

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
G03C 1/72

(45) 공고일자 1991년09월20일
(11) 공고번호 특1991-0007214

(21) 출원번호	특1984-0005638	(65) 공개번호	특1985-0002123
(22) 출원일자	1984년09월15일	(43) 공개일자	1985년05월06일
(30) 우선권주장	P 33 33 450.1 1983년09월16일 독일(DE)		
(71) 출원인	쾰스트 아크티엔게젤샤프트 베틀라우퍼, 오일러 독일연방공화국 프랑크푸르트/마인 브뤼닝스트라세 45		
(72) 발명자	라인하르트 뉘게스 독일연방공화국 데-6232 바트 조덴 오라니엔 스트라세 1 한스 록커트 독일연방공화국 데-6200 비이스바덴-나우로트 에르브세낙커 21 울리히 가이슬러 독일연방공화국 데-6000 프랑크푸르트/마인 60 루프레흐트스트라세 22 하르트무트 스테판 독일연방공화국 데-6200 비이스바덴-도츠하임 파노라마스트라세 17		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 백남훈 (책자공보 제2471호)

(54) 카르보닐메틸렌-헤테로시클릭 화합물의 제조방법 및 이를 함유하는 감광성 혼합물

요약

내용 없음.

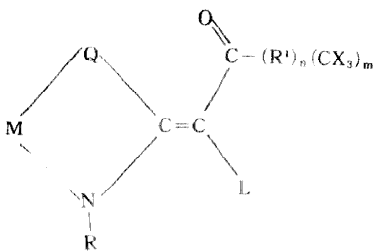
명세서

[발명의 명칭]

카르보닐메틸렌 - 헤테로시클릭 화합물의 제조방법 및 이를 함유하는 감광성 혼합물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 2-위치의 치환체상에 적어도 하나의 트리클로로메틸 그룹을 수반하는 일반식(1)의 1-알킬-2-카르보닐메틸렌-헤테로시클릭 화합물의 제조방법 및 이를 함유하는 감광성 혼합물에 관한 것이다.



상기식에서 L은 수소원자 또는 일반식 CO-(R¹)ₙ(CX₃)ₘ의 치환체이며, M은 치환 또는 비치환된 알킬렌 라디칼 또는 알케닐렌 라디칼, 또는 1, 2-아릴렌 라디칼이고, Q는 황, 셀레늄 또는 산소원자, 디알킬메틸렌 그룹, 알켄-1, 2-일렌 다디칼, 1, 2-페닐렌 라디칼 또는 N-R 그룹이고, M과 Q가 함께 3 또는 4개의 환원자를 형성하고, R은 알킬, 아르알킬 또는 알콕시알킬 라디칼이고, R¹은 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 방향족 그룹이고, X는 염소, 브롬 또는 요오드원자이고, n이 0이고, m이 1이거나, 또는 n이 1이고 m이 1 또는 2이다.

트리클로로메틸 그룹을 함유하는 헤테로시클릭 화합물을 여러가지 광화학 반응의 개시제로 사용하는 것은 공지되어 있다.

하나 또는 두개의 트리클로로메틸 그룹과 하나의 발색단으로 치환되어 있고, 광중합성 혼합물중의 광개시제 및 산에 의해 분리될 수 있는 아세탈과의 혼합물중의 산 공여제로서 적절한 S-트리아진이

DE-A 2, 243, 621에 기술되어 있다.

DE-A 2, 718, 259(=US-A 4, 189, 323)에는 발색단으로서 적어도 이핵의 방향족 라디칼이 트리아진 환에 직접 결합되어 있는 유사한 화합물이 기술되어 있다.

DE-A 2, 851, 472에는 광개시제로서 2-할로게노메틸-5-비닐-1, 3, 4-옥사디아졸 유도체를 함유하는 감광성 혼합물이 기술되어 있다.

트리클로로메틸페닐 그룹으로 치환되고, 상기의 모든 화합물과 같이 광개시제로서 적절한 할로겐옥 사졸이 DE-A 3, 021, 590 및 3, 021, 599에 기술되어 있다.

더욱이, 불포화 화합물 또는 중합성 아지드를 주로하고, 감광제로서 2-헤테로일-카르보닐메틸렌-벤 조디아졸 또는 -벤조셀렌아졸을 함유하는 감광성 혼합물이 DE-B 2, 717, 778에 기술되어 있다.

공지의 광개시제에는 다음과 같은 단점이 있다.

즉, 화합물을 제조하기 위한 반응 조건이 매우 격렬하여 수득량이 비교적 낮으며 목적하지 않는 부 산물이 생성되기 쉽거나(예를 들어, DE-A 2, 243, 621, 2, 718, 259 또는 2, 851, 472), 또는 어떤 촉매는 분자내 소수의 특정 작용기에만 활성을 나타낸다.(예를 들어, DE-A 2, 718, 259)

많은 공지의 개시제는 불충분한 강도로 인하여 다른 개시제 시스템과 서로 결합시킬 필요가 있다. 특히, 공지의 것으로서 가장 강도가 높은 개시제가 감광성 혼합물 중, 특히 구리표면과 접촉하여, 실제 적용에서 요구되는 강한 안정성을 갖지 못한다는 단점이 밝혀졌다.

본 발명의 목적은 여러가지 감광성 물질에 사용될 수 있고 쉽게 수득할 수 있으며, 광범위한 가능한 변형 방법에 적절하여, 예를 들어, 광범위한 분광 감지 영역, 특히 광선의 자외부근 및 단파장 가시 영역에서 감광하여 여러가지 적용분야의 요구에 최적의 방법으로 사용될 수 있는 신규의 감광성 혼합물을 제공하는 것이다. 또한 인쇄판 중에서도 같이 인쇄를 위한 감광성 혼합물중에서 사용될 때, 이 혼합물은 조사 직후, 감광층중에서 선명한 상의 대조를 나타낸다. 더욱이 신규의 개시제를 함유 하는 감광성 혼합물은 그것을 지지하는 지지체의 물질에 관계없이 높은 저장 안정성을 갖는다.

본 발명은, 적어도 하나의 트리할로게노메틸 치환체를 갖는 감광성 헤테로시클릭 유기화합물(a)와 유기화합물(a)의 광반응 생성물과 반응하여 화합물(b)와는 현상액중에서의 광선의 흡수 또는 용해도가 다른 생성물을 형성할 수 있는 화합물(b)로 구성되는 감광성 혼합물에도 관련한다. 본 발명에 따른 혼합물은 상기 일반식(I)의 화합물인 화합물(a)를 함유한다.

본 발명에 따른 화합물은, 화학방사선의 작용하에, 화학반응, 특히 자유라디칼에 의해 개시되는 중 합반응을 개시할 수 있는 자유라디칼을 형성한다. 조사시 이 화합물은 수소 할라이드를 방출하는데, 이것에 의하여 아세탈 결합의 분해와 같은 산-촉매적 반응 또는 염색지시약의 변색과 같은 염의 생성이 일어날 수 있다.

일반식(I)에서, L은 바람직하게는 수소원자이다. M은 비치환되거나, 또는 예를 들어, 할로겐원자 또는 카르복실, 설폰산, 니트로, 시아노, 카르보닐, 알킬, 아릴, 알콕시, 트리플루오로메틸 또는 알 콕시카르보닐 알킬 그룹으로 치환될 수 있는 1, 2-페닐렌 라디칼이나, 치환되지 않는 것이 바람직하 다. M은, 예를 들어, 피리딜렌 라디칼과 같은 헤테로시클릭 방향족 라디칼일 수도 있다. M이 다핵 아릴 라디칼일 때, 이것은 2 또는 3, 바람직하게는 2개의 벤젠핵을 함유할 수 있다. 또한 M은 예를 들어, 할로겐원자 또는 카르복실, 카르보닐, 알콕시, 알킬 또는 아릴그룹으로 치환될 수 있는 1,2 또는 1, 3-알킬렌 라디칼일 수 있다. 더욱이 M은 같은 형태의 치환체를 수반할 수 있는 1, 1-, 1, 2- 또는 1, 3-알케닐렌 라디칼일 수 있다.

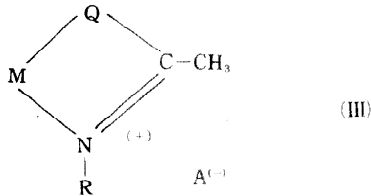
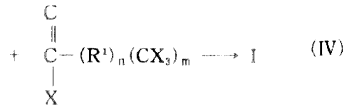
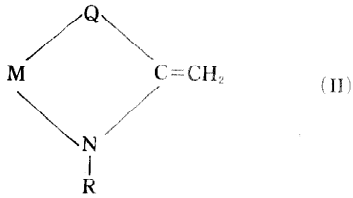
Q는 바람직하게는 황원자, NR 그룹 또는 3 내지 13, 바람직하게는 3 내지 7, 특히 3개의 탄소원자를 갖는 디알킬메틸렌 그룹이다. Q는 또한 산소 또는 셀레늄 원자, 1, 2-알케닐 그룹, 1, 2-페닐렌 그 룹 또는 카르보닐 또는 티오카르보닐 그룹일 수 있다. Q가 디알킬메틸렌 그룹인 경우, 알킬 그룹은 서로 결합하여 5원 또는 6원환을 형성할 수 있다. Q가 1, 2-알케닐렌 그룹인 경우, 이것은 알킬 또 는 페닐 라디칼, 염소 원자, 알콕시 그룹 또는 알콕시카르보닐 그룹중의 하나 또는 둘로 치환될 수 있다. Q가 1, 2-페닐렌 라디칼인 경우, 이것은 치환체로서, 예를 들어, 염소원자 또는 알콕시 또는 알콕시카르보닐 그룹을 함유할 수 있다. Q가 특히 5원환의 구성원으로서의 S인 것이 특히 바람직하 다.

