



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0024151
(43) 공개일자 2009년03월06일

(51) Int. Cl.

B41C 1/10 (2006.01) *B41N 1/14* (2006.01)

B41N 1/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7030468

(22) 출원일자 2008년12월15일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년12월15일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2007/002476

국제출원일자 2007년07월02일

(87) 국제공개번호 WO 2008/001127

국제공개일자 2008년01월03일

(30) 우선권주장

0612984.5 2006년06월30일 영국(GB)

(71) 출원인

하이델베르크 아시아 프로큐어먼트 센터 선더리안
버하드

말레이시아, 46050 페탈링 자야, 205 잘란 1에이

(72) 발명자

베넷, 피터 앤드류 리쓰

영국, 리즈 비에스8 1레이더블유, 라운드헤이, 파
크우드 애비뉴 12

알레그리니, 로베르토 마시모

이탈리아, 아이-20090 산 펠리체 세그라테, 비아
오타바 스트라다6

(74) 대리인

김태원

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 조성물, 물품, 이의 제조방법과 용도

(57) 요약

하이드록실 그룹-함유 폴리머를 포함하고, IR-이미지 형성 가능한(IR-imagable) 평판인쇄 전구체를 위한 코팅제로서 적합하며, 하기 a), b) 및 c) 중 1종 이상의 제제(들)을 포함하며, c)의 기능을 수행하는 제제는 소수성 및 이온성을 띠는 잔기를 포함하는 조성물: a) 800 nm 이상의 파장을 갖는 IR 복사선을 흡수하여 발열하는 제제; b) 현상액중 코팅의 비-이미지 형성 영역의 용해는 억제하지만, 현상 중에 이미지 형성 영역의 용해는 허용하는 내수화제(insolubiliser)로 작용하는 제제; 및 c) 비-이미지 형성 영역의 용해 및/또는 이미지 형성 영역의 용해에 대한 억제를 향상시켜 비-이미지 형성/이미지 형성 영역의 용해 콘트라스트비(dissolution contrast ratio, DCR)를 향상시키는 제제. 상기 조성물은 이미지 형성된 영역과 비-이미지 형성된 영역간에, 현상액중의 용해속도에 관하여 우수한 선택성을 나타낼 수 있지만, 이러한 차별화(또는 "작업속도") 달성에 필요한 에너지는 타협되지 않는다.

특허청구의 범위

청구항 1

하이드록실 그룹-함유 폴리머를 포함하고, IR-이미지 형성 가능한(IR-imagable) 평판인쇄 전구체를 위한 코팅제로서 적합하며, 하기 a), b) 및 c) 중 1종 이상의 제제(들)을 포함하며, c)의 기능을 수행하는 제제는 소수성 및 이온성을 띠는 잔기를 포함하는 조성물:

- a) 800 nm 이상의 파장을 갖는 IR 복사선을 흡수하여 발열하는 제제;
- b) 현상액중 코팅의 비-이미지 형성 영역의 용해는 억제하지만, 현상 중에 이미지 형성 영역의 용해는 허용하는 내수화제(insolubiliser)로 작용하는 제제; 및
- c) 비-이미지 형성 영역의 용해 및/또는 이미지 형성 영역의 용해에 대한 억제를 향상시켜 비-이미지 형성/이미지 형성 영역의 용해 콘트라스트비(dissolution contrast ratio, DCR)를 향상시키는 제제.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 내수화제로 작용하는 제제는 IR 복사선의 흡수시 분해되지 않는 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 제제는 805 nm 내지 1500 nm, 바람직하게는 850 to 1250 nm 파장 범위의 IR 복사선을 흡수하는 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 조성물을 평판인쇄 기관에 도포함으로써 코팅이 형성되는, 코팅된 즉시-이미지 형성 가능한(coated ready-for-imaging) 평판인쇄 전구체.

청구항 5

제 10 항의 전구체를 이미지 형성시켜 코팅에 잠상을 형성시킨 다음, 이미지를 현상함으로써 유도되며, 생성되는 이미지 형성된 인쇄형 또는 전자부품 전구체는 잔류 코팅의 목적하는 패턴을 갖는, 즉시-인쇄 가능한(ready-for-printing) 평판인쇄형 또는 즉시-식각 가능한(ready-for-etching) 또는 즉시-도핑 가능한(ready-for-doping) 전자부품 전구체.

청구항 6

평판인쇄형 전구체의 인쇄에서의 용도, 또는 전자부품 전구체의 전자부품 제조에서의 용도(여기에서, 각각의 경우에 평판인쇄 기관은 이미지 형성될(to-be-imaged) 코팅을 보유하며, 상기 코팅은 하이드록실 그룹을 함유하는 폴리머를 포함하는 액상 조성물을 평판인쇄 기관상에 도포하고 건조하여 형성되며, 상기 조성물은 IR-이미지 형성 가능한 평판인쇄 전구체를 위한 코팅제로서 적합하며, 조성물은:

- a) 800 nm 이상의 파장을 갖는 IR 복사선을 흡수하여 열을 발생시키는 제제;
- b) 현상액중 코팅의 비-이미지 형성 영역의 용해는 억제하지만, 이미지 형성 영역의 용해는 허용하는 내수화제로 작용하는 제제; 및
- c) 비-이미지 형성 영역의 용해 및/또는 이미지 형성 영역의 용해에 대한 억제를 개선하여 비-이미지 형성/이미지 형성 영역의 용해비를 향상시키는 제제 중 1종 이상을 포함하고; 여기에서 제제 c)는 소수성 및 이온성을 띠는 잔기를 포함하며; 평판인쇄 전구체는 800 nm 이상의 파장을 갖는 이미지 모양으로 전달되는(imagewise-delivered) IR 복사선에 투입한 다음, 현상액에서 복사선 처리된 영역 또는 복사선을 받지 않은 영역을 선택적으로 제거하는 단계에 투입하고; 이어서 도포 또는 가공 단계에 투입하며; 평판인쇄형 전구체의 경우에 도포 또는 가공 단계는 제거된 영역 또는 비-제거된 영역에서 집합하는 인쇄용 잉크의 공급이며; 전자부품 전구체의 경우에 도포 또는 가공 단계는 식각 또는 도핑 단계이다.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 가공 단계는 베타인 계면활성제를 포함하는 알칼리 수성 현상액을 사용하는 용도.

청구항 8

하이드록실 그룹을 함유하는 폴리머의 이미지 형성 코팅에 있어서 하나 이상의 하기 제제의 용도:

- a) 800 nm 이상의 파장을 갖는 IR 복사선을 흡수하여 열을 발생시키는 제제;
- b) 현상액중 코팅의 비-이미지 형성 영역의 용해는 억제하지만, 이미지 형성 영역의 용해는 허용하는 내수화제로 작용하는 제제; 및
- c) 비-이미지 형성 영역의 용해 및/또는 이미지 형성 영역의 용해에 대한 억제를 개선하여 비-이미지 형성/이미지 형성 영역의 용해비를 향상시키는 제제(여기에서, 제제 c)는 소수성 및 이온성을 띠는 잔기를 포함한다).

청구항 9

제조 의 일부로서 하기 단계를 포함하는 열처리를 거치는, 제 4 항의 평판인쇄 전구체의 제조방법:

전구체를 기준온도 이상의 온도 및 20%를 초과하지 않는 상대습도 및/또는 0.025를 초과하지 않는 절대습도에 노출시키는 제 1 단계; 및

제 1 단계에 후속하여, 전구체를 기준온도 이하의 온도 및 적어도 30%의 상대습도 및/또는 적어도 0.032의 절대습도에 노출시키는 제 2 단계.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 이미지 형성 조성물, 평판인쇄형(lithographic printing form) 전구체(precursor)(본원에서는, 일면 위에 이미지 형성될 코팅(to-be-imaged coating)을 포함하는, 이미지 형성되지 않은(unimaged) 인쇄형을 의미한다), 이의 제조방법 및 인쇄형(본원에서는, 인쇄시키하고자 하는 이미지 -양각 또는 음각 형태로- 를 의미하는 즉시-인쇄 가능한 코팅(ready-to print coating)을 갖는 인쇄형을 의미한다)의 제조에 있어서 이의 용도에 관한 것이다. 본원에서 인쇄형이란 용어는 일반적으로 인쇄판 또는 택일적 인쇄면을 의미한다.

배경기술

- <2> 본 발명은 평판인쇄형 전구체, 특히 포지티브 워킹(positive working) 평판인쇄형 전구체를 개량하고자 한다. 그러한 전구체는 현상액-가용성 폴리머 코팅을 구비한다. 코팅으로서 알칼리 가용성 폴리머, 예를 들면, 노블락수지, 및 나프토퀴논 디아자이드(NQD) 잔기를 갖는 통상의 포지티브 워킹 평판인쇄형 전구체에서, 자외선(UV) 복사에 비-노광된 코팅 영역은 통상의 알칼리성 현상액에서 매우 낮은 용해속도를 보이는데, 이는 NQD가 강력한 용해 억제제이기 때문이다. 이러한 점은 NQD가 그러한 현상액 중 코팅의 용해를 억제 - 즉, 방지하거나 지연시키는 - 것을 의미한다. 코팅의 노광 영역은 다양한 이화학적 변화(여기에는 부피, 극성, 형태, 화학적 구조, 반응열, 수소 결합, 및 가수분해 중 어느 하나 또는 전부가 포함될 수 있다)를 겪을 수 있으며, 이러한 변화는 알칼리 현상액내 용해속도에 현저한 변화를 초래할 수 있다. 상기 과정은 노광 영역과 비-노광 영역 사이에 거대한 가공 콘트라스트(processing contrast)를, 전형적으로는 소정의 노광 에너지와 현상 조건에 대해 100:1 이상의 콘트라스트를 제공한다.
- <3> 다수의 열 시스템(예를 들면, 써멀 컴퓨터-투-플레이트 포지티브 시스템, Thermal Computer-to-Plate (CTP) positive system)의 경우, 노광 중에 발생하는 유일한 변화는 공급된 열에 의해(통상적으로 코팅내에서 IR 흡수 제에 작용하는 IR 레이저에 의해) 초래되는 것들이다. 열은 3차 구조에 물리적 변화를 초래하여; 예를 들면, 수소 결합 구조의 파괴를 초래한다. 이러한 현상은 노광 영역과 비-노광 영역간에 비교적 낮은 가공 콘트라스트, 전형적으로는 소정의 노광 에너지와 현상 조건에 대해 10 내지 20:1의 낮은 콘트라스트를 유도한다. 상업적으로 실현가능한 포지티브 워킹 인쇄형 전구체를 달성하기 위해서는, 현상액내 코팅의 노광 영역의 용해속도가 상당히 높아야 하고, 가공 콘트라스트는 바람직하게는 높아야 한다. 현상 후 인쇄를 위해서는 충분한 양의 코팅이 잔류하여야 하며, 과도한 코팅층 용해는 가공 화학물질의 수명을 현저히 단축시킨다. 이러한 점은 결국 현상액 저항성 코팅층 파괴에 필요한 에너지를 공급하기 위하여 더 높은 피폭 레벨의 적용을 요하게 된다. 이는 프린터에 대한 생산성을 제한하게 된다. 따라서, 본 발명의 목적은 저-피폭 레벨을 이용하여 필적할만한 현상액 저항성을 성취하거나; 동일한 노광 에너지에 대해 더 우수한 현상액 저항성을 획득하는 것이다.
- <4> US 5554664는 양이온(정의된 바와 같음) 및 음이온을 포함하고, 비스(bis)- 또는 트리스(tris)- (고-불소화 알

킬설포닐) 메타이드 또는 비스- 또는 트리스- (불소화 아릴설포닐) 메타이드일 수 있는 에너지-활성화성 염 (energy activatable salt)을 기재하고 있다. 이미지 형성(imaging)은 e-빔, 또는 UV 또는 가시광선(약 200 nm 내지 800 nm)에 의해 수행된다.

