

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4414797号
(P4414797)

(45) 発行日 平成22年2月10日(2010.2.10)

(24) 登録日 平成21年11月27日(2009.11.27)

(51) Int. Cl.		F I			
G03F	7/027	(2006.01)	G03F	7/027	502
G03F	7/00	(2006.01)	G03F	7/00	503
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	505

請求項の数 6 (全 90 頁)

(21) 出願番号	特願2004-83695 (P2004-83695)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成16年3月22日(2004.3.22)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(65) 公開番号	特開2005-274625 (P2005-274625A)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(43) 公開日	平成17年10月6日(2005.10.6)	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
審査請求日	平成18年4月26日(2006.4.26)	(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	田口 貴規 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

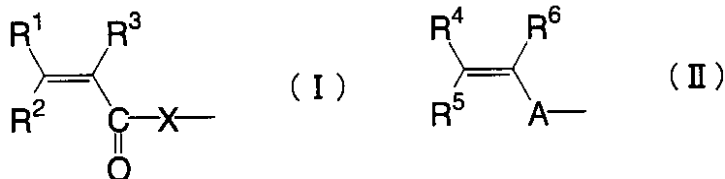
(54) 【発明の名称】 重合性組成物、及びそれを用いた画像記録材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(I)で表される部分構造と下記一般式(II)で表される部分構造とを各々少なくとも1つずつ有し、更に芳香族基及びヘテロ環基から選ばれる少なくとも1つの基を有し、且つ分子量が10000以下である重合性モノマー、及び(B)ラジカル重合開始剤を含有することを特徴とする重合性組成物。

【化1】



10

(一般式(I)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、各々独立に、水素原子又は非金属原子から構成される1価の置換基を表す。 X は酸素原子又は $-NR^7-$ を表し、 R^7 は水素原子又は非金属原子から構成される1価の置換基を表す。

一般式(II)中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、各々独立に、水素原子又は非金属原子から構成

20

される 1 価の置換基を表す。A は芳香族基又はヘテロ環基を表す。)

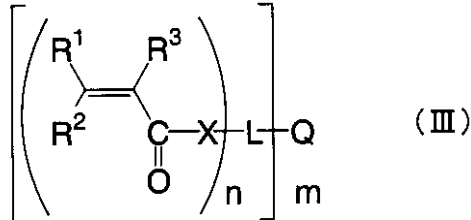
【請求項 2】

前記 (A) 成分である重合性モノマーの分子量が、100 ~ 2000 であることを特徴とする請求項 1 に記載の重合性組成物。

【請求項 3】

前記 (A) 成分である重合性モノマーが、下記一般式 (III) で表される化合物であること特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の重合性組成物。

【化 2】



10

(一般式 (III) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び X は、前記一般式 (I) における、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び X と同義である。L は有機連結基を表す。Q は芳香族環又はヘテロ環を表す。但し、L 及び Q の少なくとも一方は、前記一般式 (II) で表される部分構造を有する。n 及び m は、各々独立に、1 以上の整数を表す。)

20

【請求項 4】

(C) 赤外線吸収剤を更に含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物。

【請求項 5】

支持体上に、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物を含む記録層を備えていることを特徴とする画像記録材料。

【請求項 6】

平版印刷版原版であることを特徴とする請求項 5 に記載の画像記録材料。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、3次元光造形やホログラフィー、平版印刷用版材、カラーブローフ、フォトレジスト及びカラーフィルター等の画像記録材料や、インク、塗料、及び接着剤等に用いられる、重合性組成物、及びそれを用いた画像記録材料に関する。特に、コンピュータ等のデジタル信号から赤外線レーザを用いて直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能なネガ型平版印刷版原版等の画像記録材料の記録層に好適に用いられる重合性組成物、及びそれを用いた画像記録材料に関する。

【背景技術】

40

【0002】

波長 300 nm ~ 1200 nm の、紫外光、可視光、赤外光を放射する固体レーザ及び半導体レーザ、ガスレーザは、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっており、これらのレーザはコンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として非常に有用である。

【0003】

これら各種レーザ光に感応する記録材料については種々研究されており、ネガ型記録材料の代表的なものとしては、第 1 に、酸触媒架橋型のネガ型記録材料 (特許文献 1 参照) 等がある。第 2 に、300 nm ~ 700 nm の紫外光又は可視光レーザ対応型の記録材料 (特許文献 2 参照) 及びラジカル重合型のネガ型記録材料 (特許文献 3 参照) 等が多数あ

50

る。

【 0 0 0 4 】

通常、赤外線露光により記録可能なネガ型の画像記録材料は、赤外光のエネルギーを吸収して熱に変換する赤外線吸収剤と、この赤外線吸収剤から得られた熱によりラジカルを生成するラジカル開始剤と、発生したラジカルを開始剤として重合する重合性化合物と、を含有する重合性組成物からなる記録層を有し、露光部において重合性化合物の重合反応が生起・進行することにより記録層が硬化され、画像を形成するといった記録方式を利用している。

このようなネガ型の画像記録材料は、赤外光のエネルギーにより記録層の可溶化を起こさせるポジ型に比較して感度が低いという問題があった。従って、このような赤外線記録光源に対し、感応性の高い重合性組成物からなる画像記録材料、即ち、赤外線の露光により現像液に対する溶解性が大きく低下するネガ型の画像記録材料が求められている。

【 0 0 0 5 】

感度向上を目的とした画像記録材料としては、高感度な光ラジカル重合性組成物を用いた例が多数ある。その光ラジカル重合性組成物の主成分としては、ラジカル重合性架橋剤及びポリマーバインダーが使用されている。

例えば、ラジカル重合性架橋剤を含有する感材としては、(メタ)アクリロイルオキシ基含有ウレタン化合物を含有した感材(特許文献4参照)、ビニル基が置換したフェニル基を2個以上有する化合物を含有した感材(特許文献5参照)、エステル連結基、炭酸エステル連結基及びカルボニル連結基から選ばれる少なくともいずれかで連結されていること

を特徴とする2官能架橋剤を含有した感材(特許文献6)などが知られている。

【特許文献1】特開平8-276558号公報

【特許文献2】米国特許2850445号明細書

【特許文献3】特公昭44-20189号公報

【特許文献4】特開2000-89455号公報

【特許文献5】特開2001-290271号公報

【特許文献6】特開2003-64130号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記従来技術の欠点を考慮してなされたものであり、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明の第1の目的は、感度及び保存安定性を両立した重合性組成物を提供することにある。

また、本発明の第2の目的は、感度及び保存安定性を両立し、かつ耐刷性に優れたネガ型の画像記録材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、上記目的を達成すべく、鋭意検討した結果、異なる特定の重合性基を同一分子中に併せ持つ化合物を、光ラジカル重合性組成物に含有させることにより高感度と保存安定性とを両立でき、さらに、当該組成物を記録層に適用した画像記録材料が、高感度と保存安定性とを両立すると共に、耐刷性にも優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明の重合性組成物は、

(A) 下記一般式(I)で表される部分構造と下記一般式(II)で表される部分構造とを各々少なくとも1つずつ有し、更に芳香族基及びヘテロ環基から選ばれる少なくとも1つの基を有し、且つ分子量が10000以下である重合性モノマー(以下、適宜「化合物(

