

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3689225号  
(P3689225)

(45) 発行日 平成17年8月31日(2005.8.31)

(24) 登録日 平成17年6月17日(2005.6.17)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

**C09B 11/00**  
**C09B 11/28**  
**G03C 1/675**

C09B 11/00 E  
C09B 11/28 B  
C09B 11/28 E  
C09B 11/28 J  
G03C 1/675 B

請求項の数 7 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願平9-241450  
(22) 出願日 平成9年9月5日(1997.9.5)  
(65) 公開番号 特開平10-133328  
(43) 公開日 平成10年5月22日(1998.5.22)  
審査請求日 平成12年8月8日(2000.8.8)  
(31) 優先権主張番号 711764  
(32) 優先日 平成8年9月5日(1996.9.5)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674  
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
アンド・カンパニー  
E. I. DU PONT DE NEMO  
URS AND COMPANY  
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم  
ントン、マーケット・ストリート 100  
7  
(74) 代理人 100077481  
弁理士 谷 義一  
(74) 代理人 100088915  
弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

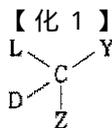
(54) 【発明の名称】 改良されたロイコ染料を含む貯蔵安定な光画像形成性ロイコ染料／光オキシダント組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 重水素化ロイコ染料又はその塩、及び

(b) 光オキシダントを含有する光画像形成性組成物であって、  
重水素化ロイコ染料又はその塩は、式



I

(式中、Dは重水素であり、

Lはフェニル又はナフチルから選ばれるアリール部分

【化2】



又はNR<sup>2</sup>、S又はOから選ばれる1~3つのヘテロ原子を有する9~11員の二環式ヘテロアリール部分

【化3】

ヘテロアリール

であり、ここでアリーール又はヘテロアリーール環は置換されないか又は  $-NR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_n C(O)O(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$ 、 $-X$ 、 $-(CH_2)_n O(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$ 、 $-OH$ 、 $-(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$  から選ばれる  $R^1$  で置換されることができ

Y はフェニル又はナフチルから選ばれるアリーール部分

【化 4】

Ar

又は  $NR^2$ 、S 又は O から選ばれる 1 ~ 3 つのヘテロ原子を有する 9 ~ 11 員の二環式ヘテロアリーール部分

【化 5】

ヘテロアリーール

であり、ここでアリーール又はヘテロアリーール環は置換されないか又は  $-NR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_n C(O)O(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$ 、 $-X$ 、 $-(CH_2)_n O(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$ 、 $-OH$ 、 $-(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$  から選ばれる  $R^1$  で置換されることができ

Z はフェニル又はナフチルから選ばれるアリーール部分

【化 6】

Ar

であり、ここでアリーール環は置換されないか又は  $-NR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_n C(O)O(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$ 、 $-X$ 、 $-(CH_2)_n O(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$ 、 $-OH$ 、 $-(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$  から選ばれる  $R^1$  で置換されることができ、

$R^2$  又は  $R^3$  は独立して H、 $C_1 \sim C_6$  アルキル、 $C_1 \sim C_6$  アルキルアリーール、アリーール、 $C_4 \sim C_7$  シクロアルキル、 $-(CH_2)_n O(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$  から選ばれ

X は Cl、Br、F 又は I から選ばれ、

n は 0 ~ 6 であり、ここで基 L、Y 及び Z の少なくとも 2 つは式 I の中央メチン炭素原子を介して橋架けされて  $NR^2$ 、O 又は S から選ばれる少なくとも 1 つのヘテロ原子 (A) を有する少なくとも 1 つの追加の 5 ~ 8 員環を形成することができる) の化合物から選ばれる組成物。

【請求項 2】

ロイコ染料は

- (a) 重水素化アミノトリアリーールメタン
- (b) 重水素化アミノキサンテン
- (c) 重水素化アミノチオキサンテン
- (d) 重水素化アミノ - 9, 10 - ジヒドロアクリジン
- (e) 重水素化アミノフェノキサジン
- (f) 重水素化アミノフェノチアジン
- (g) 重水素化アミノジヒドロフェナジン
- (h) 重水素化アミノジフェニルメタン
- (i) 重水素化ロイコインダミン
- (j) 重水素化アミノヒドロ桂皮酸 (シアノエタン、ロイコメチン)
- (k) 重水素化ヒドラジン
- (l) 重水素化ロイコインジゴイド染料
- (m) 重水素化アミノ - 2, 3 - ジヒドロアントラキノン
- (n) 重水素化テトラハロ - p, p - ビフェノール
- (o) 重水素化 2 (p - ヒドロキシフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール

10

20

30

40

50

(p) 重水素化フェネチルアニリン

から選ばれ、そして光オキシダントは、

(a) ヘキサアリアルピイミダゾール化合物(HABI)、

(b) 遊離基として第一ハロゲンを生成する結合解離エネルギーがモル当たり約40キロカロリー以上であり、そしてそれに1つ以下の水素が結合しているハロゲン化合物、

(c) スルホニルハライド、 $R-SO_2-X$  (式中Rは、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリアル、アルクアリアル、又はアラルキルからなる群の一員であり、そしてXは塩素又は臭素である)、

(d) 式  $R-S-X$  のスルフェニルハライド (式中R及びXは上の  $R-SO_2-X$  におけるR及びXと同じ意味を持つ)、

(e) テトラアリアルヒドラジン、

(f) ベンゾチアゾリルジスルフィド、

(g) ポリメタクリルアルデヒド、

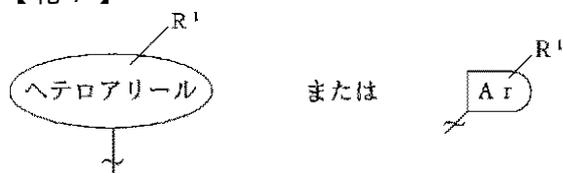
(h) アルキリデン2,5-シクロヘキサジエン-1-オン

から選ばれる請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

L又はYは独立して式

【化7】

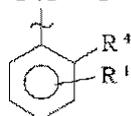


20

の基から選ばれ、

Zは式

【化8】



30

の基から選ばれ、式中

$R^1$  は  $-NR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_nCO(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$ 、 $-X$ 、 $-(CH_2)_nO(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$ 、 $-OH$ 、 $-(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$  から選ばれ、

$R^2$  及び  $R^3$  は独立してH、 $C_1 \sim C_6$  アルキル、 $C_1 \sim C_6$  アルキルアリアル、アリアル、 $C_4 \sim C_7$  シクロアルキル、 $(CH_2)_nO(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$  から選ばれ、ここでアリアル基は置換されないか又はハロゲン、ヒドロキシ、メトキシ、 $CF_3$  のような典型的な芳香族置換基により置換されることができ、

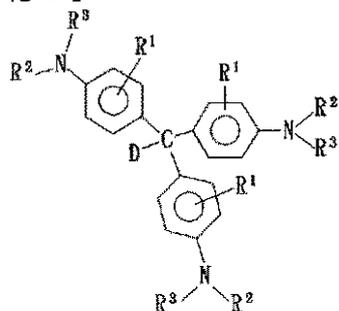
$R^4$  は  $-OH$ 、 $-CO(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$  又は  $(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$  から選ばれる請求項1に記載の組成物。

40

【請求項4】

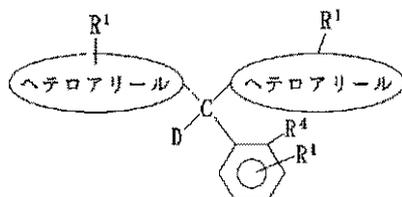
重水素化ロイコ染料又はその塩が、式II、III又はIV

## 【化9】

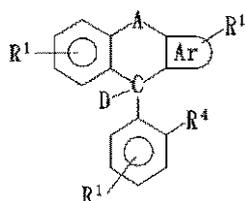


II

10



III



IV

20

(式中、 $R^1$  は  $-NR^2R^3$ 、 $-C(O)O(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $F$  又は  $I$ 、 $C_1 \sim C_6$  アルキル、 $-OH$ 、 $-OC_1 \sim C_6$  アルキルから選ばれ、そして

$R^2$  及び  $R^3$  は独立して  $H$ 、 $C_1 \sim C_6$  アルキル、 $C_1 \sim C_6$  アルキルフェニル、クロロフェニル、シクロヘキシル、フェニル、 $C_1 \sim C_6$  アルキルオキシ  $C_1 \sim C_6$  アルキルから選ばれ、

$R^4$  は  $C(O)O(C_1 \sim C_6 \text{ アルキル})$  および  $C_1 \sim C_5$  アルキルから選ばれ、そして

30

$A$  は酸素である) の化合物から選ばれる請求項 1 または 3 に記載の組成物。

## 【請求項 5】

さらにバインダーポリマー及び光不活性化化合物を含有する請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 6】

(i) 第一の基体上に請求項 1 に記載の光画像形成性組成物を付与し、

(ii) コートした光画像形成性組成物を乾燥して第一の基体上に光画像形成性層を形成し、

(iii) 層を画像形成露光して、画像形成及び非画像形成領域を形成し、そして

(iv) 画像形成及び非画像形成領域を持つ露光層を定着して第一の基体上に画像を形成する段階からなる基体上に画像を製作する方法。

40

## 【請求項 7】

さらにバインダーポリマー及び光不活性化化合物を含有する請求項 6 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は貯蔵安定で光画像形成可能な色形成性組成物に関する。より特定すると、本発明の組成物は選択された重水素化ロイコ染料色形成剤(一つ又は複数)及び選択された光オキシダント(photooxidants)(一つ又は複数)を含有する。本発明はそのような組成物を使用して色画像を形成する方法にも関する。

50

## 【0002】

## 【従来の技術】

向上した画像コントラスト特性を有するモノクローム画像を形成することが可能な改良された貯蔵安定な光画像形成性組成物は常に求められている。そのような組成物は種々の応用に対して有用であり、その例としては例えばモノクローム校正用紙系の画像形成用媒体がある。

画像形成の際望ましい色相を与えるある種の光画像形成可能なロイコ染料/光酸化剤組成物は熱色形成に向けて不安定になる。いずれかの理論によって拘束されるのではないが、この熱色形成はロイコ染料(1つ又は複数)の明示された酸(例えばp-トルエンスルホン酸)、酸素、及び/又は光画像形成性組成物のその他の成分(1つ又は複数)との反応により生じると信じられている。この熱色形成に向かう傾向は未露光の紙支持体上の時間経過した試料で測定される望ましくないほど高い光学密度(例えば望ましくないほど高い $D_{unimaged}$ 値)の出現により実験的に特徴付けることができる。その上、これらの光画像形成性組成物において明示された酸及び/又は他の成分の存在はそれらが商業的に存在可能な処方物中で適当に機能するためにしばしば必要である。例として、明示された酸が簡単に除去されるなら、このことは著しく低い $D_{imaged}$ 光学密度値となり、これは許容し得ないことであろう。このように明示された酸、並びに他の重要成分の除去は極めてしばしば実行可能な選択ではなく、そして熱色形成を受ける傾向が減少し、同時に明示された酸が組成物の成分(1つ又は複数)である場合により大きな安定性を示す改良された光画像形成可能なロイコ染料/光オキシダント組成物が常に求められている。