R이 알킬 또는 알콕시알킬 라디칼일때, 이것은 일반적으로 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유한다. 이것은 직쇄 또는 측쇄일 수 있으며, 또는 고리화되어 예를 들어, 시클로헥 실 라디칼과 같은 시클로지방족 라디칼일 수도 있다. 아르알칼 라디칼의 예로는 벤질, 클로로벤질, 톨릴메틸 및 페닐메틸 라디칼이 있다. 특히 바람직하게, R은 탄소수 1 내지 3의 알킬 라디칼이다.

R¹은 단핵 또는 이핵 방향족 그룹으로서, 바람직하게는 카르보시클릭인 단핵 방향족 그룹이 바람직 하다. R¹의 예로는 할로겐원자, 알콕시그룹 또는 알킬 그룹으로 치환될 수 있는 벤젠, 나프탈렌, 트리아졸, 피리미딘, 피리딘, 옥사졸, 이미다졸, 티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸, 푸란, 티오펜, 피 롤 및 이소옥사졸환이 있다.

X는 바람직하게는 염소 또는 브롬, 특히 바람직하게는 염소원자이다. 일반적으로 n이 1인 화합물이 바람직하다.

본 발명에 따른 화합물은 공지된 공정[참조 : A. Mistr, V. Laznicka 및 M. Vavra, Coll, Czech, Chem, Commun, 36, 150(1971)]과 유사하게 일반식(II)의 메틸렌 화합물 또는 그에 상응하는 일반식 (III)의 이미늄염 및 일반식(IV)의 카르복실산 할라이드로부터 유리하게 제조될 수 있다.



상기식에서 A는 무기 음이온, 바람직하게는 할라이드 음이온, 테트라플루오보레이트 음이온 또는 퍼클로레이트 음이온, 또는 유기 음이온, 바람직하게는 설포네이트 음이온 또는 알킬설페이트 음이온이고, 나머지 기호는 상기 정의한 바와 같다.

반은 바람직하게는 예를 들어, 트리에틸아민, 디메틸벤질아민, 디에틸벤질아민, N-에틸디시클로헥실아민, N-에틸피페리딘, N-메틸피페리딘, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, N-에틸피롤리돈, 1, 8-디아자-비시클로[5, 4, 0]운데크-7-엔, 1, 4-디아자비시클로[2, 2, 2]옥탄 또는 피리딘과 같은 질소 염기의 작용하에 일어나며, 이때 염기 자체를 용매로 사용하거나 또는, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 디메틸포름아미드, 테트라하드로푸란, 디에틸에테르, 디이소프로필 에테르 또는 메틸렌 클로라이드와 같은 불활성 용매를 가한다. 반응은 0° 내지 100°C의 온도에서 수행되는 것이 유리하며, L이 수소인 생성물을 제조하기 위해서는 화합물(II) 또는 (III)이 몰당 1 내지 4, 바람직하게는 1 내지 1.5 몰의 카르복실산 할라이드를 사용하고, L이 CO(R')_n(CX₃)_m 인 생성물을 제조하기 위해서는 화합물(II) 또는 (III)의 몰당 2 내지 3몰의 카르복실산 할라이드를 사용한다.

본 발명에 따른 화합물은, 필수 성분으로서, 단량체, 결합제 및 개시제를 함유하는 광중합성층의 광개시제로서 적절하다.

이러한 적용에 사용될 수 있는 광중합성 단량체는 예를 들어, US-A 2, 760, 863 및 3, 030, 023에 기술되어 있으며 알려져 있다.

바람직한 예로는 디글리세롤 디아크릴레이트 및 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트와 같은 다가 알콜의 아크릴레이트 및 메타아크릴레이트, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 및 다가 알콜의 부분적 에스테르의 반응생성물도 바람직하게 사용된다. 이런 형태의 단량체는 DE-A 2, 064, 079, 2, 361, 041 및 2, 822, 190에 기술되어 있다.

총 중의 단량체의 비율은 일반적으로 10 내지 80중량%, 바람직하게는 20 내지 60중량%이다.

여러가지 용성 유기 중합체를 결합제로 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리아미드, 폴리비닐 에스테르, 폴리비닐 아세탈, 폴리비닐 에테르, 에폭사이드 수지, 폴리아크릴레이트, 폴리메타아크릴레이트, 폴리에스테르, 알키드 수지, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리디메틸아크릴아미드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐메틸포름아미드, 폴리비닐메틸아세트아미드 및 기술된 단일중합체를 형성하는 단량체들의 공중합체 등이 있다.

또한 결합제로서, 젤라틴 및 셀룰로오스 에테르와 같은 천연물질 또는 가공된 천연물질을 사용할 수 있다.

유리하게는, 물에는 용해되지 않지만 알칼리성 수용액중에서 용해되거나 적어도 팽윤하는 결합제를 사용하며, 이는 이러한 결합제를 함유하는 층이 바람직한 알칼리성 수용액의 현상액에 의해 현상될 수 있기 때문이다. 이러한 형태의 결합제는 예를 들어, -COOH, -PO₃H₂, -SO₃H, -SO₂NH-, -SO₂NHSO₂- 및 -SO₂-NH-CO-그룹을 함유한다.

이러한 형태의 결합제로는, 예를 들어, 말레에이트 수지, β-메타아크릴로일옥시-에틸 N-(P-톨릴설포닐)-카르바메이트 및 스티렌/무수 말레산 공중합체, 또한 이러한 단량체 및 유사한 단량체와 다른 단량체와의 공중합체등이 있다. 알킬 메타아크릴레이트/메타아크릴산 공중합체 및 메타아크릴산, 알킬 메타아크릴레이트 및 메틸 메타아크릴레이트 및/또는 스티렌, 아크릴로니트릴 및 다른 단량체의 공중합체가 바람직하며, 이는 DE-A 2, 064, 080 및 2, 363, 806에 기술되어 있다.

결합제의 양은 일반적으로 총 구성성분중 20 내지 90중량%, 바람직하게는 40 내지 80중량%이다. 의도한 용도 및 목적하는 특성에 따라서 광중합성 혼합물은 첨가제로서 여러가지 물질을 함유할 수 있다. 첨가제의 예로는 단량체의 열중합을 막기 위한 방지제, 수소 공여제, 이러한 층의 감광특성을 변경시키는 물질, 염료, 착색 및 무색 색소, 색 형성제, 지시약, 가소제 등이 있다.

광중합성 혼합물은 다양하게 적용되어, 예를 들어 치과 분야에서는 광선 또는 전자빔임과 같은 미립

자 방사선에 의해 경화된 표면 피복의 안전유리의 제조에 특히 복사분야에 있어서는 감광성 복사용 물질로 사용될 수 있다. 이 분야에 있어서 가능한 적용의 예로는 활판 인쇄, 평판 인쇄, 그라비아 인쇄 및 스크린 인쇄를 위한 인쇄형, 초각(彫刻)각복사(예를 들어, 브레일(Braille)형 원본의 제조를 위한)단일 복사, 경화된상, 색소상등의 사진제판을 위한 복사층이 있다. 또한 이 혼합물은 명찰, 복사 회로의 제조를 위한 내식막의 사진 제판 및 화학밀링에 사용될 수 있다.

상기 언급한 적용에 대한 혼합물의 통상적 이용은 액체 용액 또는 분산액의 형태, 예를 들어 화학밀링이나 인쇄 배선, 스크린-인쇄 스텐슬 등의 제조를 위해 개개의 지지체에 적용되는 감광성 내식용액으로 사용된다. 혼합물은 감광성 복사용 물질의 형태로서 적당한 지지체상의 고형 감광성 층으로 존재할 수 있으며, 이것은 저장 안정성, 예를 들어 인쇄형의 제조를 위한 예비 피복될 수 있다. 이것은 또한 건조 내식막의 제조에 적절하다.

일반적으로, 광중합과정 중 대기 산소의 영향으로부터 혼합물을 보호하는 것이 대체로 유리하다. 혼합물을 얇은 복사층의 형태로 사용하는 경우, 산소 투과성이 낮은 적절한 차단 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 이 필름은 스스로 지탱할 수 있으며, 복사층이 현상되기전 제거될 수 있다.

예를 들어, 폴리에스테르 필름이 이러한 목적에 적절하다. 차단 필름은 현상유동액에 용해되거나 적어도 현상 중 비경화 부분으로부터 제거될 수 있는 물질로 구성될 수 있다. 이러한 목적에 적절한 물질의 예로는 왁스, 폴리비닐알콜, 폴리포스페이트, 당 등이 있다.

본 발명에 따른 혼합물과 함께 제조되는 복사용 물질을 위한 적절한 지지체의 예로는 알루미늄, 강철, 아연, 구리 및 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 셀룰로오즈 아세테이트와 같은 플라스틱 필름 및 거어즈 폴리amide 6와 같은 스크린-인쇄 지지체 등이 있다.

방사선-감수성 화합물은 덩어리 내의 전체 고형분의 약 0.1%의 농도에서는 광개시제로서 유효하며, 15% 이상으로 증가되는 것은 일반적으로 부적당하다. 바람직하게는 0.2 내지 5%의 농도로 사용한다.