10

20

30

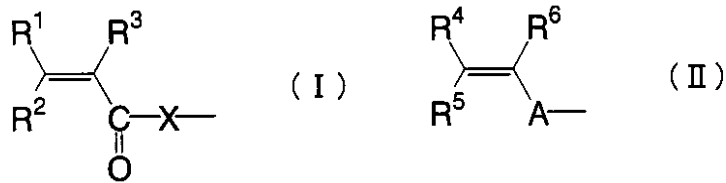
40

50

A) 」と称する。) 、及び (B) ラジカル重合開始剤を含有することを特徴とする重合性組成物である。

【 0 0 0 9 】

【 化 1 】



10

【 0 0 1 0 】

一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、各々独立に、水素原子又は非金属原子から構成される1価の置換基を表す。 X は酸素原子又は $-\text{NR}^7-$ を表し、 R^7 は水素原子又は1価の置換基を表す。

一般式 (II) 中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、各々独立に、水素原子又は非金属原子から構成される1価の置換基を表す。 A は芳香族基又はヘテロ環基を表す。

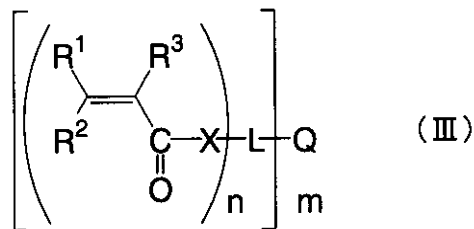
【 0 0 1 2 】

前記化合物 (A) は、下記一般式 (III) で表される化合物であることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

20

【 化 2 】



【 0 0 1 4 】

30

一般式 (III) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び X は、前記一般式 (I) における、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び X と同義である。 L は有機連結基を表す。 Q は芳香族基又はヘテロ環基を表す。但し、 L 及び Q の少なくとも一方は、前記一般式 (II) で表される部分構造を有する。 n 及び m は、各々独立に、1以上の整数を表す。

【 0 0 1 5 】

本発明の重合性組成物は、(C) 赤外線吸収剤を更に含有してもよい。

【 0 0 1 6 】

本発明の重合性組成物は、皮膜特性向上等の観点から、更に(D) バインダーポリマーを含有してもよい。

【 0 0 1 7 】

40

また、本発明の画像記録材料は、支持体上に、本発明の重合性組成物を含む記録層を備えてなることを特徴とする画像記録材料である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 8 】

本発明によれば、感度及び保存安定性を両立した重合性組成物、並びに、感度及び保存安定性を両立し、かつ耐刷性に優れたネガ型の画像記録材料を提供することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 9 】

以下、本発明について詳細に説明する。

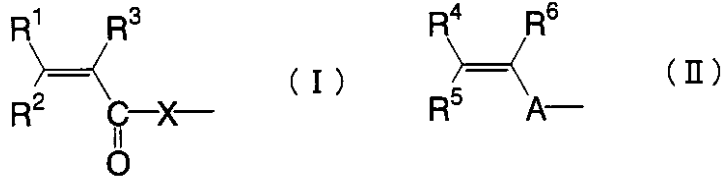
[重合性組成物]

50

本発明の重合性組成物は、(A) 下記一般式(I)で表される部分構造と下記一般式(II)で表される部分構造とを各々少なくとも1つずつ有し、更に芳香族基及びヘテロ環基から選ばれる少なくとも1つの基を有し、且つ分子量が10000以下である重合性モノマー〔化合物(A)〕、及び(B)ラジカル重合開始剤を含有することを特徴とする。

【0020】

【化3】



10

【0021】

一般式(I)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、各々独立に、水素原子又は非金属原子から構成される1価の置換基を表す。Xは酸素原子又は $-NR^7-$ を表し、 R^7 は水素原子又は非金属原子から構成される1価の置換基を表す。

一般式(II)中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、各々独立に、水素原子又は非金属原子から構成される1価の置換基を表す。Aは芳香族基又はヘテロ環基を表す。

【0022】

本発明においては、重合性モノマーとして、一般式(I)で表される部分構造(ラジカル重合性基)と、一般式(II)で表される部分構造(ラジカル重合性基)と、更に芳香族基及びヘテロ環基から選ばれる少なくとも1つの基とを、同一分子中に併せ持ち、且つ分子量が10000以下である化合物(化合物(A))を含有することで、高感度と優れた保存安定性とを両立させることが可能となったものである。

20

即ち、一般式(I)で表される部分構造のみを有する化合物は、重合連鎖速度が速いため、感度は高いが、その硬化物は脆性で、低強度であるため、耐刷性の良い硬化物は得られない。その一方、一般式(II)で表される部分構造(ラジカル重合性基)のみを有する化合物は、環構造の相互作用により、高強度な硬化物を与え、また環構造の疎水性により、現像ダメージを受けにくく、耐刷性の良い硬化物が得られるものの、重合速度が遅いため、このようなラジカル重合性基のみを有する化合物は感度が低く、また、保存安定性も悪い。その要因としては、上記相互作用により、重合性組成物中に含有される他の(開始剤、バインダーポリマーなど)との相溶性に欠けるためであると推測される。相溶性の観点からは、一般式(I)で表される部分構造は、開始剤、バインダーポリマー等の重合性組成物中に含有される他の成分との相溶性が良好である。

30

【0023】

本発明者らは、上記一般式(I)及び(II)で表される部分構造を同一分子中に併せ持たせることで、重合性組成物の感度と保存安定性が著しく向上するという知見に基づき、本発明を完成させるに至ったものである。

また、本発明の重合性組成物を後述する画像記録材料の記録層に適用した場合には、高感度と優れた保存安定性とを両立させると共に、特に、本発明の好適な態様である平版印刷版原版等の印刷材料に適用された場合には、耐刷性にも優れた画像記録材料を得ることができる。

40

以下、本発明の重合性組成物に含有される各成分について順次説明する。

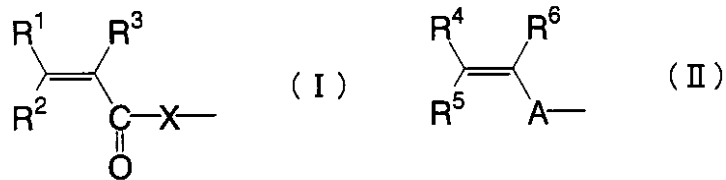
【0024】

〔化合物(A)〕

本発明における化合物(A)は、下記一般式(I)で表される部分構造と、下記一般式(II)で表される部分構造とを、各々少なくとも1つずつ有する化合物である。

【0025】

【化4】



【0026】

一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、各々独立に、水素原子又は非金属原子から構成される 1 価の置換基を表す。X は酸素原子又は $-\text{NR}^7-$ を表し、 R^7 は水素原子又は非金属原子から構成される 1 価の置換基を表す。

10

一般式 (II) 中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、各々独立に、水素原子又は非金属原子から構成される 1 価の置換基を表す。A は芳香族基又はヘテロ環基を表す。

【0027】

上記一般式 (I) 又は (II) で表される部分構造は、化合物 (A) 中に、各々を少なくとも 1 つずつ有することが必要であり、複数を有していてもよい。また、化合物 (A) が一般式 (I) で表される部分構造 (又は一般式 (II) 部分構造) を複数有する場合には、これらの構造は同一構造のみであってもよいし、異なる構造であってもよい。