- <5> US 6841333는 불소화 음이온, 예를 들면, PF_6^- , SbF_6^- , CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3^-$, 및 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3^-$ 를 갖는 광산(光酸, photoacid) 발생제를 기재하고 있다. 상기 음이온은 높은 산강도와 매우 강력한 촉매 활성을 제공하고; 고속 포토스피드(포지티브 레지스트에서) 및 고속 경화 속도(네가티브 레지스트에서)를 부여하며; 환경 친화적인 것으로 기술하고 있다. 이미지 형성은 e-빔, 이온 빔, X선, 극자외선(extreme UV), 원자외선(deep-UV), 중자외선(mid-UV), 근자외선(near-UV) 또는 가시광선에 의해 수행된다.
- <6> US 6358665는 하이드록시스티렌 수지와, 광산 발생제로서 불소화 알칸설포산을 생성하는 오늄(onium) 염 전구체를 포함하는 방사선 감수성 조성물을 기재하고 있다. 광산 발생제는 불소화 알칸 설포산의 설포늄 또는 아이오도늄 염이고; 음이온은 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{SO}_3^-$ 또는 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 이다. 이미지 형성은 금속 할라이드등, 탄소 아크등, 제논등 및 수은등을 사용하여 수행될 수 있다.
- <7> GB 1245924는 페놀 수지, 및 다수의 다른 폴리머의 코팅에 열의 이미지 모양적용(image-wise application)에 의해 비-노광 영역에 비하여 노광 영역에서 코팅의 용해도를 증가시키는 기술을 개시하고 있다. 그러나, 현상액에 대한 코팅의 용해도를 감소시키는 NQDs 및 기타 억제제가 기재되어 있지만, 노광 영역을 가용성이 되도록 만들기 위해서는 다량의 노광 에너지가 요구된다.
- <8> US 4708925는 페놀 수지에 용매 저항성을 부여하기 위하여 오늄 염의 사용을 기재하고 있다. 오늄 염은 현상액 내 페놀 수지 코팅의 용해를 억제한다. 그러나, 일단 적외선에 노광되면, 이러한 억제 효과는 소실된다. 이 경우에, 오늄 양이온에 대한 프로톤-산성(proto-acidic) 음이온(즉, 잠재성 브뢴스테드산)을 사용함에 의한 노광시 산의 방출은 코팅층의 노광 영역을 동일량의 노광 에너지에 대해 더욱 현상액-가용성이 되게 하는데 노력한다. 이러한 기술은 또한 레이저 노광 후 및 현상 전에 가열하고, 뒤이어 전면 UV 노광(flood UV exposure) 및 현상 과정을 수행함으로써 음극판에 대해서도 활용될 수 있다. 상기 특허에서는, 다양한 종류의 음이온과 양이온이 개시되어 있다. 음이온으로는 헥사플루오로포스페이트, 퍼플루오로알킬설포늄, CF_3COO^- , SbF_6^- 및 BF_4^- 가 포함된다.
- <9> 이들 두 특허 모두의 기술적 제안 또한 안정성에 관련된 문제점을 안고 있으며; 즉 코팅을 제조하여 바로 노광시킨 후, 최상의 결과를 달성하기 위해서는 $X \text{ mJ/cm}^2$ 의 노광 에너지의 양이 필요하지만, 1주 방치 후에는 $Y \text{ mJ/cm}^2$ (여기에서, Y는 X보다 큰 수이다)의 에너지가 필요하다.
- <10> Y의 값은 페놀 수지 제형에 포함되는 거의 모든 성분 및 평판인쇄형 전구체 제조에 사용되는 모든 공정에 의해 영향을 받는다. 이는 인쇄 작업을 위한 셋업에서 프린터에 거의 불가능한 업무를 부과하게 되며; 특히 Y가 X보다 현저히 클 경우, 이들 두 특허의 기술적 제안은 상업적으로 실행 불가능하다.
- <11> US 6461795 및 US 6706466는 이러한 안정성 문제를 인식하고 있으며, 코팅된 전구체를 40 내지 90℃의 온화한 열처리에 적어도 4시간 동안 투입함으로써 그러한 문제점을 극복하는 방법을 기술하고 있다.
- <12> US 5340699는 오늄 화합물이 UV 또는 IR 복사선을 이용한 포지티브 또는 네가티브 워킹 인쇄판 생성에 사용될 수 있음을 개시하고 있다. 이 경우에, 포지티브 노광판은 직접 사용될 수 있거나, 레졸 수지와 함께 존재하는 오늄 잠재성 브뢴스테드산으로부터의 산의 생성에 의해 초래되는 노광 영역의 가교결합을 유발하는 현상작업에 투입하기에 앞서 실질적인 가열 공정에 투입한다. 즉, 공정은 네가티브이다(negative overall). 에너지 수요와 비교하여 선-노광 및 후-노광시 상대적인 현상액 용해도의 제약이 이들 시스템에서도 존재하며, 포지티브 버전에서는 안정성이 또한 문제가 된다.
- <13> 가공 콘트라스트, 선- 및 후-노광, 및 에너지 수요의 문제를 해결하기 위하여, EP 1024963A는 코팅 용액 성분으로 실리콘 폴리머를 사용하고 있으며, 이 성분은 코팅이 건조됨에 따라 코팅 표면으로 이동한다고 제안하고 있다. 실리콘이 수용액을 물리치므로, 코팅의 비-노광부는 현상액에 대해 증강된 저항성을 갖는 것으로 추측된다. 코팅을 가열한 영역에서는, 표면이 붕괴되기 시작하고, 현상액은 대부분의 코팅 노광 영역으로 신속히 침투할 수 있다. 이렇게 되면 더 낮은 에너지로 실리콘 폴리머 없이도 기준과 유사한 현상액 특성을 갖는 코팅의 조제가 가능해지거나, 또는 동일한 에너지로 더 양호한 현상액 저항 특성을 갖게 된다. 그러나, 이러한 기술과 관련

한 문제점은 액상 조성물에 로딩되는 실리콘 폴리머에 대해 개시한 고-수준(3 내지 6%)에서, 실리콘 폴리머는 그러한 코팅에서 불안정 효과를 나타낸다는 점이다. 이에 관련하여, 폴리머 코팅내 실리콘(예를 들면, 일반적으로 평활화(levelling) 및 필름 표면 외양에 대한 보조제로 사용(US 4510227))은 보통 거의 1% 이하의 양으로 사용된다. EP 1024963A의 3 내지 6% 수준에서는, 본 발명자들의 생각으로는 실리콘 폴리머의 비대칭 분포의 결과로서 불충분하게 보호되는(underprotected) 영역에 기인하여, 비화합성(incompatibility)이 건조 코팅내에 화이트 스팟(white spots) 또는 코팅 간극의 공존을 수반하면서 불균질성(inhomogeneity)을 초래하게 된다.

<14> 콘트라스트 및 에너지 수요 문제와 관련하여 제안된 또다른 해결책은 코팅을 구성하는, 특히 상이한 조성의 둘 이상의 층을 사용하는 것이다. 여기에서, 기관에 이웃하거나 그에 가까운 하층(under-layer)은 US 6153353 및 US 6352812에 기재된 바와 같이, 상층(over-layer), 예를 들면 표면층 또는 외층보다 더 높은 현상액 용해도를 가져야 한다. 이러한 양태에서, 코팅이 양으로 노광될 경우(positively exposed), 비-노광 영역의 전체 코팅은 낮은 용해속도를 가지는 반면에, 노광 영역에서는 전형적인 속도로 현상된다. 일단 이미지 형성된 상층이 용해되면, 현상액에서 매우 높은 용해속도를 갖는 하층은 매우 신속히 용해된다. 전체적으로 보면, 노광 영역은 비-노광 영역보다 훨씬 빨리 현상되며, 동일 에너지 대비 가공 콘트라스트가 향상된다. 그러나, 상기 방법의 경우 일부 중차대한 비용 문제(자본 및 재원 조달)가 존재한다. 그 중 하나는 두개의 코팅, 건조 및 검사 장비가 필요하다는 점이고; 다른 하나는 필요한 취급 과정이 증가하여, 인건비가 증가한다는 점이다. 또다른 문제점은 코팅 품질 결함 수준이 비교적 높다는 점이다. 코팅 품질 결함은 어떠한 코팅 작업에서도 필연적인 것이다. 예를 들어, 단일 코팅으로부터 발생하는 스크랩(scrap)이 3%(표준치)이면, 2층 시스템은 생성되는 스크랩이 약 6%까지 증가할 것으로 예상된다. 또한, 포지티브 페놀/노볼락 코팅에 기초한 이들 시스템은 시간의 경과에 따라 적절하게 안정하지 않다.

<15> 요약하면, 평판인쇄형 전구체를 형성하기 위하여 기질 상에 코팅될 때, 요구되는 실제 노광 에너지를 훼손함이 없이(환언하면, 인쇄형 전구체의 "속도 speed"를 감소시키지 없이) - 즉, 현저히 증가시키면서, 이미지 형성 에너지에 노출시 매우 높은 현상액 용해도를 가지는 반면, 이미지 형성 에너지에 노출되지 않는 영역에서는 높은 현상액 저항성을 띠는 영역을 가지는 방사선 감수성 조성물이 필요하다. 본 발명의 핵심 목적은 "단일층(single layer)" 코팅을 개량하는 것이다. 그러나, 둘 이상의 층으로 형성된 코팅의 품질 개량 또한 배제되지 않는다.

발명의 상세한 설명

<16> 본 발명의 제 1 측면에 따르면, 하이드록실 그룹을 함유하는 폴리머를 포함하는 조성물이 제공되며, 상기 조성물은 IR-이미지 형성 가능한(IR-imagable) 평판인쇄 전구체를 위한 코팅제로서 적합하며, 상기 조성물은:

<17> a) 800 nm 이상의 파장을 갖는 IR 복사선을 흡수하여 발열하고;

<18> b) 현상액 중 코팅의 비-이미지 형성 영역의 용해는 억제하지만, 현상 중에 이미지 형성 영역의 용해는 허용하는 내수화제(insolubiliser)로 작용하며;

<19> c) 비-이미지 형성 영역의 용해 및/또는 이미지 형성 영역의 용해에 대한 억제를 향상시켜 비-이미지 형성/이미지 형성 영역의 용해 콘트라스트비(dissolution contrast ratio, DCR)를 향상시키는 1종 이상의 제제(들)을 포함하며; 여기에서, c)의 기능을 수행하는 제제는 이온성, 및 바람직하게는 소수성을 띠는 잔기를 포함한다.

<20> 제 1 측면의 바람직한 조성물에서, 내수화제로 작용하는 제제는 IR 복사선의 흡수시에 분해되지 않는다. 바람직하게는, IR 복사선의 흡수시 분해되지 않는 내수화제로 작용하는 그러한 제제는 복사선 조사로 인해 불용화 효과(insolubilisation effect)를 상실한 후 시간이 경과함에 따라 자신의 불용화 효과를 회복한다.

<21> 바람직하게는, 상기 제제는 805 nm 내지 1500 nm, 바람직하게는 805 내지 1250 nm 파장 범위의 IR 복사선을 흡수한다.

<22> 하이드록실 그룹은 개개 폴리머의 골격상에 직접 갖고있는 하이드록실 그룹을 포함할 수 있다. 택일적으로 또는 부가적으로, 하이드록실 그룹은 비교적 큰 펜던트 그룹, 예를 들면, 카복실산 그룹(-COOH) 또는 이의 염, 또는 설폰산 그룹(-SO₃H), 또는 알코올 (-CH₂OH) 또는 이의 혼합물의 일부인 하이드록실 그룹을 포함할 수 있다.

<23> 바람직하게는, 폴리머는 이미지 형성 후 물 또는 수용액에 가용성이거나 분산성이며, 상기 용액은 5 이상, 바람직하게는 7 이상, 가장 바람직하게는 8.5 이상의 pH를 갖는다.

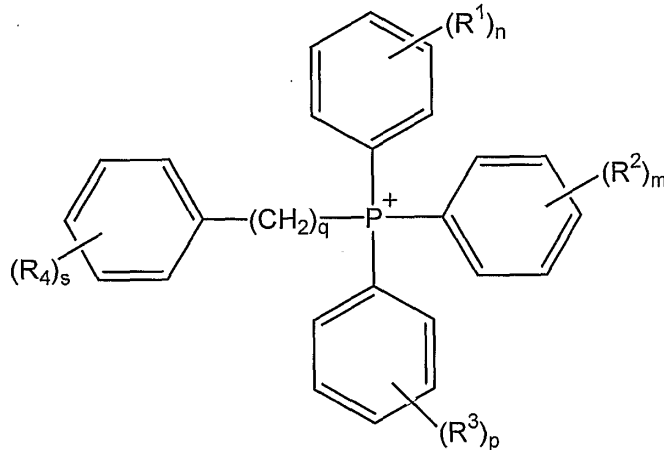
<24> 폴리머는 적절하게는 페놀 폴리머, 예를 들면, 레졸 또는 노볼락 수지; 또는 폴리비닐페놀(예를 들면, 하이드록시스티렌의 호모- 또는 헤테로폴리머)이다. 가장 바람직하게는, 폴리머는 노볼락 수지이다.