10

20

## 【0003】

驚くべきことに、重水素化ロイコ化合物を通常に対応するヒドリドロイコ化合物の代わりに使用した本明細書に開示されている型の光画像形成性組成物は著しく改良されたコントラスト特性を有することが見出された。より特定すると、重水素化アミノトリアリールメタン又は重水素化キサンテン化合物を通常に対応するヒドリドアミノトリアリールメタン又はキサンテン化合物の代わりに使用すると、本発明の組成物の画像形成により対応するヒドリドアミノトリアリールメタン又はキサンテン化合物と本質的に同じ色相を有する強い画像光学密度(高い $D_{imaged}$ )を与える。その上、 $D_{unimaged}$ 光学密度の実質的な減少が、特に本発明の重水素化組成物を使用してエージングした後において認められる。さらにその上、本発明の重水素化組成物を使用する適当な条件下で良好な光非活性化(低い $D_{fixed}$ 及び $D_{forced}$ )が起こる。かくして全体として、適当な重水素化アミノトリアリールメタン又はキサンテンロイコ化合物(1つ又は複数)を使用する本発明の組成物及び方法は改良されそして向上した画像コントラスト特性を与える。

30

## 【0004】

## 【発明の概要】

改良されたロイコ染料を使用する貯蔵安定な画像形成可能なロイコ染料/光オキシダント組成物が本明細書において特許請求されている。改良されたロイコ染料は対応するヒドリドアミノトリアリールメタンの代わりにそのメチン(中央)炭素原子が好ましくは少なくとも60%程度の重水素結合により重水素化されたいるアミノトリアリールメタン化合物又は関連する化合物である。本発明は本発明の組成物の類似の純粋なヒドリド化合物に対して性能を改善する結果となるいずれの百分率の重水素も含めるものである。従って任意の特定のロイコ染料について重水素の範囲は0%と100%に近い水準望ましくないほど間にある。特許請求は本発明の光画像形成性組成物を使用して基体上に画像を作る方法についてもなされる。本発明の画像形成性組成物及び方法は下でより詳細に説明するように向上した画像コントラスト特性及びフィルム安定性を与える。

40

本発明の貯蔵安定な画像形成性組成物は

(a) 少なくとも1つの重水素化ロイコ染料及び/又はその塩、及び

(b) 少なくとも1つのオキシダント

を含有する。

## 【0005】

50

好ましい実施態様においては、本発明の貯蔵安定な画像形成性組成物はその非重水素化物に対して少なくとも60%の重量百分率で組成物に存在する少なくとも1つの重水素化ロイコ染料及び/又はその塩を含有しており、そして前記染料は、 $R^1$ が単一の又は多数の置換基であり、そして $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_3H_7$ 又は $OH$ から選ばれ、 $R^2 - R^3$ は独立して $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_3H_7$ 、 $C_2H_4OCH_3$ 、 $C_2H_4OC_2H_5$ 、 $CH_2OCH_3$ 、及び $CH_2OC_2H_5$ からなる群より選ばれる式II又はIIIの化合物から選ばれるか、又は $R^1$ が単一又は多数の置換基であり、そして $-N[(C_1 - C_5 \text{アルキル})(\text{アリール})]_2$ 、 $-N(C_1 - C_6 \text{アルキル})_2$ 、 $-HN(Ph)X$ 、 $-CH_3$ 、 $-OH$ 又は $-OCH_3$ から選ばれ、 $R^2$ 及び $R^3$ は独立して $C_1 - C_6$ アルキル及び $C_4 - C_7$ シクロアルキルからなる群より選ばれ、 $R^4$ は $R^5$ が $C_1 - C_6$ アルキルを表す $H$ 、 $COOH$ 、 $CO_2R_5$ からなる群より選ばれ、 $A$ は $O$ 又は $S$ からなる群より選ばれ、そして

【化19】

Ar

は置換されていないか又は1つ又はそれより多くの $C_1 - C_6$ アルキル、アルキル置換アミノ、アリール置換アミノ、及びアリールアルキル置換アミノで置換された少なくとも1つの $C_6 - C_{10}$ 芳香族環よりなる芳香族環構造を表す式V又はVIの化合物(実施例で示す)から選ばれる。

【0006】

【発明の詳述】

(A) 重水素化ロイコ化合物

本発明の光画像形成性組成物の一成分を構成する重水素化されたロイコ形態の染料は1つ又は2つの重水素原子を有する還元された形態の染料であり、付加的な電子と一緒に前記重水素の除去はある場合に染料を生成する。そのような染料は例えば米国特許第3,445,234号、2欄49行から8欄55行に記述されている。次の化合物種類が含まれる。

【0007】

- (a) 重水素化アミノトリアリールメタン
- (b) 重水素化アミノキサテン
- (c) 重水素化アミノチオキサテン
- (d) 重水素化アミノ-9,10-ジヒドロアクリジン
- (e) 重水素化アミノフェノキサジン
- (f) 重水素化アミノフェノチアジン
- (g) 重水素化アミノジヒドロフェナジン
- (h) 重水素化アミノジフェニルメタン
- (i) 重水素化ロイコインダミン
- (j) 重水素化アミノヒドロ桂皮酸(シアノエタン、ロイコメチン)
- (k) 重水素化ヒドラジン
- (l) 重水素化ロイコインジゴイド染料
- (m) 重水素化アミノ-2,3-ジヒドロアントラキノン
- (n) 重水素化テトラハロ-p,p'-ビフェノール
- (o) 重水素化2(p-ヒドロキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール
- (p) 重水素化フェネチルアニリン

【0008】

これらのロイコ形態の中で(a)~(c)及び(e)は1つの重水素/水素原子の喪失により染料を形成し、一方ロイコ形態(d)及び(j)~(p)は2つの重水素/水素原子を失って親染料を生成する。重水素化アミノトリアリールメタン(クラスa)及び重水素化アミノキサテン(クラスb)が好ましい。式I又はII~IVのアミノトリアリール

10

20

30

40

50

ルメタンが好ましくそして式 I ~ I I I のそれが最も好ましいが、ここで式 I の場合（下記の実施例で示す）、重水素化ロイコ染料又はその塩は

L はフェニル又はナフチルから選ばれるアリール部分

【化 1 0】

Ar

又は  $\text{NR}^2$ 、S 又は O から選ばれる 1 ~ 3 つのヘテロ原子を有する 9 ~ 11 員の二環式ヘテロアリール部分

【化 1 1】

ヘテロアリール

10

であり、ここでアリール又はヘテロアリール環は置換されないか又は  $-\text{NR}^2\text{R}^3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_1\sim\text{C}_6\text{アルキル})$ 、 $-\text{X}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{C}_1\sim\text{C}_6\text{アルキル})$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-(\text{C}_1\sim\text{C}_6\text{アルキル})$  から選ばれる  $\text{R}^1$  で置換されることができ、

Y はフェニル又はナフチルから選ばれるアリール部分

【化 1 2】

Ar

又は  $\text{NR}^2$ 、S 又は O から選ばれる 1 ~ 3 つのヘテロ原子を有する 9 ~ 11 員の二環式ヘテロアリール部分

20

【化 1 3】

ヘテロアリール

であり、ここでアリール又はヘテロアリール環は置換されないか又は  $-\text{NR}^2\text{R}^3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_1\sim\text{C}_6\text{アルキル})$ 、 $-\text{X}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{C}_1\sim\text{C}_6\text{アルキル})$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-(\text{C}_1\sim\text{C}_6\text{アルキル})$  から選ばれる  $\text{R}^1$  で置換されることができ、

Z はフェニル又はナフチルから選ばれるアリール部分

【化 1 4】

Ar

30

であり、ここでアリール環は置換されないか又は  $-\text{NR}^2\text{R}^3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}_1\sim\text{C}_6\text{アルキル})$ 、 $-\text{X}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{C}_1\sim\text{C}_6\text{アルキル})$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-(\text{C}_1\sim\text{C}_6\text{アルキル})$  から選ばれる  $\text{R}^1$  で置換されることができ、

$\text{R}^2$  又は  $\text{R}^3$  は独立して H、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$  アルキル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$  アルキルアリール、アリール、 $\text{C}_4\sim\text{C}_7$  シクロアルキル、 $-(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{C}_1\sim\text{C}_6\text{アルキル})$  から選ばれ、

X は Cl、Br、F 又は I から選ばれ、

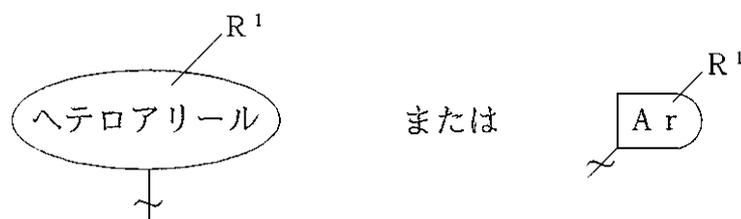
n は 0 ~ 6 であり、ここで基 L、Y 及び Z の少なくとも 2 つは式 I の中央メチン炭素原子を介して橋架けされて  $\text{NR}^2$ 、O 又は S から選ばれる少なくとも 1 つのヘテロ原子 (A) を有する少なくとも 1 つの追加の 5 ~ 8 員環を形成することができる化合物から選ばれる。

40

【0009】

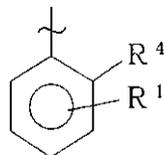
本発明は好ましくは L 又は Y は独立して式

【化 2 5】



の基から選ばれ、Zは式

【化26】



10

の基から選ばれ、式中

$R^1$ は $-NR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_n C(O)O(C_1 \sim C_6 \text{アルキル})$ 、 $-X$ 、 $-(CH_2)_n O(C_1 \sim C_6 \text{アルキル})$ 、 $-OH$ 、 $-(C_1 \sim C_6 \text{アルキル})$ から選ばれ、

$R^2$ 及び $R^3$ は独立して $H$ 、 $C_1 \sim C_6 \text{アルキル}$ 、 $C_1 \sim C_6 \text{アルキルアリール}$ 、アリール、 $C_4 \sim C_7 \text{シクロアルキル}$ 、 $(CH_2)_n O(C_1 \sim C_6 \text{アルキル})$ から選ばれ、ここでアリール基は置換されないか又はハロゲン、ヒドロキシ、メトキシ、 $CF_3$ のような典型的な芳香族置換基により置換されることができ、

20

$R^4$ は $-OH$ 、 $-C(O)O(C_1 \sim C_6 \text{アルキル})$ 又は $(C_1 \sim C_6 \text{アルキル})$ から選ばれる上のような組成物を包含する。

【0010】

本発明は好ましくは式II~IVの化合物(下記の実施例で示す)を含有するこれらの組成物であって、この場合

$R^1$ は $-NR^2R^3$ 、 $-C(O)OC_1 \sim C_6 \text{アルキル}$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $F$ 又は $I$ 、 $C_1 \sim C_6 \text{アルキル}$ 、 $-OH$ 、 $-OC_1 \sim C_6 \text{アルキル}$ から選ばれ、そして