【0028】

化合物 (A) は、その構造中に、更に、芳香族基及びヘテロ環基から選ばれる少なくとも 1 つの基を有する。

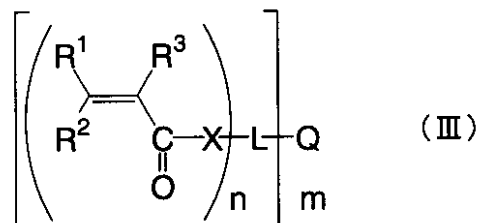
20

【0029】

このような化合物 (A) のさらに好ましい態様としては、下記一般式 (III) で表される化合物が挙げられる。

【0030】

【化5】



30

【0031】

一般式 (III) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び X は、前記一般式 (I) における、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び X と同義である。L は有機連結基を表す。Q は芳香族基又はヘテロ環基を表す。但し、L 及び Q の少なくとも一方は、前記一般式 (II) で表される部分構造を有する。n 及び m は、各々独立に、1 以上の整数を表す。

40

【0032】

一般式 (I) について詳細に説明する。

一般式 (I) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は水素原子又は非金属原子から構成される 1 価の置換基を表す。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ で表される非金属原子から構成される 1 価の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、水酸基、置換オキシ基、チオール基、チオエーテル基、シリル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、スルホ基、置換スルホニル基、スルホナト基、置換スルフィニル基、ホスホノ基、置換ホスホノ基、ホスホナト基、置換ホスホナト基、等が挙げられ、導入可能な場合には更に置換基を有していてもよい。

50

【 0 0 3 3 】

R¹ ~ R³としては、水素原子、メチル基、メトキシメチル基、クロロメチル基、アセチルオキシメチル基、又はメトキシカルボニルメチル基であることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

R¹ ~ R³で表されるアルキル基としては、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を挙げることができる。これらの中でも、炭素原子数1から12までの直鎖状のアルキル基、炭素原子数3から12までの分岐状のアルキル基、及び炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、及び2-ノルボルニル基を挙げられる。

10

【 0 0 3 5 】

R¹ ~ R³で表されアルキル基が置換基を有する場合（即ち、置換アルキル基である場合）、置換アルキル基のアルキル部分としては、上述した炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましい炭素原子数の範囲についても上記アルキル基と同様である。

【 0 0 3 6 】

R¹ ~ R³が置換アルキル基である場合の、好ましい具体例としては、クロロメチル基、ブromoメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシカルボニルメチル基、イソプロポキシメチル基、プトキシメチル基、s-プトキシブチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、アセチルオキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、ピリジルメチル基、テトラメチルピペリジニルメチル基、N-アセチルテトラメチルピペリジニルメチル基、トリメチルシリルメチル基、メトキシエチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、

20

30

【 0 0 3 7 】

カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N,N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N,N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスホノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスホノブチル基、ホスホナトヘキシル基、ジエチルホスホノブチル基、ジフェニルホスホノプロピル基、メチルホスホノブチル基、メチルホスホナトブチル基、トリルホスホノヘキシル基、トリルホスホナトヘキシル基、ホスホノオキシプロピル基、ホスホナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、-メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、等を挙げることができる。

40

【 0 0 3 8 】

R¹ ~ R³で表されるアルキル基に導入可能な置換基としては、上記置換アルキル基の説明中に記載された置換基の他、以下に例示する非金属原子から構成される1価の置換基も挙げられる。上述した置換基を含む好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、

50

- C1、- I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N', N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、

10

【0039】

アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO₃H)及びその共役塩基基(スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、

20

30

【0040】

ホスホノ基(-PO₃H₂)及びその共役塩基基(ホスホナト基と称する。)、ジアルキルホスホノ基(-PO₃(alkyl)₂)「alkyl=アルキル基、以下同」、ジアリールホスホノ基(-PO₃(aryl)₂)「aryl=アリール基、以下同」、アルキルアリールホスホノ基(-PO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスホノ基(-PO₃(alkyl))及びその共役塩基基(アルキルホスホナト基と称する。)、モノアリールホスホノ基(-PO₃H(aryl))及びその共役塩基基(アリールホスホナト基と称する。)、ホスホノオキシ基(-OPO₃H₂)及びその共役塩基基(ホスホナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスホノオキシ基(-OPO₃H(alkyl)₂)、ジアリールホスホノオキシ基(-OPO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスホノオキシ基(-OPO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスホノオキシ基(-OPO₃H(alkyl))及びその共役塩基基(アルキルホスホナトオキシ基と称する。)、モノアリールホスホノオキシ基(-OPO₃H(aryl))及びその共役塩基基(アリールホスホナトオキシ基と称する。)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロ環基、シリル基、等が挙げられる。

40

【0041】

R¹~R³で表されるアルキル基に導入可能な置換基におけるアルキル部分の具体例とし

50

ては、上述した $R^1 \sim R^3$ が置換アルキル基である場合と同様であり、好ましい範囲も同様である。

また、 $R^1 \sim R^3$ で表されるアルキル基に導入可能な置換基におけるアリアル部分の具体例としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N - フェニルカルバモイルフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基、等を挙げることができる。

【 0 0 4 2 】

$R^1 \sim R^3$ で表されるアルケニル基としては、炭素原子数 2 から 20 のアルケニル基を挙げることができる。これらの中でも、炭素原子数 2 から 10 までのアルケニル基が好ましく、炭素原子数 2 から 8 までのアルケニル基がより好ましい。アルケニル基は、更に置換基を有していてもよい。導入可能な置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリアル基、及び置換アリアル基を挙げることができ、ハロゲン原子、炭素原子数 1 から 10 までの直鎖状、分岐状、環状のアルキル基が好ましい。アルケニル基の具体例としては、例えば、ビニル基、1 - プロペニル基、1 - ブテニル基、シナミル基、1 - ペンテニル基、1 - ヘキセニル基、1 - オクテニル基、1 - メチル - 1 - プロペニル基、2 - メチル - 1 - プロペニル基、2 - メチル - 1 - ブテニル基、2 - フェニル - 1 - エテニル基、2 - クロロ - 1 - エテニル基、等が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

$R^1 \sim R^3$ で表されるアルキニル基としては、炭素原子数 2 から 20 のアルキニル基を挙げることができる。これらの中でも、炭素原子数 2 から 10 までのアルキニル基が好ましく、炭素原子数 2 から 8 までのアルキニル基がより好ましい。その具体例としては、エチニル基、1 - プロピニル基、1 - ブチニル基、フェニルエチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

$R^1 \sim R^3$ で表されるアリアル基としては、ベンゼン環、2 個から 3 個のベンゼン環が縮合環を形成したものの、ベンゼン環と 5 員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができる。その具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基を挙げることができ、これらの中でも、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【 0 0 4 5 】

$R^1 \sim R^3$ で表されるアリアル基が置換基を有する場合（即ち、置換アリアル基である場合）、置換アルキル基としては、環形成炭素原子上に置換基として、非金属原子から構成される 1 価の置換基を有するものが挙げられる。導入される置換基の好ましい例としては、前述したアルキル基、置換アルキル基、及び、置換アルキル基における置換基の説明において、記載したものを挙げることができる。

【 0 0 4 6 】

$R^1 \sim R^3$ が置換アリアル基である場合の好ましい具体例としては、ピフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N - シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N - フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N - メ

