

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
G03C 1/70  
G03F 7/26

(45) 공고일자 1988년 10월 20일  
(11) 공고번호 특 1988-0002258

(21) 출원번호	특 1981-0005109	(65) 공개번호	특 1983-0008201
(22) 출원일자	1981년 12월 21일	(43) 공개일자	1983년 11월 16일
(30) 우선권주장	P3048502.0 1980년 12월 22일 독일(DE)		
(71) 출원인	핵스트 아크티엔 게젤샤프트 빌리 베틀라우퍼, 쿠르트 오일러 독일연방공화국 프랑크푸르트 마인 브뤼닝스트라세 45		

(72) 발명자  
 울리히 가이슬러  
 독일연방공화국 6000 프랑크푸르트 루프레히트스트라세 22  
 하이드 스프렝 겔  
 독일연방공화국 6200 비이스 바덴 엘자-브랜드 스트림 스트라세 10  
 발터 헤르비그  
 독일연방공화국 6232 배드조덴 하젠패드 7  
 맨프레드 하젠자예거  
 독일연방공화국 6200 비이스바덴 자이시그베그 28

(74) 대리인  
 이병호

**심사관 : 송재근 (책자공보 제1472호)**

**(54) 방사선에 의해 중합가능한 조성물**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

방사선에 의해 중합가능한 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 필수성분으로서 중합성 결합제, 방사선에 의해 활성화될 수 있는 중합개시제, 분자내에 적어도 두개의 우레탄 그룹을 갖는 다가 하이드록시 화합물의, 자유라디칼에 의해 중합 가능한 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르를 함유하는, 방사선 특히 빛에 의해 중합가능한 조성물에 관한 것이다.

이러한 형태의 조성물은 공지되어 있으며, 인쇄판, 감광성 내식막 및 블록영상 제조에 사용되는 방사선 감수성, 특히 감광성 기록재의 제조에 특히 유효하다.

독일연방공화국 공개특허공보 제 2,064,079호에는 중합성 화합물로서 적어도 하나의 추가의 유리 하이드록시그룹을 함유하는 다가 알콜의 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르, 예를들면, 하이드록시에틸 메타크릴산 에스테르와 디이소시아네이트와의 반응생성물을 함유하는 광중합성 조성물이 기술되어 있다. 이들 조성물은 비교적 취성이 있는 빛-경화 생성물을 형성하는 경향이 있다. 또한 이들 조성물은 단량체가 약간의 승온에서도 현저한 증기압을 갖기 때문에, 한정된 저장 수명을 갖는다.

독일연방공화국 공개특허공보 제 2,361,041호에서는 분자내에 2개이상의 우레탄 그룹 이외에 폴리에테르 단위를 갖는 유사한 중합성 화합물을 함유하는 조성물이 기술되어 있다. 이들 조성물은 한정된 교차 결합 밀도만을 제공하기 때문에 대기 산소에 비교적 민감하다.

독일연방공화국 공개특허공보 제 2,822,190호에는 특정 목적을 위해, 예를들어 건조상태로 이동될 수 있는 감광성 내식막층 제조를 위해 다수의 장점을 갖고 있는 우레탄 그룹을 함유하는 고분자량 단량체와의 조성물이 기술되어 있다. 그러나, 이러한 조성물도 분자량단위당 중합성 그룹의 함량이 낮기 때문에 한정된 교차결합밀도를 갖는 생성물을 제공한다.

미합중국 특허 명세서 제 3,850,770호 및 제 4,198,238호 및 유럽 공개특허공보 제 9,967호에는 유사한 중합성 올리고우레탄이 기술되어 있다.

이러한 중합성 화합물로 제조된 및 감수성 또는 방사선-감수성 기록재는 탁월한 특성을 갖고 있으나 이러한 특성은 대부분의 경우에 특정한 단점을 수반하게 된다. 따라서, 폴리에테르 그룹을 함유하는 고분자량의 올리고우레탄이 노출된 상태와 노출되지 않은 상태에서 우수한 기계적 특성을 갖는 층을

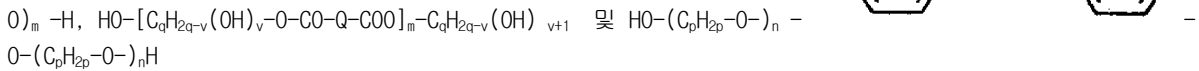
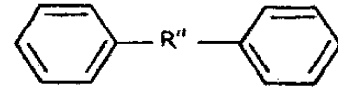
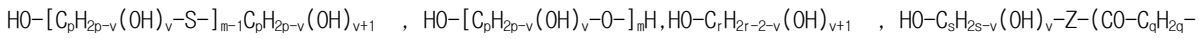
제공하더라도, 이러한 물질에서 수득되는 교차결합 밀도는 특정한 저분자량 단량체의 경우에서 보다 낮다. 다수의 단량체, 특히 수용성/알칼리성 매체에서 현상될 수 있는 바람직한 결합제와 결합된 단량체는 점성층을 제공한다. 또한, 공지 물질은 거의 모두 대기 산소에 대한 감수성이 바람직한 것보다 더 크다.

본 발명의 목적은 방사선에 의해 중합이 가능하고 방사선에 대해 감수성이 높으며 결정화하려는 경향이 없으나, 그럼에도 불구하고 비점성 표면을 갖는 층을 제공하는 조성물을 제공하는데 있다. 특히, 조성물은 대기산소 존재하에 유익한 특성, 즉 산소-억제 차단층이 없이 현상되어야 하기 때문에 가능한한 우수한 상반성을 나타내야 한다.

본 발명의 주제는 방사선에 의해 중합이 가능하고 필수성분으로서 중합성 결합제, 방사선에 의해 활성화 될 수 있는 중합개시제 및 분자내에 적어도 두개의 우레탄 그룹을 갖는 다가 하이드록시 화합물의 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르를 함유하는 조성물이다.

본 발명의 조성물은 상기 에스테르가 글리세롤 디메타크릴산 에스테르 또는 글리세롤 디아크릴산 에스테르와 2 내지 6개의 애그룹을 갖는 다가 하이드록시 화합물을 디이소시아네이트와 반응시켜 수득된 폴리이소시아네이트와의 반응생성물, 또는 글리세롤 디메타크릴산 에스테르 또는 글리세롤 디아크릴산 에스테르와 디이소시아네이트와의 반응 생성물임을 특징으로 한다.

다가 하이드록시 화합물은 애 그룹이 2 또는 3개, 특히 2개인 것이 바람직하며, 다음 일반식을 갖는 화합물이 바람직하다.