$R^2$ 及び $R^3$ は独立して $H$ 、 $C_1 \sim C_6 \text{アルキル}$ 、 $C_1 \sim C_6 \text{アルキルフェニル}$ 、クロロフェニル、シクロヘキシル、フェニル、 $C_1 \sim C_6 \text{アルキルオキシ}$ 、 $C_1 \sim C_6 \text{アルキル}$ から選ばれ、 $R^4$ は $C(O)O(C_1 \sim C_6 \text{アルキル})$ から選ばれる前記組成物に関する。

30

【0011】

一般に、ロイコ染料は光画像形成組成物中に固体重量で0.1~5.0%存在する。しかしながら、本発明においては0~約50%より大きい範囲でロイコ染料が存在する組成物を包含する。

染料構造中にアミノ基又は置換されたアミノ基を有し、カチオン染料として特徴付けられる染料のロイコ形態については、アミン塩を形成する鉱酸、有機酸、又は酸を供給する化合物からの酸が通常使用される。酸の量は通常、ロイコ染料モル当たり>0(0より大)モルから20モルで変動する。好ましい酸の量はロイコ染料モル当たり約0.5~5.0モルである。要求されるアミン塩を形成する代表的な酸は塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、酢酸、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸及びペルフルオロヘプタン酸である。その他の酸、例えば「リュイス理論」における酸又は水もしくは湿気の下で使用される酸源には塩化亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛及び塩化第二鉄が包含される。代表的なロイコ染料はトリス-(4-ジエチルアミノ-o-トリル)メタン塩化亜鉛、トリス-(4-ジエチルアミノ-o-トリル)メタンシュウ酸塩、トリス-(4-ジエチルアミノ-o-トリル)メタンp-トルエンスルホン酸塩などがある。

40

【0012】

非重水素化型物質に対して>0(0より大)%~100%の程度の重水素化は本発明に関連する組成物に向上した特性をもたらす。好ましい重水素化の程度は少なくとも60%であり、そしてより好ましい重水素化の程度は少なくとも80%である。LECV及びD-LECVは酸化されていないロイコ形態では無色のロイコ化合物であるが、適当な酸化剤

50

で酸化すると強く着色した染料に転化される。

一般に、式 I ~ VI の重水素化ロイコ（無色形態）染料は対応する染料（着色形態）を適当な重水素化剤で処理して合成することができる。好ましくは、これは染料溶液に重水素化剤を添加して実行される。適当な重水素化剤は重水素化硼素ナトリウム、重水素化アルミニウムリチウム及び重水素化ナトリウムを包含するが、これに限定されない。一例として式 I クラスに属する D - L E C V は対応する染料、E C V（エチルバイオレット）を重水素化硼素ナトリウム又は重水素化アルミニウムリチウムで処理して D - L E C V を得ることにより製造することができる。

#### 【 0 0 1 3 】

別法として、式 I ~ VI の重水素化ロイコ（無色形態）染料は対応するヒドリドロイコ染料を出発物質として合成により製造することができる。ヒドリドロイコ染料は最初に適当な酸化剤を使用して対応する染料に酸化する。適当な酸化剤はクロラニル、酸素及び過酸化水素を含む。非ロイコ形態となった対応する染料は単離して次に適当な重水素化剤と上述のように反応させて重水素化ロイコ化合物を形成することができ、又は中間生成物を単離することなくそのまま反応させて重水素化ロイコ化合物を生成させることもできる。一例として式 I クラスに属する D - L E C V は L E C V をクロラニルで酸化して E C V を形成し、次いで E C V を重水素化硼素ナトリウム又は重水素化アルミニウムリチウムで還元して D - L E C V を得ることにより L E C V から製造することができる。

#### 【 0 0 1 4 】

##### ( B ) 光酸化剤

広範囲の種々の光酸化剤を本発明に使用することができる。適当な光酸化剤は下記の物質を包含するが、これに限定されるものではない：( a ) ヘキサアリアルピイミダゾール化合物 ( H A B I )、( b ) 遊離基として第一ハロゲンを生成する結合解離エネルギーがモル当たり約 4 0 キロカロリー以上であり、そしてそれに 1 つ以下の水素が結合しているハロゲン化合物、( c ) スルホニルハライド、R - S O<sub>2</sub> - X（式中 R は、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリアル、アルクアリアル、又はアラキルからなる群の一員であり、そして X は塩素又は臭素である）、( d ) 式 R - S - X のスルフェニルハライド（式中 R 及び X は上の R - S O<sub>2</sub> - X における R 及び X と同じ意味を持つ）、( e ) テトラアリアルヒドラジン、( f ) ベンゾチアゾリルジスルフィド、( g ) ポリメタクリルアルデヒド、( h ) アルキリデン 2 , 5 - シクロヘキサジエン - 1 - オン、( i ) アゾベンジル、( j ) ニトロソ、( k ) アルキル ( T 1 )、( l ) ペルオキシド、及び ( m ) ハロアミン。

#### 【 0 0 1 5 】

ハロアリアルピイミダゾール化合物 ( H A B I ) は本発明における好ましい光酸化剤である。親 H A B I は 2 , 4 , 5 , 2 , 4 , 5 - ヘキサフェニルピイミダゾールと称する化合物であり、活性放射線に露光されると 2 つのトリアリアルイミダゾール ( ロフィル ) ラジカルに解離し、このラジカルは次に無色又は殆ど無色のロイコ染料を着色形態に酸化する画像形成を開始する。置換された H A B I は既知であり、その 1 つ又はそれより多くの水素原子が塩素、臭素、メトキシ及びエトキシを含む、但しこれに限定されない置換基により置換されている。

#### 【 0 0 1 6 】

H A B I 光開始剤又は光開始剤系は 1 つ又はそれより多くのヘキサアリアルピイミダゾール ( H A B I ) 化合物を包含し、この化合物は活性放射線により活性化されると光増感により直接及び / 又は間接に遊離基を与える。「活性放射線」とはロイコ染料酸化による色形成により光画像形成を開始するに必要な遊離基の形成及び / 又はモノマーが存在する場合その重合を可能にする放射線を意味する。この光開始剤系はその 1 つ又はそれより多くの物質が放射線によって活性化されるもう 1 つの化合物、光増感剤又は増感剤により、そのように作用するように変化を受けた後、遊離基を生成する多数の化合物を包含することもある。本発明の範囲内にある光増感剤は電磁スペクトルの紫外、可視及び近赤外領域において活性であるものを包含する。紫外部及び可視部増感剤はこの技術分野の熟練者によ

10

20

30

40

50

く知られており、例を挙げれば米国特許第4,162,162、4,535,052、4,341,860、5,153,100、4,565,769、4,917,977、4,987,230、5,147,758、5,204,467、5,236,808及び5,256,520の各号に開示されたものを包含する。近赤外部光増感剤も本発明に適しており、米国特許第5,019,549号に開示されたスクアリリウム染料近赤外部光増感剤、及び米国特許第4,882,265号に開示された近赤外部光増感剤を包含する。

【0017】

HABI型光開始剤を含む光開始剤は下記刊行物において論議されている：Radiation Curing: Science and Technology (S.P. Pappas. 編集、Plenum, New York, 1992年刊)、399~440ページに所載のB.M. Monroeによる「ホトポリマー：放射線硬化性画像形成系 (Photopolymers: Radiation Curable Imaging Systems)」、及び Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints (P.K.T. Oldring編集、SITA Technology Ltd, London), 3巻 (1991年)、60~525ページの所載のK.K. Dietlikerによる「遊離基重合 (Free-Radical Polymerization)」。

10

【0018】

例示の置換された2,4,5,2,4,5-ヘキサアリールピイミダゾール二量体(HABI)が光画像形成性組成物においてしばしば好ましく選択される化合物であり、そしてChambers, 米国特許3,479,185; Cescon, 米国特許3,784,557; Dessauer, 米国特許4,311,783及びSheets, 米国特許4,622,286に開示されている。このクラスの好ましい二量体は2-o-クロロ置換されたヘキサフェニルピイミダゾールであり、この場合フェニル基の他の位置は置換されていないか又はクロロ、メチル又はメトキシにより置換されており、例えばCDM-HABI、すなわち2-(o-クロロフェニル)-4,5-ビス(m-メトキシフェニル)-イミダゾール二量体、o-Cl-HABI、すなわちピイミダゾール、2,2-ビス(o-クロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニル-、及びTCM-HABI、すなわち1H-イミダゾール、2,5-ビス(o-クロロフェニル)-4-[3,4-ジメトキシフェニル]-、二量体であり、これらはそれぞれ通常水素供与体又は連鎖移動剤として使用される。このクラスの好ましい開始剤は下記化合物であるが、これに限定されるものではない：

20

- 1) TCDM-HABI = 「トリクロロジメトキシ-ヘキサアリールピイミダゾール」 = 2,2,5-トリス(2-クロロフェニル)-4-(3,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルピイミダゾール(及び異性体)、
- 2) 2,2-ビス(2-エトキシフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニル-1,1-ビ-1H-イミダゾール[CASRN 1842-62-2]、及び
- 3) 2,2-ジ-1-ナフタレニル-4,4,5,5-テトラフェニル-1,1-ビ-1H-イミダゾール[CASRN 1741-29-3]

30

【0019】

本発明の特定の光酸化剤(1つ又は複数)は光画像形成組成物中に固体重量で0.1~30%、好ましくは固体重量で0.1~20%、そしてもっとも好ましくは固体重量で0.1~10%存在する。好ましい光酸化剤である特定のトリフェニルイミダゾール二量体(1つ又は複数)(HABI)は光画像形成組成物中に固体重量で0.1~15.0%存在する。

40

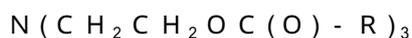
本発明の特定の光酸化剤をHABIから生じるロフィルラジカルのような光酸化剤(1つ又は複数)の形成を増感する光増感剤を含有してもよいが、必要条件ではない。

【0020】

(C) 光非活性化化合物

適当な光非活性化化合物を本発明において使用することができる。光画像形成組成物に有用な酸化還元カップルが米国特許第3,658,543号、9欄1~46行に記述されている。好ましい酸化剤は主として430~550nm領域に吸収を有する9,10-フェナントレンキノン単独又は1,6-及び1,8-ピレンキノンとの混合物を含有する。酸化還元カップルの還元剤成分は100~1%の式

50



(式中、Rは炭素原子数1~4のアルキルである)のトリエタノールアミンのアシルエステル、及び0~99%のニトリロトリ酢酸又は3,3,3-ニトリロトリプロピオン酸のC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルエステルである。トリエタノールアミン三酢酸塩及びジベンジルエタノールアミン酢酸塩が好ましい還元剤成分である。光非活性化剤(酸化剤)の使用するロイコ染料に対するモル比は0.01:1から2:1、好ましくは0.2:1から1:1である。還元剤の使用するロイコ染料に対するモル比は約1:1から約90:1、好ましくは5:1から25:1である。

#### 【0021】

(D) 任意選択成分(1つ又は複数)

場合により、その他の添加剤を光画像形成組成物に存在させることができる。ポリマーバインダーを配合物を粘稠にするため又はそれらを基体に接着させるために添加することができる。バインダーを色形成性組成物の母材として役立たせることもできる。光透過性で薄膜形成性のポリマーが好ましい。その例はエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリ-(メチル、プロピル又はブチルメタクリレート)、酢酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、塩素化ゴム、上記ビニルモノマーのコポリマーなどである。このバインダーはロイコ染料の約0.5~約200重量部の量で存在することができる。一般には5~50重量部が使用される。