10

20

30

40

50

チルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N - メチルカルバモイルフェニル基、N , N - ジプロピルカルバモイルフェニル基、N - (メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N - メチル - N - (スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N - エチルスルファモイルフェニル基、N , N - ジプロピルスルファモイルフェニル基、N - トリルスルファモイルフェニル基、N - メチル - N - (ホスホノフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基、ジエチルホスホノフェニル基、ジフェニルホスホノフェニル基、メチルホスホノフェニル基、メチルホスホナトフェニル基、トリルホスホノフェニル基、トリルホスホナトフェニル基、アリルフェニル基、1 - プロピニルメチルフェニル基、2 - ブテニルフェニル基、2 - メチルアリルフェニル基、2 - メチルプロピニルフェニル基、2 - プロピニルフェニル基、2 - ブチニルフェニル基、3 - ブチニルフェニル基等を挙げることができる。これらの中でも、ピフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クロロフェニル基等が好ましい。

10

【0047】

$R^1 \sim R^3$ で表されるヘテロ環基としては、3員環から8員環のヘテロ環基が好ましく、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含む3乃至6員環のヘテロ環基がより好ましく、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含む5乃至6員環のヘテロ環基がさらに好ましい。その具体例としては、ピリジル基、ピペリジニル基等が挙げられる。

20

【0048】

$R^1 \sim R^3$ で表されるシリル基としては、置換基を有していてもよく、炭素数0から30のシリル基が好ましく、炭素数3から20のシリル基がより好ましく、炭素数3から10のシリル基が更に好ましい。その具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリスプロピルシリル基、シクロヘキシルジメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基等が挙げられる。

【0049】

$R^1 \sim R^3$ で表されるチオール基としては、 $R^1 \sim R^3$ で表されるチオール基としては、置換基を有していてもよく、炭素数0から30のチオール基が好ましく、炭素数3から20のチオール基がよりこのましく、炭素数1から10のチオール基がさらに好ましい。その具体例としては、メルカプトメチル基、メルカプトエチル基、4 - メルカプトシクロヘキシル基、4 - メルカプトフェニル基等が挙げられる。

30

【0050】

$R^1 \sim R^3$ で表されるチオエーテル基としては、置換基を有していてもよく、炭素数0から30のチオエーテル基が好ましく、炭素数3から20のチオエーテル基がよりこのましく、炭素数1から10のチオエーテル基がより好ましい。

その具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、シクロヘキシルチオ基などのアルキルチオ基、フェニルチオ基等のアリールチオ基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^3$ で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子が挙げられ、これらの中でも、塩素原子および臭素原子が好ましい。

40

【0051】

置換オキシ基 ($R^{06}O-$) としては、 R^{06} が水素原子を除く一価の非金属原子団からなる基であるものを用いることができる。好ましい置換オキシ基としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N - アルキルカルバモイルオキシ基、N - アリールカルバモイルオキシ基、N , N - ジアルキルカルバモイルオキシ基、N , N - ジアリールカルバモイルオキシ基、N - アルキル - N - アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基を挙げることができる。これらにおけるアルキル基、ならびにアリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基ならびに、アリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができる。また、アシルオキシ基におけるアシル基 ($R^{07}CO-$)

50

としては、 R^{07} が、先の例として挙げたアルキル基、置換アルキル基、アリール基ならびに置換アリール基のものを挙げるができる。これらの置換基の中では、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アリールスルホキシ基がより好ましい。好ましい置換オキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ベンジルオキシ基、アリルオキシ基、フェネチルオキシ基、カルボキシエチルオキシ基、メトキシカルボニルエチルオキシ基、エトキシカルボニルエチルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、モルホリノエトキシ基、モルホリノプロピルオキシ基、アリロキシエトキシエトキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、メシチルオキシ基、クメニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、プロモフェニルオキシ基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフチルオキシ基、フェニルスルホニルオキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基等が挙げられる。

【0052】

アミノ基はアミド基も含む置換アミノ基であってもよい。アミド基も含む置換アミノ基 ($R^{08}NH-$ 、 $(R^{09})(R^{010})N-$)としては、 R^{08} 、 R^{09} 、 R^{010} が水素原子を除く一価の非金属原子団からなる基のものを使用できる。なお R^{09} と R^{010} とは結合して環を形成してもよい。置換アミノ基の好ましい例としては、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N',N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができ、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基におけるアシル基 ($R^{07}CO-$)の R^{07} は前述のとおりである。これらの内、より好ましいものとしては、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、アシルアミノ基が挙げられる。好ましい置換アミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、フェニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、アセチルアミノ基等が挙げられる。

【0053】

置換スルホニル基 ($R^{011}-SO_2-$)としては、 R^{011} が一価の非金属原子団からなる基のものを使用できる。より好ましい例としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、置換又は未置換のスルファモイル基、を挙げるができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げるができる。このような、置換スルホニル基の具体例としては、ブチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、クロロフェニルスルホニル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルス

10

20

30

40

50

ルファモイル基、N - アリールスルファモイル基、N - アルキル - N - アリールスルファモイル基、等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

スルホナト基 (- S O₃ -) は前述のとおり、スルホ基 (- S O₃H) の共役塩基陰イオン基を意味し、通常は対陽イオンとともに使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等)、ならびに金属イオン類 (N a⁺、K⁺、C a²⁺、Z n²⁺等) が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

置換カルボニル基 (R⁰¹³ - C O -) としては、R⁰¹³が一価の非金属原子団からなる基のものを使用できる。置換カルボニル基の好ましい例としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N - アルキルカルバモイル基、N , N - ジアルキルカルバモイル基、N - アリールカルバモイル基、N , N - ジアリーールカルバモイル基、N - アルキル - N' - アリールカルバモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリーール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリーール基、置換アリーール基として示したものを挙げる事ができる。これらの内、より好ましい置換カルボニル基としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N - アルキルカルバモイル基、N , N - ジアルキルカルバモイル基、N - アリールカルバモイル基が挙げられ、さらにより好ましいものとしては、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基ならびにアリーロキシカルボニル基が挙げられる。好ましい置換カルボニル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、ジメチルアミノフェニルエチルカルボニル基、メトキシカルボニルメトキシカルボニル基、N - メチルカルバモイル基、N - フェニルカルバモイル基、N , N - ジエチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

置換スルフィニル基 (R⁰¹⁴ - S O -) としては、R⁰¹⁴が一価の非金属原子団からなる基のものを使用できる。好ましい例としては、アルキルスルフィニル基、アリーールスルフィニル基、スルフィナモイル基、N - アルキルスルフィナモイル基、N , N - ジアルキルスルフィナモイル基、N - アリールスルフィナモイル基、N , N - ジアリーールスルフィナモイル基、N - アルキル - N - アリールスルフィナモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリーール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリーール基、置換アリーール基として示したものを挙げる事ができる。これらの内、より好ましい例としてはアルキルスルフィニル基、アリーールスルフィニル基が挙げられる。このような置換スルフィニル基の具体例としては、ヘキシルスルフィニル基、ベンジルスルフィニル基、トリルスルフィニル基等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

置換ホスホノ基とはホスホノ基上の水酸基の一つもしくは二つが他の有機オキソ基によって置換されたものを意味し、好ましい例としては、前述のジアルキルホスホノ基、ジアアリーールホスホノ基、アルキルアリーールホスホノ基、モノアルキルホスホノ基、モノアリーールホスホノ基が挙げられる。これらの中ではジアルキルホスホノ基、ならびにジアアリーールホスホノ基がより好ましい。このような具体例としては、ジエチルホスホノ基、ジブチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