상기식에서, R''는 O, S, CR<sub>2</sub> 또는 SO<sub>2</sub> 이고, Q는 페닐렌그룹 또는 C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub> 또는 C<sub>q</sub>H<sub>2q-2</sub> 그룹이며, R은 수소원자 또는 메틸그룹이고, Z는 O 또는 NR이며, n은 0 내지 20의 정수이고, m은 1 내지 40의 정수이며, p는 2 내지 20의 정수이고, q는 2 내지 10의 정수이며, r은 4 내지 20의 정수이고, s는 2 내지 10의 정수이며, v는 0 내지 4의 정수이고, p, q 및 s는 v보다 2이상 크며 r은 v보다 4이상 크다.

일반적으로, 디이소시아네이트는 일반식 OCN-X-NCO(여기서, X는 탄화수소라디칼, 특히 탄소수 2 내지 20의 포화 지방족 또는 지환족 탄화수소라디칼이다)의 화합물이다.

글리세롤 디메타크릴산 에스테르의 반응생성물은 통상적으로 글리세롤아크릴산 에스테르의 반응생성물보다 바람직하다.

다가 하이드록시화합물과 디이소시아네이트를 반응시켜 수득된 폴리이소시아네이트는 분자당 평균 2 내지 40개, 특히 2 내지 20개의 메탄그룹을 함유한다.

적어도 단파장가시광선의 에너지에 상응하는 에너지를 갖는 방사선이면 본 발명이 조성물을 민감하게 만드는 전자기방사선으로 적합하다. 300 내지 500nm의 광파장이 바람직하나, X-선, 전자방사선, 미립자방사선 및 레이저 방사선도 중합화를 개시하는데 적합하다. 특정한 경우에, 개시제 시스템을 공지된 방법으로 원하는 방사선에 적합하게 하거나 또는 이방사선에 민감하게 할 수 있다.

중합화할 수 있는 우레탄을 제조하는데 사용되는 폴리올 성분으로는 폴리에테르 폴리올, 특히 포화된 화합물, 즉 일반식 HO-[C<sub>p</sub>H<sub>2p-v</sub>(OH)<sub>v</sub>-O]<sub>m</sub>H의 화합물이 바람직하다.

P 값은 2 내지 10, 특히 2 내지 4가 바람직하다. 불포화된 폴리올을 사용할 경우, 이들 폴리올은 폴리올단위당 4 내지 10개의 탄소원자를 갖는 것이 바람직하다.

특정한 목적, 예를들면 특정한 기계적 특성 또는 높은 광민감성을 얻기 위하여는, 폴리에스테르 폴리올을 사용하는 것이 유익할 수 있다. 이들은 공지된 방법으로 디카복실산 단위와 폴리올단위, 또는 하이드록시카복실산 단위들로 부터 합성할 수 있다. 여기에서는 q=3 내지 6을 갖는 하이드록시카복실산이 바람직하다.

하이드록시카복실산으로 부터 합성된 폴리에스테르디올은 통상적으로 H-활성 화합물 HO-C<sub>s</sub>H<sub>2s</sub>-Z-H 분자로 개환시켜 락톤으로 부터 제조된다. 이 화합물에서는 S는 바람직하게는 2 내지 6의 값을 가지며, Z는 바람직하게는 산소원자이다.

폴리에스테르 디올과 폴리에테르 디올의 단위수는 이들 화합물의 특성과 분자의 잔여 단위, 결합제의 특성과 목적하는 용도에 좌우된다. 분자내에 비교적 긴 폴리옥시메틸렌 쇠를 갖고 있는 중합가능한 화합물은 매우 친수성이 크며 수용성 현상액으로 쉽게 현상된다. 친수성이 적은 결합제를 사용할 경우에도, 폴리에테르 그룹을 갖는 단량체는 일반적으로 매우 적합하다. 이와 대조적으로, 고급 알킬렌라디칼을 갖는 폴리옥시알킬렌 그룹 또는 폴리에스테르그룹을 함유하는 단량체의 경우에, 현상액에 유기용매를 가하지 않고 물질을 현상시키기 위하여는 친수성이 더 큰 결합제를 사용하는 것이 필요하다. 대부분의 경우에 m=2 내지 25, 특히 3 내지 15를 갖는 화합물이 바람직하다.

적합한 디이소시아네이트의 예는 톨일렌 디이소시아네이트, 크실일렌 디이소시아네이트, 나프틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 사이클로헥실렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 2몰의 톨일렌 디이소시아네이트 또는 디페닐메탄 디이소시아네이트와 1몰의 폴리테트라하이드로푸란의

반응생성물이다.

적합한 단량체성 또는 중합체성 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 2-에틸-1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올, 1,4-비스-하이드록시메틸사이클로헥산, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 분자량 200 내지 약 1500의 폴리에틸렌글리콜, 및 4,4'-디하이드록시-디페닐에테르, 4,4'-디하이드록시-디페닐 설파이드, 4,4'-디하이드록시-디페닐메탄, 4,4'-디하이드록시-디페닐프로판 또는 4,4'-디하이드록시-디페닐설폰과 0 내지 40몰의 알킬렌 옥사이드, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라하이드로푸란, 폴리부틸렌글리콜, 티오디에틸렌글리콜 및 디티오트리에틸렌 글리콜과의 반응 생성물이다.

적합한 폴리에스테르 성분의 예는 폴리카프로락톤, 폴리부티로락톤, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌 아디페이트, 폴리부틸렌 아디페이트 및 폴리에틸렌부틸렌 세바케이트이다.

약 500 내지 3000 범위의 분자량을 갖는 폴리에스테르 폴리올이 일반적으로 매우 적합하다.

바람직한 디올과는 별도로, 2 내지 6의 지방족 하이드록시그룹을 갖는 화합물이 일반적으로 사용될 수 있다. 단량체성 화합물의 예는 글리세롤, 트리메틸올 프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 및 소르비톨이다. 적합한 중합체성 다가 하이드록시 화합물은 미합중국 특허 명세서 제 3,169,945호에 기재된 락톤 폴리에스테르와 같은 폴리에스테르 폴리올, 미합중국 특허명세서 제 3,641,199호에 기재된 말단 하이드록시그룹을 갖는 폴리에스테르 축합중합체, 미합중국 특허명세서 제 3,931,117호에 기재된 하이드록시 그룹 함유 폴리에스테르, 폴리에테르와 말단 하이드록시 그룹을 갖는 폴리에스테르와의 블럭 공중합체, 카프로락톤 폴리올 및 폴리실옥산 폴리올이다.

