신뢰성을 줄 수 있다.

둘째로, 주위 광원 하에서 작업을 할 수 있으므로, 자동 로딩>Loading 시스템 또는 암실을 없앨 수 있다.

이러한 목적을 달성하기 위해서, 최근 몇 년 동안 고분자 결합제(polymeric binder)와 용해 억제제(solubility inhibitor)로 이루어진 많은 조성물들에 대한 연구가 이루어져 왔다. 그러한 용해 억제제는 고분자 결합제가 충분한 양의 열에 노출되지 않는 한 적합한 알카리성 현상용에서 불용성이 되게끔 하며, 그러한 충분한 양의 열에 노출되고 난 후 그것이 상기 현상용에서 가용성이 되게끔 할 수 있다. 상기에 언급한 성분들 외에도, 지금부터 언급할 많은 조성물들 또한 소위 적외선 흡수제(IR absorber)라는 것을 포함하는데, 이 적외선 흡수제는 적외선 복사를 흡수할 수 있고 흡수된 복사의 일부를 열로 변화시켜 즉시 주위에 배출할 수 있는 화합물로 구성된다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 적외선 복사와 열에 민감한 조성물과 그 조성물로 코팅된 포지티브 타입의 석판을 제공하고자 하는 것이다.

본 발명은 더 나아가 레이저 복사에 민감한 조성물 및 그 조성물로 코팅된 포지티브 타입의 석판을 제공하고자 하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 포지티브 타입의 열-민감성 조성물은 고분자 결합제와 용해 억제제로 이루어지는데, 상기 용해 억제제는 원소의 주기율표상의 3A 족 금속 또는 전이 금속의 유기금 속 화합물, 그 금속의 유기염 또는 그 금속의 무기염의 유기 친화물(complex)이지만, 용해 억제제가 메탈로센은 아니다.

또한, 본 발명의 포지티브 타입의 석판은 상기한 고분자 결합제와 용해 억제제로 이루어진 포지티브 타입의 열-민감성 조성물로 코팅된다.

또한, 본 발명의 포지티브 타입의 레이저-민감성 조성물은 고분자 결합제와 용해 억제제로 이루어지며, 상기 용해 억제제는 원소의 주기율표상의 3A 족 금속 또는 전이 금속의 유기금속 화합물, 그 금속의 유기염 또는 그 금속의 무기염의 유기 친화물(complex)이지만, 용해 억제제가 메탈로센은 아니다.

이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

#### <용어의 정의>

용어 "메탈로센(metallocenes)"은 금속 원자에 두 개의 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl)기가 결합되어 형성된 금속유기화합물을 뜻하며, 또한 샌드위치 화합물이라고도 불린다.

용어 "석판(lithographic plate)"은 코팅으로 덮여 있는 지지물(support)을 뜻하며, 적당히 노출되고 현상된 후, 지방성 물질들과 물 사이의 구별적인 경계가 존재하는 인쇄 공정에서 평판 매트릭스(planographic matrix)로 사용된다.

대표적인 지지물 재료들은 알루미늄, 아연, 구리, 폴리에스테르 및 폴리머로 덮여 있는 종이의 판들로 구성된다.

바람직한 지지물은 입자화된(grained) 알루미늄 판을 들 수 있는데, 이는 산화되고 감광성 조성물을 수용하기 위해 적당히 처리된다.

용어 "포지티브 타입(positive type)"은 복사 또는 열에 노출된 감광성 코팅 부분이 가용성이 되어 판(plate)의 현상 과정동안 제거될 수 있는 것을 뜻한다. 전형적으로, 현상 과정은 전도율 75-110mS를 갖는 염기성 물질에서 실시된다.

용어 "고분자 결합제(polymeric binder)"는 예를 들면, 노보락(novolac) 수지, 레졸(resol) 수지, 비닐 폐놀(vinylphenolic) 수지, 그들의 유도체 또는 그들의 혼합물 같은 염기성 물질에 가용성인 고분자를 뜻한다.

대표적인 노보락 수지는 포름알데히드와 폐놀 및/또는  $m$ -크레졸 및/또는 대칭 크실레놀 사이의 분자 비율을 1 이하로(예를 들면 포름알데히드 : 폐놀=1 : 2) 하여 산 분위기 하에서 축중합 반응하여 얻어진 것이다. 그렇게 얻어진 화합물은 임의로 다양하게 변형될 수 있는데, 예를 들면, 아미드(amides)와 반응시킴으로써 변형될 수 있다.

시판 노보락 수지의 대표적인 예로는 독일 BAKELITE 社의 LB 6564(평균 무게 분자량=mean ponderal molecular weight)=6,000-10,000)와 LB 744(평균 무게 분자량=8,000-13,000); Rohner 社의 R 7100(평균 무게 분자량=8,000-10,000); Clariant 社의 PN 320(평균 무게 분자량=3,000-5,000)과 PN 430(평균 무게 분자량=5,000-9,500); Rohner 社의 010/129/2(평균 무게 분자량=8,700-9,700), 010/129/1(평균 무게 분자량=2,200-3,200) 및 010/127/1(평균 무게 분자량=800-1,800), 76/159(평균 무게 분자량=2,900-3,900), 76/160(평균 무게 분자량=2,200-3,200), 76/190(평균 무게 분자량=7,500-8,500)을 들 수 있다.

용어 "열-민감성 조성물(heat-sensitive composition)"은 고분자 결합제를 포함하고 충분한 양의 열에 노출되지 않는 한 알카리성 현상용에서 불용성이며, 충분한 양의 열에 노출되고 난 후 상기 용에서 가용성이 되는 특성을 갖는다.

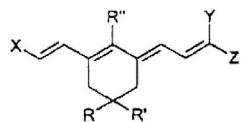
용어 "용해 억제제(solubility inhibitor)"는 열-민감성 조성물이 적당한 알카리성 혼상용에서 충분한 양의 열 및/또는 레이저 복사에 노출되지 않는 한 불용성이 되게 하고, 그 조성물이 그러한 충분한 양의 열 및/또는 레이저 복사에 노출되고 난 후 그 혼상용에서 가용성이 되게끔 할 수 있는 능력이 있는 화합물을 뜻한다.

용어 "적외선 흡수제(IR absorber)"는 적외선 복사를 흡수할 수 있고, 흡수된 복사의 일부를 열로 바꾸어 즉시 주위로 방출할 수 있는 화합물을 뜻한다.

바람직하게는, 그러한 흡수제는 물, 케톤, 글리콜, 글리콜에테르, 알코올, 에스테르 및 그들의 혼합물을에 가용성이다.

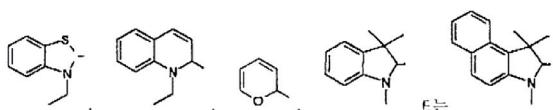
흡수제의 대표적인 예로는 Fiedel-de Haen/Allied/Signal 社(Seelze, Germany)의 시판 제품인 KF646, KF645, KF810, KF1003, KF 1002, IR HBB 812 및 KF 818, American Dye Source 社(Varennes, Quebec, Canada)의 시판 제품인 ADS 830A, ADS 1060A, ADS793EI, ADS798MI, ADS798MP, ADS800AT, ADS805PI, ADS805PP, ADS805PA, ADS805PF, ADS812MI, ADS815EI, ADS818HI, ADS818HT, ADS822MT, ADS838MT, ADS840MT, ADS845BI, ADS905AM, ADS956BGI, ADS1040P, ADS1045P, ADS1050P, ADS1120P, Yamamoto Chemical Inc. 社의 시판 제품 YKR-3070, YKR-3082, D99-029 및 D99-039, Avecia Limited 社(ex Zeneca Specialities, Manchester, England)의 Projet 825 LDI를 들 수 있다. 여기서는, 편의상 Projet 825를 이하, 약자인 "Z"로 칭할 것이다.