ホスホナト基 (- P O₃H₂ - 、 - P O₃H -) とは、ホスホノ基 (- P O₃H₂) の、酸第一解離もしくは、酸第二解離に由来する共役塩基陰イオン基を意味する。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類、等)、ならびに金属イオン類 (N a⁺、K⁺、C a²⁺、Z

10

20

30

40

50

n^{2+} 等)が挙げられる。

【0059】

置換ホスホナト基とは前述の置換ホスホノ基の内、水酸基を一つ有機オキソ基に置換したものの共役塩陰イオン基であり、具体例としては、前述のモノアルキルホスホノ基(-PO₃H(alkyl))、モノアリアルホスホノ基(-PO₃H(aryl))の共役塩基が挙げられる。

【0060】

次に、一般式(I)におけるXについて説明する。

一般式(I)中、Xは酸素原子又は-NR⁷-を表し、感度の観点からは、酸素原子であることが特に好ましい。

10

【0061】

ここで、XにおけるR⁷は、水素原子又は非金属原子から構成される1価の置換基を表し、そのような1価の置換基は、前記一般式(I)においてR¹~R³で表される非金属原子から構成される1価の置換基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0062】

次に、一般式(II)について詳細に説明する。

一般式(II)中、R⁴~R⁶は、各々独立に、水素原子又は非金属原子から構成される1価の置換基を表す。非金属原子から構成される1価の置換基としては、前記一般式(I)においてR¹~R³で表される非金属原子から構成される1価の置換基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

20

【0063】

一般式(II)中、Aで表される芳香族基としては、ベンゼン環、2個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものなどが挙げられる。具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基を挙げることができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0064】

また、Aで表される芳香族基は、環を形成する炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、非金属原子から構成される1価の置換基が挙げられる。導入される置換基の好ましい例としては、前述したアルキル基、置換アルキル基、及び、置換アルキル基における置換基の説明において、記載したものを挙げることができる。

30

【0065】

Aで表されるヘテロ環基としては、3員環から8員環のヘテロ環基が好ましく、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含む3乃至6員環のヘテロ環基がより好ましく、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含む5乃至6員環のヘテロ環基がさらに好ましい。具体的には、ピロール環基、フラン環基、チオフェン環基、ベンゾピロール環基、ベンゾフラン環基、ベンゾチオフェン環基、ピラゾール環基、イソキサゾール環基、イソチアゾール環基、インダゾール環基、ベンゾイソキサゾール環基、ベンゾイソチアゾール環基、イミダゾール環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズオキサゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリダジン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、フタラジン環基、キナゾリン環基、キノキサリン環基、アシリジン環基、フェナントリジン環基、カルバゾール環基、プリン環基、ピラン環基、ペペリジン環基、ペペラジン環基、モルホリン環基、インドール環基、インドリジン環基、クロメン環基、シンノリン環基、アクリジン環基、フェノチアジン環基、テトラゾール環基、トリアジン環基、等が挙げられる。

40

【0066】

また、Aで表されるヘテロ環基は、環を形成する炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、非金属原子から構成される1価の置換基が挙げられる。導入される置換基の好ましい例としては、前述したアルキル基、置換アルキル基、及び、置換アルキル基における置換基の説明において、記載したものを挙げることができる。

50

【 0 0 6 7 】

次に、化合物(A)の好ましい態様である、前記一般式(III)で表される化合物について詳細に説明する。

一般式(III)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及びXは、前記一般式(I)における、 R^1 、 R^2 、 R^3 及びXと同義であり、好ましい範囲も同様である。

【 0 0 6 8 】

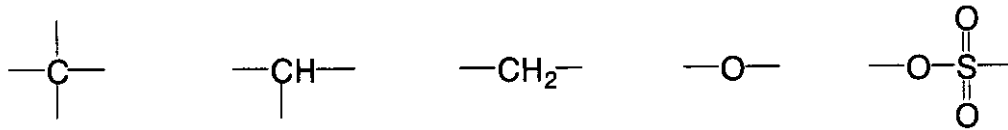
一般式(III)におけるQは芳香族基又はヘテロ環基を表し、前記一般式(I)においてAで表される芳香族基又はヘテロ環基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【 0 0 6 9 】

一般式(III)におけるLは有機連結基を表す。Lで表される有機連結基は、非金属原子から構成される多価の有機基であり、1から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から構成されるものが好ましい。より具体的な例としては、下記の構造が単独で又は複数組み合わせ合わせて構成される有機連結基を挙げることができる。

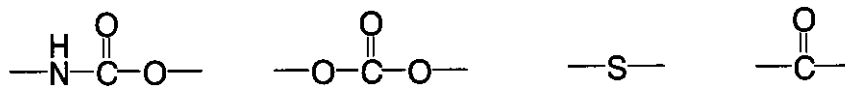
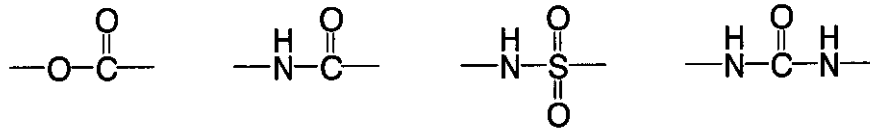
【 0 0 7 0 】

【化6】

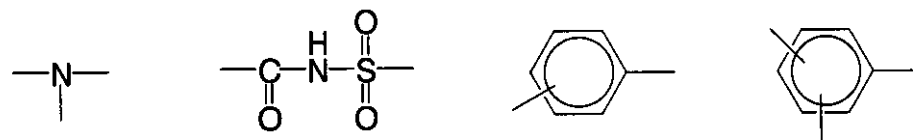


10

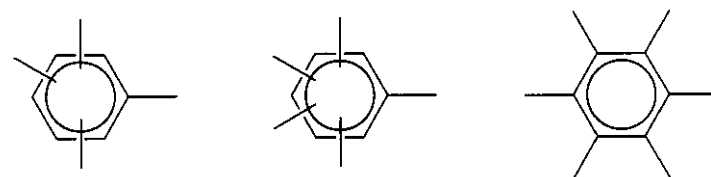
20



30



40



多価ナフタレン、多価アントラセン

50

【0071】

Lで表される有機連結基は、更に置換基を有してもよく、導入可能な置換基としては、例えば、前記一般式(Ⅰ)の説明中に記載した、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホナト基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換オキシ基、置換スルホニル基、置換カルボニル基、置換スルフィニル基、スルホ基、ホスホノ基、ホスホナト基、シリル基、ヘテロ環基、等が挙げられる。

【0072】

一般式(Ⅲ)においては、L又はQの少なくとも一方が、前記一般式(Ⅱ)で表される部分構造を有しており、L及びQの双方が前記一般式(Ⅱ)で表される部分構造を有していてもよい。