#### 【0022】

上述のように、場合により、しかし好ましいことであるが、ポリマーバインダーを光重合性光画像形成系に存在させることができる。適当なバインダーは次のものを含むが、これに限定されない: そのコポリマーを含む重合したメチルメタクリレート樹脂、例えばポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール及びポリビニルホルマール、塩化ビニリデンコポリマー(例えば塩化ビニリデン/アクリロニトリル、塩化ビニリデン/メタクリレート及び塩化ビニリデン/酢酸ビニルコポリマー)、合成ゴム(例えばブタジエン/アクリロニトリルコポリマー及びクロロ-2-ブタジエン-1,3-ポリマー)、セルロースエステル(例えば酢酸セルロース、酢酸コハク酸セルロース及び酢酸酪酸セルロース)、ポリビニルエステル(例えばポリ酢酸ビニル/アクリレート、ポリ酢酸ビニル/メタクリレート及びポリ酢酸ビニル)、ポリ塩化ビニル及びコポリマー(例えばポリ塩化ビニル/アセテート)、ポリウレタン、ポリスチレン及び米国特許第3,418,295号に記述されたポリマーバインダー。モノマー及びバインダーの100重量部当たり0.001~2.0重量部の熱付加重合阻害剤を存在させるのが好ましい。

#### 【0023】

光画像形成性組成物は不活性の不溶解性充填剤例えば二酸化チタン、親油性コロイドシリカ、ベントナイト、粉末ガラス、微粉碎アルミナ及び雲母の小量で干渉を生じない量を含むことができる。微粉碎シリカ、例えばW.R. Grace & Co. が販売する「Syloid」シリカゲルを含む配合物は鉛筆のための「歯(tooth)」又はインク受理性を付与しそしてブロッキング傾向を無くすために特に有用である。

ポリマー(バインダー)と共に、可塑化剤例えば固体又は液体のそれをフィルム又はコーティングに柔軟性を与えるために添加することが望ましい。適当な可塑化剤は米国特許第3,658,543号、10欄20~73行に開示されている。好ましい液体可塑化剤はニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)-エタノールである。好ましい固体可塑化剤はN-エチル-p-トルエンスルホンアミドである。可塑化剤は使用するポリマーバインダーの重量に基づいて0~5:3、好ましくは1:5から1:2の濃度で使用することができる。

#### 【0024】

配合物の製造には、一般に通常の圧力で揮発性の不活性溶剤が使用される。その例はアルコール及びエーテルアルコール、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール及びエチレングリコール; エステル例えば酢酸メチル及び酢

10

20

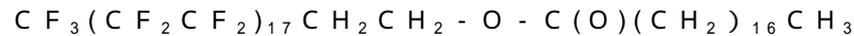
30

40

50

酸エチル；芳香族化合物例えばベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン及びトルエン；ケトン例えばアセトン、メチルエチルケトン及び -ペンタノン；脂肪族八口カーボン例えば塩化メチレン、クロロホルム、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン及び1,1,2-トリクロロエチレン；種々の溶剤例えばジメチルスルホキシド、ピリジン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジシアノシクロブタン及び1-メチル-2-オキソ-ヘキサメチレンイミン；及びこれらの溶剤の溶液であるため必要であり得る種々の割合の混合物である。乾燥組成物に少量の溶剤残留物が残ってそれによりその後の照射の結果望ましい程度の画像形成が得られるようにすることがしばしば有利である。

コーティングが互いに接着するのを防止するために添加する有用な任意選択成分のブロッキング防止剤は



及び他の既知の薬剤を含む。

#### 【0025】

本発明の光重合性の実施態様には、上述のヘキサアリアルビイミダゾール化合物及び/又は他の光酸化剤の外に少なくとも1つの重合性エチレン基を有する少なくとも1つの付加重合性エチレン性不飽和化合物が存在する。そのような化合物は遊離基で開始される連鎖生長性付加重合により高度のポリマーを形成することが可能である。好ましくは、モノマー化合物は少なくとも2つの末端エチレン性不飽和基、例えば2~4つの基を有する。モノマー化合物は、非ガス性、すなわち20、大気圧下で気体であり、約100の正常沸点を有しそして存在し得るいずれの熱可塑性ポリマーバインダーをも可塑化する作用を

#### 【0026】

本発明に有用なエチレン性不飽和モノマー化合物はエチレン性不飽和がポリマー主鎖に付着する主鎖外置換基に存在するモノマー化合物又はポリマーを包含する。有用なモノマー化合物は炭素数2~15のアルキレングリコール又は1~10のエーテル結合のポリアルキレンエーテルグリコールから製造されるアルキレン又はポリアルキレングリコールジアクリレート；アルコール好ましくはポリオールの不飽和エステルそして特に -メチレンカルボン酸のそのようなエステル、例えばエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、1,4-ベンゼンジオールジメタクリレート、ペンタエリトリールテトラメタクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジメタクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート；分子量200~500のポリエチレングリコールのビス-アクリレート及びメタクリレートなど；不飽和アミド、特に -メチレンカルボン酸のアミド、そして特に -ジアミン及び酸素妨害された -ジアミンのアミド、例えばメチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、エチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、ジエチレントリアミントリスメタクリルアミド、ビス( -メタクリルアミドプロポキシ)エタン、 -メタクリルアミドエチルメタクリレート、N-( -ヒドロキシエチル) - (メタクリルアミド)エチルアクリレート及びN,N-ビス( -メタクリルオキシエチル)アクリルアミド；ビニルエステル例えばジビニルスクシネート、ジビニルアジペート、ジビニルフタレート、ジビニルテレフタレート；ジビニル[ベンゼン-1,4-ジスルホネート、及びジビニルブタン-1,4-ジスルホネート、スチレン]及びそれらの誘導体、並びに不飽和アルデヒド、例えばソルブアルデヒド(ヘキサジエナル)である。

#### 【0027】

エチレン性不飽和基が付着して有する有用なポリマーは米国特許第3,043,805号及び米国特許第2,929,710号の重合性、エチレン性不飽和ポリマー、例えばポリ酢酸ビニル/アクリレート、酢酸セルロース/アクリレート、酢酸セルロース/メタクリレー

10

20

30

40

50

ト、N - アクリリルオキシメチルポリアミドなど；米国特許第 3,418,295 号に開示されたポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレートなどである。

【0028】

光重合性組成物に使用することができる適当な熱重合阻害剤は p - メトキシフェノール、ヒドロキノン、及びアルキル - 及びアリール置換ヒドロキノン、及びキノン、t - ブチルカテコール、ピロガロール、樹脂酸銅、ナフチルアミン、 - ナフトール、塩化第一銅、2,6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール、フェノチアジン、ピリジン、ニトロベンゼン及びジニトロベンゼンを包含する。他の有用な阻害剤には p - トルキノン及びクロラニル、並びにチアジン染料、例えばチオニンプルー G (C.I. ベーシックブルー 25)、及びトルイジンプルー O (C.I. ベーシックブルー 17) が含まれる。しかしながら、ある種の染料光開始剤を含有する本発明のある実施態様においては、熱阻害剤は必要でなく、なぜならこれらの開始剤は二重の機能を有し、暗所において熱阻害剤として作用するからである。

10

光重合性光画像形成組成物に存在させることができる遊離基を生成する電子供与剤（水素供与体）及び活性メチレン化合物は米国特許第 3,479,185 号、2 欄 50 行から 3 欄 3 行に記述されている。電子供与剤は除去可能な反応性原子、通常は水素であり、そしてラジカル、例えば置換された 2,4,5 - トリアリールイミダゾリルラジカルの存在下においてモノマー化合物と反応してポリマー鎖の生長を開始するラジカルを生じる。

【0029】

20

単独又は組み合わせて使用することができる適当な電子供与剤はアニリン、N - メチルアニリン、N,N - ジエチルアニリン、N,N - ジエチルクレシジン、トリエタノールアミン、アスコルビン酸、2 - アリルチオウレア、サルコシン、N,N - ジエチルグリシン、トリヘキシルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、N,N,N,N - テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、N,N,N,N - エチレンジアミン四酢酸、N - メチルピロリドン、N,N,N,N - ペンタメチルジエレントリアミン、N,N - ジエチルキシリデン、N,N - ジメチル - 1,4 - ピペラジン、N - ヒドロキシエチルピペリジン、N - エチルモルホリン、及び関連するアミノ化合物を包含する。一方で第三アミン、特に窒素原子に隣接して少なくとも 1 つの  $\text{CH}_2$  基を有する芳香族第三アミンが好ましいが、第三アミン例えば N,N - ジメチルアニリン、及び第二アミン例えば N - フェニルグリシンのような 2 つのラジカル発生剤の併用は特に有用と思われる。

30

【0030】

ヘキサアリールビイミダゾール及び/又は他の光酸化剤（1 つ又は複数）、モノマー化合物及び電子供与剤を含有する画像形成組成物においては光感受性、速度、又は重合の程度はヘキサアリールビイミダゾール及び電子供与剤の濃度に依存する。有用な組成物は成分の溶解度により一部分制限されることがある。速度はヘキサフェニルビイミダゾール及び電子供与剤のある濃度までは増加するが、その水準を超えた濃度の増加は何ら速度の増加を生じることなく、ある場合には速度が低下する。ロイコ染料を電子供与剤として使用する場合、1.0 ~ 1.4 のロイコ染料のヘキサフェニルビイミダゾールに対するモル比が光速度及び安定性に関して最良の結果を与える。

40

【0031】

溶剤、例えばモノマー重量に基づいて 10 ~ 50 重量%の可塑化剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤を光重合性光画像形成組成物に存在させることができる。さらに、酸素掃去剤、例えば 2 - アリルチオウレア、ジメチルスルホキシド、塩化第一スズ、N - フェニルグリシンなどを存在させることができる。酸素掃去剤は光重合反応に通常認められる誘導期を消失するか又は減少させると思われ、多分露光前、層中の酸素が消尽されるためであろう。

光重合性組成物に存在することができるもう 1 つの添加剤は電子供与剤モル当たり 0.01 ~ 0.1 モル量の連鎖移動剤、例えばロイコ染料、N - フェニルグリシン、1,1 - ジメ

50

チル - 3, 5 - ジケトシクロヘキサン、又は有機チオール、例えば 2 - メルカプトベンゾチアゾール、2 - メルカプトベンゾオキサゾール、2 - メルカプトベンゾイミダゾール、ペンタエリトリールテトラキス (メルカプトアセテート)、4 - アセトアミドチオフェノール、メルカプトコハク酸、ドデカンチオール、 - メルカプトエタノール、 - メルカプトエタノール、又はその他の有機チオールである。

さらにもう 1 つの添加剤は米国特許第 3, 479, 185 号、5 欄 57 ~ 74 行に開示された種類のエネルギー移動染料である。一般にそのようなエネルギー移動染料はモノマー又はもし存在する場合バインダー成分の重量に基づいて 0.5 ~ 3.0 重量% 存在させる。