특히 관심을 끄는 흡수제 군(群)은 하기하는 구조식으로 특징지어진다.:

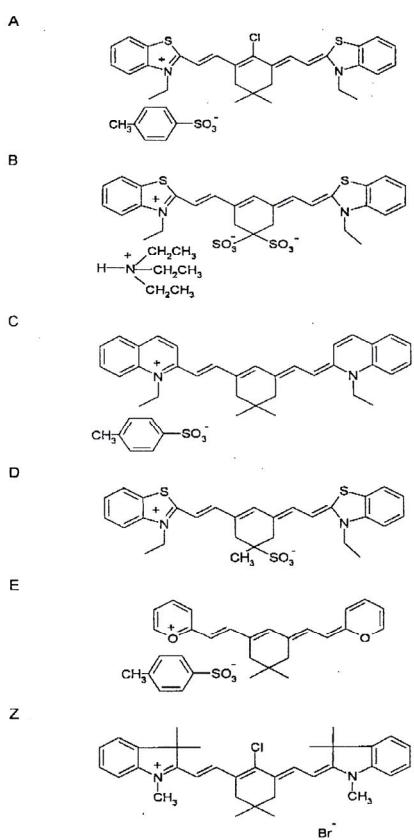


상기 식에서, X, Y, R, R' 및 R"은 많은 정의를 가질 수 있다. 정의들의 대표적인 예로는, X는 단일 또는 결합한 헤테로고리, Z와 Y는 그들이 결합한 탄소와 함께 단일 또는 접합 헤�테로고리, R과 R'은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1-3의 알킬, SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 또는 COO<sup>-</sup>이고 R"은 수소 또는 염소이다.

상기 헤테로 고리들의 대표적인 예는 다음과 같다:



흡수제들의 특정 예들은 다음과 같다:



용어 "적외선 복사(IR radiation)"은 780-1,400nm의 파장을에서의 복사를 뜻한다.

적외선 복사를 발생하는데 사용되는 대표적인 장치는 약 830nm를 방출하는 레이저 다이오드(diode)이다.

용어 "레이저 복사(laser radiation)"는 600-1,400nm의 파장을에서의 복사를 뜻한다.

600-780nm의 파장을 갖는 복사를 흡수할 수 있는 흡수제는 이 분야에서 잘 알려져 있다. 그러한 흡수제의 대표적인 예로는 American Dye Source 社(Varennes, Quebec, Canada)의 시판 제품인 ADS640PP, AD640HI, ADS640HI, ADS675MT, ADS680BP, ADS740PP, ADS745HT, ADS760MP, ADS775MI, ADS775HI, ADS775PI, ADS775PP, ADS780MT 및 ADS780BP를 들 수 있다.

용어 "공칭 파장(nominal wavelength)"은 805-830nm의 파장을 뜻한다.

용어 "염료(dye)"는 빛에 노출 및/또는 현상 후 이미지를 드러나게 하기 위한 색깔이 있는 화합물 또는 감광성 조성물을 염색할 수 있는 조제품(preparation)을 뜻한다.

염료들의 대표적인 예로는 Basf 社(독일)의 Basonyl<sup>TM</sup> blue 636(색지수(colour index) 42595), Basf 社(독일)의 Sudan Yellow 150(색지수 11021), Solvent Green 3(색지수 61565), Solvent Blue 59(색지수 61552), Solvent Blue 35(색지수 61554) 또는 그들의 혼합물을 들 수 있다.

용어 "트리아진(triazine)"은 알려진 타입의 치환된 트리클로로메틸-s-트리아진(trichloromethyl-s-triazines)의 전체 군(群)을 뜻하기 위한 것이다.

용어 "첨가제(additive)"는 감광성 조성물에 원하는 특성을 개선하거나 부여하기 위해 사용되는 화합물을 뜻하는 것으로, 예를 들면 증강 현상제(enhancer developing agent), 안료, 에멀젼의 내열성을 떨어지게 함으로써 더욱 민감하게 하며, 불용성화 기능(insolubilizing function)은 갖지 않는 가소제(plasticizer) 또는 표면 및/또는 표면간 장력을 변경할 수 있고 지지물의 퍼짐성과 열-민감성 조성물의 커버력(covering power)을 개선할 수 있는 약제를 들 수 있다.

안료들의 대표적인 예로는 Basf 社(독일)의 Heliogen<sup>TM</sup> Blue L 6700 F(PB 15:6 색지수 74160), Heliogen<sup>TM</sup> Blue L 6875 F(PB 15:2 색지수 74160), Avecia Limited 社의 Waxoline<sup>TM</sup> 시리즈인 BLUE AP FW(색지수 SB 36 PART 2 61551), VIOLET A FW(색지수 SV 13 PART 2 60725), GREEN G FW(색지수 SB 36 PART 2 61565) 또는 그들의 혼합물을 들 수 있다.

표면 및/또는 표면간 장력을 변경할 수 있는 약제의 대표적인 예로는 디메틸폴리실록산-변형된 폴리에테르류(dimethylpolysiloxane-modified polyethers)와 고비등점의 방향족 용매들, 케톤류 및 에스테르류와 플루오르화 계면활성제들의 혼합물들의 공중합체들이다. 그러한 약제들의 대표적인 예로는 BYK Mallinckrodt 社의 시판 제품인 BYK 300, 302 및 341, BYKETOL<sup>TM</sup> OK 와 3M 社의 시판 제품인 FC 430 및 FC 431을 들 수 있다.

본 발명의 용해 억제제에 사용되는 대표적인 3A족 금속으로는 알루미늄 및 봄소를 들 수 있고, 전이금속으로는 티타늄(IV), 철(III), 구리(II), 크롬(III), 코발트(II), 망간(II), 텉스텐(IV), 바나듐, 아연 및 자르코늄을 들 수 있다.

바람직한 금속들은 티타늄(IV), 구리(II) 및 철이다.

상기 언급한 금속들의 원자기에 따라서, 상기 유기금속화합물들은 탄소수 1-10을 갖는 지방족 그룹 및 탄소수 3-6의 지방족 고리 그룹을 포함하는 그룹에서 선택된 적어도 1개의 유기부분(organic moiety)을 갖는 것이 바람직하다.

더욱 바람직하게는 상기 지방족 그룹은 탄소수 1-10의 알킬(alkyl), 알콕시(alkoxy) 또는 알킬카르복실(alkylcarboxyl) 그룹이다.

알루미늄 유기 화합물들의 대표적인 예로는 알루미늄 아세테이트(aluminium acetate), 알루미늄 아세토네이트(aluminium acetilacetone), 알루미늄 이소프로포록사이드(aluminium isopropoxide), 알루미늄 트리-sec-부톡사이드(aluminium tri-sec-butoxide), 디에틸 알루미늄 클로라이드(diethyl aluminium chloride), 디에틸 알루미늄 에톡사이드(diethyl aluminium ethoxide), 디이소부틸 알루미늄 하이드라이드(diisobutyl aluminium hydride) 및 트리이소부틸 알루미늄(triisobutyl aluminium)을 들 수 있다.