10

【0073】

一般式(Ⅲ)中、n及びmは、各々独立に1以上の整数を表す。nとしては1～6の整数であることが好ましい。mとしては1～3の整数であることが好ましい。

【0074】

化合物(A)の分子量は、10000以下であり、100～2000の範囲にあることが更に好ましい。

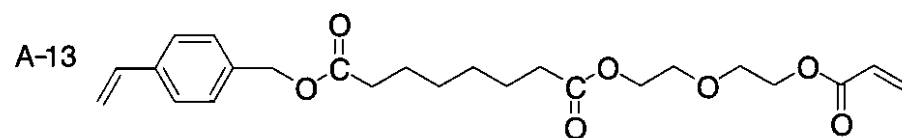
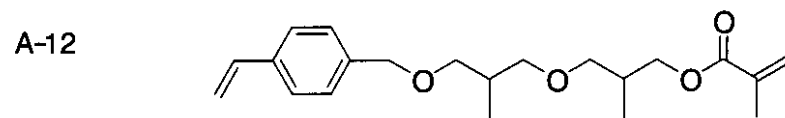
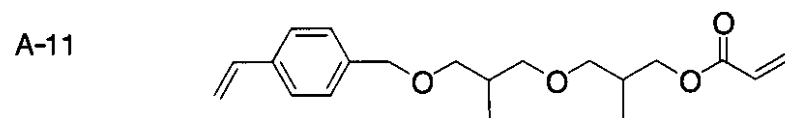
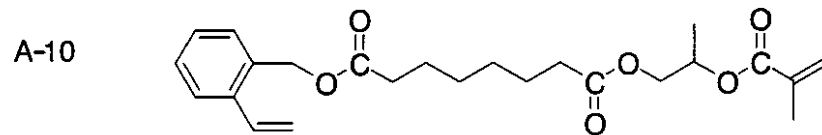
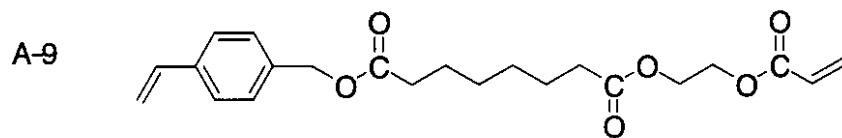
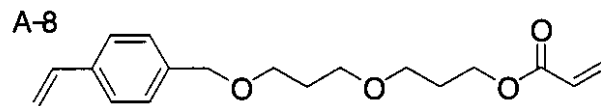
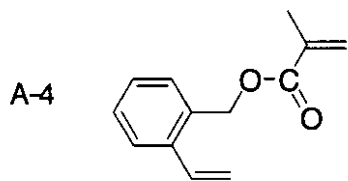
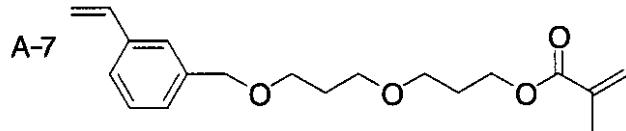
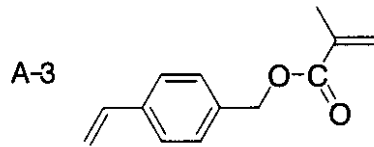
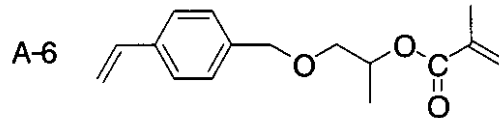
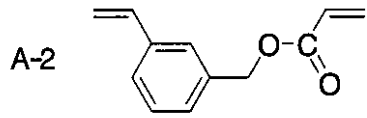
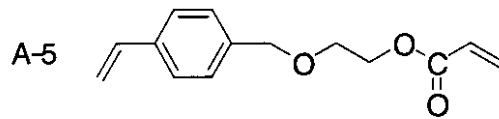
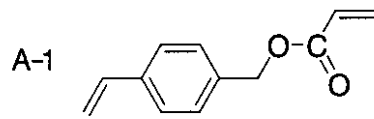
【0075】

本発明に係る化合物(A)の具体例は、以下に示す例示化合物(A-25～A-77)であるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

【0076】

【化7】



10

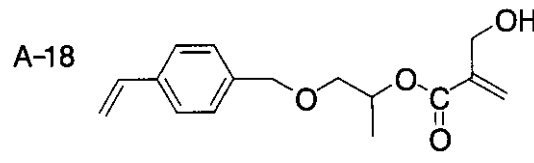
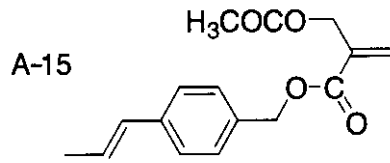
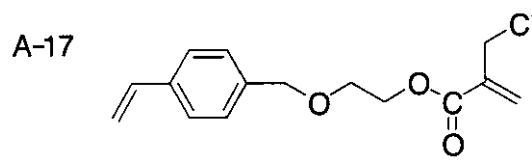
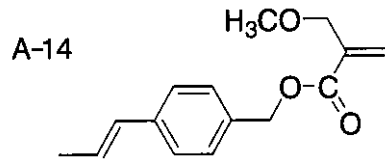
20

30

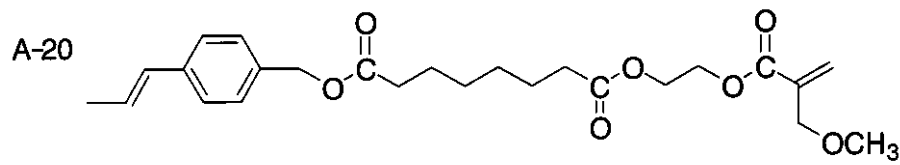
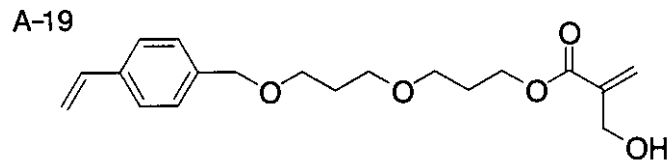
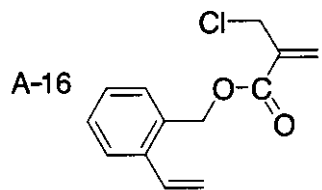
40

【0077】

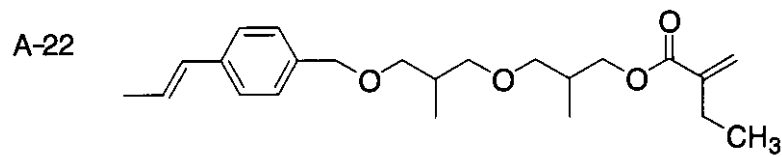
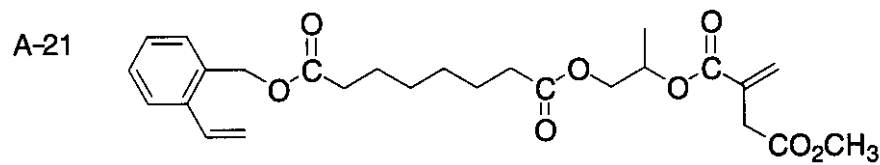
【化 8】



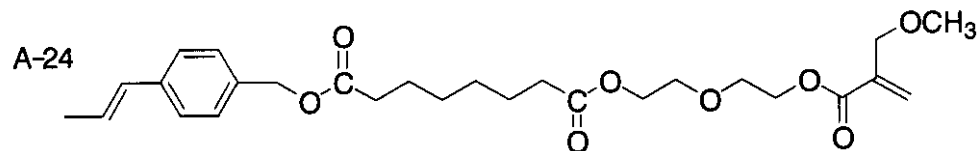
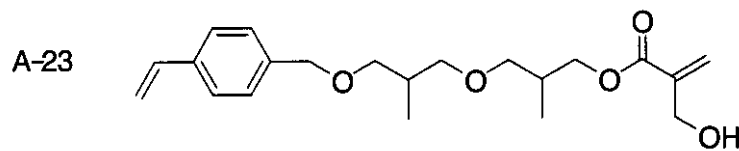
10