- <25> 기능 a), b) 및 c)를 수행하는 제제(들)은 개별 화합물일 수 있거나, 또는 2가지 또는 3가지의 그러한 기능을 1종의 화합물이 수행할 수도 있다. 따라서, 1종의 화합물이 기능 a) 및 b)를 수행할 수 있거나; 또는 1종의 화합물이 기능 a) 및 c)를 수행할 수 있거나; 또는 1종의 화합물이 기능 b) 및 c)를 수행할 수 있다. 1종의 화합물이 기능 a), b) 및 c)를 수행할 수도 있다.
- <26> 기능 a), b) 및 c)를 수행하는 제제는 개별 화합물일 수 있거나 또는 폴리머에 의해 해리성 펜던트 그룹으로서 운반될 수 있다. 대체로, 기능 a), b) 및 c)를 수행하는 제제는 전부 폴리머에 의해 운반될 수 있다.
- <27> 바람직하게는, 이미지 형성 가능한 평판 인쇄 전구체는 인쇄형, 인쇄에 사용되는 마스크, 또는 전자 부품용 전구체이다.
- <28> 본 발명자들은 DCR을 향상시키기 위하여 기능 c)를 수행하는 제제를 사용함으로써, 이미지 형성 및 비-이미지 형성 영역간에, 현상액 중의 용해속도에 관해서 우수한 선택성이 얻어지는 반면에, 이러한 차별화(또는 "작업 속도 operating speed")를 달성하는데 필요한 에너지는 실질적으로 타협되지 않음을 발견하였다.
- <29> 바람직하게는, 이미지 형성은 액상 현상액을 사용하여 수행되지만, 무공정 작업(processless operation)도 원칙적으로 가능하다(예를 들면, 인쇄형의 경우에 온-프레스(on-press)).
- <30> 바람직하게는, 조성물은 포지티브 위킹이다. 따라서, 이러한 양태에서, 본 발명자들은 이미지 형성된 가용성 영역과 비-이미지 형성된 현상액-저항성 영역(이미지 형성시 불용화 효과는 상실됨)간에 현상액중의 용해속도에 관하여 우수한 선택성을 얻었지만; 이러한 차별화 달성에 필요한 에너지는 타협되지 않는다.
- <31> 본 발명의 바람직한 조성물은 주변의 자연광이 창문을 통해 실내로 전달되는 경우 및 표준 화이트룸 조명(standard white room lighting)을 포함한 일상적인 실내 조명 조건하에서 손상없이 취급될 수 있는 코팅을 형성한다. 바람직하게는, UV 안전조명(safelighting)은 요구되지 않는다.
- <32> 제 1 측면에 따른 조성물의 바람직한 부가 성분은 셀룰로스 아세토프탈레이트(CAHP)이다. CAHP는 상기 조성물을 인쇄에 사용되는 용매에 저항성을 띠도록 하는데 특히 유용하며, 이에 따라 용매(공격성(aggressive) 용매 포함)의 존재하에서 상기 코팅의 실행길이능(run length capability)이 증가된다. CAHP는 실록산과 CAHP간의 물리적 불화합성 때문에, 실록산을 사용하는 기존 조성물에 현상액 저항성에 일조하도록 적정 수준에서 바람직하게 첨가된다. 본 발명의 조성물에서, 실록산은 바람직하게는 존재하지 않는다. 그러한 양태에서, CAHP는 좀 더 높은 수준으로, 예를 들면, 2 내지 10% wt/wt, 바람직하게는 3 내지 8% 수준으로 첨가될 수 있다.
- <33> 제제의 바람직한 부류를 이하에서 설명한다.
- <34> 일반적으로, 소수성은 양이온, 또는 음이온, 또는 양자 모두로부터 유래할 수 있다.
- <35> 바람직하게는, 상기 제제는 오늄 양이온 또는 탄소양이온(carbocation)을 포함한다. 오늄 양이온의 예는 카보늄, 암모늄, 디아조늄, 설포늄, 설폭소늄, 포스포늄 및 아이오도늄 양이온을 포함한다. 탄소양이온의 일례는 카베늄 양이온이다. 카베늄, 암모늄, 아이오도늄, 및 특히 포스포늄 양이온이 바람직하다. 오늄 또는 탄소양이온 잔기는 폴리머에 현수될 수 있지만, 바람직하게는 하나 이상의 개별 화합물(들)로 존재한다.
- <36> 오늄 또는 탄소양이온 잔기는 무기 중심(inorganic centre)(또는 카보늄 이온의 경우에 탄소 중심)에 부착된 알킬 또는 아릴 작용기를 가질 수 있다.
- <37> 오늄 양이온은 바람직하게는 상기 불용화 기능 b)를 수행한다. 이는 이온성이고, 소수성일 수도 있으며, 아울러 상기의 기능 c)도 수행할 수 있다. 이러한 양태에서, 오늄 양이온은 바람직하게는 하기 소수성-촉진 수단 중 적어도 하나를 갖는다:
- <38> - 적어도 6개의 탄소 원자; 바람직하게는 6 내지 24개의 탄소 원자, 특히 8 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 소수성 알킬 그룹(바람직하게는 적어도 2개 또는 적어도 3개 또는 적어도 4개의 그러한 그룹);
- <39> - 적어도 1개의 탄소 원자; 바람직하게는 적어도 2개, 바람직하게는 1 내지 12개, 가장 바람직하게는 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 소수성 플루오로알킬 그룹(바람직하게는 적어도 2개 또는 적어도 3개 또는 적어도 4개의 그러한 그룹); (상기 또는 각각의 플루오로알킬 그룹은 바람직하게는 퍼플루오로알킬 그룹이다);
- <40> - 적어도 하나의 소수성 실리콘-함유 그룹, 예를 들면, 화학식 $\text{Si}_n\text{R}_{2n+1}^-$ (여기에서, R은 독립적으로 수소 또는 C_1 -

알킬 그룹이고, n 은 1 내지 8의 정수이다)의 실릴 그룹; 및

<41> - 24개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹, 임의로는 소수성 알킬 그룹(정의된 바와 같음), 불소 원자, 소수성 플루오로알킬 그룹(정의된 바와 같음) 및 소수성 실리콘-함유 그룹(정의된 바와 같음) 중에서 선택된 적어도 1, 2 또는 3개의 소수성 잔기로 임의로 치환되는) 적어도 하나의 아릴 그룹(바람직하게는 적어도 2개 또는 적어도 3개 또는 적어도 4개의 아릴 그룹), 특히 페닐 그룹.

<42> 바람직한 포스포늄 양이온은 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:



<43>

<44> 상기식에서,

<45> n 은 0 또는 1 내지 5의 정수이고;

<46> R^1 은 수소 원자 또는 불소 원자 또는 C_{1-24} 알킬 그룹 또는 C_{1-12} 플루오로알킬 그룹이며; 1개 이상의 R^1 그룹이 존재할 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수 있으며;

<47> m 은 0 또는 1 내지 5의 정수이며;

<48> R^2 은 수소 원자 또는 불소 원자 또는 C_{1-24} 알킬 그룹 또는 C_{1-12} 플루오로알킬 그룹이며; 1개 이상의 R^2 그룹이 존재할 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수 있으며;

<49> p 는 0 또는 1 내지 5의 정수이며;

<50> R^3 은 수소 원자 또는 불소 원자 또는 C_{1-24} 알킬 그룹 또는 C_{1-12} 플루오로알킬 그룹이며; 1개 이상의 R^3 그룹이 존재할 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수 있으며;

<51> q 는 1 내지 4의 정수이며;

<52> s 는 0 또는 1 내지 5의 정수이며;

<53> R^4 은 수소 원자 또는 불소 원자 또는 C_{1-24} 알킬 그룹 또는 C_{1-12} 플루오로알킬 그룹이며; 1개 이상의 R^4 그룹이 존재할 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수 있다.

<54> 바람직한 알킬 그룹 R^1 , R^2 및 R^3 는 1 내지 16개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자를 함유한다.

<55> 바람직한 플루오로알킬 그룹 R^1 , R^2 및 R^3 은 불소 원자로 실질적으로 완전히 치환된다(즉, R^1 , R^2 및 R^3 는 바람직하게는 퍼플루오로알킬 그룹이다).

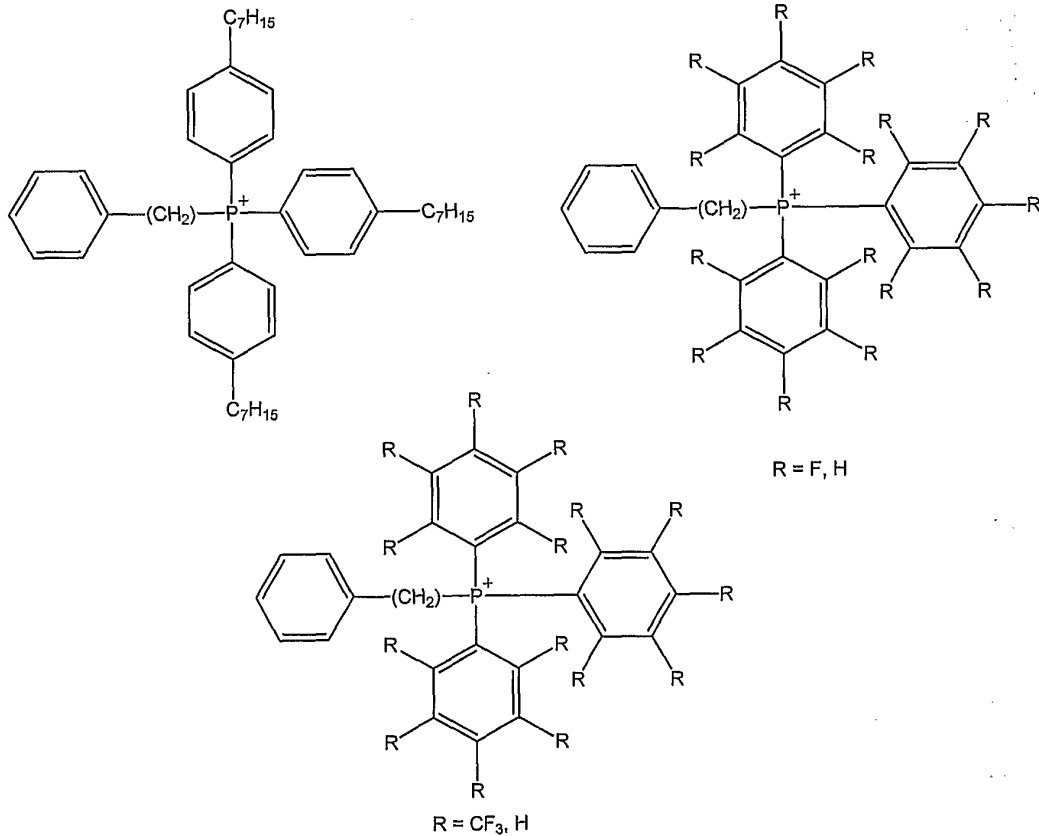
<56> 바람직한 플루오로알킬 그룹은 C_{1-8} 플루오로알킬 그룹, 바람직하게는 트리플루오로메틸 또는 퍼플루오로헵틸이다.

<57> 바람직한 양태에서, n 은 5이고, 각각의 R^1 은 수소이거나; 또는 각각의 R^1 은 불소이거나; 또는 각각의 R^1 은 트리

플루오로메틸이다.

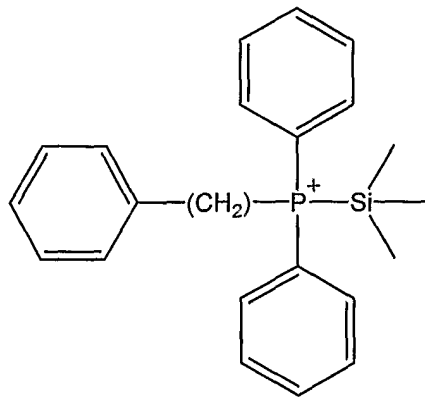
- <58> 바람직한 양태에서, n 은 5이고, 각각의 R^2 는 수소이거나; 또는 각각의 R^2 는 불소이거나; 또는 각각의 R^2 는 트리플루오로메틸이다.
- <59> 바람직한 양태에서, n 은 5이고, 각각의 R^3 는 수소이거나; 또는 각각의 R^3 는 불소이거나; 또는 각각의 R^3 는 트리플루오로메틸이다.
- <60> 바람직한 양태에서, n , m 및 p 는 모두 5이고, 각각의 R^1 , R^2 및 R^3 는 수소이다.
- <61> 또다른 바람직한 양태에서, n , m 및 p 는 모두 5이고, 각각의 R^1 , R^2 및 R^3 는 불소이다.
- <62> 또다른 바람직한 양태에서, n , m 및 p 는 모두 5이고, 각각의 R^1 , R^2 및 R^3 는 트리플루오로메틸이다.
- <63> 바람직한 양태에서, n 은 1이고, R^1 은 바람직하게는 P^+ 원자에 대해 파라 위치에 갖는, 퍼플루오로 C_{4-8} 알킬 그룹, 바람직하게는 퍼플루오로헵틸이다.
- <64> 바람직한 양태에서, m 은 1이고, R^2 는 바람직하게는 파라 위치에 갖는, 퍼플루오로 C_{4-8} 알킬 그룹, 바람직하게는 퍼플루오로헵틸이다.
- <65> 바람직한 양태에서, p 는 1이고, R^3 는 바람직하게는 파라 위치에 갖는, 퍼플루오로 C_{4-8} 알킬 그룹, 바람직하게는 퍼플루오로헵틸이다.
- <66> 바람직한 양태에서, n , m 및 p 는 모두 1이고, R^1 , R^2 및 R^3 는 모두 퍼플루오로 C_{4-8} 알킬, 및 바람직하게는 모두 퍼플루오로헵틸이며; 각각의 플루오로알킬 그룹은 바람직하게는 파라 위치에 존재한다.
- <67> 바람직하게는, R^4 는 불소 원자, C_{1-24} 알킬 그룹 또는 C_{1-12} 플루오로알킬 그룹이다. 바람직하게는, s 는 1, 2 또는 3이다.
- <68> 특히 바람직한 R^4 는 불소 및 트리플루오로메틸이다. 특히 바람직한 양태에서, s 는 1이고, R^4 는 트리플루오로메틸이며, 상기 치환체는 파라 위치에 존재한다.
- <69> 적합하게는, q 는 1 내지 4의 정수, 특히 1이다.
- <70> 특히 바람직한 소수성 양이온은 (m,m-비스(트리플루오로메틸)벤질)트리페닐포스포늄이다.