봄소 유기 화합물들의 대표적인 예로는 트리이소프로필 보레이트(triisopropyl borate), 트리부틸 보레이트(tributyl borate), 트리에틸 보란(triethyl borane), 트리에틸 보레이트(triethyl borate), 브로모디메틸 보란(bromodimethyl borane), 트리페닐 보란(triphenyl borane), B-메톡시 디이소파노 캄페닐 보란(B-methoxy diisopino camphenyl borane), DIP-클로라이드(DIP-chloride), B-클로로 디이소파노 캄페닐 보란(B-chloro diisopino camphenyl borane), B-브로모카데콜 보란(B-bromocathecol borane), 2-브로모-1,3,2-벤조디옥사보롤(2-bromo-1,3,2-benzodioxaborole) 및 브로모 디메틸 보란(bromo dimethyl borane)을 들 수 있다.

티타늄(IV) 유기 화합물들의 대표적인 예로는 티타늄(IV) 이소프로포록사이드(titanium(IV) isopropoxide; 테트라이소프로필 오르토티타네이트(tetraisopropyl orthotitanate)), 티타늄(IV) 프로포록사이드(titanium(IV) propoxide; 테트라프로필 오르토티타네이트(tetraisopropyl orthotitanate)), 티타늄(IV) 부톡사이드(titanium(IV) butoxide; 테트라부틸 티타네이트(tetrabutyl titanate)), 티타늄(IV) 에톡사이드(titanium(IV) ethoxide; 테트라에틸 오르토티타네이트(tetraethyl orthotitanate)), 티타늄(IV) 2-에틸헥소사이드(titanium(IV) 2-ethylhexoxide; 테트라카스(2-에틸헥실)

오르토티타네이트(tetrakis(2-ethylhexyl) orthotitanate), 티타늄(IV) 메톡사이드(titanium(IV) methoxide; 테트라메틸 오르토티타네이트(tetramethyl orthotitanate)), 티타늄 디이소프로포록사이드 비스(아세틸아세토네이트)(titanium diisopropoxide bis(acetylacetone)) 및 티타늄(IV) 트리에탄올아미네이토(titanium(IV)(triethanolaminato))를 들 수 있다.

티타늄(IV)의 유기 화합물들의 시판의 예로는 Tyzor<sup>TM</sup> TE, Tyzor<sup>TM</sup> 131, Tyzor<sup>TM</sup> GBA, Tyzor<sup>TM</sup> TPT, Tyzor<sup>TM</sup> TBT, Tyzor<sup>TM</sup> TOT 및 Tyzor<sup>TM</sup> AA를 들 수 있다.

티타늄(IV)의 무기염의 유기 치약들의 대표적인 예로는 티타늄 테트라클로라이드 테트라하이드로퓨란(titanium tetrachloride tetrahydrofuran) 및 테트라클로로비스(테트라하이드로퓨란)티타늄(tetrachlorobis(tetrahydrofuran)titanium)을 들 수 있다.

구리(II) 유기 화합물들의 대표적인 예로는 구리(II) d-글루코네이트(copper(II) d-gluconate), 구리(II) 아세테이트 모노하이드레이트(copper(II) acetate monohydrate), 구리(II) 아세테이트 하이드레이트(copper(II) acetate hydrate), 구리(II) 아세틸아세토네이트(copper(II) acetylacetone), 구리(II) 2-에틸헥사노에이트(copper(II) 2-ethylhexanoate), 구리(II) 사이클로헥산부티레이트(copper(II) cyclohexanobutyrate), 2,4 펜坦디온 구리(II) 유도체들(2,4-pentanedione copper(II) derivatives), 구리(II) 아세테이트(copper(II) acetate) 및 구리(II) 메톡사이드(copper(II) methoxide)를 들 수 있다.

철 유기 화합물들의 대표적인 예로는 철(II) d-글루코네이트 디하이드레이트(iron(II) d-gluconate dihydrate), 철(III) 아세틸아세토네이트(iron(III) acetylacetone), 2,4 펜坦디온 철(III) 유도체들(2,4-pentanedione iron(III) derivatives) 및 철(II) 아세테이트(iron(II) acetate)를 들 수 있다.

아연 유기 화합물들의 대표적인 예로는 아연 아세틸아세토네이트(zinc acetylacetone), 아연 아세틸아세토네이트 하이드레이트(zinc acetylacetone hydrate), 아연 아세테이트(zinc acetate), 아연 아세테이트 디하이드레이트(zinc acetate dihydrate), 디에틸아연(diethylzinc), 디메틸아연(dimethylzinc), 디페닐아연(diphenylzinc), 디클로로(N,N,N',N'-테트라메틸렌-디아미노 아연(dichloro-(N,N,N',N'-tetramethylene-diamino zinc), 아연 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트)(zinc bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate), 아연 사이클로헥산부티레이트(zinc cyclohexanobutyrate) 및 3,5-디-tert-부틸살리실산 아연염(3,5-di-tert-butylsalicylic acid zinc salt)을 들 수 있다.

망간 유기 화합물들의 대표적인 예로는 망간 아세테이트(manganese acetate), 망간 아세테이트 디하이드레이트(manganese acetate dihydrate), 망간 아세테이트 테트라하이드레이트(manganese acetate tetrahydrate), 망간 아세틸아세토네이트(manganese acetylacetone) 및 망간 사이클로헥산부티레이트(manganese cyclohexanobutyrate)를 들 수 있다.

지르코늄 유기 화합물들의 대표적인 예로는 지르코늄(IV) 부톡사이드(zirconium(IV) butoxide; 테트라부틸 지르코네이트(tetrabutyl zirconate)), 지르코늄(IV) tert-부톡사이드(zirconium(IV) tert-butoxide; 테트라(ter-부틸)지르코네이트(tetra(ter-butyl)zirconate)), 지르코늄 에톡사이드(zirconium ethoxide; 테트라에틸 지르코네이트(tetraethyl zirconate)), 지르코늄 프로포록사이드(zirconium propoxide; 테트라프로필 지르코네이트(tetrapropyl zirconate)), 지르코늄(IV) 이소프로포록사이드 이소프로판올착물(zirconium(IV) isopropoxide isopropanol complex), 지르코늄 아세테이트, 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드(zirconium acetate hydroxyde), 지르코늄(V) 아세틸아세토네이트(zirconium(V) acetylacetone) 및 2,4 펜坦디온 지르코늄(IV) 유도체들(2,4 pentanedione zirconium(IV) derivatives)을 들 수 있다.

바나듐 유기화합물들의 대표적인 예로는 바나딜 이소프로포록사이드(vanadyl isopropoxide), 바나딜 아세틸아세토네이트(vanadyl acetylacetone) 및 바나듐(III) 아세틸아세토네이트(vanadium(III) acetylacetone)를 들 수 있다.

바람직하게, 상기 고분자 결합제는 2,000-14,000의 평균 무게 분자량을 갖는 노보락 수지 또는 그 유도체로 이루어진다.

바람직하게, 상기 고분자 결합제는 2종 이상의 노보락 수지의 혼합물이다. 바람직하게, 제 1 노보락은 3,000-5,000의 평균 무게 분자량을 갖고, 제 2 노보락은 6,000-10,000의 평균 무게 분자량을 갖는다.

본 발명의 하기하는 바람직한 첫 번째 실시예에 의하면, 조성물은 또한 780-1,400nm의 적외선 복사, 바람직하게는 780-1,100nm의 적외선 복사를 흡수하여 그것을 열로 바꿀 수 있는 적외선 흡수제를 포함한다.

본 발명의 조성물은 또한 염료를 포함한다.