더욱이 본 발명에 따른 화합물은, 개시제의 광분해중에 생성된 산촉매에 의해 특성의 변화가 개시되는 방사선-감수성 혼합물에 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐 에테르, N-비닐 카르바졸과 같은 N-비닐 화합물 또는 특정 산-감수성 락톤을 함유하는 시스템의 양이온성 중합을 언급할 수 있으며, 이러한 반응중 몇몇에 자유 라디칼 공정이 역시 기여한다. 산-경화성 조성물로는 페놀/포름알데히드수지뿐만 아니라 우레아/포름알데히드 수지, 멜라민/포름알데히드수지 및 N-메틸롤 화합물과 같은 아미노플라스트가 있다. 일반적으로 에폭시 수지의 경화는, 음이온 클로라이드 및 브로마이드, 즉 신규의 화합물의 광분해중 형성된 히드로할산의 음이온보다 덜 친핵성인 음이온의 루이스산 또는 산에 의해 일어나지만, 에폭시수지 및 노볼락으로 구성된 층은 본 발명에 따른 화합물의 존재하에 빛에 노출되었을 때 완전히 경화된다.

신규 화합물의 유리한 특성은 광분해중 색 시스템내에서 색 변화를 일으키고, 즉 루크 화합물과 같은 색전구체로부터 색을 형성하거나 또는 시아닌, 메로시아닌 또는 스티릴 염색 염기를 함유한 혼합물내에서 심색 효과를 나타내는 것이다. 예를 들어, DE-A 1, 572, 080에 기술된, 염색 염기 N-비닐 카르바졸과 할로겐화 탄화수소를 함유한 혼합물 중에서, 할로겐 화합물인 테트라브로모메탄은 그 양의 일부만이 본 발명에 따른 화합물로 대체될 수 있다. 색의 변화는 산업, 예를 들어 인쇄형의 제조에서 바람직한 것으로서, 노출 후 현상전예조차 복사의 결과를 평가할 수 있다.

본 발명의 화합물은 DE-A 2, 331, 377 및 2, 641, 100에 언급된 상 공여제 대신 바람직하게 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 화합물의 특히 바람직한 적용 분야는 필수 성분으로서, 산에 의해 분리될 수 있는, 적어도 하나의 C-O-C 그룹을 갖는 화합물을 함유하는 혼합물이다. 산에 의해 분리될 수 있는 화합물로 다음과 같은 형태의 화합물을 들 수 있다.

A) 적어도 하나의 오르토카르복실레이트 및/또는 카르복사아미드 아세탈 그룹을 갖는 혼합물, 이 화합물은 중합체성 특성을 가질 수 있으며, 상기 그룹은 주된 사슬내의 결합요소 및 측쇄 치환체로 존재할 수 있다.

B) 반복되는 아세탈 및/또는 케탈그룹을 갖는 중합체 화합물

방사선-감수성 혼합물의 성분으로서, 산에 의해 분리될 수 있는 A) 형태의 화합물은 DE-A 2, 610, 842 또는 2, 928, 636에 기술되어 있으며, B) 형태의 화합물을 함유하는 혼합물은 DE-C 2, 718, 254의 주제이다.

산에 의해 분리될 수 있는 화합물로서, 본 발명에 따른 화합물의 광분해 생성물에 의해 같은 식으로 분해되는, DE-C 2, 306, 248에 기술된 아릴 알킬 아세탈 및 아미날도 예로서 언급할 수 있다.

직접 또는 간접적인 화학 방사선의 작용에 의해 분자가 더 작은 분자로 전환된 혼합물은, 일반적으로 조사된 영역내에서 증가된 용해도, 점성 또는 휘발성을 갖는다. 이러한 부분을 적절한 방법, 예를 들어 현상 유동액으로 용해시켜 제거할 수 있다. 복사용 물질에 있어서 이러한 경우를 양성-작용(positively-working) 시스템이라 한다.

노볼락 촉합 수지는, 많은 양성 복사용 물질에서 밝혀졌듯이, 본 발명의 화합물이 산에 분리될 수 있는 화합물과 혼합되어 사용될 때, 첨가제로서 특히 유용하고 유리한 것으로 밝혀졌다. 이러한 화합물, 특히 포름알데히드 촉합 파트너로서의 치환된 페놀과 고도로 촉합된 수지는, 현상시 노출된 층과 비노출된 층부분과의 강한 차이를 촉진한다. 노볼락 수지의 본질 및 양은 의도하는 목적에 따라 변화할 수 있다, 노볼락은 전체 고형분에 대하여 30 내지 90중량%, 특히 55 내지 85중량%인 것이 바람직하다.

더불어, 여러가지의 다른 수지, 바람직하게는 폴리비닐 아세테이트, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐 에

테르 및 폴리비닐 피롤리돈과 같은 비닐 중합체가 포함될 수 있으며, 이것들은 공단량체에 의해 변형될 수 있다.

이러한 수지의 가장 적절한 비율은 실제 적용에 있어서의 요구 및 현상 조건에 대한 영향에 의존하며, 일반적으로 노볼락의 20%를 초과하지 않는다. 유연성, 접착성 및 광택들의 요구 조건을 만족시키기 위하여, 감광성 혼합물은 폴리글리콜, 에틸셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 유도체, 침윤제, 염료, 미분쇄된 색소, 경우에 따라서는 자외선 흡수제와 같은 물질을 소량 함유할 수 있다.

현상은, 산업분야에 통상적이며 소량의 유기용매를 함유할 수 있는 수용-알칼리성 현상액 또는 유기용매로써 수행되는 것이 바람직하다.

광중합성 혼합물과 관련하여 전술된 지지체로는 극소 전자공학에서 통상적인 실리콘 및 실리카 표면과 더불어 양성-작용성 복사용 물질에 사용될 수 있다.

양성-작용성 혼합물에서 광개시제로 사용되는, 본 발명에 따른 화합물의 양은 물질 및 층에 따라 광범위하게 변화될 수 있다. 전체 고형분에 대하여 약 0.1 내지 10%에서 좋은 결과를 수득할 수 있으며, 0.2 내지 5%가 바람직하다. 10 μ m의 두께 이상의 층에는 비교적 소량의 산 공여제를 사용하는 것이 바람직하다.

파장 600nm까지의 전자기 방사선이 원칙적으로 노출에 적절하다. 바람직한 파장의 범위는 250 내지 500nm이다.

본 발명에 따른 여러가지 화합물은, 그것의 최대 흡수가 어떤 경우에는 가시 영역에 미치고, 흡수 영역이 500nm를 초과하므로, 광개시제가 사용된 광원에 최적의 방법으로 적용될 수 있다.

광원의 예로는 형광 튜브, 진동 크세논 램프, 금속 할라이드-처리된 수은 증기 고압 램프, 탄소 아크 램프 등이 있다.

본 발명에 따른 감광성 혼합물에 있어서 금속 필라멘트 램프하에 통상적인 영사 및 확대장치중의 노출 및 통상의 백열 전구와의 접촉 노출이 가능하다. 노출은 또한 레이저의 간섭성광(coherent light)으로써 가능하다. 적당한 출력의 단파장 레이저, 예를 들어, 특히 250 내지 500nm에서 방출하는 아르곤 레이저, 크립톤 이온 레이저, 염색 레이저, 헬륨/카드뮴 레이저 등이 본 발명의 목적에 적절하다. 레이저 비임은 미리 계획된 선 및/또는 주사(走査) 운동에 의해 조절된다.

전자비임의 조사는 새로운 가능성을 제시한다. 전자비임은 본 발명에 따른 화합물중의 하나와 산에 의해 분리될 수 있는 화합물 및 다른 여러 유기물질을 함유하는 혼합물을 완전히 파괴하고 가교결합하여, 비조사된 부분이 용매 또는 원판이 없는 노출에 의해 제거될 때 음상이 형성되고 현상된다.

그러나 전자비임은 낮은 강도/또는 높은 라이팅 속도(writing speed)에서 높은 용해도를 주어 현상액에 의해 비조사된 층부분이 제거될 수 있다. 예비 실험에 의해 가장 유리한 조건을 확립할 수 있다.

본 발명에 따른 화합물중의 하나를 함유하는 감광성 혼합물은 특히 오프셋 인쇄형, 망판 그라비아 인쇄형, 스크린-인쇄형과 같은 인쇄형의 제조, 감광성 내식막 및 건조 내식막에 사용된다.

다음의 실시예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 것이다. 먼저 본 발명에 따른 여러가지 화합물의 제조 실시예를 기술하고, 이러한 화합물을 방사선-감수성 혼합물에 사용하는 것에 대하여 기술하였다.

실시예에서, 중량부(pbw) 및 용량부(pbv)는 g 및 ml와 같은 상관관계를 갖는다. 특별한 언급이 없는 한 퍼센트와 양은 중량에 의한 것이다.