<71> 소수성 포스포늄 양이온의 추가적인 예는 하기의 것들을 포함한다:



<72>

<73> 실릴화 양이온의 예는 하기의 것을 포함한다:



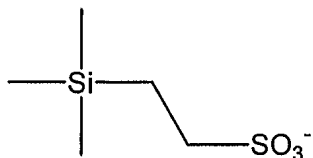
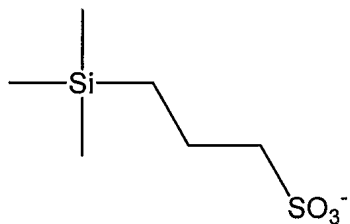
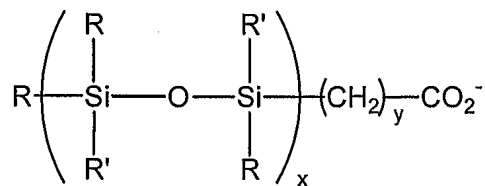
<74>

<75> 양이온은 적절하게는 트리아릴메탄 양이온(예를 들면, 크리스탈 바이올렛, FlexoBlue 636 또는 에틸 바이올렛의 경우에서와 같이); 시아닌 염료, 예를 들면, S0094 또는 S0253(FEW Chemie); 티아진 염료, 예를 들면, 메틸렌 블루; 또는 옥사진 염료, 예를 들면, Nile Blue와 같은 염료 양이온일 수 있다. 이들 염료는 소수성을 위해 상술한 방식으로, 예를 들면, 알킬 작용기를 장쇄 알킬 작용기 또는 플루오로알킬 작용기로 교환함으로써 변형시킬 수 있다. 예를 들면, 크리스탈 바이올렛은 3개의 디메틸아미노 작용기를 갖는다 - 그들 대신에 3개의 디-(트리플루오로메틸)아미노 작용기를 갖는 유사하지만 좀더 소수성을 띠는 염료 물질이 제조될 수 있다. 마찬가지로, 에틸 바이올렛도 3개의 디에틸아미노 그룹을 가진다 - 그들 대신에 3개의 디-(펜타플루오로에틸)아미노 그룹을 갖는 유사하지만 좀더 소수성을 띠는 염료가 제조될 수 있다.

<76> 선행 단락에서는 양이온의 가능한 소수성-촉진 변형을 논의하였지만, 사실 본 발명에 따르면, 비변형 양이온이 바람직하며, 음이온을 변형시키는 것이 바람직하다.

<77> 본 발명에 사용하기 위한 바람직한 비변형 포스포늄 양이온의 예는 디페닐벤질포스포늄, 및 특히 트리페닐벤질포스포늄, 및 트리아릴메탄 염료, 특히 크리스탈 바이올렛을 포함할 수 있다.

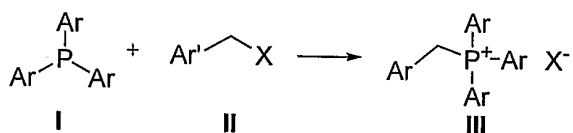
- <78> 바람직하게는, 음이온은 15 이하, 바람직하게는 12 이하, 더욱 바람직하게는 9 이하, 더욱 바람직하게는 6 이하의 pKa를 갖는 산의 짝염기(conjugate base)이다.
- <79> 바람직하게는, 음이온은 소수성이며, 따라서 상기의 기능 c)를 수행할 수 있다. 바람직하게는, 불소, 실리콘, 지방 알킬, 또는 아릴 작용기의 존재에 의해 소수성을 띠게 된다.
- <80> 음이온이 소수성인 그러한 양태에서, 음이온은 바람직하게는 하기의 소수성-촉진 수단 중 적어도 하나를 갖는다:
- <81> - 적어도 6개의 탄소 원자; 바람직하게는 6 내지 24개의 탄소 원자, 특히 8 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 소수성 알킬 그룹(바람직하게는 적어도 2개 또는 적어도 3개 또는 적어도 4개의 그러한 그룹);
- <82> - 적어도 1개의 탄소 원자; 바람직하게는 적어도 2개, 바람직하게는 1 내지 20개, 가장 바람직하게는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 소수성 플루오로알킬 그룹(바람직하게는 적어도 2개 또는 적어도 3개 또는 적어도 4개의 그러한 그룹); (상기 또는 각각의 플루오로알킬 그룹은 바람직하게는 퍼플루오로알킬 그룹이다);
- <83> - 적어도 하나의 소수성 실리콘-함유 그룹, 예를 들면, 실록산 그룹 또는 화학식 $\text{Si}_n\text{R}_{2n+1}^-$ (여기에서, 각각의 R은 독립적으로 수소 또는 C_{1-4} 알킬 그룹이고, n은 1 내지 8의 수이다)의 실릴 그룹; 및
- <84> - 24개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹, 임의로는 소수성 알킬 그룹(정의된 바와 같음), 불소 원자, 소수성 플루오로알킬 그룹(정의된 바와 같음) 및 소수성 실리콘-함유 그룹(정의된 바와 같음) 중에서 선택된 적어도 1, 2 또는 3개의 소수성 잔기로 임의로 치환되는) 적어도 하나의 아릴 그룹(바람직하게는 적어도 2개 또는 적어도 3개 또는 적어도 4개의 아릴 그룹), 특히 페닐 그룹.
- <85> 일례로는 오염 염의 실릴 반대 이온(counterion) 또는 탄소양이온을 포함하며, 예를 들면, 다음과 같다:



- <86>
- <87> 상기 첫 번째 화합물에서, 각각의 그룹 R 및 R1은 독립적으로 임의로 치환된 C(1-20) 알킬 또는 임의로 치환된 아릴 그룹(특히 임의로 치환된 페닐)을 나타내고, x는 정수이며, y는 1 내지 8의 정수이며; 두 번째 및 세 번째 화합물에서, 실리콘 원자와 설포네이트 잔기 사이의 사슬은 총 1 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다.
- <88> 바람직하게는, 상기 예시한 것들을 포함한 임의의 음이온은 $-\text{O}_3\text{S}^-$, $-\text{O}_2\text{C}^-$, $-\text{O}_2\text{S}^-$, H_2PO_4^- , 및 $-\text{HPO}_3^-$ 그룹 중 하나에 의해 중결될 수 있다.
- <89> 아릴 그룹을 갖는 적합한 소수성 음이온의 예로는 자일렌 설포네이트, 메시틸렌 설포네이트, 및 특히 토실레이트를 포함한다.

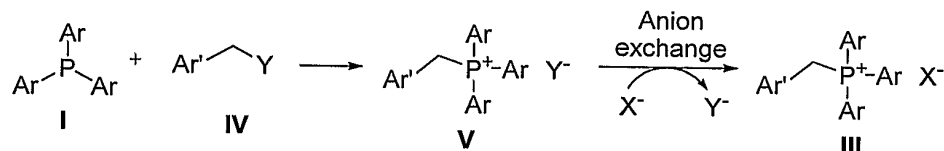
- <90> 본원에서 기술하고 정의한 특정 양이온 및 음이온은 새로운 것이며 하기와 같이 좀더 상세히 정의된다:
- <91> (1) 신규 또는 공지의 음이온과, 하기 그룹을 갖는 양이온을 포함하는 화합물:
- <92> - 상기 정의한 바와 같은 적어도 하나의 소수성 알킬 그룹;
- <93> - 상기 정의한 바와 같은 적어도 하나의 소수성 플루오로알킬 그룹;
- <94> - 상기 정의한 바와 같은 적어도 하나의 소수성 실리콘-함유 그룹; 및
- <95> - 불소 원자 또는 알킬, 플루오로알킬 또는 실리콘-함유 그룹 중에서 선택된 적어도 1, 2 또는 3개의 잔기로 임의로 치환되는 적어도 하나의 아릴 그룹.
- <96> 이러한 양태에서, 음이온은 신규 음이온(하기 정의한 바와 같음) 또는 공지의 음이온일 수 있다; 예를 들면, CF_3COO^- , SbF_6^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , CF_3SO_3^- , $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{SO}_3^-$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$.
- <97> 바람직한 양이온은 불소화 포스포늄 양이온, 예를 들면 불소화 BnPh_3P^+ , 바람직하게는 (디- CF_3) BnPh_3P^+ 이다.
- <98> (2) 신규 또는 공지의 양이온과, 하기 그룹을 갖는 음이온을 포함하는 화합물:
- <99> - 상기 정의한 바와 같은 적어도 하나의 소수성 알킬 그룹;
- <100> - 상기 정의한 바와 같은 적어도 하나의 소수성 실리콘-함유 그룹; 및
- <101> - 상기 정의한 바와 같은 불소 원자, 또는 알킬, 플루오로알킬 또는 실리콘-함유 그룹 중에서 선택되는 적어도 1, 2 또는 3개의 잔기로 임의로 치환되는 적어도 하나의 아릴 그룹.
- <102> 통상적인 바와 같이, 본원에서 사용되는 부호 Bn은 벤질 그룹 $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 를 나타낸다.
- <103> 이러한 양태에서, 양이온은 신규 양이온(상기 정의한 바와 같음) 또는 공지의 양이온일 수 있다; 예를 들면, $(\text{Ph})_3\text{BnP}^+$, 또는 $(\text{Ph})_2\text{I}^+$ 와 같은 공지의 포스포늄 염 또는 크리스탈 바이올렛 및 에틸 바이올렛 같은 트리아릴메탄 염료일 수 있다.
- <104> 관심을 끄는 신규 화합물로는 상기 정의한 바와 같이, 불소, 실리콘, 지방 알킬, 또는 아릴 잔기의 존재에 의해 소수성을 띠게 되는 알킬- 또는 아릴-카복실레이트 또는 설포네이트 음이온을 가지는, 소수성 변형되거나 통상의 포스포늄 양이온, 예를 들면 $(\text{Ph})_3\text{BnP}^+$ 를 포함할 수 있다.
- <105> 관심을 끄는 신규 화합물로는 크리스탈 바이올렛 및 에틸 바이올렛 같은, 소수성 변형되거나 통상의 트리아릴메탄 염료의 염, 및 상기 정의한 바와 같이, 불소, 실리콘, 지방 알킬, 또는 아릴 잔기의 존재에 의해 소수성을 띠게 되는 카복실레이트 또는 설포네이트 음이온을 포함할 수 있다.
- <106> 신규 화합물은 본 발명의 제 2 측면을 나타낸다.
- <107> 본 발명자들은 하기 화합물을 본 발명의 신규 화합물로서 권리를 주장하지 않는다:
- <108> - US 5,554,664에 개시되고, 거기에서 좀더 정확하게 정의된 불소화 메타이드 또는 이미드 화합물.
- <109> - 분절된 탄화수소-불화탄소-설포네이트 음이온을 갖는, US 6,841,333에 개시되고, 거기에서 좀더 정확하게 정의된 화합물.
- <110> - 불소화 알칸 설포산의 설포늄 또는 아이오도늄 염인, US 6,358,665에 개시되고, 거기에서 좀더 정확하게 정의된 화합물.
- <111> 그러나 주목해야 할 점은 본 발명에서 이러한 화합물의 용도는 US 5,554,664, US 6,841,333 및 US 6,358,665에 개시된 용도와는 상이하기 때문에, 그러한 용도는 본 발명의 일 측면으로서 간주된다는 점이다.
- <112> 본 발명의 제 3 측면에 따르면, 제 2 측면에서 청구한 신규 화합물의 제조방법을 제공한다. 상기 화합물이 오염 염일 경우, 반응은 적합하게는 정상 조건하에서 적합하게는 친핵성 치환반응이다. 실례로서, 포스포늄 염의 제조방법은 하기와 같이 개략된다:

반응식 1



<113>

반응식 2



<114>

<115> 화학식 III 화합물의 제조방법이 반응식 1 및 2에 기술되어 있으며, 여기에서:

<116> - 화합물 I은 트리아릴포스핀 또는 이의 임의의 안정한 염이다. Ar는 아릴 또는 헤테로아릴 그룹이다; 바람직한 그룹은 페닐, 알킬 치환된 페닐, 알콕시 치환된 페닐, 퓨릴, α- 및 β-나프틸이다. 각각의 Ar은 동일하거나 상이하고, 상기 정의한 바와 같은 소수성-촉진 잔기 중 어느 하나로 임의로 치환될 수 있다;

<117> - 화합물 II에서 Ar'는 Ar과 동일하거나 상이한 아릴 또는 헤테로아릴 그룹이다; 바람직한 그룹은 페닐, 알킬 치환된 페닐, 알콕시 치환된 페닐, 카복시페닐, 알콕시카보닐페닐, α- 및 β-나프틸이다. Ar'는 상기 정의한 바와 같은 소수성-촉진 잔기 중 어느 하나로 임의로 치환될 수 있다.

<118> - X는 친핵성 치환반응을 위한 통상의 이탈기로서 당업자에 의해 통상적으로 사용되는 임의의 이탈기이다. 반응식 1에 보고된 공정을 위한 바람직한 그룹은 다음과 같다: OH, OAc, OOC(CF₂)₀₋₂₀CF₃, 및 O₃S(CF₂)₀₋₂₀CF₃. 반응식 2에 보고된 공정을 위한 바람직한 그룹은 다음과 같다: F, Cl, Br, I, OH, OAc, C₁-C₂₀ 알칸설포네이트, 벤젠설포네이트 및 일치환되거나 다치환된 아릴설포네이트(하나 이상의 하기의 바람직한 그룹으로의 치환 포함: CH₃, NO₂, F, Cl, Br, I, O-알킬, 또는 이들의 조합).