중합가능한 디우레탄 또는 폴리우레탄의 제조는 그 자체 공지된 방법, 예를들면 미합중국 특허명세서 제3,297,745호, 독일연방공화국 공개특허공보 제 2,064,079호 및 제 2,822,190호에는 기재된 방법으로 수행한다.

글리세롤 디에스테르를 제조하기 위해, 1몰의 글리시딜 아크릴산 에스테르 또는 글리시딜 메타크릴산 에스테르를 1몰의 아크릴산 또는 메타크릴산과 먼저 반응시킨다. 이 반응생성물 1몰과 1당량의 폴리 이소시아네이트를 반응시킨다. 이 공정에서, 폴리이소시아네이트, 바람직하게는 디이소시아네이트는 폴리올성분과 과량의 단량체성 디이소시아네이트와의 단량체성 또는 반응생성물이다. 후자의 경우에, 폴리올성분은 목적하는 과량의 디이소시아네이트와 먼저 반응시킨다. 대개, 이에 의해 중합체 균질 혼합물이 얻어진다. 이로부터 수득된 단량체들의 분자량의 불균일성은 매우 정도가 높고 실질적으로 비결정성인 제품을 야기시킨다.

상술한 신규의 단량체이외에, 본 발명의 조성물은 총 단량체 함량에 비하여 임의로 우레탄 그룹을 함유할 수 있는 다가 알콜의 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르와 같은 공지의 단량체 50%미만, 바람직하게는 20%미만의 소량을 함유할 수 있다. 중합가능한 화합물의 총량은 일반적으로 조성물의 비휘발성 성분의 20 내지 80, 바람직하게는 30 내지 70중량%이다.

광개시제로서 적합선 물질은, 예를들면, 벤조인, 벤조인 에테르, 2-에틸-안트라퀴논과 같은 폴리뉴클리어 퀴논, 9-페닐-아크리딘, 9-p-메톡시페닐-아크리딘, 9-아세틸아미노-아크리딘 및 벤즈아크리딘과 같은 아크리딘 유도체, 9,10-디메틸-벤즈펜아진, 9-메틸-벤즈펜아진 및 10-메톡시-벤즈펜아진과 같은 펜아진유도체, 6,4',4"-트리메톡시-2,3-디페닐-퀴녹살린 및 4',4"-디메톡시-2,3-디페닐-5-아자-퀴녹살린과 같은 퀴녹살린유도체, 및 퀴나졸린 유도체이다.

일반적으로 광개시제는 광중합성 조성물의 비휘발성 성분에 대하여 0.1 내지 20중량%의 양을 가한다.

결합제로서 다수의 용해성 유기중합체를 사용할 수 있다. 다음의 것들이 사용될 수 있다 : 폴리아미드, 폴리비닐 에스테르, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐 에테르, 폴리아크릴산 에스테르, 폴리메타크릴산 에스테르, 폴리에스테르, 알키드수지, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐알콜, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리디메틸아크릴아미드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐메틸포름아미드, 폴리비닐 메틸아세트아미드, 및 기재된 호모중합체를 형성하는 단량체들의 공중합체.

젤라틴 및 셀룰로오스 에테르와 같은 천연 또는 개질된 천연물질도 또한 결합제로서 적합하다.

특히 사용하기에 유리한 결합제는 이 결합제를 갖는 총들이 바람직한 수성/알칼리성 현상액으로 현상될 수 있기 때문에, 수성/알칼리성 용액중에서 용해하거나 또는 적어도 팽윤가능한 것이다.

이러한 종류의 결합제는 예를들면 -COOH, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>-NH-CO 등의 그룹을 함유하고 있다. 다음의 결합제를 예로서 언급할 수 있다 : 말레이네이트 수지, β-메타크릴로일옥시-에틸-N-(p-톨일-설포닐)-카바메이트의 중합체 또는 이중합체 및 유사한 단량체와 다른 단량체와의 공중합체, 스티렌/무수말레산 공중합체, 메틸비닐에테르와 무수말레산 또는 말레산 에스테르 또는 반에스테르와의 공중합체, 메틸메타크릴산 에스테르/메타크릴산 공중합체 및 메타크릴산, 알킬메타크릴산 에스테르 및 메틸 메타크릴산 에스테르 및/또는 스티렌, 아크릴로니트릴 등과의 공중합체 [참조: 독일연방공화국 공개특허공보 제 2,064,080호 및 제 2,363,806호]. 스티렌과 무수말레산 또는 말레산 에스테르 또는 반 에스테르와의 공중합체가 임의로 메틸비닐에테르와 말레산 반 에스테르와의 공중합체와 결합된 것이 특히 바람직하다.

일반적으로, 결합제의 양은 조성물 성분의 20 내지 80중량%, 바람직하게는 30 내지 70중량%이다.

단량체, 결합제 및 광개시제 이외에, 광중합성 조성물은 이의로 암중량단량체의 중합화를 방지하기 위한 안정화제 또는 개시제, 수소공여제, 습윤제, 가소제, 감도측정조절제, 염료 및 무색안료 또는 착색안료를 함유한다. 수소공여제로는 지방족 폴리에테르가 사용된다. 이러한 물질이 불안정한 수소원자를 가질 경우, 이러한 기능은 결합제 또는 중합성 단량체에 의해 임의로 취해질 수 있다.

광중합화 동안 대기산소의 작용에 의한 조성물로 부터 제조되는 광중합성 복사물질의 광중합성층을

제거하는 것, 즉 특히 대기산소가 층으로 확산되는 것을 방지하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어 투사에 의하여 또는 레이저 광선에 의하여 노출된 경우에 공정이 진공 복사프레임 없이 수행되면, 이러한 것이 특히 중요하다. 조성물이 얇은 복사층의 형태로 사용되면, 산소에 대하여 낮은 침투성을 갖는 적합한 보호필름을 사용하는 것이 유리하다. 이것은 자급할 수 있으며 복사층의 현상전에 제거할 수 있다. 예를들면 폴리에스테르 필름이 이러한 목적에 적합하다. 이 보호필름은 현상도중 적어도 비-경화점에서 제거할 수 있거나 현상액에 용해되는 물질로 구성될 수 있다. 이러한 목적에 적합한 물질은 예를들면 왁스, 폴리비닐알콜, 폴리포스페이트, 설탕 등이다.

본 발명의 조성물은 높은 광민감성을 갖는 광중합성층을 제공한다. 이것은 산소에 대하여 스크린으로 작용하는 보호층이 없는 경우이다. 보호층이 없어도 이층은 알칼리성 현상액 및 산 알칼성 세척액에 노출된 상태에서도 안정하며 점착성을 갖고 있지 않다.