[표 1]

일반식(I)의 화합물

Q=S ; R¹ = 벤젠환

화합물번호	R	M	L	n	(CX ₃) _m
1	C ₂ H ₅	1,2-페닐렌	H	1	4-CCl ₃
1a	C ₂ H ₅	5-메틸-1,2-페닐렌	H	1	4-CCl ₃
1b	CH ₂ C ₆ H ₅	1,2-페닐렌	H	1	4-CCl ₃
2	C ₂ H ₅	//	RX	1	4-CCl ₃
3	C ₂ H ₅	//	H	1	3-CCl ₃
4	CH ₃	//	H	1	4-CCl ₃
5(V)	C ₂ H ₅	//	H	1	4-CF ₃
6	C ₂ H ₅	//	H	0	CCl ₃
6a	CH ₃	//	H	0	CCl ₃
6b	C ₂ H ₅	5-메틸-1,2-페닐렌	H	0	CCl ₃
6c	CH ₂ C ₆ H ₅	1,2-페닐렌	H	0	CCl ₃
7	C ₂ H ₅	//	H	1	3,5-(CCl ₃) ₂
8	C ₂ H ₄ OCH ₃	//	H	1	4-CCl ₃
8a	(CH ₂) ₅ CH ₃	//	H	1	4-CCl ₃
9(V)	C ₂ H ₅	//	H	1	-

(V)= 비교 화합물

Ph= 페닐렌

RX=CO-Ph-CCl₃ (P)

[표 2]

일반식(1)의 화합물

Q=S ; M=1,2-나프틸렌 R=CH₃

화합물번호	R ¹	L	n	(CX ₃) _m
10	1,4-페닐렌	H	1	CCl ₃
10a	1,3,5-벤트리일	H	1	(CCl ₃) ₂
11(V)	1,4-페닐렌	H	1	CF ₃
12(V)	푸릴-(2)	푸릴-(2)-카르보닐	1	-
13	-	H	0	CCl ₃
14(V)	케닐	H	1	-

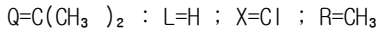
[표 3]

일반식(1)의 화합물

Q=C(CH₃)₂ ; L=H ; X=Cl ; R=CH₃

화합물번호	M	R ¹	n	m
15	1,2-페닐렌	1,4-페닐렌	1	1
15a	5-Cl-1,2-페닐렌	//	1	1
15b	1,2-페닐렌	1,3-페닐렌	1	1
16	1,2-페닐렌	-	0	1
16a	5-Cl-1,2-페닐렌	-	0	1
17	1,2-페닐렌	1,3,5-벤트리일	1	2

[표 4]



화합물번호	M	n
18	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}- \end{array}$	1
19	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}- \end{array}$	0
20	$\begin{array}{c} \text{페닐}-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{페닐}-\text{C}- \end{array}$	1
20a	$\begin{array}{c} \text{페닐}-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}- \end{array}$	1
21	$\begin{array}{c} \text{페닐}-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{페닐}-\text{C}- \end{array}$	0
21a	$\begin{array}{c} \text{페닐}-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}- \end{array}$	0

[표 5]

일반식(1)의 화합물

Q=에텐 · 1,2-일렌 ; M=1,2-페닐렌 R=CH₃ ; n=0 ; X=Cl

	L
22	H
23	트리클로로아세틸

[표 6]

일반식(1)의 화합물 :

Q=Se ; L= H ; X =Cl ; R¹ =1,4-페닐렌 ; R=C₂ H₅ ; m=1

[제조 실시예 1]

화합물(1)의 제조

A) 3-메틸-2-메틸-벤조티아졸륨 P-톨루엔설포네이트 300g(2몰)의 2-메틸벤조티아졸과 440g(2.2몰)의 에틸 P-톨루엔설포네이트(또는 에틸 o-와 p-톨루엔설포네이트의 혼합물)를 150℃로 교반하면서 가열한다. 발열반응으로 인해 온도는 약 200℃까지 상승한다. 10분 후, 혼합물을 2ℓ의 아세톤에 붓고, 침전된 생성물을 흡입여과하고 아세톤으로 세척한 후, 진공하에 건조한다.

수득량 : 730g(98%)

B) 2-(p-트리클로로메틸벤조일메틸렌)-3-에틸-벤조티아졸린(화합물(1)) 35g(0.1몰)의 3-에틸-3-메틸-벤조티아졸륨 p-톨루엔설포네이트를 300ml의 톨루엔에 현탁하고, 28g(0.11몰)의 p-트리클로로메틸-벤조일 클로라이드를 가한후, 15℃에서 23g(0.23몰 : 31.5ml)의 트리에틸아민을 적가한다.

실온에서 3 내지 4시간 경과한 후, 침전된 생성물을 흡입여과하고 소량의 메탄올로 세척한다. 에탄올, 에틸 아세테이트, 아세톤 또는 아세토니트릴로부터 재결정화한다.

수득량 : 34g(85%)

융점 : 174 내지 176℃

분석치(C₁₈H₁₄Cl₃NOS, 분자량 : 398.74)

계산치 : C : 54.22, H : 3.54, N : 3.51, Cl : 26.67

실측치 : C : 54.2, H : 3.4, N : 3.5, Cl : 26.4

UV(디메틸포름아미드(DMF)중에서) : 396nm(30,900)

다음과 같은 화합물도 유사하게 제조된다.

화합물(1a) : 2-(p-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-3-에틸-5-메틸-벤조티아졸린

융점 : 181 내지 183℃

분석치 : (C₁₉H₁₆Cl₃NOS, 분자량 : 412.77)

계산치 : C : 55.29, H : 3.91, N : 3.39, Cl : 25.77

실측치 : C : 55.0, H : 4.0, N : 3.3, Cl : 25.6

UV(DMF중에서) : 398nm(32,800)

화합물(1b) : 2-(p-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-3-벤질-벤조티아졸린

융점 : 182 내지 185°C

분석치 : (C₂₃H₁₆Cl₃NOS, 분자량 : 460.81)

계산치 : C : 59.95, H : 3.50, N : 3.04, Cl : 23.68

실측치 : C : 59.8, H : 3.5, N : 3.0, Cl : 23.0

UV(DMF중에서) : 395nm(31,500)

화합물(3) : 2-(m-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-3-에틸-벤조티아졸린

융점 : 157 내지 159°C

분석치 : (C₁₈H₁₄Cl₃NOS, 분자량 : 398.74)

계산치 : C : 54.22, H : 3.54, N : 3.51, Cl : 26.67

실측치 : C : 54.3, H : 3.6, N : 3.5, Cl : 26.4

UV(DMF중에서) : 388nm(46,900)

화합물(4); 2-(p-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-3-에틸-벤조티아졸린(2,3-디메틸벤조티아졸륨 p-톨루엔설포네이트로부터 제조됨)

융점 : 194 내지 196°C

분석치 : (C₁₇H₁₂Cl₃NOS, 분자량 : 384.71)

계산치 : C : 53.08, H : 3.14, N : 3.64, Cl : 27.65

실측치 : C : 54.0, H : 3.4, N : 3.6, Cl : 27.2

UV(DMF중에서) : 395nm(32,200)

화합물(5) : 2-(p-트리플루오로메틸-벤조일메틸렌)-3-에틸-벤질티아졸린(비교 화합물)

융점 : 179 내지 180°C

분석치 : (C₁₈H₁₄F₃NOS, 분자량 : 349.37)

계산치 : C : 61.88, H : 4.04, N : 4.01

실측치 : C : 62.1, H : 4.1, N : 4.1

UV(DMF중에서) : 392nm(31,300)

화합물(6a) : 2-(트리클로로아세틸메틸렌)-3-에틸-벤조티아졸린

융점 : 189 내지 190°C

분석치 : (C₁₁H₈Cl₃NOS, 분자량 : 308.62)

계산치 : C : 42.81, H : 2.61, N : 4.45, Cl : 34.46

실측치 : C : 42.5, H : 2.5, N : 4.3, Cl : 34.5

UV(DMF중에서) : 369nm(28,700)

화합물(7) : 2-[3, 5-비스-(트리클로로메틸)-벤조일메틸렌]-3-에틸-벤조티아졸린

융점 : 180 내지 183°C

분석치 : (C₁₉H₁₃Cl₆NOS, 분자량 : 516.10)

계산치 : C : 44.22, H : 2.54, N : 2.71, Cl : 41.22

실측치 : C : 44.2, H : 2.4, N : 2.7, Cl : 40.6

UV(DMF중에서) : 399nm(30,700)

화합물(8) : 2-(p-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-3-(2-메톡시에틸)-벤조티아졸린[2-메틸-3-(2-메톡시에틸)-벤조티아졸륨 p-톨루엔설포네이트로부터 제조됨]

융점 : 162 내지 165°C

분석치 : (C₁₉H₁₆Cl₃NO₂S, 분자량 : 428.77)

계산치 : C : 53.22, H : 3.76, N : 3.27, Cl : 24.81

실측치 : C : 53.4, H : 3.9, N : 3.2, Cl : 24.9

UV(DMF중에서) : 396nm(31,000)

화합물(8a) : 2-(p-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-3-n-핵실-벤조티아졸린

융점 : 111 내지 113°C

분석치 : (C₂₂H₂₂Cl₃NOS, 분자량 : 454.85)

계산치 : C : 58.10, H : 4.88, N : 3.08, Cl : 23.38

실측치 : C : 58.4, H : 4.9, N : 3.0, Cl : 23.1

UV(DMF중에서) : 397nm(32,100)

화합물(9) : 2-벤조일메틸렌-3-에틸-벤조티아졸린(비교 화합물)

융점 : 139 내지 140°C

분석치 : (C₁₇H₁₅NOS, 분자량 : 281.38)

계산치 : C : 72.57, H : 5.37, N : 4.98

실측치 : C : 72.6, H : 5.6, N : 5.0

UV(DMF중에서) : 381nm(36,000)

화합물(10) : 2-(p-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-3-메틸-나프토[1, 2-d]티아졸린(2, 3-디메틸-나프토[1, 2-d]티아졸린 p-톨루엔설포네이트로부터 제조됨)