<119> - Y는 친핵성 치환반응을 위한 통상의 이탈기로서 당업자에 의해 통상적으로 사용되는 임의의 이탈기이다. 반응식 2에 보고된 공정을 위한 바람직한 그룹은 다음과 같다: F, Cl, Br, I, OH, OAc, C₁-C₂₀ 알칸설포네이트, 벤젠설포네이트 및 일치환되거나 다치환된 아릴설포네이트(하나 이상의 하기의 바람직한 그룹으로의 치환 포함: CH₃, NO₂, F, Cl, Br, I, O-알킬, 또는 이들의 조합).

<120> 반응식 1의 공정은 화합물 I과 II를 0.1 내지 10의 범위로 포함된 화학양론비 I/II로, 그 자체로 또는 적당한 용매(예를 들면, 자일렌)에 현탁 또는 용해된 상태로 1 내지 24 시간 동안, 임의로는 강한 양성자산(바람직한 예는 황산, 질산, 염산, 브롬산, 요오드산, 트리플루오로아세트산, C₁-C₂₀ 알칸설포산, 벤젠설포산 및 일치환되거나 다치환된 아릴설포산이다(하나 이상의 하기의 바람직한 그룹으로의 치환 포함: CH₃, NO₂, F, Cl, Br, I, O-알킬, 또는 이들의 임의 조합)), 루이스산, 제올라이트, 및 산성 이온-교환 수지 중에서 선택된 산 촉매의 존재/부재하에, 가열하는 단계(예를 들면, 100 내지 150°C에서)를 포함한다. 수율을 증가시키고 반응시간을 단축시키기 위하여 마이크로파 및/또는 초음파를 사용할 수 있다.

<121> 반응식 2의 공정은 화합물 I과 IV를 0.1 내지 10의 범위로 포함된 화학양론비 I/IV로, 그 자체로 또는 적당한 용매에 현탁 또는 용해된 상태로 1 내지 24 시간 동안, 임의로는 강한 양성자산(바람직한 예는 황산, 질산, 염산, 브롬산, 요오드산, 트리플루오로아세트산, C₁-C₂₀ 알칸설포산, 벤젠설포산 및 일치환되거나 다치환된 아릴설포산이다(하나 이상의 하기의 바람직한 그룹으로의 치환 포함: CH₃, NO₂, F, Cl, Br, I, O-알킬, 또는 이들의 임의 조합)), 루이스산, 제올라이트, 및 산성 이온-교환 수지 중에서 선택된 산 촉매의 존재/부재하에, 가열하는 단계를 포함한다. 수율을 증가시키고 반응시간을 단축시키기 위하여 마이크로파 및/또는 초음파를 사용할 수 있다.

<122> 화합물 V에서 화합물 III으로의 변환은 화합물 V를 음이온 메타세시스(methathesis)를 위해 사용되는 일반 시스

템으로 처리함으로써 수행된다. 변환반응은 음이온 X^- 의 적당한 염의 제 2 용액을 사용하여 화합물 III을 이의 용액으로부터 침전시킴으로써, 또는 화합물 V의 용액 또는 현탁액을 음이온 교환 수지로 처리하거나, 또는 화합물 V의 용액을 이온 교환 수지-충진 칼럼에 흘려보낸 다음 목적 화합물 III를 용출시킴으로써, 또는 화합물 V의 용액을 목적 음이온 X^- 의 제 2 용액으로 분할한 다음(여기에서, 후자의 제 2 용액은 제 1 용액과 부분적으로 혼합성이다), 화합물 III을 두 용액 중 하나에 추출함으로써 최상으로 수행된다. 화합물 III의 회수는 해당 용액을 증발 또는 동결건조시키거나 또는 적당한 저극성 용매를 첨가하여 화합물 III을 침전시켜 수행된다.

<123> 화학식 V 화합물의 제조방법의 전형적인 예는 하기 참조문헌에서 찾아볼 수 있다:

<124> 1) JOC 1985, 1087

<125> 2) J.Phys.Org.Chem. 2005, 962

<126> 3) ICA 2003, 35, 39

<127> 상기 공정은 본원에서 설명한 다른 오늄 염에도 적용 가능하다.

<128> 소수성 변형 오늄 양이온은 적당한 시판 전구체 화합물 II 또는 IV; 예를 들면, 시판 $(CF_3)_2Bn-Br$ 를 출발물질로 하여 상기 공정을 적용하여 수득될 수 있다.

<129> 본 발명의 제 4 측면에 따르면, 코팅된 즉시-이미지 형성 가능한(coated ready-for-imaging) 평판 인쇄 전구체가 제공되며, 이의 코팅은 임의의 선행 청구항에서 청구된 조성물을 평판 인쇄 기판에 도포함으로써 형성된다. 바람직하게는, 조성물은 용매중의 용액으로서 도포된 다음, 건조시켜 코팅을 형성한다. 바람직하게는, 1회 패스(pass)로 도포한 다음, 건조하여 균질한 건조 코팅을 형성한다. 그러나, 성분의 분리없이 1회 패스로 도포한 다음, 건조하여 불균질한 건조 코팅을 형성하거나; 또는 2회 이상의 패스로 도포하는 것도 배제하지 않는다.

<130> 본 발명의 제 5 측면에 따르면, 제 2 측면의 전구체의 제조방법이 제공된다.

<131> 본 발명자들은 전구체에 이의 제조의 일부로서 열처리를 하는 것이 유익함을 발견하였다. 전구체에 대한 안정화 열처리는 공지되어 있다. WO 99/21715는 코일 또는 스택 형태의 인쇄형 전구체를 중간 정도의 온도, 예를 들면 40 내지 90℃에서, 장기간 동안, 예를 들면, 적어도 4시간 동안 열처리 하는 방법을 기술하고 있다. 그러나, 문제가 하나 있는데, 스택 또는 코일의 말단 근처에서, 예를 들면 상부 또는 하부, 및 엣지 영역에서 불량한 특성이 나타날 수 있다는 점이다.

<132> EP 1074889A에서는 열처리 동안 전구체부터 수분의 제거를 억제하는 조건하에서 유사한 열처리를 수행할 것을 제안하였다. 이러한 열처리는 좀더 넓은 영역에 걸쳐서 전구체의 특성을 최적화한다. EP 1074889A에서는 상대습도가 적어도 25%이거나, 또는 절대습도가 적어도 0.028인 분위기를 제공하는 오븐에서 열처리 단계를 수행할 수 있음을 언급하고 있다. 적어도 40℃의 온도에서 열처리를 수행하는 것이 바람직하다고 언급되어 있다.

<133> EP 1074889A의 방법이 효과적인 것으로 생각되기는 하지만, 신중하고 신뢰성 있는 공정 제어를 요하며, 상당한 자본비가 든다.

<134> 본 발명자들은 본 발명에 따른 전구체에 효과적인, 유효하고 적용하기가 간편한 대안의 열처리를 고안하였다. 따라서, 바람직하게는 본 발명의 제 4 측면에 따른 전구체는 이의 제조의 일부로서 하기 단계를 포함하는 열처리를 거친다:

<135> 전구체를 기준온도 이상의 온도 및 20%를 초과하지 않는 상대습도 및/또는 0.025를 초과하지 않는 절대습도에 노출시키는 제 1 단계; 및

<136> 제 1 단계에 후속하여, 전구체를 기준온도 이하의 온도 및 적어도 30%의 상대습도 및/또는 적어도 0.032의 절대습도에 노출시키는 제 2 단계.

<137> 본원에서 정의되는 상대습도는 동일 온도에서 포화에 요구되는 양의 퍼센트로 표현한 공기중에 존재하는 수증기의 양이다. 본원에서 정의되는 절대습도는 수증기-공기 혼합물중의 수증기의 질량:공기 질량간의 비이다.

<138> 바람직하게는, 기준온도는 35 내지 50℃, 예를 들면, 35℃, 45℃, 50℃ 또는, 바람직하게는 40℃이다.

<139> 바람직하게는, 제 1 단계는 적어도 4 시간, 바람직하게는 적어도 8 시간, 바람직하게는 적어도 12 시간, 가장 바람직하게는 적어도 24 시간 지속된다. 바람직하게는, 전구체는 제 1 단계 전체에 걸쳐서 기준온도 이상의 온

도 및 상기 정의된 습도조건에 노출시킨다.

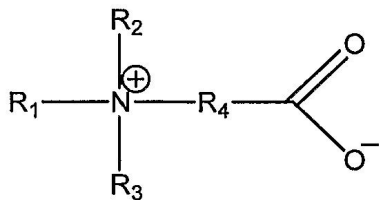
- <140> 바람직하게는, 제 1 단계 동안의 온도는 35 내지 70℃, 바람직하게는 45 내지 65℃, 가장 바람직하게는 50 내지 60℃에 이를 수 있으며; 아무튼 바람직하게는 기준온도 이상이다. 제 1 단계를 종결하기 위해서는, 온도는 바람직하게는 기준온도가 되게 한다. 이는 열공급을 중단하는 간단한 조치로 수행될 수 있다. 전구체가 위치되는 오븐은 잘 절연시키는 것이 필요하며, 오븐내 온도를 바람직한 승온 범위내의 온도로부터 제 1 단계와 제 2 단계 사이의 전이점인 기준온도로 강하시키는데는 적어도 1시간이 소요될 수 있다.
- <141> 제 1 단계 동안, 온도는 바람직하게는 35 내지 70℃, 바람직하게는 50 내지 65℃, 및 바람직하게는 50 내지 60℃의 가장 바람직한 범위내에서, 제 1 단계의 지속기간, 즉 적어도 기준온도의 온도에 있게되는 기간의 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 70% 기간 동안 있게 된다.
- <142> 본원에서 온도를 언급하는 경우, 전구체나 전구체 스택 또는 코일의 평형 온도를 말한다. 스택 또는 코일의 경우에, 일단 평형온도에 도달하면, 스택 또는 코일의 중심 영역에 위치한 열전쌍은 오븐 온도 또는 스택 또는 코일의 주변 영역의 온도와 동등한 정상온도(steady state temperature)에 도달한다. 이는 또한 스택 또는 코일의 중심 영역에 위치한 열전쌍에 의해 판단될 수 있다.
- <143> 제 1 단계 동안에는, 바람직하게는 습도의 조절은 수행되지 않거나; 또는 습도는 20% 상대습도 최대값 및/또는 0.025 절대습도 최대값으로 조절된다.
- <144> 특정 환경에서, 상대습도는 제 1 단계에서는 15% 최대값, 적합하게는 10% 최대값, 적합하게는 5% 최대값으로 조절된다.
- <145> 특정 환경에서, 상대습도는 제 1 단계에서는 5% 최소값, 적합하게는 10% 최소값, 적합하게는 15% 최소값으로 조절된다.
- <146> 특정 환경에서, 절대습도는 제 1 단계에서는 0.015 최대값, 적합하게는 0.01 최대값, 적합하게는 0.005 최대값으로 조절된다.
- <147> 특정 환경에서, 절대습도는 제 1 단계에서는 0.005 최소값, 적합하게는 0.01 최소값, 적합하게는 0.015 최소값으로 조절된다.
- <148> 바람직하게는, 실질적으로는 제 2 단계의 개시때, 습도 수준은 상승된다. 상대습도는 적어도 30%, 바람직하게는 적어도 35%, 가장 바람직하게는 적어도 38%가 되도록 조절된다. 바람직하게는, 상대습도는 100% 이하, 바람직하게는 80% 이하, 바람직하게는 60% 이하, 바람직하게는 50% 이하, 가장 바람직하게는 42% 이하가 되도록 조절된다.
- <149> 바람직하게는, 온도는 제 2 단계 동안 감소된다. 제 2 단계는 온도가 기준온도 이하로 하강하자 마자 개시한다. 바람직한 양태에서, 온도는 오븐과 내용물의 온도가 하강함에 따라 하강하도록 하며, 열 공급은 종료되지만; 선택된 온도에서의 공기는 필요할 경우 제어 냉각을 제공하도록 운반될 수 있다. 이는 특히 주위온도가 기준온도에 비해 높을 경우 유용할 수 있다.
- <150> 바람직하게는, 제 2 단계에서 온도를 주위온도로 하강시키는데는 적어도 1 시간, 바람직하게는 적어도 2 시간, 바람직하게는 적어도 4 시간, 더욱 바람직하게는 적어도 12 시간 소요된다.
- <151> 바람직하게는, 제 2 단계의 지속기간은 적어도 1 시간, 바람직하게는 적어도 2 시간, 바람직하게는 적어도 4 시간, 더욱 바람직하게는 적어도 8 시간이다. 제 2 단계의 지속기간은 주위온도로 하강시키는데 소요되는 시간보다 길 수 있는데, 그 이유는 전구체가 주위온도로 하강된 후에도 기준온도 이하의 제어된 온도 조건에 투입되거나, 또는 주위온도에 도달한 후에도 오븐에서 유지될 수 있기 때문이다. 그러나, 바람직하게는 주위온도에 도달하는 전구체는 열처리의 종료를 표시한다. 스택 또는 전구체 또는 전구체 코일이 존재할 경우, 바람직하게는 열처리는 스택 또는 코일이 주위온도에 도달하거나, 또는 스택 또는 코일의 어떤 부분도 주위온도보다 10℃ 이상, 또는 바람직하게는 5℃ 이상 높지 않을 때 종료하게 된다.
- <152> 바람직하게는, 전구체는 제 2 단계 동안 내내 기준온도 이하의 온도 및 규정된 습도 조건에 노출된다.
- <153> 열처리 말미에, 전구체는 제거되어 판매를 위해 포장될 수 있다.
- <154> 열처리 개시시에, 온도는 주위온도로부터 승온시켜야 한다. 주위온도에서 시작하여 기준온도에 이르는 기간은 예비단계(preliminary phase)로서 간주될 수 있다. 일단 기준온도에 도달하면, 제 1 단계가 개시된다.