#### 【0032】

##### 構成の材料

本発明によりモノクローム又は多色校正用製造物を作る場合、光画像形成性組成物はしばしば紙基体上にコートされる。

光画像形成性コーティング用としてそのまま使用される既知の支持体フィルムはいずれも本発明の適用において光画像形成性材料のコーティングのための仮支持体として使用することができる。温度変化に対して高度の寸法安定性を持つことが好ましい仮支持体フィルムは広範囲の種々のポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル、ビニルポリマー及びセルロースエステルから選択することができ、そして約 6 ~ 200 ミクロンの厚さとしてよい。特に好適な支持体フィルムは厚さ約 25 ミクロンのポリエチレンテレフタレートである。

#### 【0033】

光画像形成性フィルムにおいては、ロールフィルムで保存する場合ブロッキングを防止するために除去可能な被覆フィルムにより感光層を保護することが必要又は少なくとも極めて望ましいことである。保護用被覆フィルムは光画像形成性要素を基体にラミネートする前に除去される。

保護用被覆フィルムは上記仮支持体フィルムについて記述したのと同じ高度ポリマーフィルムから選んでよく、そして同様の広い範囲の厚さとしてよいが、ラミネーション条件下で比較的柔軟な被覆シートを使用するのが好ましい。厚さ 25 ミクロンのポリエチレン又はポリプロピレンの被覆シートが特に好適である。

#### 【0034】

##### 好ましい範囲

本発明の光画像形成性組成物に用いる成分の好ましい範囲は少なくとも 1 つの重水素化ロイコ染料 (1 つ又は複数) 又はその塩である成分 (a) の約 0.1 ~ 約 5 重量部、及び光酸化剤 (1 つ又は複数) である成分 (b) の約 0.1 ~ 約 30 重量部である。ポリマーバインダーは本発明の光画像形成性組成物の任意選択成分であり、存在させる場合、好ましくは約 20 ~ 約 70 重量部の程度が好ましい。その他の任意選択成分は限定されない量で存在することができる。すべての重量部はそれぞれの場合溶剤 (1 つ又は複数) を除く全組成物の重量に対する。

本発明の光重合可能な実施態様においてはエチレン性不飽和モノマー及び / 又はその他の光重合性材料は約 5 ~ 約 70 重量部の水準で存在するのが好ましい。すべての重量部はそれぞれの場合溶剤 (1 つ又は複数) を除く全組成物の重量に対する。

#### 【0035】

##### 製造方法

ドライフィルムの製作方法は比較的簡単且つ直接的である。本発明の安定な液状の光画像形成性及び / 又は光重合性組成物 (1 つ又は複数) は永久又は仮基体上にコートされる。この技術分野で周知の種々のコーティング方法を使用することができる。

液体組成物中の実質的にすべての溶剤 (1 つ又は複数) を除去するとドライフィルムが得られる。液体中には比較的高い固体含量が存在するので、好ましい条件下においてドライフィルム形成の際除去されるべき液体は比較的小量と考えられる。

本発明の安定な液状の光画像形成性及び / 又は光重合性組成物 (1 つ又は複数) もいくつかの実施態様で使用することができ、この場合本節の最初の段落で述べた安定な液体は本

10

20

30

40

50

発明の方法においてドライフィルム製品に変化させることなく直接使用される。

【0036】

使用方法

本発明の光画像形成性及び/又は光重合性組成物はモノクローム及び多色校正用製品、並びにホトレジスト、ソルダーマスク、印刷版 (printing plates)、及びその他のホトポリマー製品の製造に使用することができる。これらの組成物は基体に液体分散物又は溶液をコートするか又は上述のドライフィルムが作られる場合、ドライフィルムをラミネートすることにより適用される。必要且つ選択した場合、任意の乾燥段階の後、コーティングは一般に30秒から2分のドローダウタイムの後でプロセスネガ又はポジ透明体を通して活性放射線に画像形成露光される。透明体は単に実質的に不透明及び実質的に透明部分からなる画像のある透明支持体であり、不透明部分は実質的に同じ光学密度を有する。本発明の方法に使用する組成物は一般に紫外領域で最高の感光度を示し、従って放射線源は有効量のこの種類の放射線を与えなければならない。適当な線源にはカーボンアーク、水銀蒸気アーク、特殊な紫外光放射リンを持つ蛍光灯、アルゴングローランプ、電子閃光装置、及び写真用フラッドランプが含まれる。しかしながら、紫外部とは異なる領域例えば可視領域又は近赤外領域の活性放射線を利用する場合、可視領域又は近赤外領域に高い出力を有する相当する線源を使用しなければならない。放射線露光時間は使用する線源の強度、種類及びその光画像形成性/光重合性層からの距離及び光画像形成性/光重合性層の種類により秒の段階から数分まで変化させることができる。一般に露光時間は標準の市販の線源 (非レーザー) を使用する場合、1秒~10分にわたるか又はそれを越える。レーザー光線源も使用することができ、この場合露光時間ははるかに短く、例えばミリセカンド又は未満、そして上限はない。

10

20

【0037】

光画像形成性/光重合性組成物に画像形成及び非画像形成領域を形成する画像形成露光及び被覆シートのある場合それを除去した後、露光層はいくつかの実施態様において任意に現像して第一の基体上に画像を形成させる。画像形成及び非画像形成領域を持つ露光層の現像による第一の基体上の画像形成は、ある種の校正適用におけるような乾式現像段階とすることができ、又は他の校正適用におけるように、そしてホトレジスト、ソルダーマスク及びフレキシグラフ印刷版適用で一般的である湿式現像段階とすることができ、光画像形成性実施態様が関与するある校正適用においては、光画像形成が現像なしで実行され、この場合現像段階がない。

30

【0038】

現像を利用する場合、露光層は水性アルカリ現像剤、半水性現像剤、又は溶剤現像剤を使用することができ、これにより非画像形成領域が除去されてレリーフ画像が残る。第一の基体が銅クラッドエポキシガラス基板の場合形成された画像はレジスト画像であり、これは第一の基板の銅露光領域をエッチング又はプレーティングするためのマスクとして使用することができる。第一の基体が金属基板例えば陽極酸化アルミニウムの場合、印刷版が得られる。第一の基体が校正適用に使用する紙基体の場合、モノクローム又は多色のいずれかの校正用画像が得られる。光画像形成性層はウオッシュオフ現像の後、顔料処理して校正用製品を得ることができる。

40

【0039】

画像形成及び非画像形成領域を持つ露光層は剥離現像により現像することもできる。この実施態様においては光画像形成性層は顔料処理してよい。第二の基体は露光段階の前又は露光層に画像形成及び非画像形成領域が形成された後光画像形成性層にラミネートすることができる。次に第二の基体を剥離すると、画像形成領域は第一の基体上に残り、そして非画像形成領域は第二の基体上に除去される。光画像形成性/光重合性層が顔料処理されていない場合、第二の基体上に除かれた粘着性の非画像形成領域は乾燥微粉トナー又はトナー用フィルムで上述のように処理してよい。

【0040】

画像形成露光後、本発明の使用における次の及び最終の必要な段階は画像形成及び非

50

画像形成領域を持つ露光層を好ましくは光定着により定着することである。本発明の好ましい組成物には任意選択の定着用化学成分、例えば種々のキノン例えば9,10-フェナントレンキノンを含有する。そのようなキノンが本発明の光画像形成性及び/又は光重合性組成物中に十分量存在する場合、組成物は可視活性放射線への露光により有効に定着される(光学密度のさらなる変化の方へ非活性化されない)。

以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

#### 【0041】

##### 【実施例】

以下の実施例において、特記しない限り全ての部および百分率は重量基準であり、全ての温度は摂氏で表示されている。

##### 定義

反射光学密度(D) - これはコーティングされていないHG-3ペーパーベース上では0.00単位であると定義され、Dの測定は目盛りのついたMacbeth RD918反射濃度計で使用の際にビジュアルフィルタ“黒(black)”の設定および零の濃度モードの特性パラメータを用いてなされる。

$D_{\text{imaged}} = D_{\text{max}}$  - これはKokomo(UV光線通過/可視光線遮断)フィルタ(Kokomo Opulescent Glass Co., Kokomo, IN)を通過する40単位の紫外(UV)線(40単位は約40~50mJ/cm<sup>2</sup>で350~400nmの照射に等しい)による露光後の画像形成された領域の光学密度である。

$D_{\text{unimaged}}$  - これは画像形成されない(露光されない)領域で測定された光学密度である。

$D_{\text{fixed}}$  - これはUV遮断波長=約400nmを有する透明なフィルムから作られたUV光線遮断/可視光線通過のフィルタである特徴を有するクリアリングフィルム(CF)を通過する700単位の可視光線(700単位は約1200~1500mJ/cm<sup>2</sup>で400~500nmの照射に等しい)による露光後の画像形成されない領域で測定した光学密度である。

$D_{\text{forced}}$  - これは前記の特徴を有するクリアリングフィルム(CF)を通過する700単位の可視光線(700単位は約1200~1500mJ/cm<sup>2</sup>で400~500nmの照射に等しい)による露光、それに続くKokomoフィルタ(UV光線通過/可視光線遮断のフィルタ)を通過する40単位のUVによる露光後の画像形成されない領域で測定した光学密度である。

#### 【0042】

##### 用語

##### ヘキサアリアルバイミダゾール(HABI)

CDM-HABI

2-(o-クロロフェニル)-4,5-ビス(m-メトキシフェニル)-イミダゾールダイマー

o-Cl-HABI

2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,1'-バイミダゾール

(CAS No. 1707-68-2)

TCDM-HABI

“トリクロロジメトキシ-ヘキサアリアルバイミダゾール” = 2,2',5'-トリス(2-クロロフェニル)-4-(3,4-ジメトキシフェニル)-4,5'-ジフェニルバイミダゾール(および異性体)。[いくつかの他のHABIと対照的にこの化合物は非対称性化合物であり、2種の相異なるイミダゾールの付加物である]

2,3,5-TCI-HABI

2,2'-ビス(2,3,5-トリクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,1'-バイミダゾール、または

4,4',5,5'-テトラフェニル-2,2'-ビス(2,3,5-トリクロロフェニル)-

10

20

30

40

50

1,1 - ビ - 1 H - イミダゾール

(CA Index Name, CAS No.154482-21-0)

T C T M - H A B I

2,5 - ビス ( o - クロロフェニル ) - 4 - [ 3,4 - ジメトキシフェニル ] - 1 H - イミダゾールダイマー、または

2,2 , 4,4 - テトラキス ( o - クロロフェニル ) - 5,5 - ビス ( m, p - ジメトキシフェニル ) ビスイミダゾール

【 0 0 4 3 】

ロイコ染料

L C V

10

ロイコクリスタルバイオレット；正式な化学名はトリス ( N, N - ジメチルアミノフェニル ) メタンまたはトリス ( N, N - ジメチルアミノフェニル ) - 1 - ヒドリドメタン。 適当な条件下での L C V の酸化は無色 ( またはほぼ無色 ) のロイコ型を着色染料型に変換する。

D - L C V

重水素化されたロイコクリスタルバイオレット；正式な化学名はトリス ( N, N - ジメチルアミノフェニル ) - 1 - ジューテリオメタン。 適当な条件下での D - L C V の酸化は無色 ( またはほぼ無色 ) のロイコを着色染料型に変換する。