융점 : 239 내지 242°C

분석치 : (C₂₁H₁₄Cl₃NOS, 분자량 : 434.77)

계산치 : C : 58.01, H : 3.25, N : 3.22, Cl : 24.46

실측치 : C : 57.7, H : 3.3, N : 2.9, Cl : 24.3

UV(DMF중에서) : 412nm(35,200)

화합물(10a) : 2-(3, 5-비스-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-3-메틸-나프토[1, 2-d]티아졸린

융점 : 241 내지 242°C

분석치 : (C₂₂H₁₃Cl₆NOS, 분자량 : 552.14)

계산치 : C : 47.86, H : 2.37, N : 2.54, Cl : 38.53

실측치 : C : 47.6, H : 2.3, N : 2.2, Cl : 38.5

UV(DMF중에서) : 415nm(33,400)

화합물(11) : 2-(p-트리플루오로메틸-벤조일메틸렌)-3-메틸-나프토[1, 2-d]티아졸린(비교 화합물 : 2, 3-디메틸-나프토[1, 2-d]티아졸린 p-톨루엔설포네이트로부터 제조됨)

융점 : 252 내지 254°C

분석치 : (C₂₁H₁₄F₃NOS, 분자량 : 385.41)

계산치 : C : 65.45, H : 3.66, N : 3.63

실측치 : C : 64.7, H : 3.8, N : 3.6

UV(DMF중에서) : 409nm(34,200)

화합물(13) : 2-트리클로로아세틸메틸렌-3-메틸-나프토[1, 2-d]티아졸린(2, 3-디메틸-나프토[1, 2-d]티아졸린 p-톨루엔설포네이트로부터 제조됨)

융점 : 263°C

분석치 : (C₁₅H₁₀Cl₃NOS, 분자량 : 358.67)

계산치 : C : 50.23, H : 2.81, N : 3.91, Cl : 29.65

실측치 : C : 50.2, H : 2.9, N : 3.9, Cl : 30.2

UV(DMF중에서) : 387nm(35,100)

화합물(14) : 2-벤조일메틸렌-3-메틸-나프토[1, 2-d]-티아졸린(비교 화합물)

융점 : 220 내지 222°C

분석치 : (C₂₀H₁₅NOS, 분자량 : 317.41)

계산치 : C : 75.68, H : 4.76, N : 4.41

실측치 : C : 75.4, H : 4.8, N : 3.9

UV(DMF중에서) : 331nm(4,900) 399nm(38,900)

화합물(24) : 2-(P-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-3-에틸-벤조셀렌아졸린

융점 : 175 내지 178°C

분석치 : (C₁₈H₁₄Cl₃N₂OSe, 분자량 : 445.77)

계산치 : C : 48.51, H : 3.17, N : 3.14, Cl : 23.87

실측치 : C : 48.3, H : 3.2, N : 3.1, Cl : 23.6

UV(DMF중에서) : 399nm(29,900)

화합물(25) : 2-(P-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-3-에틸-5-메틸-벤조셀렌아졸린

융점 : 195 내지 197°C

분석치 : (C₁₉H₁₆Cl₃N₂OSe, 분자량 : 459.66)

계산치 : C : 49.65, H : 3.51, N : 3.05, Cl : 23.14

실측치 : C : 49.9, H : 3.7, N : 3.1, Cl : 23.0

UV(DMF중에서) : 401nm(30,800)

화합물(26) : 2-(P-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-3-에틸-5-메톡시-벤조셀렌아졸린

융점 : 174 내지 176°C

분석치 : (C₁₉H₁₆Cl₃N₂O₂Se, 분자량 : 475.66)

계산치 : C : 47.98, H : 3.39, N : 2.94, Cl : 22.36

실측치 : C : 48.0, H : 3.4, N : 2.9, Cl : 22.1

UV(DMF중에서) : 407nm(30,100)

화합물(27) : 2-트리클로로아세틸메틸렌-3-에틸-벤조셀렌아졸린

융점 : 139 내지 140°C

분석치 : (C₁₂H₁₀Cl₃N₂OSe, 분자량 : 369.54)

계산치 : C : 39.00, H : 2.73, N : 3.79, Cl : 28.78

실측치 : C : 39.0, H : 2.8, N : 3.8, Cl : 28.5

UV(DMF중에서) : 371nm(29,500)

[제조실시예 2]

화합물(15)의 제조:2-(p-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-1, 3, 3-트리메틸-인돌린 0 내지 5°C에서 10.3ml(16.6g : 92밀리몰)의 트리클로로아세틸 클로라이드를, 300ml의 무수 톨루엔에 용해된 13.48g(80밀리몰)의 1, 3, 3-트리메틸-2-메틸렌-인돌린(상염기)과 26ml(188밀리몰)의 트리에틸아민에 적가한다. 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하고, 침전을 여과하여 제거한다. 여액을 물로 세척한 후, 황산나트륨상에서 건조하고 농축한다. 생성물을 디이소프로필 에테르로부터 2회 재결정화한다.

수득량 : 12.6g(49%)

융점 : 170 내지 171°C

분석치 : (C₂₀H₁₈Cl₃N₂O, 분자량 : 394.72)

계산치 : C : 60.86, H : 4.60, N : 3.55, Cl : 26.94

실측치 : C : 61.0, H : 4.6, N : 3.6, Cl : 26.6

UV(DMF중에서) : 395nm(26,300)

다음과 같은 화합물도 유사하게 제조된다.

화합물(15a) : 2-(P-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-1, 3, 3-트리메틸-5-클로로-인돌린

융점 : 164 내지 171°C

분석치 : (C₂₀H₁₇Cl₄N₂O, 분자량 : 429.18)

계산치 : C : 55.97, H : 3.99, N : 3.26, Cl : 33.04

실측치 : C : 55.6, H : 3.9, N : 3.2, Cl : 33.2

UV(DMF중에서) : 394nm(28,700)

화합물(15b) : 2-(m-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-1, 3, 3-트리메틸-인돌린

용점 : 161 내지 165°C

분석치 : (C₂₀H₁₈Cl₃NO, 분자량 : 394.72)

계산치 : C : 60.86, H : 4.60, N : 3.55, Cl : 26.94

실측치 : C : 61.1, H : 4.6, N : 3.6, Cl : 26.8

UV(DMF중에서) : 388nm(28,100)

화합물(16) : 2-트리클로로아세틸메틸렌-1, 3, 3-트리메틸-인돌린

용점 : 101°C

분석치 : (C₁₄H₁₄Cl₃NO, 분자량 : 318.63)

계산치 : C : 52.77, H : 4.43, N : 4.40, Cl : 33.38

실측치 : C : 53.1, H : 4.4, N : 4.4, Cl : 33.1

UV(DMF중에서) : 375nm(25,900)

화합물(16a) : 2-트리클로로아세틸메틸렌-1, 3, 3-트리메틸-5-클로로-인돌린

용점 : 163 내지 165°C

분석치 : (C₁₄H₁₃Cl₄NO, 분자량 : 353.08)

계산치 : C : 47.63, H : 3.71, N : 3.97, Cl : 40.16

실측치 : C : 47.9, H : 3.7, N : 4.0, Cl : 40.2

UV(DMF중에서) : 376nm(28,000)

화합물(17) : 2-[3, 5-비스-(트리클로로메틸)-벤조일메틸렌]-1, 3, 3-트리메틸-인돌린(2-메틸렌-1, 3, 3-트리메틸-인돌린으로부터 제조됨)

용점 : 185 내지 186°C

분석치 : (C₂₁H₁₇Cl₆NO, 분자량 : 512.09)

계산치 : C : 49.26, H : 3.35, N : 2.74, Cl : 41.54

실측치 : C : 49.6, H : 3.6, N : 2.6, Cl : 40.9

UV(DMF중에서) : 398nm(24,600)

[제조실시예 3]

화합물(2)의 제조 : 2-[비스-(p-트리클로로메틸벤조일)-메틸렌]-3-에틸-벤조티아졸린 12g(46.5밀리몰)의 p-트리클로로메틸-벤조일 클로라이드를 5 내지 15°C에서 30ml 무수 피리딘 중의 7g(20밀리몰) 2-메틸-3-에틸벤조티아졸롤 p-톨루엔설포네이트에 적가한다. 혼합물을 100°C에서 2시간 동안 가열한다. 냉각 후, 피리딘을 진공하에 증류 제거하고, 잔사에 80ml의 메탄올을 가한다. 침전된 생성물을 아세토니트릴로부터 재결정한다.

수득량 : 7.5g(60%)

용점 : 205 내지 207°C

분석치 : (C₂₆H₁₇Cl₆NO₂S, 분자량 : 620.21)

계산치 : C : 50.35, H : 2.76, N : 2.26, Cl : 34.30

실측치 : C : 50.6, H : 3.0, N : 2.3, Cl : 34.4

UV(DMF중에서) : 372nm(25,300)

다음과 같은 화합물도 유사하게 제조된다.