- <155> 바람직하게는, 습도는 제 2 단계 전반에 걸쳐서 조절된다.
- <156> 바람직하게는, 전구체의 스택은 동시에 열처리에 투입된다. 스택은 적합하게는 열처리되는 전구체를 적어도 100 개, 일반적으로 적어도 500개 포함한다.
- <157> 이와 달리, 전구체 코일은 (일부 코팅을 가질 수 있으며) 열처리한 다음 나중에 개별 전구체로 절단될 수 있다. 전형적으로, 이러한 코일은 적어도 $2,000\text{ m}^2$ 의 이미지 형성 가능한 표면적을 갖는다.
- <158> EP 1074398A의 발명이 전체 열처리 공정에 걸쳐서 습도 조절을 수반하는 반면에, 본 발명은 그럴 필요가 없음을 알았다. 본 발명자들이 제 1 단계로 호칭하는 열처리의 주요 부분은 어떠한 제어도 없이, 또는 상대습도를 20% 이하로 및/또는 절대습도를 0.025 이하로 조절하면서, 완전히 일상적인 방식으로 수행될 수 있다. 방습층으로 작용할 포장지는 필요하지 않으며, 바람직하게는 구비되지 않는다. 포장지가 구비될 경우, 이는 바람직하게는 방습층이 아니라 단순히 오염 방지층(barrier to dirt)이다. 예를 들면 스택 또는 코일의 엷지 영역에서 수분의 일부 손실이 있을 것으로 예상된다. 그러나, 제 2 단계 동안 습도의 조절은 완전 회복 효과(fully restorative effect)를 갖는 것으로 보인다. 이러한 방식으로 열처리를 받은 전구체는 우수한 특성을 갖는다. 본 발명자들은 특정 이론에 구애됨이 없이, 제 1 단계에서는 주변 영역 또는 노출 영역에 탈수효과가 존재할 수 있는 반면에, 제 2 단계는 재-수화(re-hydration) 효과를 가져오는 것으로 생각한다.
- <159> 본 발명의 제 6 측면에 따르면, 즉시-인쇄 가능한(ready-for-printing) 평판인쇄형 전구체, 또는 즉시-식각 가능한(ready-for-etching) 또는 즉시-도핑 가능한(ready-for-doping) 전자부품 전구체를 제공하며, 이들 전구체는 제 2 측면에 따른 평판인쇄형 전구체 또는 전자부품 전구체를 이미지 형성시켜 코팅에 잠상을 형성한 다음 이미지를 현상함으로써 유도되며, 생성되는 이미지 형성된 인쇄형 또는 전자부품 전구체는 잔류 코팅의 목적하는 패턴을 갖는다. 바람직하게는, 인쇄형 또는 전자부품 전구체는 이미지 형성 후에 현상액을 사용하여 현상된다.
- <160> 본 발명의 제 7 측면에 따르면, 제 5 측면의 평판인쇄형 또는 전자부품 전구체의 제조방법을 제공한다.
- <161> 본 발명의 제 8 측면에 따르면, 평판인쇄형 전구체의 인쇄에서의 용도, 또는 전자부품 전구체의 전자부품 제조에서의 용도를 제공하며, 각각의 경우에 평판인쇄 기판은 이미지 형성될(to-be-imaged) 코팅을 보유하며, 코팅은 폴리머를 포함하는 액상 조성물을 평판인쇄 기판상에 도포하고 건조하여 형성되며, 상기 조성물은 IR-이미지 형성 가능한 평판인쇄 전구체를 위한 코팅제로서 적합하며, 상기 조성물은 하나 이상의 하기 제제를 포함한다:
- <162> a) 800 nm 이상의 파장을 갖는 IR 복사선을 흡수하여 열을 발생시키는 제제;
- <163> b) 현상액중 코팅의 비-이미지 형성 영역의 용해는 억제하지만 이미지 형성 영역의 용해는 허용하는 내수화제로 작용하는 제제; 및
- <164> c) 비-이미지 형성 영역의 용해 및/또는 이미지 형성 영역의 용해에 대한 억제를 개선하여 비-이미지 형성/이미지 형성 영역의 용해비를 향상시키는 제제; 여기에서 제제 c)는 소수성 및 이온성을 띠는 잔기를 포함하고; 평판인쇄 전구체는 800 nm 이상의 파장을 갖는 이미지 모양으로 전달되는(imagewise-delivered) IR 복사선에 투입한 다음, 현상액에서 복사선 처리된 영역 또는 복사선을 받지 않은 영역을 선택적으로 제거하는 단계에 투입하고; 이어서 도포 또는 가공 단계에 투입하며; 평판인쇄형 전구체의 경우에 도포 또는 가공 단계는 제거된 영역 또는 비-제거된 영역에서 집합하는 인쇄용 잉크의 공급이며; 전자부품 전구체의 경우에 도포 또는 가공 단계는 식각 또는 도핑 단계이다.
- <165> 본 발명의 제 9 측면에 따르면, 폴리머를 포함하는 이미지 형성 코팅에 있어서, 하나 이상의 하기 제제의 용도를 제공한다:
- <166> a) 800 nm 이상의 파장을 갖는 IR 복사선을 흡수하여 열을 발생시키는 제제;
- <167> b) 현상액중 코팅의 비-이미지 형성 영역의 용해는 억제하지만 이미지 형성 영역의 용해는 허용하는 내수화제로 작용하는 제제; 및
- <168> c) 비-이미지 형성 영역의 용해 및/또는 이미지 형성 영역의 용해에 대한 억제를 개선하여 비-이미지 형성/이미지 형성 영역의 용해비를 향상시키는 제제(여기에서, 제제 c)는 소수성 및 이온성을 띠는 잔기를 포함한다).
- <169> 본 발명의 임의의 측면에서 사용하기 위한 바람직한 현상액은 수성 현상액, 바람직하게는 수성 알칼리 현상액이다. 바람직한 수성 알칼리 현상액은 나트륨 메타실리케이트 또는 칼륨 메타실리케이트의 용액 또는 혼합 나트륨

/칼륨 메타실리케이트의 용액을 포함한다. 적합하게는 나트륨 및/또는 칼륨 메타실리케이트는 현상액의 5 내지 20% w/w, 바람직하게는 8 내지 15% w/w를 구성한다. 혼합 나트륨/칼륨 메타실리케이트 용액에서, 나트륨 메타실리케이트의 함량은 바람직하게는 칼륨 메타실리케이트의 함량(w/w)보다 높으며, 이의 비율은 바람직하게는 1.5 내지 2.5(w/w), 가장 바람직하게는 1.8 내지 2.2 범위이다.

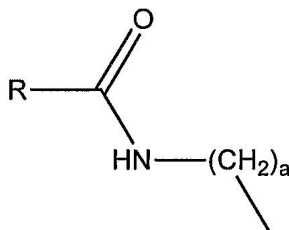
<170> 필요에 따라, 계면활성제를 조성물에 첨가하여 인쇄판에 의해 요구되는 특성을 획득할 수 있다. 계면활성제는 알루미늄 또는 폴리에스테르 지지체에 대한 코팅 적용을 증진시키기 위하여 사용된다. 사용될 수 있는 계면활성제로는 FC-430(3M Corporation) 또는 Zonyl Ns(DuPont)와 같은 불화탄화(fluorocarbonated) 계면활성제, Pluronic(BASF)으로 알려져 있는 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 블록 폴리머, 및 BYK 377(BYK Chemie)와 같은 폴리실록산 계면활성제를 포함한다. 이들 계면활성제는 기판에 도포하는 동안 코팅 조성물 표면특성을 개선하여, 층상의 결함이나 간극의 출현을 피하게 해준다. 사용되는 계면활성제의 양은 조성물내 고형분의 총중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량% 범위이다.

<171> 본원에서 사용하기 위한 바람직한 수성 알칼리 현상액은 베타인 계면활성제를, 바람직하게는 현상액의 0.05 내지 2% w/w, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 1%(활성성분 베타인 함량)를 구성하는 양으로 함유한다. 베타인 계면활성제는 암모늄 또는 포스포늄 이온, 또는 다른 오늄 이온 같은 양이온성 작용기, 및 카복실 그룹 같은 음으로 하전된 작용기를 갖는 화합물이다. 본원에 사용하기 위한 바람직한 베타인은 지방 알킬 사슬을 갖는다. 본원에 사용하기 위한 바람직한 베타인은 하기 화학식으로 표시되는 수용성 화합물이다:



<172>

<173> 상기식에서, R₁은 탄소수 10 내지 20, 바람직하게는 탄소수 12 내지 16의 알킬 그룹, 또는 아미도 라디칼:



<174>

<175> 이고, 여기에서 R은 탄소수 9 내지 19의 알킬 그룹이고, a는 1 내지 4의 정수이며; R₂ 및 R₃는 각각 탄소수 1 내지 3, 바람직하게는 탄소수 1의 알킬 그룹이며; R₄는 1 내지 4개의 탄소 원자와 임의로는 1개의 하이드록실 그룹을 갖는 알킬렌 또는 하이드록시알킬렌 그룹이다. 알킬디메틸베타인은 데실 디메틸베타인, 2-(N-데실-N,N-디메틸-암모니아)아세테이트, 코코 디메틸 베타인, 2-(N-코코 N,N-디메틸암모니오)아세테이트, 미리스틸 디메틸 베타인, 팔미틸 디메틸 베타인, 라우릴 디메틸 베타인, 세틸 디메틸 베타인, 스테아릴 디메틸 베타인 등을 포함한다. 아미도베타인은 코코 아미도에틸 베타인, 코코 아미도프로필 베타인, 코코 (C₈-C₁₈) 아미도프로필 디메틸 베타인 등을 포함한다.

<176> 본원에서 사용하기 위한 바람직한 수성 알칼리 현상액은 포스페이트 에스테르를, 바람직하게는 현상액의 0.2 내지 5% w/w, 바람직하게는 0.2 내지 2%, 특히 0.3 내지 1%(활성성분 포스페이트 에스테르 함량)를 구성하는 양으로 함유한다. 바람직한 포스페이트 에스테르는 방향족 에톡실레이트의 알칼리 금속 포스페이트, 적합하게는 포스페이트 에스테르로 알려져 있는 것들, 방향족 에톡실레이트, 칼륨 염, 예를 들면, RHODAFAC H66(Rhodia)라는 이름으로 판매되고 있는 것들을 포함한다.

<177> 본원에서 사용하기 위한 바람직한 수성 알칼리 현상액은 금속이온 봉쇄제, 특히 알루미늄 이온을 봉쇄하는 금속이온 봉쇄제를, 바람직하게는 0.1 내지 5% w/w, 바람직하게는 0.2 내지 2% w/w, 특히 0.3 내지 1% w/w(금속이온 봉쇄제의 활성성분 함량)를 구성하는 양으로 함유한다. 적합한 금속이온 봉쇄제는 포스포산 및 포스포네이트,

예를 들면 나트륨 염 펜타에틸렌헥사민옥타키스-(메틸렌 포스폰산)을 포함한다.

<178> 본 발명에 관하여 사용하기에 특히 바람직한 수성 알칼리 현상액은 필수적으로 수중(활성성분 함량으로), 7 내지 9% 나트륨 메타실리케이트, 3.5 내지 4.5% 칼륨 메타실리케이트, 0.2 내지 1% 베타인 계면활성제, 0.2 내지 1% 포스페이트 에스테르 및 0.2 내지 1% 금속이온 봉쇄제로 이루어진다.

<179> 상기 정의들은 달리 언급하지 않는 한 또는 전후 문맥관계가 불허하지 않는한 본 발명의 모든 측면에 적용된다.

실시예

<180> 본 발명을 하기 실시예를 참조로 좀더 상세히 설명하기로 한다.