20



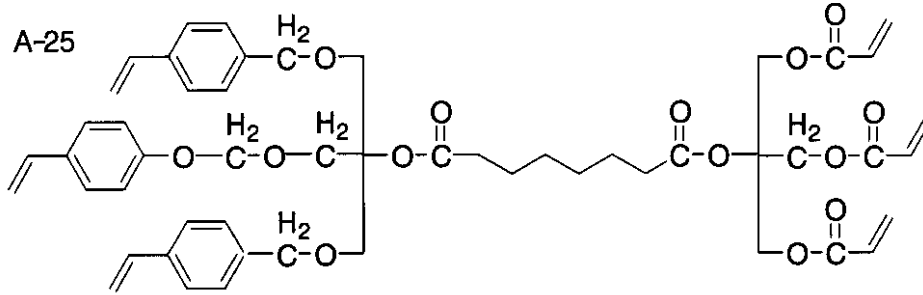
30



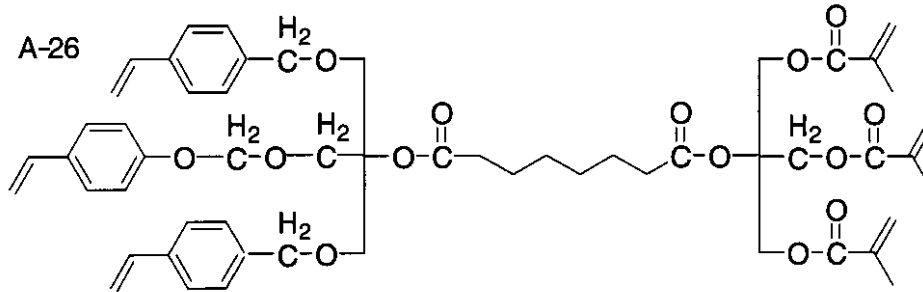
40

【 0 0 7 8 】

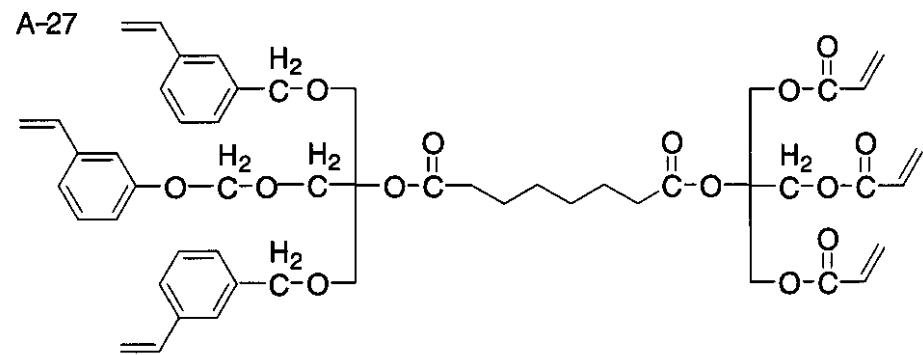
【化 9】



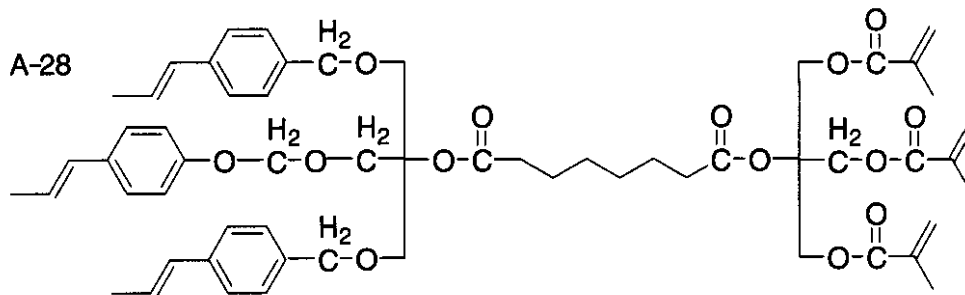
10



20



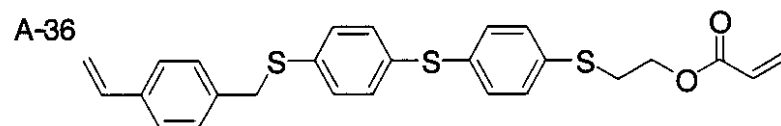
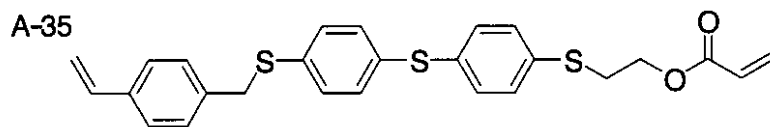
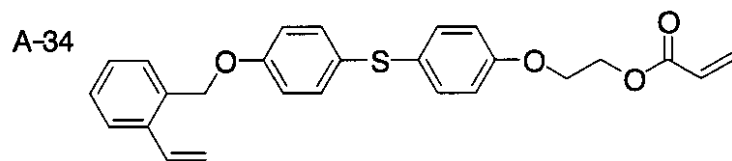
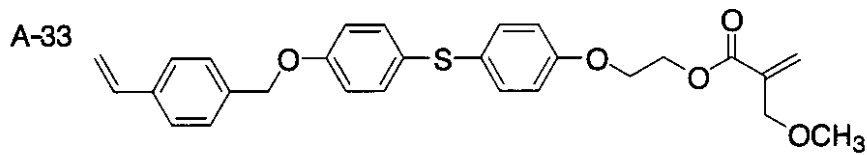
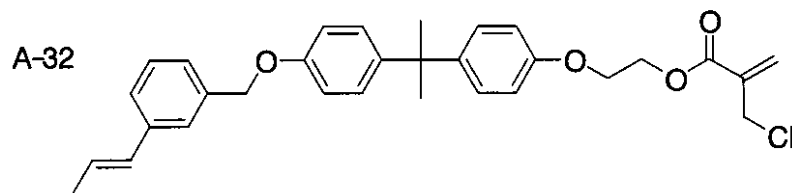
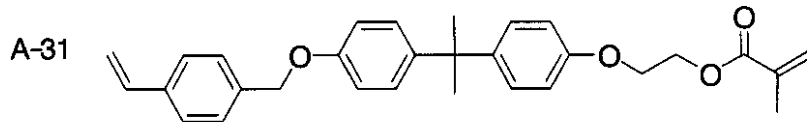
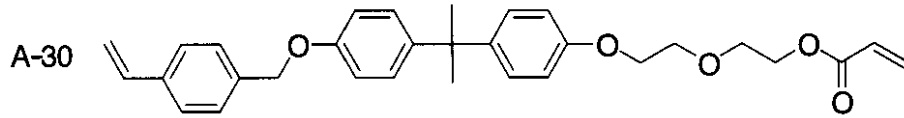
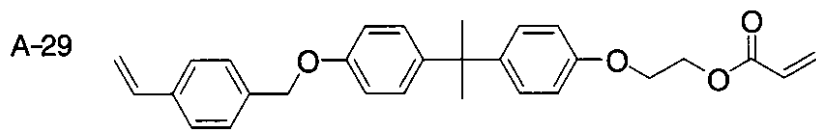
30