또한, 폴리글리콜 단위를 가진 신규의 중합성 우레탄은 현상액 내성에 역효과를 미치지 않고 수용성/알칼리성 현상을 촉진시킨다. 그러한 중합성 우레탄을 함유하는 광중합성 층을 갖는 인쇄판을 현상액으로 채운 셀에 침지시키므로써 현상시킬 수 있다.

본 발명의 조성물을 사용하여 광민감성 물질을 제조하는 것은 공지된 방법으로 수행한다. 따라서, 조성물을 용매에 용해하고 용액 또는 분산액을 붓고, 분사하고, 침지하거나 또는 롤러를 사용하여 도포함으로써 지지체상에 필름으로서 적용할 수 있고, 이어서 건조시킬 수 있다.

이러한 종류의 지지체는 광민감성 물질의 목적하는 용도에 좌우된다. 평편한 인쇄판을 제조하기 위하여 바람직하게는 양극산화에 의하여 생성된 다공성옥사이드층을 운반하는 알루미늄이 일반적으로 사용된다. 알루미늄은 양극산화 공정전에 기계적으로, 화학적으로 또는 전기분해적으로 거칠게 하는 것이 유리하다. 양극 산화공정은 예를들면 바람직하게는 총중량이 0.5 내지 10g/m<sup>2</sup> 인 옥사이드층을 얻을 수 있는 조건하에, 황산 및/또는 인산중에서 공지된 방법에 의해 수행된다.

광-민감성 층을 적용하기전에 예를 들면 실리케이트 또는 폴리비닐 포스폰산을 이용하여 인쇄특성, 특히 친수성을 증가시키기 위하여 옥사이드층을 전처리하는 것이 유리하다.

알루미늄과 알루미늄합금 이외에, 철, 아연, 구리, 니켈, 크롬-도금된 철 또는 크롬-도금된 구리, 실리콘에서 분리시키거나 열성장시킨 실리콘 디옥사이드층, 또는 도우프된 옥사이드층, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 셀룰로오스 아세테이트로 구성된 플라스틱 필름 또는 펄론게이지(perlon gauze) 또는 니켈체와 같은 체인쇄 지지체등이 사용될 수 있다.

예를들면 투명한 원상을 사용하여 접촉노출시키는 것과 같은 공지된 방법에 의하여 상은 복사물질상에 생성된다. 탄소아크램프, 크세논램프, 금속할라이드로 도우프된 수은 고압램프와 같은 통상적인 광원이 이러한 목적을 위하여 사용된다. 상은 아르곤 이온 레이저와 같은 레이저광을 사용하여 생성시킬 수 있다.

노출된 복사물질의 현상은 현상액으로 노출되지 않은 층의 부분을 세척하므로써 공지된 방법에 의하여 수행한다. 현상액의 조성은 광민감성 층의 특성과 용해도에 의존한다. 적합한 현상액은 소량의 유기용매 또는 습윤제를 함유할 수 있는 유기용매 또는 용매 혼합물, 물 및 특히 알칼리금속 포스페이트 또는 실리케이트, 유기용매, 습윤제, 염료 및 다른 통상적인 첨가제와 같은 완충염을 함유할 수 있는 알칼리성 수용액이다. 유기용매를 함유하지 않는 현상액이 바람직하다.

본 발명의 조성물은 오프셋 인쇄판의 광기계학적인 제조를 위하여 적합한 지지체상의 예비감광화된 복사물질의 형태가 특히 적합하다. 이들은 또한 내건성 필름, 양각상, 체인쇄판 및 색-시현 필름을 제조하는데 적합하여 내액성으로 사용하는 것도 가능하다. 또한 급속히 경화되는 피복조성물, 치아충진조성물 및 접착제로서 유용하며 열에 안정한 단단한 성형물을 제조하는데도 사용된다.

다음의 실시예는 본 발명의 조성물 및 이들의 광중합성 복사물질을 제조하기 위한 용도의 실시태양을 나타낸다.

백분율 및 비율은 달리 명시되지 않는 한 중량 단위로 이해되어야 한다.

[실시예 1]

2g/m<sup>2</sup>의 옥사이드층을 가지며 폴리비닐포스폰산의 수용액으로 전처리된, 전기화학적으로 거칠게하고 양극산화시킨 알루미늄을 인쇄판의 지지체로서 사용한다. 상기 지지체는 하기물질로 구성된 용액을 사용하여 회전-피복시킨다.

알칸올로 부분 에스테르화되고 평균 분자량 20,000이며 약 200의 산가를 갖는 스티렌/무수말레산 공중합체 2중량부, 하기에 기술된 디우레탄 2중량부, 9-페닐-아크리딘 0.125중량부 및 부탄올 25중량부와 부틸 아세테이트 12중량부 중에서 2,4-디니트로-6-클로로-벤젠 디아조늄 염과 2-메톡시-5-아세틸아미노-N-시아노에틸-N-하이드록시에틸-아닐린을 커플링시켜 수득된 청색염료 0.05중량부.

판을 순환공기 건조 캐비닛중에서 100℃에서 2분간 건조시킨다. 3.7 내지 4g/m<sup>2</sup>의 총중량이 수득된다.

수득된 인쇄판은 5kW 금속할라이드 램프에 의하여 0.15 비율로 밀도가 증가하고 램프와 진공복사프레임과의 거리가 0cm인 13단계의 강도웨이하에 40초 동안 노출시킨다. 그후 판은 다음 조성을 갖는 현상액을 사용하여 수동으로 현상시킨다. 나트륨 메타실리케이트 X9 H<sub>2</sub>O 3.0중량%, 비이온성 습윤제 (약 8개의 옥시에틸렌 단위를 갖는 코코넛 지방산 알코올 폴리옥시 에틸렌 에테르) 0.03중량부, 소포제 0.003중량부, 니트릴 로트리아세트산 0.02중량부, 스트론튬 클로라이드 X6 H<sub>2</sub>O 0.053중량부, 및 완전히 탈광화된 물 96,894중량부.

5개의 완전히 가교된 웨지 단계를 얻는다.

글리세롤 디메타크릴산 에스테르의 제조

860.9g(10몰)의 메타크릴산, 21.4g의 벤질트리에틸 암모늄 클로라이드, 및 5g의 p-메톡시-페놀의 혼합물에 1282.5g(9몰)의 글리시딜 메타크릴산 에스테르를 3시간 동안 교반하면서 75 내지 85°C에서 적가한다.