L E C V

20

ロイコエチルクリスタルバイオレット；正式な化学名はトリス ( N, N - ジエチルアミノフェニル ) メタンまたはトリス ( N, N - ジエチルアミノフェニル ) - 1 - ヒドリドメタン。 適当な条件下での L E C V の酸化は無色 ( またはほぼ無色 ) のロイコ型を着色染料型に変換する。

D - L E C V

重水素化されたロイコエチルクリスタルバイオレット；正式な化学名はトリス ( N, N - ジエチルアミノフェニル ) - 1 - ジューテリオメタン。 適当な条件下での L E C V の酸化は無色 ( またはほぼ無色 ) のロイコ型を着色染料型に変換する。

L V - 1

ビス ( 4 - N, N - ジエチルアミノフェニル ) ( 2 - メチル - 4 - N, N - ジエチルアミノフェニル ) メタン。

30

D - L V - 1

ビス ( 4 - N, N - ジエチルアミノフェニル ) ( 2 - メチル - 4 - N, N - ジエチルアミノフェニル ) - 1 - ジューテリオメタン。

L V - 2

( 4 - N, N - ジエチルアミノフェニル ) ビス ( 2 - メチル - 4 - N, N - ジエチルアミノフェニル ) メタン。

D - L V - 2

( 4 - N, N - ジエチルアミノフェニル ) ビス ( 2 - メチル - 4 - N, N - ジエチルアミノフェニル ) - 1 - ジューテリオメタン。

L V - 3

40

トリス ( 2 - メチル - 4 - N, N - ジエチルアミノフェニル ) メタン。

D - L V - 3

トリス ( 2 - メチル - 4 - N, N - ジエチルアミノフェニル ) - 1 - ジューテリオメタン

。

【 0 0 4 4 】

その他の成分

C A B - 3 8 1 - 2 0

セルロースアセテートブチレート、 20 秒粘度、 M n = 7 0 , 0 0 0 ダルトン、 T g = 1 4 1 。それは重量基準で 3 7 % のブチリル含量、 1 3 % のアセチル含量および 2 % のヒドロキシル含量を有する白色粉末である - Eastman Chemical Products, Inc., P.O.

50

Box 431, Kingsport, TN 37662-5280.

C A B - 3 8 1 - 0 . 5

セルロースアセテートブチレート、 0.5 秒粘度、  $M_n = 30,000$  ダルトン、  $T_g = 130$  。それは重量基準で 37% のブチリル含量、 13% のアセチル含量および 1.5% のヒドロキシル含量を有する白色粉末である - Eastman Chemical Products, Inc., P.O. Box 431, Kingsport, TN 37662-5280.

D D B S A

ドデシルベンゼンスルホン酸、 C A S 登録 No. 6 8 5 8 4 - 2 2 - 5、  $C_{10} \sim C_{16}$  アルキル誘導体含有 - DuPont, Wilmington, DE.

Merpol<sup>(R)</sup>

登録商標をもつ芳香族グリコールエーテル混合物であって、 それは  
OPP 2660

無臭、 透明、 黄色の液体、 DuPont, 1007 Market St., Wilmington, DE 19898 である。

Syloid<sup>(R)</sup> 63

合成無定形シリカ (無定形の二酸化ケイ素またはシリカゲルとしても知られている)。それは中央粒径 9 ミクロンを有する無臭の、乾燥した白色の粉末である。 W.R. Grace & Co., P.O. Box 2117, Baltimore, MD 21203.

Syloid<sup>(R)</sup> 620

合成無定形シリカ (無定形の二酸化ケイ素またはシリカゲルとしても知られている)。それは中央粒径 12 ミクロンを有する無臭の、乾燥した白色の粉末である。 W.R. Grace & Co., P.O. Box 2117, Baltimore, MD 21203.

【 0 0 4 5 】

実施例 1

D - L E C V は、 市販のエチルクリスタルバイオレット (ECV, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI から得た) を重水素化硼素ナトリウムで還元することにより合成した。エチルクリスタルバイオレット (10 g) を N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) 120 ml 中に溶解した。重水素化硼素ナトリウム (1 g) を DMF 20 ml 中に溶解し、この溶液をエチルバイオレット / DMF 溶液に徐々に加えた。少量のガス発生が認められ、約半分の添加点で色が抜かれた。NaBD<sub>4</sub> / DMF 溶液の添加が完了した後に、得られた混合物を 2 時間攪拌し、次いでアセトン 50 ml を加えた。一夜放置後、得られた反  
応混合物を水に加え、メチレンクロリドで抽出した。メチレンクロリド抽出物を水で 2  
回洗浄し、メチレンクロリドを抽出混合物が最初の容量の約 25% になる時点まで真  
空中で除去し、エタノールを加え、そして抽出混合物が再び最初の容量の約 25% になる  
まで溶媒を真空中で除去した。得られた混合物をろ過し、乾燥して全く着色のない固形  
物 6 g を得た。この固形物の NMR 分析は重水素化度が > 90% であることを示した。

【 0 0 4 6 】

別法として、D - L E C V は文献 [Lewis, E.S. et al., J. Amer. Chem. Soc., 1070, 92, 899-905, 特に第 903 頁参照] に記載されているこのタイプのジューテロ化された化合物に関する公開された合成法に従って、エチルクリスタルバイオレット (ECV, エチルバイオレット) および水素化アルミニウムリチウムから製造してもよい。

さらに別の方法として、D - L E C V は L E C V から出発して合成することができる。酸化剤としてのクロラニル / 空気 /  $CuSO_4$  およびビス (エチレンジアミン) を用いて、L E C V を酸化して E C V にする。次に E C V 染料を、前記の重水素化硼素ナトリウムまたは重水素化アルミニウムリチウムのいずれかで還元して D - L E C V にする。

【 0 0 4 7 】

実施例 2

この実施例では、対応するアミノトリアリールメタン (重水素化されていない) 成分の代わりに光像形成性組成物中での重水素化されたアミノトリアリールメタン成分を使用することの有利性について説明する。さらに詳しく云えば、この実施例は重水素化されていない成分の代わりに重水素化されたアミノトリアリールメタン成分を使用すると、適

10

20

30

40

50

当に高い  $D_{\text{imaged}}$  値を維持しつつ有意により低い  $D_{\text{unimaged}}$  値が得られるということを説明する。さらに、 $D_{\text{fixed}}$  値および  $D_{\text{forced}}$  値は許容することができる。

【0048】

下記物質：

成分名	量(g)	
アセトン	72.0160	
2-プロパノール	7.9840	
ドデシルベンゼンスルホン酸(DDBSA)	0.1200	10
TCTM-HABI	0.3295	
Syloid <sup>(R)</sup> 63	0.5685	
Syloid <sup>(R)</sup> 620	0.1082	
Merpol <sup>(R)</sup> OPP 2660	2.3567	
N-エチル-p-トルエンスルホンアミド(Santicizer <sup>(R)</sup> 3)	2.6410	
トリエタノールアミントリアセテート	1.8158	
9,10-フェナンスレンキノン	0.1020	20
CAB-381-20	8.1202	
(セルロースアセテートブチレート、20秒粘度)		
CAB-381-0.5	4.0601	
(セルロースアセテートブチレート、0.5秒粘度)		

を含有するバッチ3個を調製した。

【0049】

これらの同じ溶液に等モル量の下記ロイコ染料：

【表1】

試料No.	ロイコ染料	量(g)	
1	トリス (N,N-ジエチルアミノフェニル)メタン [ロイコエチルクリスタルバイオレット, LECV]	0.167	
2	ビス(4-N,N-ジエチルアミノフェニル)(2-メ チル-4-N,N-ジエチルアミノフェニル)メタン	0.172	
3	トリス (N,N-ジエチルアミノフェニル) - 1- ジューテリオメタン(重水素化されたロイコエチル クリスタルバイオレット, D-LECV)	0.167	40

を加えた。

【0050】

全て3個のバッチをHG-3ペーパー上に98.5~103.5 mg/sq.dmの重量で被覆し、安全光で乾燥した。露光(定義参照)および促進エージング(58 ± 2 ; 30 - 35%相対湿度 ± 5%での24時間)の後に、観察結果は以下のとおりであった。

【表2】

試料No.	色 <sup>a</sup>	$D_{\text{imaged}}^a$	$D_{\text{unimaged}}^a$	$D_{\text{unimaged}}^b$	$D_{\text{fixed}}^a$	$D_{\text{forced}}^a$
1	紫	0.82	0.08	0.27	0.12	0.12
2	青	0.63	0.02	0.09	0.05	0.05
3	紫	0.75	0.01	0.08	0.05	0.05

- a. 周囲条件（すなわち約22℃±2℃および32±5%相対湿度）で新しい試料を用いて測定。
- b. 58℃および32%相対湿度（RH）で24時間エージングした試料について測定。

10

## 【0051】

上記に説明されているように、LEC V含有試料No. 1に関してD-LEC V含有試料No. 3は、周囲条件での24日間エージングおよび高められた温度（58）での促進エージング（58 および32%RHで24時間）の双方に関して有意により低い（改善された） $D_{\text{unimaged}}$ 値を示した。さらにD-LEC Vを有する試料No. 3は許容し得るような高い $D_{\text{imaged}}$ 値を与えたが、それはLEC Vを有する試料No. 1のそれよりも僅かだけ低かった。さらに試料No. 1およびNo. 3の双方は同一の色、紫を有する点に特徴を有する。 $D_{\text{forced}}$ 値および $D_{\text{fixed}}$ 値は試料No. 3に関しては許容し得る低さであった。 $D_{\text{forced}}$ 値および $D_{\text{fixed}}$ 値が同等であり、実際には試料No. 2およびNo. 3については同一であったという事実は、光非活性化効率が両試料については良好（高い）であることを示している。

20

## 【0052】

また上記に説明されているように、D-LEC V含有試料No. 3はLV-1含有試料No. 2よりも有意に高い（改善された） $D_{\text{imaged}}$ 値を示したが、一方それはLV-1含有試料No. 2に匹敵し得る $D_{\text{unimaged}}$ 値を示した。さらに、LV-1含有試料No. 2に関してD-LEC V含有試料No. 3は、LEC V含有試料No. 1のものと比較して色の変化を示さなかった。すなわちこの実施例は、D-LEC V含有の試料は比較のLEC V含有試料よりも改善された熱安定性を有する（ $D_{\text{unimaged}}$ 値の比較に基づく）のみならず、それはまたLV-1含有試料の場合に匹敵し得る安定性をも有することを説明している。LV-1含有試料の良好な安定性はかなりの犠牲を払って獲得されたことを理解することは重要である。環の1つに1個のオルト-メチル基を加えることが必要であるばかりでなく、その基の存在は取り返しのつかないことにかつ望ましくないことに生成するロイコ染料の色をエチルバイオレットの色から離れて（すなわちその緑色の方へ）転じて、“ロイヤル(royal)”ブルー(紺青)の色を生じた。すなわち、より安定性ではあるが、LV-1含有試料はLEC V含有試料の色に合わせることはできない。しかし、鋭いコントラストにおいて、D-LEC V含有試料は両方を満足させることができる。