본 발명의 조성물은 또한 가소제, 트리아진 및 표준 특성의 다른 첨가제를 포함한다. 특히, 가소제는 열에 대한 조성물의 감도가 현상액에 상당한 영향을 주지 않을 정도로 조성물의 감도를 변화시킴으로써 조성물의 질감(toughness)과 경도(hardness)를 변경하기 위한 목적으로 쓰인다.

바람직하게, 본 발명의 조성물은 또한 다른 다른 류들(classes)에 속하는 용해 억제제를 포함하는데, 그러한 용해 억제제의 예로는 몇몇 수산기(hydroxyl groups)가 지방족 카르복실산 또는 그의 반응성 유도체에 의해 에스테르화 되어 있는 히드록시화된 아크릴계 공중합체(hydroxylated acrylic copolymer) 또는 그의 유도체를 들 수 있다. 그렇게 더 추가된 열-민감성 용해 억제제들은 동일자에 출원인에 의해 출원된 다른 특허 출원의 주제로 본 출원의 참고문헌에 포함된다. 대표적인 상기 히드록시화된 아크릴계 공중합체들은 Hoechst 社의 Macrynal<sup>TM</sup> SM 510N, SM513, SM 515 또는 SM 516 또는 그들을 말레이산

무수물(maleic anhydride)과 부분 에스테르화시켜 얻어진 유도체들을 포함한다.

이하, 실시예 및 실험예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 본 발명이 하기 예에만 한정되는 것은 아니다.

<실시예 1> 열과 적외선 복사에 민감한 조성물들의 제조

하기 표 1에 나타낸 성분들의 혼합물(6g)을 상온(대략 25°C)에서 아세톤 : 메톡시프로판올이 30:70(w/w)로 섞인 혼합물 94g에 녹이고 성분들이 완전히 녹을 때까지 교반하였다.

얻어진 용액은 Schleicher & Schuell 社의 0860 타입의 필터를 사용한 종이에 여과시켰다(100mm).

[표 1]

조성물 번호	1	2	3	4	5	6
성분	(w/w)	(w/w)	(w/w)	(w/w)	(w/w)	(w/w)
R7100	46.9	50.4	53.9	57.4	20.1	67
PN320	20.1	21.6	23.1	24.6	46.9	0
Tyzor™ TE(*)	30	25	20	15	30	30
"Z"	3	3	3	3	3	3

(주 \*) 트리에탄올아미네이티드 티타늄  
이소프로록사이드(triethanolaminated titanium isopropoxide)

[표 2]

조성물 번호	7	8	9	10	11
성분	(w/w)	(w/w)	(w/w)	(w/w)	(w/w)
LB6564	67	60.3	53.6	46.9	72
PN320	0	6.7	13.4	20.1	0
Tyzor™ TE(*)	30	30	30	30	25
"Z"	3	3	3	3	3

[표 3]

조성물 번호	12	13	14
성분	(w/w)	(w/w)	(w/w)
R7100	39.9	46.9	53.9
PN320	17.1	20.1	23.1
Marcrynal™ SM 510 N	10	10	10
TYZOR TE	30	20	10
"Z"	3	3	3

[표 4]

조성물 번호	15	16	17
성분	(w/w)	(w/w)	(w/w)
R7100	39.9	46.9	53.9
PN320	17.1	20.1	23.1
변형된(modified) Marcrynal™ (*)	10	10	10
Tyzor™ TE	30	20	10
"Z"	3	3	3

[표 5]

조성물 번호	18	조성물 번호	19
성분	%(w/w)	성분	%(w/w)
R7100	44.8	R7100	58.3
PN320	22.2	PN320	24.9
Tyzor <sup>TM</sup> TE(*)	30	티타늄(IV) 부톡사이드 (Ti(IV) butoxide)	13.7
ADS 1060	3	"Z"	3

[표 6]

조성물 번호	20	조성물 번호	21
성분	%(w/w)	성분	%(w/w)
R7100	53.9	R7100	58.8
PN320	23.1	PN320	25.2
티타늄(IV) 에틸헥속사이드 (Ti(IV) ethylhexoxide)	20	티타늄(IV) 프로포록사이드 (Ti(IV) propoxide)	13
"Z"	3	"Z"	3

[표 7]

조성물 번호	22	조성물 번호	23
성분	%(w/w)	성분	%(w/w)
R7100	46.2	R7100	88
PN320	30.8	PN320	1
티타늄(IV) 이소프로포록사이드 (Ti(IV) isopropoxide)	20	티탄(IV) 이소프로포록사이드 (Ti(IV) isopropoxide)	8
"Z"	3	"Z"	3

[표 8]

조성물 번호	24	조성물 번호	25
성분	%(w/w)	성분	%(w/w)
R7100	62.3	LB6564	88
PN320	26.7	티탄(IV) 이소프로포록사이드 (Ti(IV) isopropoxide)	8
티탄(IV) 이소프로포록사이드 (Ti(IV) isopropoxide)	7	Basonyl Blu 636	1
Basonyl Blu 636	1	"Z"	3
ADS	3		

상기 표 1-8의 혼합물들은 또한 다음 용매들에 원전히 가용성이다: 메틸케톤(methylketone)[MEK]; 아세톤/MEK(5/95-95/5 w/w); MEK/2-메톡시이소프로판올(5/95-95/5 w/w);

아세톤/이소프로필알코올[IPA](5/95-95/5 w/w); MEK/IPA(5/95-95/5 w/w). 변형된 Macrynal<sup>TM</sup>은 다음과 같이 제조되었다:

## 시약들

Macrynal <sup>TM</sup> SM 510N <sup>(1)</sup>	32.0kg(75.24% w/w)
[ <sup>(1)</sup> Macrynal <sup>TM</sup> SM 510N은 약 160의 OH 수를 갖는다]	
말레인산 무수물	2.4kg(5.64% w/w)
히드로퀴논	22.5g(0.053% w/w)
트리에틸아민	108g(0.25% w/w)
부틸아세테이트	8.0kg(18.81% w/w)

## 방법

회전 텤플론 패들(rotating teflon paddle)을 갖는 0.45–0.5kW 전력의 기계적 교반기, 3ℓ의 적하 깔때기(dropping funnel)와 환류 콘덴서(reflux condenser)가 구비된 50ℓ의 탑-로딩(top-loading) 유리 반응기에 히드로퀴논을 넣었다. 이 반응기는 또한 두 개의 열전쌍 컨트롤(control)을 갖는 한 개의 가열 망태(heating mantle)를 갖는데, 두 개의 열전쌍 컨트롤 중 한 개는 반응기의 하부에 다른 하나는 가열 망태의 상부에 위치한다. 첨가가 끝나면, 교반기와 레지스터의 스위치를 켜고 첫째 가열 작용을 78℃로 두 번째 가열작용은 80℃로 설정하였다.

말레인산 무수물은 별도로 그 부피의 반인 부틸 아세테이트에 가열하고(50℃) 교반하여 녹이고, 그 안에 포함된 습기가 무수물을 산으로 바꾸는 것을 막기 위해서 공기와의 연장된 접촉을 피하였다.

반응기의 온도가 80℃에 다다랐을 때, 말레인산 무수물을 15분에 걸쳐서 첨가하였다.

말레이산 무수물을 용액을 함유한 용기를 남아있는 부틸 아세테이트 중 일부로 세척하였다.

별도로, 트리에틸아민과 남아 있는 부틸 아세테이트를 함유하는 용액을 준비하였고, 그 용액을 반응 혼합물에 약 1시간 동안 천천히 첨가하였다.