혼합물은 80°C에서 2시간 더 교반한 다음 용액을 묽은 중탄산나트륨 용액에 붓고 조금 교반한다. 유기상은 분리하여 다시 중탄산나트륨 용액으로 세척한다. 생성물을 황산나트륨상에서 건조시키고 여과한 다음, 15g의 p-메톡시페놀에 의해 안정화시킨다. 각각 약 150g의 소량을 0.07mbar 및 약 140°C의 욕온도에서 분별 증류한다. 비점(0.08mbar)은 115°C이며, 수율은 1541g으로 이론치의 75%이다. 부분 중합화가 증류시 발생한다.

원소분석

계산치 : C : 57.89, H : 7.02

실측치 : C : 57.7, H : 7.05

계산치 : O수 : 245.8, Br수 : 491.6, 에스테르수 : 140

실측치 : O수 : 247, Br수 : 439, 에스테르수 : 135

디우레탄의 제조

먼저 336.4g(2몰)의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 350g의 부탄논중의 4g의 벤조퀴논을 교반기, CaCl<sub>2</sub> 건조관을 가진 환류응축기 및 적하 깔때기가 장착된 3구 플라스크에 넣는다. 40ml의 부탄논중의 0.06g의 트리에틸아민과 0.85g의 철(III) 아세틸 아세토네이트로 구성된 촉매용액을 가한 다음, 900g의 부탄논중의 913g(4몰)의 글리세롤 디메타크릴산 에스테르를 80°C에서 2.5시간 동안 혼합물에 적가한다. 혼합물을 80°C에서 2시간 더 교반한 다음 8ml의 에탄올을 가하고, 혼합물을 다시 80°C에서 1시간 동안 교반한다. 부탄논중의 약 50% 농도의 디우레탄용액을 피복용액 제조에 직접 사용한다.

[실시예 2]

평균 입자크기 8 $\mu$ m인 0.04중량부의 무정형 다공성 규산을 실시예 1에서 수득된 피복용액에 가한 다음, 4g/m<sup>2</sup>의 총중량이 수득될 정도로 이 혼합물을 사용하여 지지체를 회전-피복한다. 판은 실시예 1과 동일한 방법으로 추가처리한다. 5개의 완전히 가교된 웨지단계를 얻는다. 인쇄판으로 통상적인 댄핑유닛(damping unit)에서 170,000장의 인쇄물을, 알코올 댄핑유닛에서는 70,000장의 인쇄물을 수득한다.

[실시예 3]

다음 물질로 부터 피복용액을 제조한다 : 분자량 30,000이고 산가 117의 메틸-메타크릴산 에스테르/메타크릴산 공중합체 1중량부, 실시예 1에서 수득된 공중합체 1중량부, 2몰의 글리세롤 디메타크릴산 에스테르와 1몰의 2,2,4-트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트로 부터 수득된 디우레탄 2중량부, 9-페닐-아크리딘 0.125중량부, 실시예 1에 나타난 염료 0.07중량부 및 부탄논 28중량부와 부틸 아세테이트 12중량부중의 실시예 2에 나타난 규산 0.04중량부.

실시예 1에 기술한 알루미늄 지지체를 상기 용액으로 회전-피복하여 건조층 중량이 5g/m<sup>2</sup>이 되도록 한다. 노출, 현상 및 평가는 실시예 1과 같이 수행한다. 4개의 완전히 가교된 웨지단계를 얻는다.

[실시예 4]

실시예 1에 나타난 지지체를 다음 조성의 용액으로 회전 피복하여 건조후 총중량이 1.8g/m<sup>2</sup>이 되도록 한다.

실시예 1에 나타난 공중합체 2중량부, 하기에 기술된 올리고우레탄 1.6중량부, 9-페닐-아크리딘 0.5중량부 및 부탄논 25중량부, 부틸아세테이트 12중량부와 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 20중량부중의 실시예 1에 나타난 염료 0.05중량부, 노출 및 현상은 실시예 1과 같이 수행한다.

7개의 완전히 가교된 웨지단계를 얻는다. 현상실에서 인쇄판을 현상시키는 것도 가능하다. 이러한 목적을 위해, 노출후, 실시예 1에 기술된 현상액으로 충전된 셀중에 인쇄판을 매단다. 판은 약 2분후에 현상된다. 물로 분무시켜야 한다.

올리고우레탄의 합성

먼저 660g의 부탄논중의 336.4g(2몰)의 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 교반기, 건조관을 가진 환류응축기, 및 적하깔때기가 장착된 3구 플라스크에 넣는다. 다음 물질로 구성되고 촉매로 작용하는 혼합물에 가한다 : 철(III) 아세틸아세토네이트 0.07g 및 부탄논 5ml중의 트리에틸아민 0.005g.

그후 330g의 부탄논에 용해된 400g(1몰)의 폴리에틸렌 글리콜 400을 1.5시간 동안 70°C에서 혼합물에 적가한다. 혼합물을 2시간 동안 70°C로 가온한다. 4g의 벤조퀴논과 상술한 5ml의 촉매용액을 혼합물에 가하고, 실시예 1에 기술된, 330g의 부탄논중의 456.5g(2몰)의 글리세롤 디메타크릴산 에스테르의 용액을 1시간 동안 70°C에서 적가한다. 첨가 후, 혼합물은 70°C에서 2.5시간 동안 추가로 교반한 다음, 20ml의 에탄올을 가하고, 혼합물은 70°C에서 1시간 동안 다시 가열한다. 용매를 증류시킨 다음, 혼합물은 5 $\ell$ 의 물로 진탕시켜 추출한다. 에틸산의 형성은 약 200ml의 15% NaCl 용액을 가하므로써 방지할 수 있다. 혼합물을 500ml 에틸 아세테이트에 용해한 후, 다시 5 $\ell$ 의 물로

세척한다. 유기상을 분리시키고, 추가의 2.1ℓ의 에틸 아세테이트로 희석한 다음 황산나트륨 상에서 건조시킨다. 1.4ℓ의 가솔린(비점 40 내지 80℃)을 가하여 유상생성물을 침전시키고 이 생성물은 2ℓ의 에틸 아세테이트에 용해하여 다시 1.1ℓ의 가솔린으로 침전시킨다. 2.4g(약 0.3%)의 p-메톡시페놀로 안정화시킨 후, 남아있는 용액은 약 40℃의 욕온도에서 제거시킨다. 수율 : 674g=이론치의 56.5% 수득된 생성물의 분자량분포는 대조용으로 실시예 1에 기술된 디우레탄에 대하여 겔 크로마토그래피에 의해 측정한다. 평가하여 4개의 우레탄 그룹을 갖는 동족체에 대해 약 15%, 6개의 우레탄 그룹을 갖는 동족체에 대해 약 24% 및 6개 이상의 우레탄 그룹을 갖는 동족체에 대해 약 58.5%의 비율을 얻는다.