30

## 【0053】

## 実施例3

D-LV-1ロイコ染料は重水素化されていない対応する着色染料（非-ロイコ型）から製造された。この後者の成分はV-1染料と呼ばれる。このV-1染料はHiltonDavis (Freedom Chemical Co.の一部)、Cincinnati, OHから得られた。V-1染料の化学名はビス(4-ジエチルアミノフェニル)(2-メチル-4-ジエチルアミノフェニル)カルボカチオンクロリド塩である。

40

反応容器にN,N-ジメチルホルムアミド(1500g)およびV-1染料(78g)を仕込んで、濃青色溶液(溶液A)を得た。N,N-ジメチルホルムアミド(100g)中における重水素化アルミニウムリチウム(3g)の混合物(LAD/DMF混合物)を2時間かけて溶液Aに滴加した。この添加中に温度は周囲温度から34に上昇し、かなりの発泡がLAD/DMF混合物の最初の10mlの添加中に観察され、溶液Aの青色

50

は徐々に色抜きされて淡緑色になった。2時間の添加が完了した後に、アセトン200mlを加えていずれもの過剰なLADを反応させた。次いで反応混合物を水5リットルに加え、得られた混合物をメチレンクロリド300mlで抽出した。その混合物が初期容量の約30%になるまでメチレンクロリドを真空中で部分的に除去し、残留物をエタノール(300ml)中に取り入れた。得られた混合物から、その混合物が初期容量の約30%になるまで真空中で溶媒をさらに除去した。この混合物をろ過し、次いで乾燥して57gのD-LV-1を灰色粉末として得た。

D-LV-1のNMR分析は重水素化度が>92%であることを示した。

【0054】

実施例4

この実施例では、対応する重水素化されていないLV-1成分の代わりに光画像形成性組成物中でのD-LV-1成分を使用することの有利性について説明する。さらに詳しく云えば、この実施例は対応する重水素化されていない成分、LV-1の代わりにD-LV-1を使用すると、適当に高い $D_{\text{imaged}}$ 値を維持しつつ有意により低い $D_{\text{unimaged}}$ 値が得られるということを説明する。さらに、 $D_{\text{fixed}}$ 値および $D_{\text{forced}}$ 値は許容することができる。

LV-1およびD-LV-1のロイコ染料がLECVおよびD-LECDの代わりに置換されている以外は、実施例2と同じ供試試料および操作を用いた。この実施例の詳細は下記のとおりである。

【0055】

実施例2に記載の組成を有する各同一溶液に等モル量の下記ロイコ染料：

【表3】

試料No.	ロイコ染料	量(g)
1	LV-1	0.167
2	D-LV-1	0.167

を加えた。

【0056】

両バッチをHG-3ペーパー上に98.5~103.5mg/sq.dmの重量で被覆し、安全光で乾燥した。露光(定義参照)および促進エージング(58°Cおよび32%相対湿度で24時間)の後に、観察結果は以下のとおりであった。

【表4】

試料No.	色 <sup>a</sup>	$D_{\text{imaged}}^a$	$D_{\text{unimaged}}^a$	$D_{\text{unimaged}}^b$	$D_{\text{fixed}}^a$	$D_{\text{forced}}^a$
1	紫	0.83	0.07	0.25	0.12	0.12
2	紫	0.78	0.01	0.09	0.06	0.05

a. 周囲条件(すなわち約22°C±2°Cおよび32±5%相対湿度)で新しい試料を用いて測定。

b. 58°Cおよび32%相対湿度(RH)で24時間エージングした試料について測定。

【0057】

上記に説明されているように、LV-1含有試料No.1に関してD-LV-1含有試料No.2は、周囲条件での24日間エージングおよび高められた温度(58°C)での促進エージング(58°Cおよび32%RHで24時間)の両方に関して有意により低い(改善された) $D_{\text{unimaged}}$ 値を示した。さらにD-LV-1を有する試料No.2は許容し得る高い $D_{\text{imaged}}$ 値を与えたが、それはLV-1を有する試料No.1のそれよりも僅かだけ低かった

10

20

30

40

50

さらに試料No. 1 およびNo. 2 の双方は同一の色、紫を有する点に特徴を有する。  $D_{forced}$  値および  $D_{fixed}$  値もまた許容し得る低さであった。  $D_{forced}$  値および  $D_{fixed}$  値が同等でありそして実際には試料No. 1 およびNo. 2 については同一であったという事実は、光不活性化効率が両試料については良好（高い）であることを示している。

【 0 0 5 8 】

実施例 5

この実施例では、対応する重水素化されていないアミノキサンテン成分の代わりに光画像形成性組成物中での重水素化されたアミノキサンテン成分を使用することの有利性について説明する。この特定のアミノキサンテンの場合、その分子構造は3個の芳香族アリール部分のうちの1個に結合した1つだけのアミノ基を含有する。さらに詳しく云えば、この実施例でのアミノキサンテンはLM-5である。このLM-5化合物は表2の化合物3、すなわちLM-5 = 化合物No. 3（表2中の）に示された構造を有する。さらに、この実施例は対応する重水素化されていない化合物の代わりに1個だけのアミノ基を含有する重水素化されたアミノキサンテンを使用すると、適当に高い  $D_{imaged}$  値を維持しつつ有意により低い  $D_{unimaged}$  値が得られるということを説明する。さらに、  $D_{fixed}$  値および  $D_{forced}$  値は許容することができる。この化合物（LM-5）は保土ヶ谷化学株式会社（日本）から得ることができる。D-LM-5はLM-5から出発し、前記の酸化/還元反応工程を用いて80%で得ることができる。

LM-5およびD-LM-5のロイコ染料がLECVおよびD-LECVの代わりに置換されている以外は、実施例2と同じ供試試料および操作を用いた。この実施例の詳細は下記のとおりである。

【 0 0 5 9 】

実施例2に記載の組成を有する各同一溶液に等モル量の下記ロイコ染料：

【表5】

試料No.	ロイコ染料	量(g)
1	LM-5	0.167
2	D-LM-5	0.167

を加えた。

【 0 0 6 0 】

両バッチをHG-3ペーパー上に98.5 ~ 103.5 mg / sq.dmの重量で被覆し、安全光で乾燥した。露光（定義参照）および促進エージング（58 °C および32%相対湿度で24時間）の後に、観察結果は以下のとおりであった。

【表6】

試料No.	色 <sup>a</sup>	$D_{imaged}^a$	$D_{unimaged}^a$	$D_{unimaged}^b$	$D_{fixed}^a$	$D_{forced}^a$
1	紫	0.82	0.08	0.27	0.12	0.12
2	紫	0.77	0.01	0.08	0.05	0.05

a. 周囲条件（すなわち約22°C ± 2°C および32 ± 5%相対湿度）で新しい試料を用いて測定。

b. 58°C および32%相対湿度（RH）で24時間エージングした試料について測定。

【 0 0 6 1 】

上記に説明されているように、LM-5含有試料No. 1 に関してD-LM-5含有試料No. 2 は、周囲条件での24日間エージングおよび高められた温度（58 °C）での促進エー

ジング ( 5 8 および 3 2 % R H で 2 4 時間 ) の両方に関して有意により低い ( 改善された )  $D_{unimaged}$  値を示した。さらに D - L M - 5 を有する試料 No. 2 は許容し得る高い  $D_{imaged}$  値を与えたが、それは L M - 5 を有する試料 No. 1 のそれよりも僅かだけ低かった。

さらに試料 No. 1 および No. 2 の双方は同一の色、紫を有する点に特徴を有する。  $D_{forced}$  値および  $D_{fixed}$  値もまた許容し得る低さであった。  $D_{forced}$  値および  $D_{fixed}$  値が同等であり、実際には試料 No. 1 および No. 2 については同一であったという事実は、光非活性化効率が両試料については良好 ( 高い ) であることを示している。

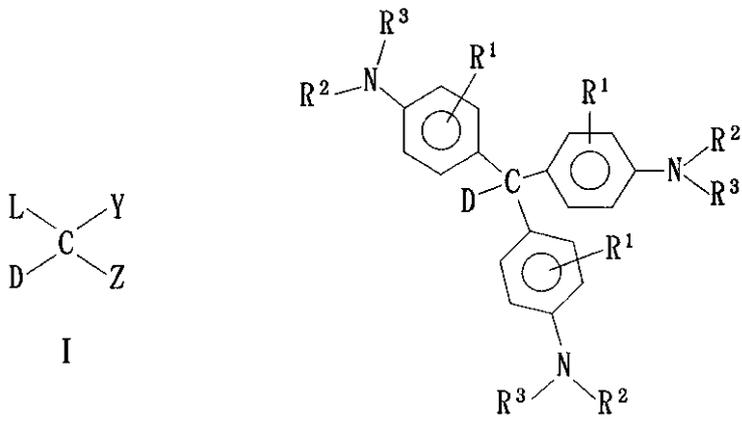
【 0 0 6 2 】

本発明の一般的範囲内にある化合物は表 1 に示されている。ここでの重水素化された化合物を製造するのに用いる中間体は表 2 に示されている。本発明はまた、式 I および式 II ~ VI ( I ~ VI 、ここで全ての変数は同一である ) の重水素化されていない化合物を、光活性化性組成物中に使用される対応する重水素化された化合物を製造するための中間体として使用する方法にも関する。