화합물(12) : 2-[비스-(2-푸로일)-메틸렌]-3-에틸-나프토[1, 2-d]티아졸린(비교 화합물 , 2, 3-디메틸-나프토[1, 2-d]티아졸롤 p-톨루엔설포네이트로부터 제조됨)

용점 : 205 내지 206°C

분석치 : (C₂₃H₁₅NO₄S, 분자량 : 401.44)

계산치 : C : 68.82, H : 3.77, N : 3.49

실측치 : C : 68.7, H : 3.9, N : 3.5

UV(DMF중에서) : 408nm(35,000)

[제조실시예 4]

화합물(6)의제조 : 2-트리클로로아세틸메틸렌-3-에틸-벤조티아졸린 10g(28.6밀리몰)의 2-메틸-3-에틸-벤조티아졸롤 p-톨루엔설포네이트를 150ml의 톨루엔에 현탁하고, 다음 6.8g(67.2밀리몰)의 트리 에틸아민을 가한 후, 5 내지 10℃에서, 소량의 톨루엔에 용해된 6g(33밀리몰)의 트리클로로아세틸 클로라이드를 가한다. 실온에서 3시간 경과한 후, 암모늄염을 흡입여과하여 제거하고, 반응용액을 물로 세척한 후, 황산 나트륨상에서 건조하고 진공하에 농축한다. 생성물을 디이소프로필에테르로부터 결정화한다.

수득량 : 7.2g(78%)

융점 : 136 내지 139℃

분석치 : (C₁₂H₁₀Cl₃NOS, 분자량 : 322.64)

계산치 : C : 44.67, H : 3.12, N : 4.34, Cl : 32.97

실측치 : C : 44.8, H : 3.2, N : 4.2, Cl : 33.1

UV(DMF중에서) : 369nm(31,600)

다음과 같은 화합물도 유사하게 제조된다.

화합물(6b) : 2-트리클로로아세틸메틸렌-3-에틸-5-메틸-벤조티아졸린

융점 : 199 내지 200℃

분석치 : (C₁₃H₁₂Cl₃NOS, 분자량 : 336.67)

계산치 : C : 46.38, H : 3.59, N : 4.16, Cl : 31.59

실측치 : C : 46.4, H : 3.7, N : 4.0, Cl : 31.3

UV(DMF중에서) : 370nm(28,500)

화합물(6c) : 2-트리클로로아세틸메틸렌-3-벤질-벤조티아졸린

융점 : 197 내지 198℃

분석치 : (C₁₇H₁₂Cl₃NOS, 분자량 : 384.71)

계산치 : C : 53.08, H : 3.14, N : 3.64, Cl : 27.65

실측치 : C : 53.2, H : 3.2, N : 3.6, Cl : 27.5

UV(DMF중에서) : 369nm(32,400)

[제조실시예 5]

화합물(18)의제조:2-(p-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-3-에틸-4-메틸-5-에톡시카르보닐 -티아졸린

A) 2, 4-디메틸-3-에틸-5-에톡시카르보닐-티아졸롤 p-톨루엔설포네이트

에틸 2-클로로-아세토아세테이트를 티오 아세트 아마이드와 축합하여 2, 4-디메틸-5-에톡시카르보닐-티아졸린을 수득하고, 이것을 제조실시예 1의 A)와 유사한 방법으로 에틸 p-톨루엔설포네이트와 반응시켜 4급 암모늄 염기의 p-톨루엔설포네이트를 수득하였다.

B) 화합물(18)

제조실시예 1의 B)와 유사한 방법으로, 2, 4-디메틸-3-에틸-5-에톡시카르보닐-티아졸롤 p-톨루엔설포네이트를 p-트리클로로메틸-벤조일 클로라이드와 반응시켜 2-(p-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-3-에틸-4-메틸-5-에톡시카르보닐-티아졸린을 수득하였다.

융점 : 214 내지 216℃

분석치 : (C₁₈H₁₈Cl₃N₃O₃S, 분자량 : 434.77)

계산치 : C : 49.73, H : 4.17, N : 3.22, Cl : 24.46

실측치 : C : 49.7, H : 4.2, N : 3.2, Cl : 24.1

UV(DMF중에서) : 317nm(5,300) 402nm(29,300)

다음과 같은 화합물도 유사하게 제조된다.

화합물(19) : 2-트리클로로아세틸메틸렌-3-에틸-4-메틸-5-에톡시카르보닐-티아졸린

융점 : 144 내지 146℃

분석치 : (C₁₂H₁₄Cl₃N₃O₃S, 분자량 : 358.67)

계산치 : C : 40.19, H : 3.93, N : 3.91, Cl : 29.65

실측치 : C : 40.0, H : 3.9, N : 3.7, Cl : 29.6

UV(DMF중에서) : 295nm(6,100) 376nm(26,700)

화합물(20) : 2-(p-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-3-에틸-4,5-디페닐-티아졸린

용점 : 210 내지 211°C

분석치 : (C₂₆H₂₀Cl₄NOS, 분자량 : 500.88)

계산치 : C : 62.35, H : 4.02, N : 2.80, Cl : 21.23

실측치 : C : 62.2, H : 4.2, N : 2.6, Cl : 21.1

UV(DMF중에서) : 322nm(5,900) 412nm(27,400)

화합물(20a) : 2-(p-트리클로로메틸-벤조일메틸렌)-3-에틸-5-페닐-티아졸린

용점 : 172 내지 175°C

분석치 : (C₂₀H₁₆Cl₆NOS, 분자량 : 424.78)

계산치 : C : 56.55, H : 3.80, N : 3.30, Cl : 25.04

실측치 : C : 56.2, H : 3.7, N : 3.1, Cl : 24.8

UV(DMF중에서) : 399nm(22,700)

화합물(21) : 2-트리클로로아세틸메틸렌-3-에틸-4, 5-디페닐-티아졸린

용점 : 161 내지 162°C

분석치 : (C₂₀H₁₆Cl₃NOS, 분자량 : 424.78)

계산치 : C : 56.55, H : 3.80, N : 3.30, Cl : 25.04

실측치 : C : 56.8, H : 3.8, N : 3.2, Cl : 24.8

UV(DMF중에서) : 292nm(s, 7,200) 380nm(25,800)

화합물(21b) : 2-트리클로로아세틸메틸렌-3-에틸-5-페닐-티아졸린

용점 : 144 내지 145°C

분석치 : (C₁₄H₁₂Cl₃NOS, 분자량 : 348.68)

계산치 : C : 48.23, H : 3.47, N : 4.02, Cl : 30.50

실측치 : C : 48.1, H : 3.7, N : 4.0, Cl : 30.2

UV(DMF중에서) : 366nm(24,400)

[제조실시예 6]

화합물(22) 및 (23)의 제조

A) 1, 2-디메틸-퀴놀리늄 p-톨루엔설포네이트: 71.5g(0.5몰)의 퀴놀린과 102.3g(0.55몰)의 메틸 p-톨루엔설포네이트를 약 10분 안에 100°C로 가열한다. 발열반응이 시작되면 반응 혼합물의 온도는 180°C로 상승된다. 10분 후, 혼합물을 아세톤에 붓고 흡입 여과한다. 잔사를 아세톤으로 세척하고 건조한다.

수득량 : 151g(0.46몰=92%)

B) 2-트리클로로아세틸메틸렌-1-메틸-1, 2-디히드로-퀴놀린 및 2-(비스-트리클로로아세틸-메틸렌)-1-메틸-1,2-디히드로퀴놀린 6g(33밀리몰)의 트리클로로아세틸 클로라이드를 0 내지 5°C에서 25ml 피리딘중의 10g(30밀리몰) 1, 2-디메틸-퀴놀리늄 p-톨루엔설포네이트에 적가한다. 실온에서 2시간 경과 후, 메틸렌 클로라이드를 가하고 용액을 물로 세척한다. 황산 나트륨상에서 건조하고 농축하여, 실리카 겔상에서 시클로헥산/에틸 아세테이트(1 : 1)로 2회 크로마토그래피한다.

첫번째 용출대 : 300mg

화합물(22) : 2-트리클로로아세틸-1-메틸-1, 2-디히드로퀴놀린

용점 : 228 내지 230°C

분석치 : (C₁₃H₁₆Cl₃NO, 분자량 : 302.59)

계산치 : C : 51.60, H : 3.33, N : 4.63, Cl : 35.15

실측치 : C : 51.6, H : 3.3, N : 4.4, Cl : 35.1

UV(DMF중에서) : 305nm(12,500) 402nm(s, 21,200) 419nm(30,200) 441nm(23,700)

두번째 용출대 : 200mg

화합물(23) : 2-(비스-트리클로로아세틸-메틸렌)-1-메틸-1, 2-디히드로퀴놀린

용점 : 175 내지 176°C

분석치 : (C₁₅H₉Cl₆N₂, 분자량 : 447.96)

계산치 : C : 40.22, H : 2.03, N : 3.13, Cl : 47.49

실측치 : C : 40.1, H : 2.0, N : 2.7, Cl : 46.8

UV(DMF중에서) : 323nm(13,900) 442nm(7,100)

[적용 실시예 1]

기계적으로 거칠게한 알루미늄 판을 24.25중량부의 2-에톡시-에탄올 및 375용량부의 메틸에틸 케톤 중의 0.5중량부의 화합물(1), 23.75중량부의 트리에틸렌 글리콜과 2-에틸-부티르알데히드의 폴리아세탈 및 75.0중량부의 크레졸/포름알데히드 노볼락(DIN 53,181의 모세관 방법에 의한 용융 범위 : 105 내지 120℃)으로 조성된 용액으로 회전 도포하고, 100℃에서 건조한다. 피복된 판을 스텝 웨지를 통하여 노출하고, 한 스텝과 다음 스텝의 사진 농도의 차가 $\sqrt{2}$ 가 되도록 한다. 5.5중량부의 나트륨 메타실리케이트 · 9H₂O, 3.4중량부의 인산 삼나트륨 · 12H₂O, 0.4중량부의 인산 이수소나트륨(무수물) 및 90.7중량부의 탈염수로 조성된 용액으로 양성 상을 형성한다. 표 7은 노출시간이 2배로 됨에 따라 현상된 웨지 스텝의 수가 2만큼씩 증가하는 것을 나타낸다.