[실시예 5]

실시예 4에서와 같이 피복된 판이 건조 후 4g/m<sup>2</sup>의 폴리비닐알코올층을 갖도록 한다. 이판의 샘플을 각 경우에 금속할라이드 램프를 사용하여 밀도가 0.15의 비율로 증가하는 13단계의 강도웨이치하에 5, 10, 20, 또는 40초 동안 노출시킨 후, 실시예 1에 기술된 현상용액을 사용하여 현상한다. 추가의 실험에서, 동일판의 샘플을 노출시킨 다음, 순환공기 건조 캐비닛에서 100℃에서 5초 동안 가열한 다음 현상시킨다. 다음, 표는 층이 상반되는 특성을 가지고 있으며, 잇따른 가열단계는 완전히 가교된 웨지단계를 상당히 증가시킴을 보여준다. 거의 완전히 가교된 웨지단계의 수는 괄호안에 나타낸다.

웨이치 단계	노출 시간 (초)			
	5	10	20	40
후속적으로 가열하지 않을 경우	3 (4)	5	7 (8)	9 (10)
후속적으로 가열할 경우	9 (10)	10(11)	12 (13)	13

40초 동안 노출되고 보호층(9(10))을 갖는 인쇄판의 완전히 가교된 웨지단계를 보호층(7 : 실시예 4)을 갖지 않는 상응하는 판의 웨지단계와 비교하면 층은 산소에 대하여 민감성이 별로 없음을 알 수 있다. 다른 단량체(예를들면 트리메틸올에탄 트리아크릴산 에스테르)를 갖는 층은 산소의 작용하에서는 (즉 보호층 없이)보호층이 있는 경우보다 훨씬 적게 가교한다. (40초의 노출시간동안 보호층이 없는 경우는 4개의 웨지단계이며 보호층이 있는 경우는 9개의 웨지단계이다.).

[실시예 6]

실시예 1의 지지체를 다음 조성을 갖는 용액으로 회전-피복하여 건조 후 층중량이 2.5g/m<sup>2</sup>이 되도록 한다 : 실시예 1에 나타난 공중합체 2중량부, 다음 (a) 내지 (f)의 화합물중 하나 1.6중량부 a) 2몰의 글리세롤 디메타크릴산 에스테르, 2몰의 핵사메틸렌 디이소시아네이트 및 1몰의 폴리에틸렌글리콜 200으로 부터 수득된 올리고우레탄, b) 1몰의 폴리에틸렌 글리콜 300을 갖는 올리고우레탄 동족체, c) 1몰의 폴리에틸렌글리콜600을 갖는 올리고우레탄 동족체, d) 1몰의 폴리에틸렌 글리콜 1000을 갖는 올리고우레탄 동족체, e) 1몰의 디프로필렌 글리콜을 갖는 올리고우레탄 동족체, f) 1몰의 폴리프로필렌 글리콜 400을 갖는 올리고우레탄 동족체, 9-페닐-아크리딘 0.5중량부 및 부타논 23중량부, 부틸아세테이트 12중량부 및 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르 12중량부중의 실시예 1의 아조염료 0.05중량부.

판을 40초 동안 노출시키고, 실시예 1의 현상액 용액에서 현상시킨다. 다음의 완전히 가교된 웨지단계를 얻는다.

단량체	현상 시간 (초)	웨이치 단계
a	15	5(6)
b	10	6(7)
c	5	8(9)
d	5	4(5)
e	45	3(4)
f	30	4

[실시예 7]

피복 용액을 다음 물질로 부터 제조한다 : 실시예 1에 나타난 공중합체 2중량부, 다음 (a) 내지 (f)의 단량체중 하나 2중량부 a)2,2-비스-[4-(2-아크릴로일옥시-프로폭시)-페닐]프로판, b) 트리메틸올에탄 트리아크릴산 에스테르, c) 1몰의 2,2,4-트리메틸-핵사메틸렌 디이소시아네이트와 2몰의 하이드록시메틸 메타크릴산 에스테르와의 반응생성물, d) 1몰의 폴리에틸렌 글리콜, 2몰의 2,2,4-트리메틸-핵사메틸렌 디이소시아네이트와 2몰의 하이드록시메틸 메타크릴산 에스테르와의 반응생성물, e) 실시예 1의 디우레탄, f) 실시예 4의 올리고우레탄, 9-페닐-아크리딘 0.125중량부 및 부타논 27중량부와 부틸 아세테이트 12중량부 중의 실시예 1의 아조염료 0.05중량부.

전기적으로 거칠게하고 양극 산화된 알루미늄을 상기 용액으로 회전-피복하여 건조층 중량이 3.5g/m<sup>2</sup>이 되게 한다. 판을 10, 20 및 40 초 동안 노출시키고, 실시예 1에 나타난 현상액으로 90초

동안 수동으로 현상시킨다.

또다른 실험에서 판을 순환공기건조 캐비닛에서 100℃에서 1시간 동안 저장한 후, 40초 동안 노출시킨 다음 90초 동안 현상한다. 그 결과는 다음 표에 요약되어 있다.

단량체 현상 시간(초)	노출 시간 (초)			
	10	20	40	40 (1시간, 100℃)
웨이 단 계				
a	30	2 (3)	3 (4)	4 (5)
b	20	2	3	4
c	20	3 (4)	3 (4)	4 (5)
d	25	2	4	5
e	20	1	3	5
f	5	2 (3)	4 (5)	6 (7)

4개의 대조용 단량체는 기재된 화합물(e, f)에 비하여 현상시간과 상호성 및 취발성(100℃시험)의 관점에서 모두 단점을 나타냄을 명백히 알 수 있다.

[실시에 8]

두께 25μm의 양측으로 연신되고 열고정된 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 다음 조성의 용액으로 회전-피복시킨다. n-헥실 메타크릴산 에스테르, 메타크릴산 및 스티렌(60 : 30 : 10)으로 이루어진 평균 분자량 약 35,000을 갖는 터폴리머 6.5중량부, 실시예 1에 기술된 디우레탄 5.6중량부, 9-페닐-아크리딘 0.2중량부 및 부타논 25중량부와 에탄올 3중량부중의 실시예 1의 아조염료 0.02중량부.

100℃에서 건조시킨 후, 33g/m<sup>2</sup>의 층중량을 얻는다. 이와 같이 제조된 내건성 필름을 통상적인 적층 장치치를 사용하여 35μm두께의 구리필름으로 지지된 적층 페노플라스트판상에 120℃에서 적층시킨 다음, 통상적인 노출장치로 20초 동안 노출시킨다. 선폭과 간격이 80μm이하인 선을 그은 원본을 원본으로 사용한다.