첨가가 끝났을 때, 첫 번째 레지스터의 온도를 88℃, 두 번째 레지스터의 온도를 90℃로 설정하였다.

반응 혼합물을 90℃의 온도에서 5시간 동안 반응하도록 하였다. 그리고 나서 가열 레지스터의 스위치를 끄고, 반응 혼합물을 교반하면서 냉각시켰다.

그렇게 얻어진 생성물은 본 발명의 조성물을 제조하는데 사용될 수 있고, 주로 원하던 에스테르화 생성물(50–60 %w/w)과 부틸아세테이트(40–50 %w/w)로 이루어졌다.

원하던 에스테르화 생성물은 다음과 같은 특징을 가졌다:

산도(Acidity) No. 75±10mg KOH/g

점성도(Viscosity)(컵 No. 3)<sup>\*</sup> 200<sup>\*</sup>

(\*) 점성도는 25℃에서 FORD 컵 방법으로 측정되었다

## &lt;실시예 2&gt; 포지티브 타입의 석판의 제조

상기 실시예 1의 조성물들을 표준 테크닉들에 의해 미리 처리한 알루미늄 지지판에 펼쳤다. 그렇게 코팅된 판을 MPM Instruments s.r.l.(Bernareggio, Milan, Italy) 社의 PID 시스템 M80-VF와 같은 강제 순환 오븐(forced circulation oven)에서 90℃의 온도로 8분 동안 건조하였다. 감광성 코팅의 중량은 1.5–2.0g/cm<sup>2</sup>이다.

최소 24시간 동안을 방지한 후, 얻어진 판들에 대해 하기하는 시험들을 하였다.

## &lt;시험예 1&gt; 탈염수내의 규산소오다 오수화물(sodium metasilicate pentahydrate)의 10% 용액에 대한 저항성

한 개의 2×30cm의 판 조각을 4cm/10초의 연속 "단계들"로 24℃의 10% 규산소오다 오수화물 용액을 함유하는 눈금이 매겨진 실린더에 담그었다.

이렇게 하여, 담금 시간에 따라 제 1단계의 눈금에 대해 10초에서부터 마지막 단계의 1분까지의 6개의 구분으로 이루어진 눈금이 얻어졌다.

그 결과를 하기 표 9에 나타내었다.

[표 9]

	단계들					
	1	2	3	4	5	6
조성물						
1		x	x			
2	x					
3	x					
4	x					
5	x					
6	x	x				
7	x					
8	x					
9	x					
10	x					
11	x					
12	x					
13	x					
14	x					
15	x					
16	x					
17	x					
18	x	x				
19	x					
20	x					
21	x					
22				x		
23	x					
24	x					
25		x	x			

상기 값들에서 알 수 있듯이 첫 번째 단계는 남아있는 코팅의 두께에 상관없이 눈으로 볼 수 있다; 값 1은 10초의 시간에 해당하는 것이고, 값 6은 60초의 시간에 해당한다.

조성물의 용액에 대한 저항성은 값 6일 때가 최고이고 값 1일 때가 최저이거나 0이다.

#### <시험예 2> 현상액 LAP98에 대한 저항성

한 개의  $2 \times 30\text{cm}$ 의 판 조각을  $4\text{cm}/10\text{초}$ 의 연속 "단계들"로  $24^\circ\text{C}$ 의 LAP98 용액을 함유하는 눈금이 매겨진 실린더에 담그었다.

LAP98은 다음 조성물들로 이루어졌다: 물(85% w/w), 규산소오다 오수화물(sodium metasilicate pentahydrate)(13% w/w), 계면활성제(0.5% w/w) 및 다른 첨가제들(1.5% w/w).

이렇게 하여, 담금 시간에 따라 제 1단계의 눈금에 대해 10초에서부터 마지막에 대해 1분까지 6개의 구분으로 이루어진 눈금이 얻어졌다. 그 결과를 하기 표 10에 나타내었다.

[표 10]

	단계들					
	1	2	3	4	5	6
조성물						
1						x
2						x
3				x		
4	x					
5	x					

6					x
7					x
8			x		
9	x				
10	x				
11				x	
12					x
13	x				
14	x				
15					x
16	x				
17	x				
18				x	x
19					x
20		x	x		
21					x
22			x	x	
23					x
24	x	x			
25					x

상기 값들에서 알 수 있듯이 첫 번째 단계는 남아있는 코팅의 두께에 상관없이 눈으로 볼 수 있다; 값 1은 10초의 시간에 해당하는 것이고, 값 6은 60초의 시간에 해당한다. 조성물의 용액에 대한 저항성은 값 6일 때가 최고이고 값 1일 때가 최저이거나 0이다.

#### <시험예 3> 이소프로필 알코올에 대한 저항성

한 개의  $2 \times 30\text{cm}$ 의 판 조각을  $4\text{cm}/10\text{초}$ 의 연속 "단계들"로  $24^\circ\text{C}$ 의 40% 이소프로필 알코올 수용액을 함유하는 눈금이 매겨진 실린더에 담그었다.

이렇게 하여, 담금 시간에 따라 제 1단계의 눈금에 대해 1분에서부터 마지막에 대해 6분까지의 6개의 구분으로 이루어진 눈금이 얻어졌다. 담근 후, 이소프로필 알코올 용액에 의해 야기되는 감광성 층의 악화 정도를 평가하기 위해서 각각의 조각의 표면에 접착밴드를 붙이고, 즉시 당겨서 제거하였다. 그 결과를 하기 표 11에 나타내었다.

[표 11]

	단계들					
조성물	1	2	3	4	5	6
1						x
2						x
3	x					
4	x					
5	x					
6						x
7	x					
8	x					
9	x					
10	x					
11	x					
12					x	
13	x					
14	x					
15				x	x	
16	x					
17	x					
18					x	
19		x				
20		x				
21		x				
22			x			
23	x	x				
24		x				
25						x

상기 값들에서 알 수 있듯이 첫 번째 단계는 남아있는 코팅의 두께에 상관없이 눈으로 볼 수 있다; 값 1은 1분의 시간에 해당하는 것이고, 값 6은 6분의 시간에 해당한다. 조성물의 용액에 대한 저항성은 값 6일 때가 최고이고 값 1일 때가 최저이거나 0이다.

#### <시험예 4> 적외선 복사에의 노출

단위 면적 당 같은 중량 분포를 갖는 판의 6개의 다른 지대들을 소프트웨어로 조절되고 공칭파장(nominal wavelength) 830nm(No. 18의 조성물을 제외한 모든 조성물들)와 공칭파장 1060nm(No. 18의 조성물만)를 갖는 레이저빔을 사용하여 하기 에너지값/cm<sup>2</sup> 즉, 300mJ/cm<sup>2</sup>, 250mJ/cm<sup>2</sup>, 150mJ/cm<sup>2</sup>, 100mJ/cm<sup>2</sup>, 75mJ/cm<sup>2</sup> 및 50mJ/cm<sup>2</sup>에 감광시켰다.

감광된 판들을 참고적으로 Lastra S.p.A 社의 LAP98을 현상액으로 사용한 얇은 쟁반에서 24-25°C의 온도로 45초 동안 교반하면서 담그고, 15초 동안 면 패드(cotton pad)로 닦아 즉시 현상시켰다.

시험 결과들을 표 12 및 표 13에 나타내었다.