[표 7]

노출시간(분)	현상된 웨지 스텝
0.5	3
1	5
2	7
4	9

[적용실시예 2]

이 실시예는, 본 발명에 따른 화합물중에서, p-트리클로로메틸벤조일 그룹을 수반하는 화합물이 특히 감수성이 있음을 보여준다. 대조적으로, 트리플루오로메틸벤조일메틸렌-티아졸(화합물(5) 및 (11)) [참조 : USA Defense Publication T 900011-Q] 및 트리할로게노메틸 그룹을 수반하지 않는 화합물(참조 : DE-B 2, 717, 778)은 효과가 없음을 보여준다.

적용 실시예 1과 유사한 방법으로 실시하고, 피복 혼합물중의 화합물(1) 대신 표 8에 기록된 화합물 중의 하나를 동량으로 사용한다.

[표 8]

화합물 번호	현상된 웨지 스텝	
	2분	4분
1	7	9
1a	5	7
1b	5	8
2	1	3
3	0	1
4	7	9
6	5	8
6a	5	7
6b	5	7
6c	5	8
7	0	1
8	6	8
8a	5	8
10	6	8
10a	0	2
13	5	7
15	5	7
15a	4	5
15b	0	0
16	2	4
16a	3	6
17	0	1
18	4	6
19	5	7
20	2	4
20a	3	5
21	2	3
21a	3	5
22	0	1
23	0	0

A=2-(p-메톡시페닐)-4-클로로-5-(p-트리클로로메틸페닐)-옥사졸

B=2-(p-트리클로로메틸페닐)-4-클로로-5-(p-메톡시페닐)-옥사졸

C=2, 4-비스-(트리클로로메틸)-6-(4-에톡시나프트-1-일)-S-트리아진

[적용 실시예 3]

와이어-브러싱(Wire-brushing)에 의해 한쪽면을 기계적으로 거칠게한 알루미늄판을 96중량부의 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르와 부틸 아세테이트(4 : 1)와의 용매 혼합물중의 3중량부의 노볼락(적용 실시예 1에 기술된 것), 1중량부의 2-에틸부티르알데히드와 hexan-1, 6-디올의 중합체성 아세탈, 0.001중량부의 크리스탈 바이올렛 염기 및 0.02중량부의 화합물(10)으로 조성되는 용액으로 피복한다.

건조된 층은 2g/m²의 총무게를 갖는다. 이것을 양성 원판하에서 5kW 금속 할라이드 램프에 140cm의 거리에서 100초 동안 노출시키고, 노출된 부분을 밝게하여 상대조를 형성한다. 후자를 95.45중량부의 완전 탈염수중의 2.67중량부의 나트륨 메타실리케이트 · 9H₂O, 1.71중량부의 인산 삼나트륨 및 0.17중량부의 인산 일나트륨(무수물)으로 조성된 용액으로 세척한다.

판을 통상적 방법으로 물로 세척하고 1% 인산으로 닦아 인쇄에 적절하게 한다. 고성능 평판 인쇄판을 수득하였다.

[적용 실시예 4]

25중량부의 메틸 에틸 케톤 및 3중량부의 에탄올중의 6.5중량부의 n-헥실 메트아크릴레이트, 메트아크릴산 및 스티렌(60 : 30 : 10)의 3원중합체(평균 분자량은 약 35,000이며 산가는 195이다.), 3.2중량부의 폴리 에틸렌 글리콜-400 디메트아크릴레이트, 0.1중량부의 화합물(15) 및 0.04중량부의 아조 염료(2, 4-디니트로-6-클로로-벤젠디아조늄염과 2-메톡시-5-아세틸아미노-N-시아노에틸-N-히드록시에틸아닐린을 커플링하여 제조됨)로 조성되는 용액을 제조한다.

이후로 연신되고 열고정된, 두께 25 μ m의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을, 100 $^{\circ}$ C에서 건조한 후 총 무게가 45mg/m²이 될 수 있도록 상기 피복 용액으로 회전 도포한다. 이와 같이 수득된 건조 내식 필름을 120 $^{\circ}$ C에서 시판용 라미네이터를 사용하여, 두께 35 μ m의 동박(銅箔)으로 라미네이트된 페노플라스트(phenoplast) 라미네이트판에 라미네이트한다. 이판을 프린트 배선 원판하에서 40초 동안 노출시킨다. 노출 후, 폴리에스테르 필름을 벗기고, 비노출된 층부분을 분무 장치내에서 1% 소다 용액으로 1분안에 세척해 낸다.

물로 세척한 후 15% 암모늄 퍼옥시디설페이트 용액으로 가볍게 부식시키고, 노출된 부분을 구리조, "노르마(Norma)" 닉켈조(참조 : Messers, schlotter) 및 "아우트로넥스 xx(Autronex xx)" 금조(참조 : Messers, Blasberg)에서 연속적으로 전기도금하고, 각각의 경우에 있어서의 전류밀도와 총 두께를 표시한다. 내식 스텐슬을 40 내지 50 $^{\circ}$ C에서 5% 수산화칼륨 용액으로 제거하고 노출된 기재 구리를 통상적인 부식제로 부식시켜 제거하여 우수한 프린트 배선판을 수득하였다.

[적용 실시예 5]

양성 건조 내식막을 제조하기 위하여, 64.75중량부의 메틸 에틸 케톤, 21.2중량부의 노볼락 수지(적용 실시예 1에서 기술된 것), 10중량부의 2-에틸-2-메톡시메틸-1, 3-프로판디올의 비스-(5-에틸-5-메톡시메틸-1, 3-디옥솔린-2-일)에테르, 3.8중량부의 저점도 폴리에틸 아크릴레이트, 0.05중량부의 크리스탈 바이올렛 염기 및 0.2중량부의 화합물(4)로 조성되는 용액을 제조한다.

이후로 연신되고 열고정되었으며, 트리클로로아세트산/폴리비닐 알콜 용액으로 전처리된 두께 25 μ m의 폴리에스테르 필름을, 적용 실시예 4와 유사한 방법에 따라 상기 용액으로 도포하여 건조하고, 양면을 구리 시이트(Sheet)에 라미네이트한다. 냉각 후 담체 필름을 벗기고 80 $^{\circ}$ C의 건조함에서 단시간 건조하고, 피복된 시이트의 양면을 포켓형인 한쌍의 합동 원판과 함께 노출시킨다. 적용 실시예 1에서와 같이 노출된 층부분을 제거하며, 이때 양면에 현상액을 분무한다. 두께 25 μ m의 내식막을 40초 동안 노출하고, 45초 동안 현상한다. 두께 12 μ m의 내식막의 경우, 25초 동안 노출하고, 25초 동안 현상하면 충분하다. 양면에 잔여하는 알칼리성 현상액을, 판이 즉시 부식될 수 있을 때까지 시판용 염화제이철 용액으로 세척한 후, 판을 부식시킨다. 그 결과 생성된 화학적으로 분해된 성분을 약 3% 수산화칼륨 또는 수산화나트륨 또는 아세톤을 사용하여 내식 스텐슬로부터 유리시킬 수 있다.

[적용 실시예 6]

음성 건조 내식막을 제조하기 위하여, 68.5중량부의 메틸 에틸 케톤, 19중량부의 폴리메틸 메트아크릴레이트/메트아크릴산(98 : 2)의 공중합체(분자량은 대략 34,000이다.), 12중량부의 트리메틸프로판 트리아크릴레이트, 0.2중량부의 화합물(1), 0.2중량부의 루코-크리스탈 바이올렛 0.1중량부의 맬라카이트 그린(malachite green)으로 조성된 용액을, 적용 실시예 4에 있어서와 같이, 담체 필름에 적용한다.

결과, 생성된, 두께 38 μ m의 균일하게 광중합될 수 있는 층을 동박으로 라미네이트된 라미네이트판에 라미네이트하고, 적용 실시예 3에 기술된 노출 장치내에서 20초 동안 노출시킨다. 이때, 감광성 트리클로로메틸페닐 화합물은 광중합을 개시하고 루코 화합물로부터 크리스탈 바이올렛의 색을 형성한다.

화합물(1) 대신 상응하는 트리플루오로메틸 화합물(5)를 같은 방식으로 사용하는 경우, 노출 시간을 연장하더라도 노출된 부분에서 반응이 전혀 일어나지 않는다. 화합물(1) 대신 화합물(2)를 사용할 경우 현저히 낮은 감광도를 나타낸다. 화합물(1)을 사용하였을 때에는 망판 스텝 웨지가 8단계까지 차단되는 반면, 화합물(2)를 갖는 동일한 노출 조건의 상응하는 층은 현상액을 분무한지 1분후에 단지 2단계에 이르는 충분한 차단을 나타낸다. 화합물(1) 대신 비교화합물 A(적용 실시예 2)를 사용할 경우 상은 생성되지 않는다.

2-(4-에톡시-나프트-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-S-트리아진을 비교화합물로 사용하였을 때, 화합물(1)을 개시제로 사용한 경우와 유사한 결과를 얻었다. 그러나 구리에 라미네이트된, 이러한 내식막의 저장 안정성은 매우 낮다. 공지의 트리클로로메틸 트리아진을 개시제로 함유하는 물질을 사용하는 경우, 8일 동안 저장한 후 노출하고 현상할 때 망판 스텝 웨지가 3웨이 스텝 단축되는 반면, 같은 조건에서 화합물(1)을 사용하는 경우 웨지는 단지 1스텝이 단축된다. 같은 기간 동안 저장한 후, 공지의 개시제를 함유하는 비노출된 물질은 선명한 청색을 나타내는 반면, 본 발명에 따른 물질은 옅은 청색을 나타낸다.