노출 후에 폴리에스테르 필름을 제거하고 층은 실시예 1에 기술된 현상액 용액을 사용하여 분무 현상장치내에서 90초 동안 현상시킨다. 판은 수도물로 30초 동안 수세하고 15% 암모늄 퍼옥시디설페이트 용액에서 30초 동안 부식시키고, 다시 물로 수세한 다음 10% 황산에 30초 동안 침지시키고 계속해서 다음의 전해질 욕에서 전기도금시킨다.

1) Schl " t-4 " tter Geislingen/Steige, "Glanz kupfer-Bad"형의 구리 전해질욕에서 30분간

전류밀도 : 2.5 A/dm<sup>2</sup>

금속침착 : 약 15μm

온 도 : 실온

2) Schl " t-4 " tter Geislingen/Steige의 "Norma"형의 니켈욕에서 10분간

전류밀도 : 4A/dm<sup>2</sup>

금속침착 : 10μm

온 도 : 50℃

판은 침투나 손상을 나타내지 않았다. 50℃에서 5% KOH용액에서 판으로 부터 층을 제거하고 통상적인 부식매질중에서 노출된 구리를 부식시키는 것이 가능하다.

[실시에 9]

35μm두께의 구리 필름으로 지지된 적층 페노플라스트판을 실시예 8에 기술된 내식막 용액으로 회전-피복한 다음 판을 건조시킨다(30g/m<sup>3</sup>)

판은 실시예 8과 유사하게 노출, 현상 및 전기 도금시키고 니켈 도금 대신 다음 고정을 수행한다 :

Schl " t-4 " tter Geislingen/Steige의 백납욕 LA에서 15분간

전류밀도 : 2A/dm<sup>2</sup>

금속침착 : 15μm

온 도 : 실온

이판도 역시 침투되거나 손상되지 않았으며 KOH 용액으로 층을 제거하고 통상적인 부식제로 판을 부식시키는 것이 가능하다.

[실시에 10]

35 $\mu$ m 구리 피복된 절연물질로 구성된 깨끗한 지지체를 다음물질의 용액으로 회전-피복하여 건조층 두께가 4 $\mu$ m로 되게한다 : 실시에 8에 나타난 터폴리머 6.5중량부, 실시에 4의 올리고우레탄 5.6중량부, 9-페닐-아크리딘 0.2중량부 및 부타논 25중량부와 에탄올 3중량부중의 실시에 1의 아조염료 0.02중량부.

층은 순화공기건조 캐비닛에서 100 $^{\circ}$ C에서 2분간 건조시킨다. 그후 층을 5kW 램프로 40초 동안 노출시킨다. 실시에 8에 기술된 선을 그은 원본을 원본으로서 사용한다. 노출 후, 판은 0.8% 탄산나트륨 용액을 사용하여 45초 동안 분무가공액중에서 현상시킨다. 판을 세척하고 부식하며, 다음과 같이 전기도금한다.

1) 실시에 8에서 기술된 "Glanzkuferbad"에서 8분간

전류밀도 : 2.5 A/dm<sup>2</sup>

금속침착 : 약 4 $\mu$ m

온 도 : 실온

2) 실시에 8에 기술된 "Norma"니켈욕에서 2분간

전류밀도 : 4A/dm<sup>2</sup>

금속침착 : 약 2 $\mu$ m

온 도 : 50 $^{\circ}$ C

침투는 없었다. 5% KOH 용액중에서 50 $^{\circ}$ C에서 판으로 부터 층을 제거하고 통상적인 부식매질중에 노출된 구리를 부식하는 것이 가능하다.

[실시에 11]

실시에 1의 지지체를 다음 조성을 갖는 용액으로 회전-피복하여 총중량 2.2g/m<sup>2</sup>을 수득한다 : 스티렌/무수 말레산 공중합체 2중량부(1 : 1, 분자량 50,000), 하이드록시에틸 메타크릴산 에스테르와 반응함(반응생성물의 분자량 약 80,000), 2부의 다음 (a) 내지 (1)의 단량체중 하나 2중량부, a) 2몰의 글리세롤 디메타크릴산 에스테르와 1몰의 헥사메틸렌 디이소시아네이트로 부터 수득된 디우레탄, b) 2몰의 글리세롤 디메타크릴산 에스테르, 2몰의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 1몰의 폴리테트라하이드로푸란디올로 부터 수득된 올리고우레탄(분자량 1000의 통상적인 제품), c) 2몰의 글리세롤 디메타크릴산 에스테르, 2몰의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 1몰의 폴리 카프로락톤디올로 부터 수득된 올리고우레탄(분자량 830), d) 2몰의 글리세롤 디메타크릴산 에스테르, 2몰의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 1몰의 폴리 에틸렌 글리콜 400으로 부터 수득된 올리고우레탄, e) 2몰의 글리세롤 디메타크릴산 에스테르, 2몰의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 1몰의 4,4'-디하이드록시디페닐설폰으로 부터 수득되는 올리고우레탄, f) 1몰의 비스페놀 A를 가진 올리고우레탄 동족체, g) 1몰의 비스페놀 A와 2몰의 에틸렌옥사이드와의 반응생성물 1몰을 가진 올리고우레탄 동족체, h) 1몰의 비스페놀 A와 8몰의 에틸렌옥사이드와의 반응생성물 1몰을 가진 올리고우레탄 동족체, i) 1몰의 비스페놀 A와 16몰의 에틸렌옥사이드와의 반응생성물 1몰을 가진 올리고우레탄 동족체, j) 1몰의 글리시딜 메타크릴산 에스테르와 1몰의 아크릴산의 반응생성물 2몰과 1몰의 헥사메틸렌 디이소시아네이트로 부터 수득된 디우레탄, k) 2몰의 글리세롤 디아크릴산 에스테르와 1몰의 헥사메틸렌 디이소시아네이트로 부터 수득된 디우레탄, l) 2몰의 톨일렌 디이소시아네이트와 1몰의 폴리테트라하이드로푸란디올의 반응생성물 1몰과 2몰의 글리세롤 디메타크릴산 에스테르로 부터 수득된 테트라우레탄(분자량 약 2000), 9-페닐-아크리딘 0.7중량부, 실시에 1에 나타난 아조염료 0.07중량부, 부타논 32중량부, 부틸아세테이트 12중량부 및 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 12중량부, 판을 실시에 1에서와 같이 40초 동안 노출시킨 다음, 실시에 1에서 주어진 현상액 용액으로 현상시킨다. 웨지단계수와 현상시간은 다음 표에 나타내었다.