[표 12]

조성물	기부(base)의 청결 <sup>3</sup>					
	A <sup>1</sup> 300 mJ/cm <sup>2</sup>	B <sup>2</sup> 300 mJ/cm <sup>2</sup>	A 250 mJ/cm <sup>2</sup>	B 250 mJ/cm <sup>2</sup>	A 150 mJ/cm <sup>2</sup>	B 150 mJ/cm <sup>2</sup>
1	예	예	예	아니오	아니오	아니오
2	예	예	예	예	아니오	아니오
3	예	예	예	예	예	아니오

4	예	예	예	예	예	예
7	예	예	예	예	아니오	아니오
18	예	예	예	예	아니오	아니오
19	예	예	예	예	예	예
20	예	예	예	예	예	예
21	예	예	예	예	예	예
22	예	예	예	예	예	예
23	예	예	예	예	예	예
24	예	예	예	예	예	예
25	예	예	예	예	예	예

주1) A는  $1.6\text{--}1.8\text{g}/\text{m}^2$ 의 에멀젼에 해당한다.

주2) B는  $1.6\text{--}1.8\text{g}/\text{m}^2$ 의 에멀젼에 해당한다.

주3) 용어 "기부의 청결"은 현상액이 레이저 복사에 감광된 부분들의 조성물을 제거하였음을 뜻하기 위해 사용된 것이다.

[표 13]

조성물	기부(base)의 청결 <sup>3</sup>					
	A <sup>1</sup> 100 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	B <sup>2</sup> 100 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	A 75 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	B 75 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	A 50 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	B 50 $\text{mJ}/\text{cm}^2$
1	아니오	아니오	아니오	아니오	아니오	아니오
2	아니오	아니오	아니오	아니오	아니오	아니오
3	아니오	아니오	아니오	아니오	아니오	아니오
4	예	예	예	예	예	예
7	아니오	아니오	아니오	아니오	아니오	아니오
18	아니오	아니오	아니오	아니오	아니오	아니오
19	아니오	예	아니오	아니오	아니오	아니오
20	예	예	예	예	예	예
21	예	예	예	예	아니오	아니오
22	아니오	아니오	아니오	아니오	아니오	아니오
23	아니오	아니오	아니오	아니오	아니오	아니오
24	예	예	예	예	아니오	아니오
25	아니오	아니오	아니오	아니오	아니오	아니오

주1) A는  $1.6\text{--}1.8\text{g}/\text{m}^2$ 의 에멀젼에 해당한다.

주2) B는  $1.6\text{--}1.8\text{g}/\text{m}^2$ 의 에멀젼에 해당한다.

주3) 용어 "기부의 청결"은 현상액이 레이저 복사에 감광된 부분들의 조성물을 제거하였음을 뜻하기 위해 사용된 것이다.

#### < 시험 예 5 > 기계적 연마에 대한 저항성

인쇄 사이클 동안 판(plate)이 겪는 기계적, 화학적 연마에 대한 모의실험을 하기 위해서, 조성물 1-4 및 7, 18-25의 조성물에 해당하는 판들의 시료들을 수평면(level surface)에 고정시키고 50% 이소프로필 알코올에 흠뻑 젖은 면 패드에 가까이 접촉하는 곳에 놓았다. 패드는 진동 운동(oscillatory motion)으로 시험 중인 시료들에 연속적인 연마를 줄 수 있는 압축 공기 시스템에 붙어 있는 팔에 의해 움직였다. 각각의 조성물에 대하여, 에멀젼을 완전히 제거할 때까지 최대 통과 회수를 기록하였다. 통과 회수(number of passes)로 표현된 결과들을 하기 표 14에 재현하였다.

[표 14]

조성물	통과 회수
1	100
2	30
3	15
4	5
7	30
18	100
19	70
20	20
21	90
22	100
23	60
24	95
25	600

### 발명의 효과

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 적외선 복사와 열에 민감한 조성물로 코팅된 포지티브 타입의 석판은 현상액에 대한 우수한 저항성과 기계적 연마에 대한 우수한 강도를 나타낼 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

고분자 결합제(polymeric binder)와 원소의 주기율표의 3A족(group) 또는 전이 그룹 금속의 유기 금속화합물, 그 금속의 유기염 또는 그 금속의 무기염의 유기 착물(complex) 중 하나이지만, 메탈로센(metallocene)은 아닌 용해 억제제(solubility inhibitor)로 이루어진 포지티브 타입(positive type)의 열-민감성(heat-sensitive) 조성물.

##### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 3A족에 속하는 금속이 알루미늄 또는 봉소임을 특징으로 하는 포지티브 타입의 열-민감성 조성물.

##### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 전이 그룹에 속하는 금속이 티타늄(IV), 철(II) 및 철(III), 구리(II), 크롬(III), 코발트(II), 망간(II), 텉스텐(IV), 바나듐, 지르코늄 또는 아연임을 특징으로 하는 포지티브 타입의 열-민감성 조성물.

##### 청구항 4

제 1항 내지 제 3항에 있어서, 상기 유기 금속 화합물들은 탄소수 1-10의 지방족 그룹들과 탄소수 3-6의 지방족 고리 그룹들에서 선택된 적어도 1개의 유기 부분을 포함함을 특징으로 하는 포지티브 타입의 열-민감성 조성물.

##### 청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 지방족 그룹들이 탄소수 1-10의 알킬, 알콕실 또는 알킬카르복실 그룹임을 특징으로 하는 포지티브 타입의 열-민감성 조성물.

##### 청구항 6

제 1항 내지 제 5항에 있어서, 상기 티타늄(IV)의 유기 화합물이 티타늄(IV) 이소프로포사이드(titanium(IV) isopropoxide), 티타늄(IV) 프로포사이드(titanium(IV) propoxide), 티타늄(IV) 부톡사이드(titanium(IV) butoxide), 티타늄(IV) 에톡사이드(titanium(IV) ethoxide), 티타늄(IV) 2-에틸헥속사이드(titanium(IV) 2-ethylhexoxide), 티타늄(IV) 메톡사이드(titanium(IV) methoxide), 티타늄(IV) 디이소프로포사이드 비스(아세틸아세토네이토)(titanium(IV) diisopropoxide bis(acetylacetonato)) 및 티타늄(IV)(트리에탄올아미네이토)(titanium(IV)(triethanolaminato)로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 포지티브 타입의 열-민감성 조성물.

##### 청구항 7

제 1항 내지 제 6항에 있어서, 상기 티타늄(IV)의 무기염의 유기 착물이 티타늄테트라클로라이드(titanium tetrachloride)와 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)의 착물 또는 테트라클로로비스(테트라하이드로퓨란)티타늄(tetrachlorobis(tetrahydrofuran)titanium)임을 특징으로 하는 포지티브 타입의 열-민감성 조성물.

**청구항 8**

제 1항 내지 제 5항에 있어서, 상기 구리의 유기 화합물이 구리(II) d-글루코네이트(copper(II) d-gluconate), 구리(II) 아세테이트 모노하이드레이트(copper(II) acetate monohydrate), 구리(II) 아세테이트 하이드레이트(copper(II) acetate hydrate), 구리(II) 아세틸아세토네이트(copper(II) acetylacetone), 구리(II) 2-에틸헥사노에이트(copper(II) 2-ethylhexanoate), 구리(II) 사이클로헥산부티레이트(copper(II) cyclohexanebutyrate), 2,4-펜тан디온 구리(II) 유도체들(2,4-pentanedione copper(II) derivatives), 구리(II) 아세테이트(copper(II) acetate) 및 구리(II) 메톡사이드(copper(II) methoxide)로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 포지티브 타입의 열-민감성 조성물.