<181> 실시예 세트 1

<182> 하기 화합물은 실시예 세트 1에서 시험된 조성물에 DCR 향상제로 사용되었다:

DCR improver	Cation	Anion
MS1	BnPh_3P^+	PF_6^-
MS2	BnPh_3P^+	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
MS3	BnPh_3P^+	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{SO}_3^-$
MS4	BnPh_3P^+	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
MS5	BnPh_3P^+	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2^-$
MS6	BnPh_3P^+	p-toluene sulfonate
MS7	BnPh_3P^+	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$
MS8	BnPh_3P^+	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CO}_2^-$
MS9	Ph_2I^+	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
MS10	$m, m-(\text{CF}_3)_2\text{BnPh}_3\text{P}^+$	PF_6^-
MS11	$m, m-(\text{CF}_3)_2\text{BnPh}_3\text{P}^+$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
MS12	BnPh_3P^+	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$
MS13	Crystal violet	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
MS14	Crystal violet	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2^-$
MS15	Crystal violet	CF_3CO_2^-

<183>

<184> (DCR improver: DCR 향상제, Cation: 양이온, Anion: 음이온, p-toluene sulfonate: p-톨루엔 설포네이트, Crystal violet: 크리스탈 바이올렛)

<185> 조성물은 다음과 같다(단위: 중량부):

Comp'n	AS0	AS1	AS2	AS3	AS4	AS5	AS6	AS7	AS10
EP3525	42.4	42.4	42.4	42.4	42.4	42.4	42.4	42.4	42.4
LB744	54	54	54	54	54	54	54	54	54
S0094	1	1	1	1	1	1	1	1	1
S0253	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
MS compd	0	2	2	2	2	2	2	2	2
CV	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Total	100	102	102	102	102	102	102	102	102

<186>

- <187> (Comp'n: 조성물, MS compd: MS 화합물, Total: 총계)
- <188> AS1, 2...10은 각각 DCR 향상제로서 MS1, 2, 10를 함유한다. AS0 및 AS1는 비교예이다.
- <189> EP 3525는 Asahi(Japan)로부터 입수가가능하고 DKSH France S.A에 의해 판매/유통되는 노볼락 수지이다.
- <190> LB 744는 Hexion Speciality Chemical GmbH(Germany)로부터 입수가가능한 크레졸 노볼락 수지이다.
- <191> S0094는 Few Chemical GmbH(Germany)로부터 입수가가능한 IR-흡수 시아닌 염료이다.
- <192> S0253는 Few Chemical로부터 입수가가능한 IR-흡수 시아닌 염료이다.
- <193> CV는 메틸 바이올렛 10B로도 알려져 있는 크리스탈 바이올렛 IR 염료로서, 트리스(디메틸아미노페닐)메탄 양이온 및 클로라이드 음이온을 가지며, Siber Violet(DKSH, France)이라는 이름으로 입수 가능하다.
- <194> 조성물은 용매중 대략 15/100 wt/wt의 조성물 농도로 용매 Dowanol PM(1-메톡시-2-프로판올)/메틸 에틸 케톤(90/10 wt/wt 혼합물)에 조성하였다. 조성물을 평판인쇄 기관에 코팅하였다. 기관의 일례는 평판인쇄 등급 1050A 알루미늄으로부터 다음의 과정을 거쳐 제조된다: 1) 수산화나트륨 용액(24 g/l)중 40℃에서 20초간 탈지, 이어서 세정; 2) 아세트산(13 g/l)과 염산(7 g/l)의 혼합물중, 30℃에서 40초간 전기화학적 식각, 이어서 세정; 3) 인산(240 g/l)중 54℃에서 20초간 식각 금속의 스머트 제거(desmutting), 이어서 세정; 4) 황산(240 g/l)중 32℃에서 40초간 양극산화처리(anodising), 이어서 세정; 및 5) 양극산화처리 기관을 제1인산나트륨(44 g/l)과 불화나트륨(0.5 g/l)을 함유하는 용액으로 70℃에서 30초간 처리, 이어서 세정. 이의 일례는 1) 와이어 권취 바(wire wound bar)(Mayer, bar number 2, Urai S.p.A.(Italy) 공급)를 사용하여 제조하였으며, 오븐(Model No. 600, Memmert GmbH & Co., Germany)내 110℃의 온도에서 3분간 건조시켰다. 건조후 코팅 중량은 대략 1.5 gm²이었다.
- <195> 코팅된 시험 기관을 코팅한지 8시간 내에 그들의 이미지 형성 특성에 대하여 시험하였다. 코팅된 시험 기관은 Plate Rite 4100 머신(Dainippon Screen Mfg. Co. Ltd., Japan 제공)을 이용하여, 700 rpm 세팅 및 대략 808 nm의 파장에서 이미지를 형성시켰다. 이들을 이미지 형성 직후, 시판 현상액 GOLDSTAR(Kodak Polychrome Graphics사 상표)중, Sirio 85 프로세서(O.V.I.T., Italy), 85 mS/cm 현상액 활성화에서 현상하였다.
- <196> 비교를 위하여, 시험에는 벤치마크 시판(benchmark commercial) 인쇄판 ELECTRA(Kodak Polychrome Graphics 상표)를 포함시켰다 - 구샘플(12개월 경과) 및 신샘플(3개월 경과), 각 경우에서의 조성은 EP 825927B에 부합하는 것으로 생각된다.
- <197> 이어서, 시험 기관 및 ELECTRA 제품을 하기와 같이 3가지 특성에 대하여 시험하였다:
- <198> 코팅 손실: 현상시, 밀도계(Model: VIPLATE 115 VIPTRONIC. 공급자: Technologie Grafiche, Italy) 사용. 플레이트의 비-이미지 부분에 원을 그린 다음, 밀도를 읽고 기록한다 - 이 수치는 D-initial로 언급한다. 노광 및 현상 후, 동일 영역을 재측정하고(D-final), D-initial와 D-final간의 차이를 계산하여 기록한다 - 이 수치는 Δ, 또는 "델타"로 언급한다. 실제로는, 이 과정은 샘플당 3회 수행하며, 평균을 이용하여 실험 오차를 최소화하였다. 플레이트상의 청정 기관의 밀도 또한 D-sub으로 기록한다. %코팅 손실은 하기 식으로 표시된다:
- $$\frac{(D-initial-D-final)}{(D-initial-D-sub)} \times 100 = \Delta\%$$
- <199>
- <200> 실제로는, 현상 시간, 온도 또는 현상액 강도는 다양할 수 있으며, 당해 시험은 코팅이 더욱 공격적인 현상조건에 얼마나 견고한지를 보여준다. 실제값은 제형의 조성, 특히 수지 믹스의 선택에 좌우되지만, 모든 경우에 있어서 이 값이 낮을수록 Δ%는 더 좋아진다.
- <201> 광점(optical point): 파워 시리즈 노광(예를 들면, 5% 증분으로 40% 파워에서 100% 파워까지, 808 rpm)으로부터, 광점은 상이한 폭(수십 마이크로미터 범위)을 갖는 평행선들의 그룹이 눈으로 봐서 동일한 밀도를 갖는 것으로 보이는 에너지이다. 광점보다 높은 노광 에너지에서, 더 가는 선은 광점보다 더 어둡게 보이는 반면에, 광점 이하의 노광 에너지에서는, 더 넓은 선이 더 어둡게 보인다. 이 지점에서, 50% 체커보드(chequerboard)는 대략 48%를 표시하여야 한다. 값은 노광 및 가공처리된 플레이트로부터 확대경을 이용하여 눈으로 간단히 판독한다.

<202> 투명점(clear point): 투명점 또한 파워 시리즈 노광 시험(상기 참조)으로부터 판독되지만, 이 경우에 투명점은 평가되는 0% 도트(완전 노광)를 포함하도록 하는 영역이다. 저 에너지에서, 코팅은 완전히 노광시킬 정도로 충분한 에너지를 공급받지 못하며, 그에 따라 현상되지 않은 코팅 부분을 수반하면서 검은색으로 남게 된다. 광점에서는, 기관은 투명하여야 하며, 여기에서 "투명"이란 청정 기관보다 <0.01 밀도 단위가 더 높은 밀도를 갖는 것으로 정의된다. 투명점은 <0.01 단위의 백그라운드 밀도를 산출하는 최저 노광 에너지이며, 광점보다 파워가 적어도 25% 낮아야 한다. 이는 밀도 투명점(Density Clear Point, DCP)으로 언급한다. 투명점은 실제로 중요하기 때문에 플레이트는 평상시보다는 덜 공격적인 현상시간, 온도 및 현상액 강도의 변동을 수용할 수 있다. 이 값이 낮을수록, 플레이트는 더 견고해진다. 대안으로 더욱 주관적인 방법은 아세톤 1 방울을 100% 노광시킨 다음, 패치를 현상하여, 잔류 잔사로 인한 착색된 링을 관찰한다. 이러한 시각적 투명점(Visual Clear Point, VCP)는 용매가 유발한 링이 눈에 보이지 않는 최저 에너지이다. 이 방법은 개인별 눈의 감수성(individual's eye receptivity)과 "역치" 및 또한 조명에 기인하여 더욱 주관적이다.

<203> 이상적으로는, 투명점은 밀도계(DCP)를 사용하여 수치적으로 결정되지만, 라지 포맷 플레이트(large format plate)상에서 또는 크로스 웹 기관 불균일(요철)(cross web substrate unevenness)이 존재하는 경우와 같은 일부 상황에서는, 기관 밀도의 변동은 잔류 코팅 또는 스테인(stain)의 레벨을 은폐시킬 정도로 충분히 클 수 있다. 이러한 조건하에서, 좀더 주관적인 시각적 투명점(VCP)법이 사용된다.

<204> 결과는 다음과 같다:

Sample	Optical point	Δ (%)	Clear point (DCP) /%
Electra (old)	100	5.4	70
Electra (new)	90	6.30	50
AS0	85	7.1	45
AS1	100	5.2	80
AS2	92.5	4.5	65
AS3	90	5.1	60
AS4	100	4.3	65
AS5	92.5	4.4	70
AS6	100	4.1	70
AS7	97.5	3.6	67.5
AS10	95	6	65

<205>

<206> (Sample: 샘플, Optical point: 광점, Clear point: 투명점)

<207> Electra 샘플 AS0 및 AS1은 본 발명의 일부로서가 아니라 비교 목적으로 제시되었다. AS0은 현상 후의 이미지 손상을 보여주는 $\Delta\%$ 에 있어서 허용될 수 없는(unacceptable) 수준이지만, 투명점 및 광점은 양호하다. 현상액 저항성을 향상시키기 위하여 억제제 AS1을 첨가할 경우, 광점 에너지의 15% 및 투명점 에너지의 35%가 상실된다.

<208> 샘플 AS2 내지 AS10에 화합물 MS2 내지 MS10를 사용함으로써, 이미지 형성된 가용성 영역과 비-이미지 형성된 현상액-저항성 영역간에, 현상액중의 용해속도에 관하여 우수한 선택성이 얻어지지만; 이러한 차별화(또는 "작업속도") 달성에 필요한 에너지는 타협되지 않는 것으로 나타났다.

<209> 실시예 세트 2

<210> 실시예 세트 2에서는, 벤질트리페닐포스포늄 3-트리메틸실릴프로필-1-설포네이트(MS12) 및 크리스탈 바이올렛 퍼플루오로옥틸-1-설포네이트(MS13)를 가능한 DCR 향상제로서 평가하였다. 이들을 Dowanol PM과 MEK의 90:10 혼합물의 15% 용액으로부터 다시 코팅하여 대략 1.5 gm^{-2} 의 필름 중량을 생성하였다. 샘플에 BS1 내지 BS4를 130°C에서 3분간 건조시키고, 샘플에 BS5 내지 BS10를 110°C에서 3분간 건조시켰다.

<211> 시험된 조성물은 다음과 같다(단위: 중량부):

Comp'n	BS1	BS2	BS3	BS4	BS5	BS6	BS7	BS8	BS9	BS10
EP4050	2.174	2.174	2.174	2.174	2.191	2.191	2.191	2.191	2.191	2.191
FB 636	0.040	0.040	0.040	0.040	0	0	0	0	0	0
Crystal Violet	0	0	0	0	0.045	0	0	0	0	0
S0094	0.023	0.023	0.023	0.023	0.023	0.023	0.023	0.023	0.023	0.023
S0253	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014
MS1	0	0.045	0	0	0.023	0.023	0.023	0.023	0.023	0.023
MS12	0	0	0.045	0.09	0	0	0	0	0	0
MS13	0	0	0	0	0	0.011	0.023	0.045	0.068	0.090
Total	2.251	2.296	2.296	2.341	2.296	2.307	2.319	2.341	2.364	2.386

- <212>
- <213> (Comp'n: 조성물, Crystal Violet: 크리스탈 바이올릿, Total: 총계)
- <214> 이미지 형성, 현상 및 시험은 실시예 세트 1에 대해 상기한 바와 같이 수행하였다.
- <215> BS1, BS2 및 BS5는 본 발명의 실시예가 아니라 비교예이다.

<216> 결과는 다음과 같다.

Sample	Optical point/%	Δ (%)	Clear point (DCP) /%	Clear point (VCP) /%
BS1	NM	8.1	45	50
BS2	85	4.1	55	80
BS3	85	6.0	55	70
BS4	95	6.4	60	80
BS5	90	5.7	60	>100
BS6	NM	7.3	<40	<40
BS7	72.5	6.7	<40	45
BS8	80	6.4	<40	45
BS9	80	6.3	45	60
BS10	80	5.8	45	65

<217>

<218> (Sample: 샘플, Optical point: 광점, Clear point: 투명점)

<219> NM 은 "측정할 수 없음(not measurable)"을 의미한다.

<220> BS1은 오염 억제제를 함유하지 않으며 매우 불량한 현상액 저항성을 가지며, BS2는 소수성 잔기를 포함하지 않는 오염 억제제로서 MS1을 함유한다. BS3 및 BS4는 MS1 대신에 MS12를 각각 2% 및 3% 함유한다. 속도를 훼손하지 않으면서, 동일 수준에서 MS1을 사용할 때보다 백그라운드를 일소하는데 10% 더 적은 에너지를 요하는 2% MS12 수준에서, 시각적으로 측정되는 투명점을 관찰할 수 있다.