단 량 체	현 상 시 간 (초)	웨 지 단 계
a	7	7( 8)
b	7	10(11)
c	7	9(10)
d	5	10
e	5	2( 3)
f	> 30	2
g	> 30	3( 4)
h	7	8( 9)
i	7	11
j	5	7( 8)
k	5	5( 6)
l	7	10(11)

[실시에 12]

실시에 11에 나타난 결합체를 스티렌/모노알킬 말레이트 공중합체(분자량~64,000)로 대체시키고, 다른 처방은 동일하게 하면, 실시에 11의 단량체 a에 대하여 6(7)의 완전히 가교된 웨지단계를 얻고 단량체 c에 대하여는 8(9)의 완전히 가교된 웨지단계를 얻는다. 현상시간은 두 경우에 5초보다 짧았다.

[실시에 13]

다음 조성의 피복용액을 제조하여 전기적으로 거칠게하고 양극 산화시킨 알루미늄상에 회전-피복시켜 건조 후 총중량이 2.5g/m<sup>2</sup>이 되게 한다 : 실시에 1에 주어진 공중합체 1.6중량부, 산가 약 260의 메틸비닐에테르와 말레산 모노부틸 에스테르와의중합체 0.4중량부, 다음 (a) 내지 (c)의 단량체 중 하나 2중량부, a) 2몰의 글리세롤 디메타크릴산 에스테르와 1몰의 헥사메틸렌 디이소시아네이트와의 반응생성물, b) 3몰의 글리세롤 디메타크릴산 에스테르, 3몰의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 1몰의 트리메틸올 에탄의 반응생성물, c) 3몰의 글리세롤 디메타크릴산 에스테르, 3몰의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 1몰의 트리메틸올프로판의 반응생성물, 9-페닐-아크리딘 0.7중량부, 부타는 30중량부, 부틸 아세테이트 12중량부 및 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 12중량부중의 실시에 1의 아조염료 0.07중량부, 판을 40초 동안 노출시킨 다음 실시에 1에 나타난 현상용액으로 현상시킨다. 다음의 완전히 가교된 웨지단계의 수를 얻는다.

단 량 체	현 상 시 간 (초)	웨 지 단 계
a	10	6(7)
b	30	6(7)
c	35	5(7)

[실시에 14]

1μm 두께의 실리콘 디옥사이드를 함유하는 실리콘 웨이퍼를 다음 조성의 피복 용액으로 회전-피복하여 80℃에서 10분간 건조한 후 1g/m<sup>2</sup>의 총중량을 수득한다.

실시에 8에 주어진 터폴리머 6.5중량부, 실시에 1의 디우레탄 5.0중량부, 9-페닐아크리딘 0.7중량부 및 부타는 30중량부 및 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 28중량부중의 2,4-디니트로-6-클로로-벤젠-디아조염료와 2-메톡시-5-아세틸아미노-N,N-디에틸아닐린을 커플링시켜 수득된 청색염료 0.125중량부.

노출장치를 이용하여 샘플을 1.5μm 이하의 구조를 갖는 시험원본을 통하여 6초 동안 노출시키고(조사강도 8.4mw/cm<sup>2</sup>) 0.8% 탄산나트륨 용액에 45초 동안 현상시킨다. 그후 70g의 불화암모늄, 31ml의 40% 불화수소산, 및 105ml의 탈이온수의 혼합물중에서 23℃에서 10분간 부식시킨다. 그후, 300ml의 98% 황산과 50ml의 35% 과산화수소 용액의 혼합물중에서 110℃에서 2분간 탈피복시킨다. 뚜렷한 변부를 가진 1.5μm 이하의 구조의 상을 얻는다.

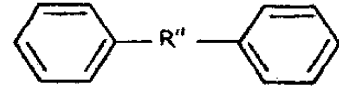
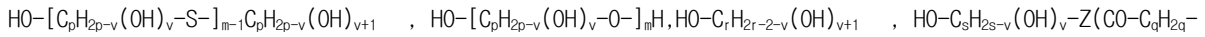
(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 중합성 결합제, b) 방사선에 의해 활성화될 수 있는 중합개시제 및 c) 분자내에 적어도 2개의 우레탄 그룹을 갖는 다가 하이드록시 화합물의 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르를 필수성분으로 함유하며 방사선에 의해 중합가능한 조성물에 있어서, 성분 C), 즉 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르가 글리세롤 디메타크릴산 에스테르 또는 글리세롤 디아크릴산 에스테르와 2 내지 6개의 OH 그룹을 갖는 다가 하이드록시 화합물을 디이소시아네이트와 반응시켜 수득한 폴리이소시아네이트와의 반응 생성물, 또는 글리세롤 디메타크릴산 에스테르 또는 글리세롤 디아크릴산 에스테르와 디이소시아네이트와의 반응생성물임을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 다가 하이드록시 화합물이 다음 일반식중의 하나의 화합물임을 특징으로 하는, 방사선에 의해 중합가능한 조성물.



$O)_m -H, HO-[C_qH_{2q-v}(OH)_v-O-CO-Q-COO]_m-C_qH_{2q-v}(OH)_{v+1}$  및  $HO-(C_pH_{2p}-O)_n -O-(C_pH_{2p}-O)_nH$ , 상기식에서, R''는 O, S, CR<sub>2</sub> 또는 SO<sub>2</sub>이고, Q는 페닐렌 그룹 또는 C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub> 또는 C<sub>q</sub>H<sub>2q-2</sub> 그룹이며, R은 수소원자 또는 메틸 그룹이고, Z는 O 또는 NR이고, n은 0 내지 20의 정수이고, m은 1 내지 40의 정수이고, p는 2 내지 20의 정수이고, q는 2 내지 10의 정수이고, r은 4 내지 20의 정수이고, s는 2 내지 10의 정수이고, v는 0 내지 4의 정수이고, 단, p, q 및 s는 v보다 2이상 크고, r는 v보다 4이상 크다.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 에스테르가 2 내지 40개의 우레탄 그룹을 함유함을 특징으로 하는, 방사선에 의해 중합가능한 조성물.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 에스테르가 메타크릴산에스테르임을 특징으로 하는, 방사선에 의해 중합가능한 조성물.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, 디이소시아네이트가 일반식 OCN-X-NCO(여기서, X는 탄소수 2 내지 20의 탄화수소 라디칼이다)의 화합물임을 특징으로 하는, 방사선에 의해 중합가능한 조성물.