**청구항 9**

제 1항 내지 제 5항에 있어서, 상기 철의 유기 화합물들이 철(II) d-글루코네이트 디하이드레이트(iron(II) d-gluconate dihydrate), 철(III) 아세틸아세토네이트(iron(III) acetylacetone), 2,4-펜탄디온 철(III) 유도체들(2,4-pentanedione iron(III) derivatives) 및 철(II) 아세테이트(iron(II) acetate)로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 포지티브 타입의 열-민감성 조성물.

**청구항 10**

제 1항 내지 제 5항에 있어서, 상기 아연의 유기 화합물들이 아연 아세틸아세토네이트(zinc acetylacetone), 아연 아세틸아세토네이트 하이드레이트(zinc acetylacetone hydrate), 아연 아세테이트(zinc acetate), 아연 아세테이트 디하이드레이트(zinc acetate dihydrate), 디에틸아연(diethylzinc), 디메틸아연(dimethylzinc), 디페닐아연(diphenylzinc), 디클로로(N,N,N',N')-테트라메틸렌-디아미노 아연(dichloro-(N,N,N',N')-tetramethylene-diamino zinc), 아연 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트)(zinc bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate), 아연 사이클로헥산부티레이트(zinc cyclohexanebutyrate) 및 3,5-di-tert-부틸살리실산 아연염(3,5-di-tert-butylsalicylic acid zinc salt)로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 포지티브 타입의 열-민감성 조성물.

**청구항 11**

제 1항 내지 제 5항에 있어서, 상기 알루미늄 유기 화합물들이 알루미늄 아세테이트(aluminium acetate), 알루미늄 아세틸아세토네이트(aluminium acetylacetone), 알루미늄 이소프로포사이드(aluminium isopropoxide), 알루미늄 트리-sec-부록사이드(aluminium tri-sec-butoxide), 디에틸 알루미늄 클로라이드(diethyl aluminium chloride), 디에틸 알루미늄 에톡사이드(diethyl aluminium ethoxide), 디이소부틸 알루미늄 하이드라이드(disobutyl aluminium hydride) 및 트리이소부틸 알루미늄(triisobutyl aluminium)로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 포지티브 타입의 열-민감성 조성물.

**청구항 12**

제 1항 내지 제 5항에 있어서, 상기 봉소의 유기화합물들이 트리이소프로필 보레이트(triisopropyl borate), 트리부틸 보레이트(tributyl borate), 트리에틸 보란(triethyl borane), 트리에틸 보레이트(triethyl borate), 브로모디메틸 보란(bromodimethyl borane), 트리페닐 보란(triphenyl borane), B-메톡시 디이소피노 캄페닐 보란(B-methoxy diisopino camphenyl borane), DIP-클로라이드(DIP-chloride), B-클로로 디이소피노 캄페닐 보란(B-chloro diisopino camphenyl borane), B-브로모카데콜 보란(B-bromocathecol borane), 2-브로모-1,3,2-벤조디옥사보를(2-bromo-1,3,2-benzodioxaborole) 및 브로모 디메틸 보란(bromo dimethyl borane)으로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 포지티브 타입의 열-민감성 조성물.

**청구항 13**

제 1항 내지 제 5항에 있어서, 상기 망간의 유기화합물들이 망간 아세테이트(manganese acetate), 망간 아세테이트 디하이드레이트(manganese acetate dihydrate), 망간 아세테이트 테트라하이드레이트(manganese acetate tetrahydrate), 망간 아세틸아세토네이트(manganese acetylacetone) 및 망간 사이클로헥산부티레이트(manganese cyclohexanebutyrate)로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 포지티브 타입의 열-민감성 조성물.

**청구항 14**

제 1항 내지 제 5항에 있어서, 상기 지르코늄의 유기화합물들이 지르코늄(IV) 부록사이드(zirconium(IV) butoxide), 지르코늄 에톡사이드(zirconium ethoxide), 지르코늄 프로포사이드(zirconium propoxide), 지르코늄(IV) 이소프로포사이드 이소프로판올 복합물(zirconium(IV) isopropoxide isopropanol complex), 지르코늄 아세테이트(zirconium acetate), 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드(zirconium acetate hydroxyde), 지르코늄(IV) 아세틸아세토네이트(zirconium(IV) acetylacetone) 및 2,4-펜탄디온 지르코늄(IV) 유도체들(2,4-pentanedione zirconium(IV) derivatives)로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 포지티브 타입의 열-민감성 조성물.

**청구항 15**

제 1항 내지 제 5항에 있어서, 상기 바나듐의 유기화합물들이 바나딜 이소프로포사이드(vanadyl isopropoxide), 바나딜 아세틸아세토네이트(vanadyl acetylacetone) 및 바나듐(III) 아세틸아세토네이

트(vanadium(III) acetylacetone) 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 포지티브 타입의 열-민감성 조성물.

#### 청구항 16

제 1항 내지 제 15항에 있어서, 상기 고분자 결합제가 노보락(novolac) 수지를 포함함을 특징으로 하는 포지티브 타입의 열-민감성 조성물.

#### 청구항 17

제 1항 내지 제 16항에 있어서, 상기 포지티브 타입의 열-민감성 조성물이 780-1400nm의 적외선 복사를 흡수할 수 있는 적외선 흡수제를 더 포함함을 특징으로 하는 포지티브 타입의 열-민감성 조성물.

#### 청구항 18

제 1항 내지 제 17항에 있어서, 상기 용해억제제가 일부 하이드록시기(hydroxyl group)가 카르복실산 또는 그것의 반응성 유도체에 의해 에스테르화한 하이드록시화 아크릴 공중합체(hydroxylated acrylic copolymer) 또는 그것의 유도체 또한 포함함을 특징으로 하는 포지티브 타입의 열-민감성 조성물.

#### 청구항 19

고분자 결합제(polymeric binder)와 원소의 주기율표의 3A족(group) 또는 전이 그룹 금속의 유기 금속 화합물, 그 금속의 유기염 또는 그 금속의 무기염의 유기 착물(complex) 중 하나이지만, 메탈로센(metallocene)은 아닌 용해 억제제(solubility inhibitor)로 이루어진 포지티브 타입(positive type)의 레이저-민감성(laser-sensitive) 조성물.

#### 청구항 20

고분자 결합제(polymeric binder)와 원소의 주기율표의 3A족(group) 또는 전이 그룹 금속의 유기 금속 화합물, 그 금속의 유기염 또는 그 금속의 무기염의 유기 착물(complex) 중 하나이지만, 메탈로센(metallocene)은 아닌 용해 억제제(solubility inhibitor)로 이루어진 열-민감성 조성물로 코팅된 포지티브 타입(positive type)의 석판(lithographic plate).

#### 청구항 21

제 20항에 있어서, 상기 3A족에 속하는 금속이 알루미늄 또는 봉소임을 특징으로 하는 석판.

#### 청구항 22

제 20항에 있어서, 상기 전이 그룹에 속하는 금속이 티타늄(IV), 철(II) 및 철(III), 구리(II), 크롬(III), 코발트(II), 망간(II), 텉스텐(IV), 바나듐, 지르코늄 또는 아연임을 특징으로 하는 석판.

#### 청구항 23

제 20항 내지 제 22항에 있어서, 상기 유기 금속 화합물이 탄소수 1-10의 지방족 그룹들과 탄소수 3-6의 지방족 고리 그룹들에서 선택된 적어도 1개의 유기 부분을 포함함을 특징으로 하는 석판.

#### 청구항 24

제 23항에 있어서, 상기 지방족 그룹들은 탄소수 1-10의 알킬, 알콕실 또는 알킬카르복실 그룹임을 특징으로 하는 석판.