<221> BS5는 변형 크리스탈 바이올렛 오염 MS13에 대한 참고 샘플이고, 크리스탈 바이올렛을 대략 2 중량%의 고형분 수준으로 함유한다. BS6 내지 BS10는 크리스탈 바이올렛을 함유하지 않고, 대신에 각각 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 및 4.0% MS13를 함유한다. MS13의 분자량은 크리스탈 바이올렛보다 월등히 더 높기 때문에, BS5의 착색력 증가물(tinctorial strength equivalent)은 BS10이다. 동일한 현상액 저항성(Δ %)에 대해서, MS10는 15% 적은 에너지에서 소멸되고, 광점에 이르는데 10% 적은 에너지를 요한다.

<222> 실시예 세트 3

<223> 실시예 세트 3에서는, 존재하는 DCR 향상제와 함께 내수화제로서 크리스탈 바이올렛(CV)을 함유하는 조성물과 표준 크리스탈 바이올렛을 DCR 향상제로 작용하도록 변형된 크리스탈 바이올렛(MS14)으로 대체한 조성물을 비교하였다. 변형된 크리스탈 바이올렛(MS14)은 통상의 트리스(디메틸아미노-페닐)메탄 크리스탈 바이올렛 양이온을 가졌지만, 클로라이드 음이온 대신에 음이온 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2^-$ 을 가졌다.

<224> 시험된 조성물은 다음과 같다(단위: 중량부):

Comp'n	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7	CS8
EP4050	97.4	96.4	95.4	94.4	97.4	96.4	95.4	94.4
S0094	1	1	1	1	1	1	1	1
S0253	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
CV	1	2	3	4	0	0	0	0
MS14	0	0	0	0	1	2	3	4
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

<225>

<226> (Comp'n: 조성물, Total: 총계)

<227> CS1 내지 CS4는 본 발명의 일부가 아니라 비교 목적으로 제시되었다.

<228> 이미지 형성, 현상 및 시험은 실시예 세트 1에 대해 상기한 바와 같이 수행하였다.

<229> 결과는 다음과 같다.

Sample	Optical point	Δ (%)	Clear point (DCP/%)
CS1	90	11.5	55
CS2	92.5	7.9	80
CS3	>100	4	NM
CS4	>100	1.5	NM
CS5	85	8.9	45
CS6	90	7.1	75
CS7	95	5.25	75
CS8	100	4.9	90

<230> NM means not measurable.

<231> (Sample: 샘플, Optical point: 광점, Clear point: 투명점)

<232> NM 은 "측정할 수 없음(not measurable)"을 의미한다.

<233> 비변형 크리스탈 바이올릿만을 함유하는 샘플 CS1 내지 CS4는 3% 및 4%의 CV에서 매우 양호한 중량 손실값을 부여하였지만, 그 댓가로 불량한 광점값 및 측정불능 투명점값이 얻어졌다. 반대로, 변형된 크리스탈 바이올릿을 함유하는 샘플 CS5 내지 CS8는 이들 시험에서 양호한 제반성능을 부여하였다.

<234> 실시예 세트 4

<235> 실시예 세트 4에서는, 상기 DCR 향상제 중 일부를 안정화 또는 "템퍼링(tempering)" 열처리에 투입한 조성물에 서 평가하였다. 선택된 DCR 향상제는 MS2, MS3, MS4 및 MS5였다. MS1 또한 비교군으로서 시험되었다. DCR 향상제의 양은 물등량을 제공하도록 조정하였다.

<236> 사용된 조성물은 다음과 같다(단위: 중량부):

Comp'n	DS1	DS2	DS3	DS4	DS5
LB744	66.0	65.6	65.7	65.8	66.0
EP3525	27.4	27.1	27.2	27.3	27.4
S0094	1	1	1	1	1
S0253	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
CV	2	2	2	2	2
CAHPh	2	2	2	2	2
MS1	1				
MS2		1.7			
MS3			1.5		
MS4				1.3	
MS5					1.0
Total	100	100	100	100	100

<237> CAHPh is cellulose acetate hydrogen phthalate

<238> (Comp'n: 조성물, Total: 총계,

<239> CAHPh: 셀룰로스 아세테이트 수소 프탈레이트)

<240> 이미지 형성, 현상 및 시험은 조건화 열처리를 수행한 것을 제외하고는 실시예 세트 1에 대해 상기한 바와 같이 수행하였다. 평판인쇄판을 적층하고, 사이사이에 종이(무-코팅지, 중량: 40 gm^{-2})를 끼워넣어 서로 분리시키고, 동일 재질의 종이로 포장한 다음, 컨디셔닝 오븐에 두었다(55°C , 상대습도(RH): 40%, 96 시간).

<241> 결과는 다음과 같다.

Sample	Optical point	Δ (%)	Clear point (DCP) / %
DS1	90	3.2	65
DS2	90	0.95	60
DS3	87.5	1.7	60
DS4	90	1.9	55
DS5	90	2.7	60

<242>

<243> (Sample: 샘플, Optical point: 광점, Clear point: 투명점)

<244> 소수성 잔기를 함유하지 않는 참고 오늄으로서 DS1의 경우, 플레이트의 감도를 훼손시킴 없이 투명점 및 현상액 저항성($\Delta\%$) 모두 현저한 향상이 이루어짐을 알 수 있다.

<245> 실시예 세트 5

<246> 실시예 세트 5에서는, 상이한 샘플의 델타값을 평가하였다. 샘플을 실시예 세트 1에 기재된 바와 같이 제조하며, 이들의 조성은 다음과 같다:

	ES1	ES2
LB744	74,00	59,50
EP3525	21,40	34,40
CAHPh	1,00	1,00
MS1	0,00	0,00
MS2	0,00	1,50
S0254	0,60	0,60
S0094	1,00	1,00
CV	2,00	2,00

<247>

<248>

ES2는 본 발명에 따른 것이다.

<249>

샘플은 실시예 세트 4에서 기재한 바와 같이 "템퍼링" 열처리를 수행하였다.

<250>

현상액은 Recordgraph S.R.L.(Bologna, Italy)에 의해 시판되며, 물(98% w/w)에 10 내지 20% w/w 나트륨 메타실리케이트 및 1 내지 3% w/w 나트륨 실리케이트를 함유하는 현상액 SLT900 및 American Dye Source, Inc.(Quebec, Canada) 또는 DKSH Italy S.R.L.(Milan, Italy)로부터 입수가능한 Lunasperse(상표명, 2% w/w)로부터 조제한 자체 제작 현상액이었다. Lunasperse는 물에 모노- 및 디-알킬 에톡실화 아민 아세트산 베타인 염의 혼합물인 20% w/w의 베타인 활성성분 함량을 갖는 것으로 생각된다.

<251>

수득된 텔타값은 다음과 같다:

	$\Delta\%$
ES1	21.27
ES2	5.36

<252>

<253>

실시예 세트 6

<254>

실시예 세트 6에서는, 상기 DCR 향상제 중 일부를 습도가 낮은 - 20% RH 또는 비조절 습도(실제에서는 일반적으로 5% 이하의 RH를 의미) - 제 1 단계를 수행하고, 이어서 습도가 더 높은 30% RH인 제 2의 냉각 단계를 수행하는 대안의 더 간단한 "템퍼링" 열처리에 투입한 조성물에서 평가하였다.

<255>

코팅 조성물을 실시예 세트 1에 기재된 방식으로 실시예 세트 1에 기재된 바와 같은 기질에 도포한 다음, 실시예 세트 1에 기재한 바와 같이 건조시켰다.

<256> 조성은 다음과 같다(이하 FS0로 약칭):

	FS0
LB744	49,00
EP3525	43,90
CAHPh	1,00
MS1	1,00
MS2	1,50
S0254	0,60
S0094	1,00
CV	2,00

<257>

<258> 샘플 FS1, FS2 및 FS3는 하기와 같이 FS1의 경우에서 상기 "기준온도"로서 40℃를 사용하여 상이한 열처리를 받았다:

<259>

샘플	제 1 단계	제 2 단계
FS1	55℃, RH 20%, 72시간	주위온도로 냉각. 40℃ 이하에서 RH 40%
FS2	55℃, RH 40%, 72시간	주위온도로 냉각. RH 비조절
FS3	55℃, 72시간, RH는 비조절	주위온도로 냉각. RH 비조절

<260>

생성되는 샘플은 실시예 세트 1에 대하여 전술한 바와 같이 이미지 형성한 다음, 실시예 세트 5에 기재된 현상액을 사용하여 현상하였다. 샘플은 하기 델타값을 제공하는 것으로 나타났다.

FS1						FS2						FS3					
LEFT			CENTRE			RIGHT			LEFT			CENTRE			RIGHT		
2.95	3.10	3.20	3.25	3.30	3.30	3.10	3.10	2.95	3.10	3.35	3.30	3.20	3.10	2.55	2.65	3.10	1.80
3.00	3.25	3.25	3.30	3.30	3.40	3.10	3.10	2.95	3.40	3.30	3.35	3.25	3.20	2.45	2.95	3.30	1.80
3.00	3.10	3.30	3.30	3.35	3.20	3.20	3.15	2.90	3.20	3.25	3.45	3.30	3.31	1.95	2.80	3.30	1.80
3.00	3.10	3.25	3.20	3.30	3.15	3.15	3.15	3.05	3.20	3.40	3.50	3.30	3.40	1.90	2.40	3.15	1.85
3.05	3.10	3.25	3.25	3.30	3.25	3.10	3.05	3.05	3.10	3.35	3.35	3.30	3.40	1.90	2.35	3.10	1.70
3.00	3.20	3.25	3.30	3.25	3.25	3.20	3.10	3.05	3.15	3.15	3.25	3.20	3.35	1.85	2.55	3.40	1.75
3.00	3.15	3.15	3.25	3.30	3.30	3.10	3.10	3.00	3.10	3.20	3.30	3.25	3.30	1.80	2.60	3.25	1.70
3.05	3.15	3.30	3.25	3.20	3.30	3.15	3.20	2.95	3.20	3.25	3.35	3.25	3.20	1.90	2.50	3.35	1.75
3.00	3.10	3.25	3.05	3.10	3.20	3.05	3.15	2.95	3.15	3.25	3.40	3.30	3.15	1.70	2.60	3.20	1.70
2.90	3.15	3.25	3.15	3.15	3.20	3.25	3.25	3.00	3.25	3.30	3.25	3.25	3.15	1.75	2.50	3.05	1.65

두 샘플 FS1 및 FS2에 대한 결과는 하나의 엿지에서 다른 엿지까지 그들의 전 표면에 걸쳐서 허용 가능한 수준이다. FS3는 엿지 거동(edge behaviour) 및 도트 재현(dot reproduction)면에서 허용 가능한 수준이 아니다.

실시에 세트 7

실시에 세트 7에서는 실시에 세트 5의 샘플 ES1 및 ES2와 동일한 조성 및 실시에 세트 4와 동일한 제조조건 및 가공조건을 사용하되, 하기의 자체 조제된 실험용 현상액을 사용하였다:

성분 조성(% w/w)

나트륨 메타실리케이트 7.7

칼륨 메타실리케이트 3.9

A1에 대한 금속이온 봉쇄제(중성, 펜타에틸렌헥사민

옥타키스(메틸렌 포스폰산)의 나트륨 염 수용액,

<270> 25% w/w 활성성분, CAS No. 93892-82-1 2.0

<271> 계면활성제(지방산 아미도 알킬 베타인: TEGO 베타인

<272> L7(상표), 30% w/w 활성성분, CAS No. 61789-40-0) 0.7

<273> 계면활성제(포스페이트 에스테르, 방향족 에톡실레이트,

<274> 칼륨염, 50% w/w 활성성분, CAS No. 66057-30-5) 1.2

<275> 물(을 가하여) 100(이 되게)

<276> 상기 현상액을 베타인 계면활성제를 함유하지 않는 전술한 현상액 SLT 900과의 비교에 사용하였다.

<277> 델타 결과는 다음과 같다:

<278>

	SLT 900 사용시 Δ%	실험용 현상액 사용시 Δ%
GS1 (= ES1)	37.98	17.32
GS2 (= ES2)	50.00	9.30

<279> SLT900 사용시의 델타값이 당해 실시예 세트에서 높지만, 실험용 현상액이 사용될 때보다는 훨씬 적음이 관찰될 것이다. 또한, 베타인 계면활성제 SLT900를 함유하지 않는 현상액을 사용하는 경우, MS2(GS1)를 함유하지 않는 것과 비교하여 MS2(GS2)를 함유하는 샘플에 대한 추가적인 보호 효과는 없으며, 실제로는 성능이 오히려 더 열등함을 관찰할 수 있다. 베타인-함유 계면활성제를 사용하는 경우, 코팅은 대체로 향상된 성능을 가지며, MS2-함유 제형인 GS2는 MS2-비함유 제형인 GS1에 비하여 우수한 성능을 나타낸다.

<280> 상기 모든 실시예 세트에서, 기술된 결과는 적어도 3개의 결과값의 평균이며, 달리 언급하지 않는 한 인쇄형 전구체의 중앙 영역에서 측정하였다.