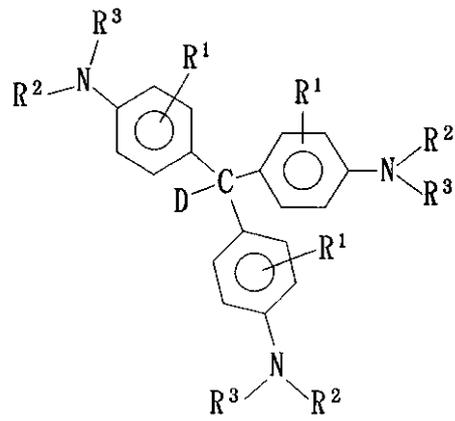
【 0 0 6 3 】

【 化 2 7 】

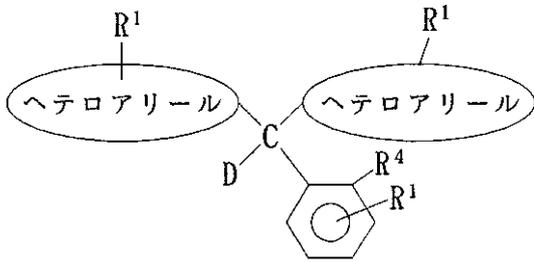
## 式 A



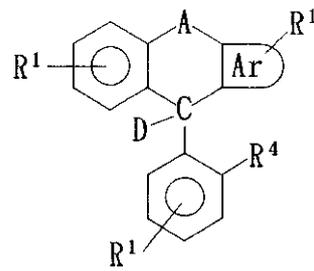
I



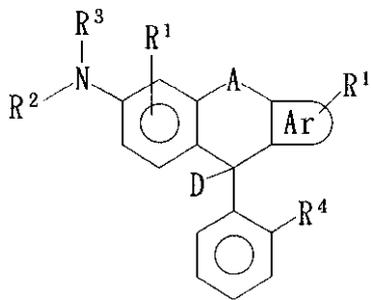
II



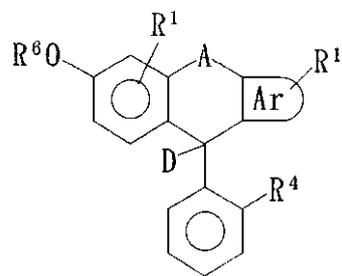
III



IV



V



VI

【 0 0 6 4 】

【 表 7 】

10

20

30

40

【 0 0 6 5 】  
【 表 8 】

表 1



L	Y	Z	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup> またはR <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n
<p>これはNR<sup>2</sup>、SまたはOから選択されるヘテロ原子1～3個を有する9～11員の二環式ヘテロアリアル部分（ここでアリアルまたはヘテロアリアルのみならずは置換されていないかまたはR<sup>1</sup>で置換されていない）</p>	<p>これはNR<sup>2</sup>、SまたはOから選択されるヘテロ原子1～3個を有する9～11員の二環式ヘテロアリアル環（ここでアリアルまたはヘテロアリアルのみならずは置換されていないかまたはR<sup>1</sup>で置換されていない）</p>	<p>または</p>	-NR <sup>2</sup> R <sup>3</sup> 、 -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> C(O)O(C1-C6アルキル)、Cl、Br、FまたはI、 -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> O(C1-C6アルキル)、-OH、 -(C1-C6アルキル)から選択される1個または複数個の置換基	H、C1-C6アルキル、C1-C6アルキルアリアル、C4-C7シクロアルキル、 -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> O-(C1-C6アルキル)	-C(O)O-(C1-C6アルキル)、 -OH、 -C1-C6アルキル	0-6

これはNR<sup>2</sup>、SまたはOから選択されるヘテロ原子1～3個を有する9～11員の二環式ヘテロアリアル環（ここでアリアルまたはヘテロアリアルのみならずは置換されていないかまたはR<sup>1</sup>で置換されていない）

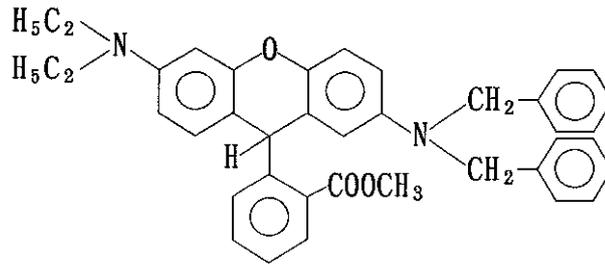
そしてここで基L、YおよびZのうち少なくとも2つは式Iの中心のメチレン炭素原子を介して架橋することにより、NR<sup>2</sup>、OまたはSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子(A)を有する少なくとも1つのさらに別の5～8員環を形成する。

表 2

化合物  
No.

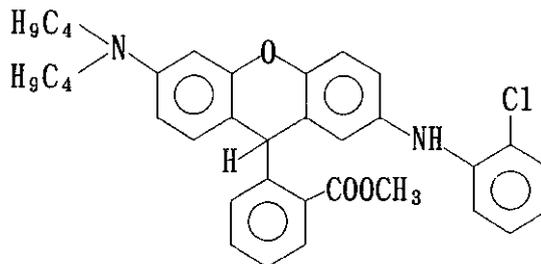
構 造

1



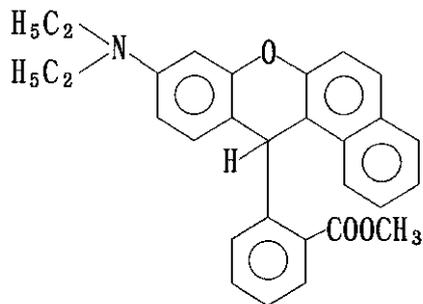
10

2



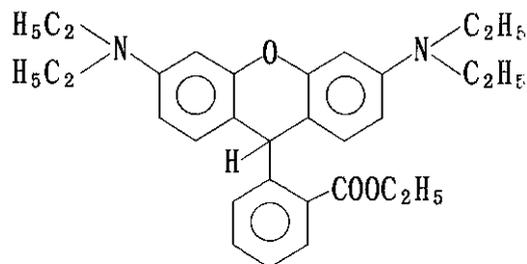
20

3



30

4



40

【 0 0 6 6 】

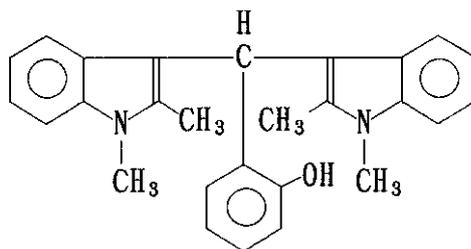
【 表 9 】

表2(つづき)

化合物  
No.

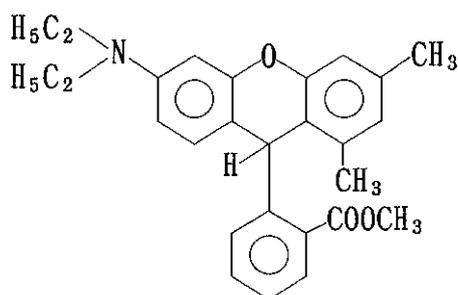
構造

5



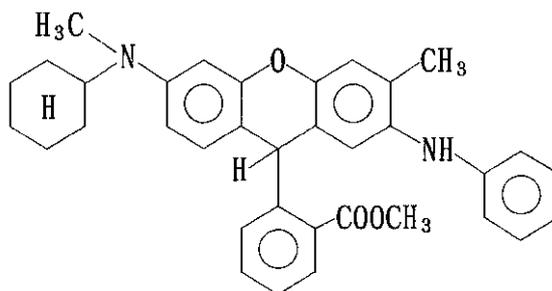
10

6



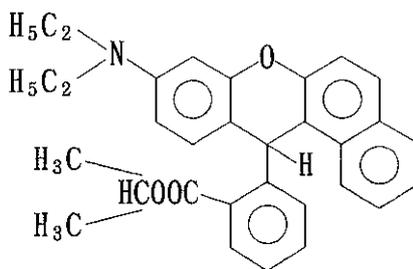
20

7



30

8



40

【 0 0 6 7 】

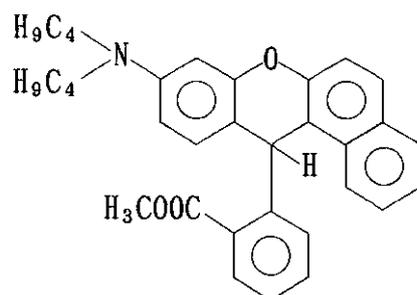
【 表 1 0 】

表 2(つづき)

化合物  
No.

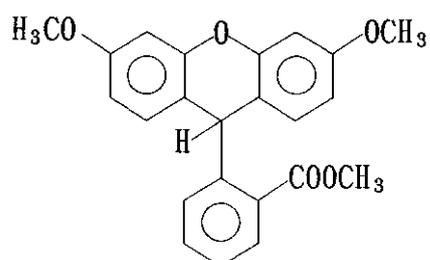
構 造

9



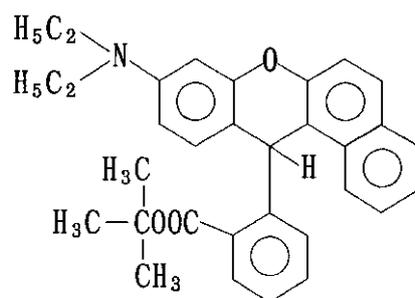
10

10



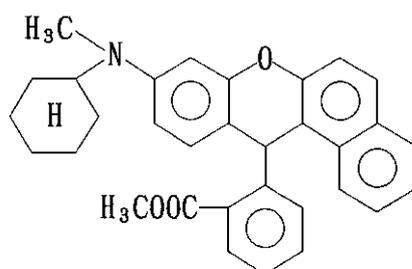
20

11



30

12



40

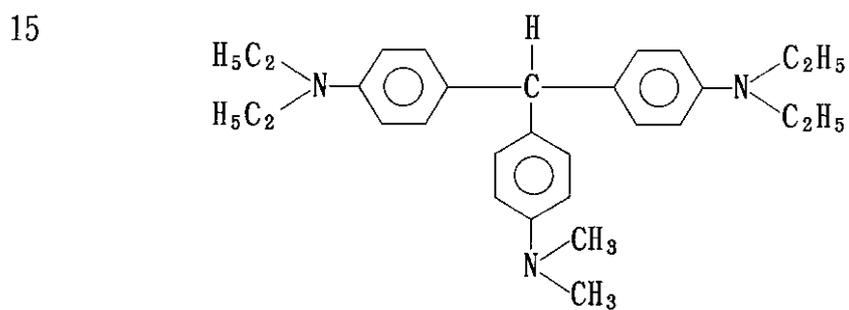
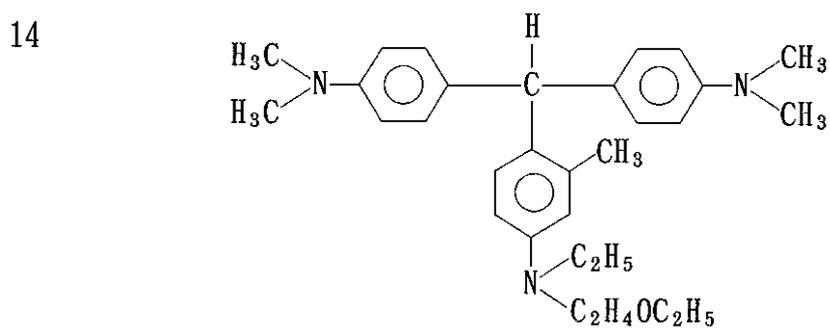
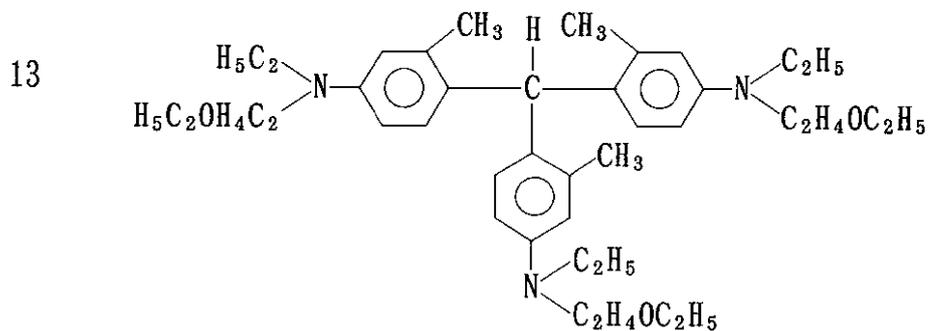
【 0 0 6 8 】

【 表 1 1 】

表2(つづき)

化合物  
No.

構 造



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ウィリアム・フランク・ムーニー・ザサード  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州18840・セアー・イーストウッドサークル2
- (72)発明者 ジェフリー・ジェイ・パトリシア  
アメリカ合衆国ニューヨーク州13732・アパラチン・ウツドサイドロードイースト15

審査官 関 美祝

- (56)参考文献 特開平02-058573(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C09B 11/00