#### 청구항 25

제 20항 내지 제 24항에 있어서, 상기 티타늄(IV)의 유기 화합물이 티타늄(IV) 이소프로포사이드(titanium(IV) isopropoxide), 티타늄(IV) 프로포사이드(titanium(IV) propoxide), 티타늄(IV) 부톡사이드(titanium(IV) butoxide), 티타늄(IV) 에톡사이드(titanium(IV) ethoxide), 티타늄(IV) 2-에틸헥속사이드(titanium(IV) 2-ethylhexoxide), 티타늄(IV) 메톡사이드(titanium(IV) methoxide), 티타늄(IV) 디이소프로포사이드 비스(아세틸아세토네이토)(titanium(IV) diisopropoxide bis(acetylacetone)) 및 티타늄(IV)(트리에탄올아미네이토)(titanium(IV)(triethanolaminato)로 이루어진 그룹에서 선택된 것임을 석판.

#### 청구항 26

제 20항 내지 제 25항에 있어서, 상기 티타늄(IV)의 무기염의 유기 착물이 티타늄 테트라클로라이드(titanium tetrachloride)와 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)의 착물 또는 테트라클로로비스(테트라하이드로퓨란)티타늄(tetrachlorobis(tetrahydrofuran)titanium)임을 특징으로 하는 석판.

#### 청구항 27

제 20항 내지 제 24항에 있어서, 상기 구리의 유기 화합물이 구리(II) d-글루코네이트(copper(II) d-gluconate), 구리(II) 아세테이트 모노하이드레이트(copper(II) acetate monohydrate), 구리(II) 아세테이트 하이드레이트(copper(II) acetate hydrate), 구리(II) 아세틸아세토네이트(copper(II) acetylacetone), 구리(II) 2-에틸헥사노에이트(copper(II) 2-ethylhexanoate), 구리(II) 사이클로헥산부티레이트(copper(II) cyclohexanebutyrate), 2,4 펜坦디온 구리(II) 유도체들(2,4-pentanedione copper(II) derivatives), 구리(II) 아세테이트(copper(II) acetate) 및 구리(II)

메톡사이드(copper(II) methoxide)로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 석판.

#### 청구항 28

제 20항 내지 제 24항에 있어서, 상기 철의 유기 화합물들이 철(II) d-글루코네이트 디하이드레이트(iron(II) d-gluconate dihydrate), 철(III) 아세틸아세토네이트(iron(III) acetylacetone), 2,4 펜탄디온 철(III) 유도체들(2,4-pentanedione iron(III) derivatives) 및 철(II) 아세테이트(iron(II) acetate)로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 석판.

#### 청구항 29

제 20항 내지 제 24항에 있어서, 상기 아연의 유기 화합물들이 아연 아세틸아세토네이트(zinc acetylacetone), 아연 아세틸아세토네이트 하이드레이트(zinc acetylacetone hydrate), 아연 아세테이트(zinc acetate), 아연 아세테이트 디하이드레이트(zinc acetate dihydrate), 디에틸아연(diethylzinc), 디메틸아연(dimethylzinc), 디페닐아연(diphenylzinc), 디클로로-(N,N,N',N')-테트라메틸렌-디아미노 아연(dichloro-(N, N, N', N')-tetramethylene-diamino zinc), 아연 비스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵тан디오네이트)(zinc bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate), 아연 사이클로헥산부티레이트(zinc cyclohexanobutyrate) 및 3,5-di-tert-부틸살리실산 아연염(3,5,-di-tert-butylsalicylic acid zinc salt)로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 석판.

#### 청구항 30

제 20항 내지 제 24항에 있어서, 상기 알루미늄 유기 화합물들이 알루미늄 아세테이트(aluminium acetate), 알루미늄 아세틸아세토네이트(aluminium acetylacetone), 알루미늄 이소프로포록사이드(aluminum isopropoxide), 알루미늄 트리-sec-부톡사이드(aluminium tri-sec-butoxide), 디에틸 알루미늄 클로라이드(diethyl aluminium chloride), 디에틸 알루미늄 에톡사이드(diethyl aluminium ethoxide), 디이소부틸 알루미늄 하이드라이드(disobutyl aluminium hydride) 및 트리이소부틸 알루미늄(trisobutyl aluminium)로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 석판.

#### 청구항 31

제 20항 내지 제 24항에 있어서, 상기 봉소의 유기화합물들이 트리이소프로필 보레이트(triisopropyl borate), 트리부틸 보레이트(tributyl borate), 트리에틸 보란(triethyl borane), 트리에틸 보레이트(triethyl borate), 브로모디메틸 보란(bromodimethyl borane), 트리페닐 보란(triphenyl borane), B-메톡시 디이소피노 캄페닐 보란(B-methoxy diisopino camphenyl borane), DIP-클로라이드(DIP-chloride), B-클로로 디이소피노 캄페닐 보란(B-chloro diisopino camphenyl borane), B-브로모카데콜 보란(B-bromocathecol borane), 2-브로모-1,3,2-벤조디옥사보를(2-bromo-1,3,2-benzodioxaborole) 및 브로모 디메틸 보란(bromo dimethyl borane)으로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 석판.

#### 청구항 32

제 20항 내지 제 24항에 있어서, 상기 망간의 유기화합물들이 망간 아세테이트(manganese acetate), 망간 아세테이트 디하이드레이트(manganese acetate dihydrate), 망간 아세테이트 테트라하이드레이트(manganese acetate tetrahydrate), 망간 아세틸아세토네이트(manganese acetylacetone) 및 망간 사이클로헥산부티레이트(manganese cyclohexanobutyrate)로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 석판.

#### 청구항 33

제 20항 내지 제 24항에 있어서, 상기 지르코늄의 유기화합물들이 지르코늄(IV) 부톡사이드(zirconium(IV) butoxide), 지르코늄 에톡사이드(zirconium ethoxide), 지르코늄 프로포록사이드(zirconium propoxide), 지르코늄(IV) 이소프로포록사이드 이소프로판올 착물(zirconium(IV) isopropoxide isopropanol complex), 지르코늄 아세테이트(zirconium acetate), 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드(zirconium acetate hydroxyde), 지르코늄(IV) 아세틸아세토네이트(zirconium(IV) acetylacetone) 및 2,4-펜탄디온 지르코늄(IV) 유도체들(2,4-pentanedione zirconium(IV) derivatives)로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 석판.

#### 청구항 34

제 20항 내지 제 24항에 있어서, 상기 바나듐의 유기화합물들이 바나딜 이소프로포록사이드(vanadyl isopropoxide), 바나딜 아세틸아세토네이트(vanadyl acetylacetone) 및 바나듐(III) 아세틸아세토네이트(vanadium(III) acetylacetone)로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 석판.

#### 청구항 35

제 20항 내지 제 34항에 있어서, 상기 고분자 결합제가 노보락(novolac) 수지를 포함함을 특징으로 하는 석판.

#### 청구항 36

제 20항 내지 제 35항에 있어서, 상기 석판이 780-1400nm의 적외선 복사를 흡수할 수 있는 적외선 흡수제를 더 포함함을 특징으로 하는 석판.

#### 청구항 37

제 20항 내지 제 36항에 있어서, 상기 용해액제제가 일부 하이드록시기(hydroxyl group)가 카르복실산 또는 그것의 반응성 유도체에 의해 에스테르화한 하이드록시화 아크릴 공중합체(hydroxylated acrylic copolymer) 또는 그것의 유도체 또한 포함함을 특징으로 하는 석판.