[적용 실시예 7]

전기분해 방법으로 거칠게 되고, 양극 산화된 알루미늄 지지체를, 76중량부의 2-에톡시-에탄 및 19.4중량부의 부틸 아세테이트 중의 3중량부의 노볼락(적용 실시예 1에 기술된 것), 1중량부의 2-에틸 부티르알데히드 및 트리에틸렌 글리콜의 중합체성 아세탈, 0.002중량부의 크리스탈 바이올렛 염기 및 0.6중량부의 화합물(1)로 조성된 용액으로 회전 도포하고 건조한다. 총 무게는 2.5g/m²이다. 인쇄판을 적용 실시예 3에서와 같이 노출하고, 적용 실시예 1에 기술된 용액으로 현상한다.

[적용 실시예 8]

두께 35 μ m의 동박으로 라미네이트된 페노플라스트 라미네이트판을, 68.6중량부의 부탄온중의 19중량부의 부틸 메트아크릴레이트, 메틸 메트아크릴레이트 및 메트아크릴산(78 : 20 : 2)의 3원 중합체(분

자량은 약 100,000이다). 12중량부의 디펜타에리트리를 헥사아크릴레이트, 0.2중량부의 화합물(13) 및 0.2중량부의 루코-크리스탈 바이올렛으로 조성된 용액으로, 100℃에서 건조한 후, 두께 25μm의 층을 형성할 수 있도록 회전 도포한다. 적용 실시예 3에 기술된 노출장치내에서 판을 30초 동안 노출시키고, 트리클로로에탄을 분무하여 현상한다. 전기 도금에 의한 통상적 방법으로 배선 패턴을 형성하고, 디라미네이팅(delaminating)한 후 기제 구리를 부식시킨다.

[적용 실시예 9]

이층으로 연신되고 열고정된, 두께 25μm의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을, 35중량부의 메틸 에틸케톤 및 2중량부의 에탄올층의 6.5중량부의 3원 중합체(적용 실시예 4에 기술된 것), 2.8중량부의 중합성 디우레탄(1몰의 2, 2, 4-트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트와 2몰의 히드록시에틸 메트 아크릴레이트를 반응시켜 제조함), 2.8중량부의 중합성 폴리우레탄(11몰의 2, 2, 4-트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트와 10몰의 무수 트리에틸렌 글리콜을 반응시키고, 이 반응 생성물질을 다시 2몰의 히드록시에틸 메트아크릴레이트와 반응시켜 제조함), 0.2중량부의 화합물(4), 0.1중량부의 3-머캅토-프로피온산 2, 4-디클로로아닐라이드, 0.035중량부의 청색 아조 염료(적용 실시예 4에 기술된 것) 및 2.8중량부의 2, 6-디히드록시-벤조산과 디에틸렌 글리콜 모노-2-에틸헥실 에테르와의 에스테르로 조성된 용액으로, 100℃에서 건조된 후 층무게가 28g/m²이 되도록 회전 도포한다.

수득된 건조내식 필름을 120℃에서 시판용 라미네이트를 사용하여, 두께 35μm의 동박으로 라미네이 트된 페노플라스트 라미네이트판에 라미네이트하고, 이판을 시판용 노출장치에서 20초 동안 노출시 킨다. 사용되는 원판은 선폭과 간격이 최소 80μm까지의 선원판이다.

노출 후, 폴리에스테르 필름을 벗기고, 분무 현상장치내의 0.8% Na₂CO₃ 용액중에서 층을 50초 동안 현상한다.

다음에, 판을 물로 30초 동안 세척하고, 25%암모늄 퍼옥시디설페이트 용액으로 1분 동안 가볍게 부 식시킨 후, 다음과 같은 전해조에서 연속적으로 전기 도금한다.

1) 구리 전해조[참조 : Messrs ,Blasberg ,Solingen, "Feinkornkupferplastic-Bad(fine-grain copper plastic bath)"]에서 40분 동안 도금

전류 밀도 : 2A/dm²

금속 침착 : 약 20μm

2) 니켈 조(적용 실시예 4에 기술된 것)에서 10분 동안 도금

전류 밀도 : 4A/dm²

금속 침착 : 6μm

3) 아우트로넥스 N(Autronex N)형의 금조(참조 : Messrs, Blasberg, Solingen)에서 15분 동안 도금

전류 밀도 : 0.6A/dm²

금속 침착 : 2.5μm

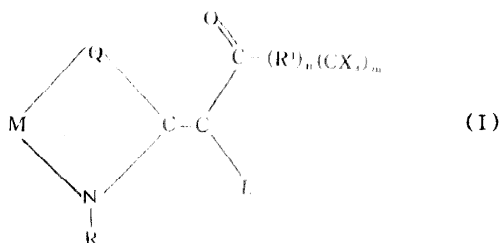
판에서 어떤 손상이나 언더커팅(Undercutting)을 찾아볼 수 없었다.

다음에 판을 50℃에서 5% 수산화칼륨 용액으로 디라미네이팅(delaminating)할 수 있으며, 노출된 구 리는 통상적인 부식 매체중에서 부식될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 적어도 하나의 트리할로게노메틸 치환체를 갖는, 하기 일반식(I)의 감광성 헤테로시클릭 유기 화합물 및 (b) 유기 화합물(a)의 광반응 생성물과 반응할 수 있으며, 현상액중에서 광흡수 또는 용 해도가 화합물(b)와는 다른 생성물을 형성할 수 있는 화합물을 포함하는 감광성 혼합물.



상기식에서, L은 수소원자 또는 일반식 CO-(R¹)_n(CX_x)_m의 치환체이고, M은 치환되거나 비치환된 알킬 렌 라디칼 또는 알케닐렌 라디칼이거나 1, 2-아릴렌 라디칼이며, Q는 황, 셀레늄 또는 산소원자, 디 알킬메틸렌 그룹, 알켄-1, 2-일렌 라디칼, 1, 2-페닐렌 라디칼 또는 N-R 그룹이고, M과 Q는 함께 3 또는 4개의 환원을 형성하며, R은 알킬, 아르알킬 또는 알콕시알킬 라디칼이고, R¹은 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 방향족 그룹이며, X는 염소, 브롬 또는 요오드 원자이고, n은 0이거나 나 n은 1이고 m은 1 또는 2이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 화합물(b)가 자유 라디칼에 의해 개시되는 중합을 수행할 수 있는 에틸렌계 불포화 화합물인 감광성 혼합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 화합물(b)가 산에 의해 제거될 수 있는 적어도 하나의 C-O-C 결합을 함유하는 감광성 혼합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 화합물(b)가 산에 의해 양이온성 중합을 유도할 수 있는 감광성 혼합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 화합물(b)가 산에 의해 가교결합될 수 있는 감광성 혼합물.

청구항 6

제1항에 있어서, 화합물(b)의 색의 농도가 산의 작용하에서 변화하는 감광성 혼합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 일반식(1)의 화합물을 그의 비취발성 성분내 대하여 0.1 내지 15중량%의 양으로 함유하는 감광성 혼합물.

청구항 8

제1항에 있어서, 수-불용성 중합체성 결합제를 추가로 함유하는 감광성 혼합물.

청구항 9

제8항에 있어서, 결합제가 알칼리성 수용액에 가용성인 감광성 혼합물.

청구항 10

제1항에 있어서, X가 염소원자인 감광성 혼합물.

청구항 11

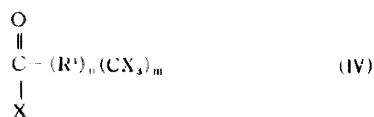
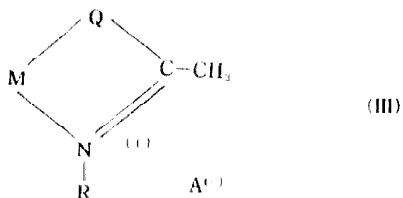
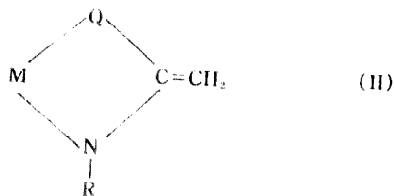
제1항에 있어서, R¹이 페닐렌 또는 펜트리일 라디칼인 감광성 혼합물.

청구항 12

제1항에 있어서, Q가 황원자인 감광성 혼합물.

청구항 13

일반식(II)의 화합물 또는 일반식(III)의 그의 이미늄염을 일반식(IV)의 카르복실산 할라이드와 반응시킴을 특징으로 하여, 제1항에서 정의된 일반식(1)의 화합물을 제조하는 방법.



상기식에서 L, M, Q, R, R¹, X, n 및 m은 제1항에서, 정의한 바와 같고 A(-)는 이미늄염의 음이온이다.

청구항 14

제13항에 있어서, 일반식(II) 또는 (III)의 화합물을 대략 1당량의 일반식(IV)의 화합물과 반응시켜

L이 수소인 일반식(I)의 화합물을 제조하는 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 일반식(II) 또는 (III)의 화합물을 대략 2당량의 일반식(IV)의 화합물과 반응시켜 L이 $CO(R^1)_n(CX_3)_m$ 인 일반식(I)의 화합물을 제조하는 방법.