40

【 0 0 7 9 】

【化 1 0】



【 0 0 8 0】

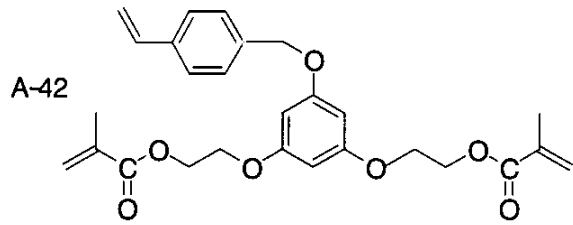
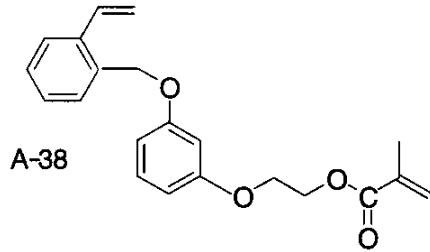
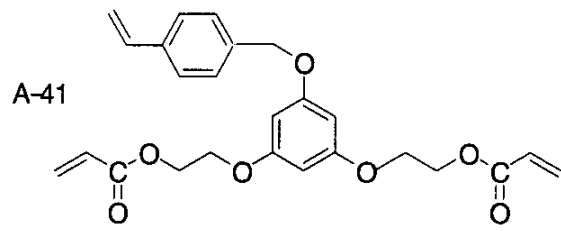
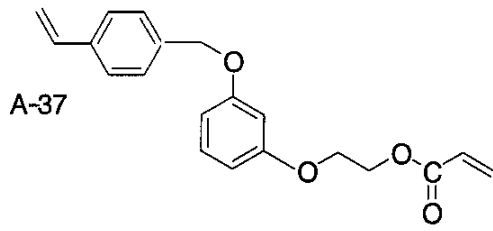
10

20

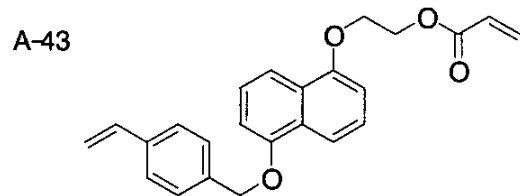
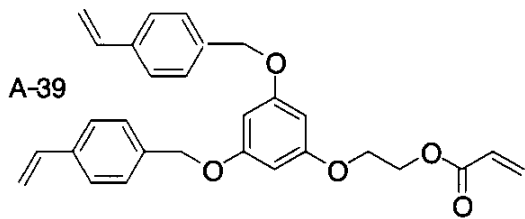
30

40

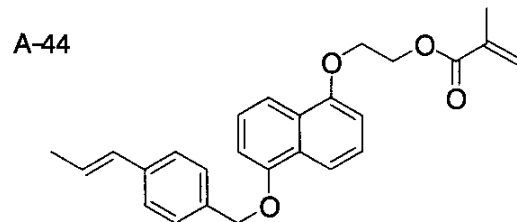
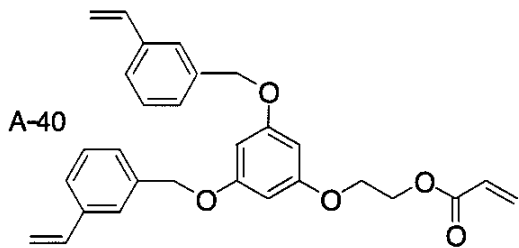
【化 1 1】



10



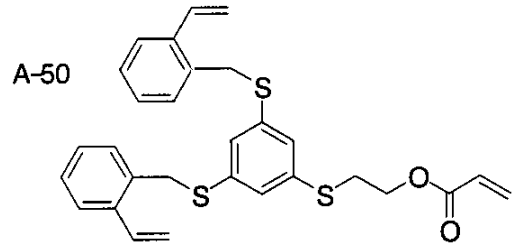
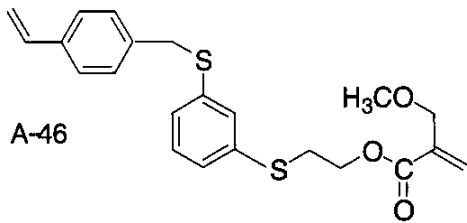
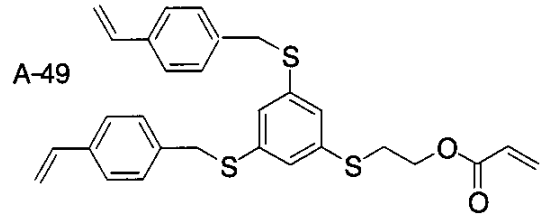
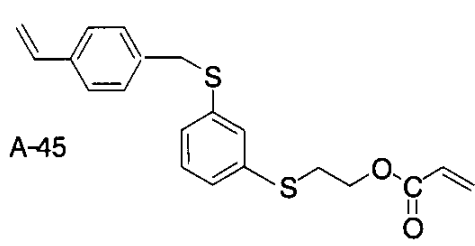
20



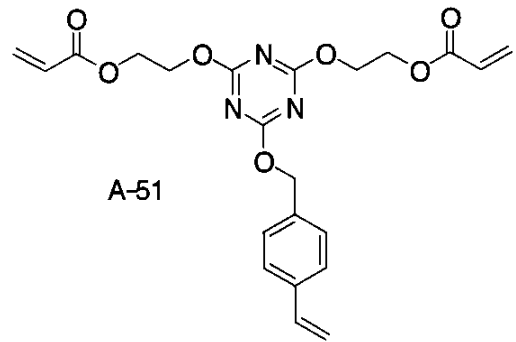
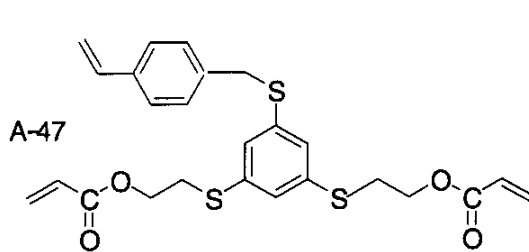
30

【 0 0 8 1 】

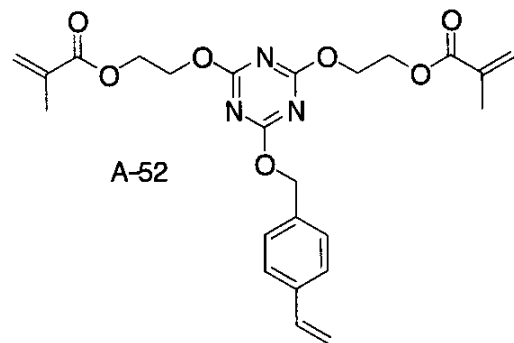
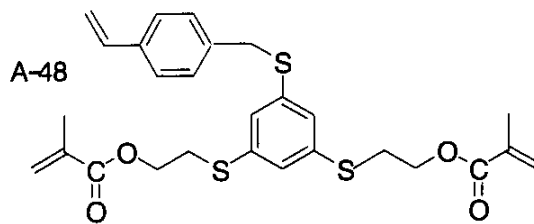
【化 1 2】



10



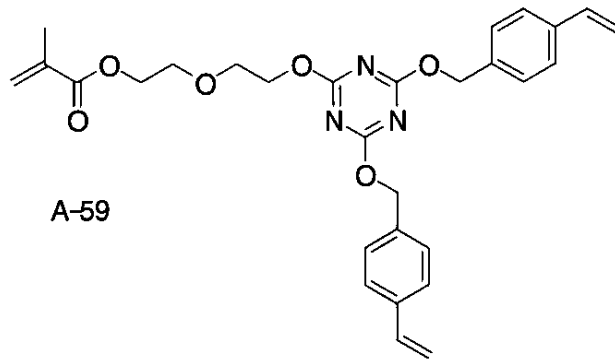
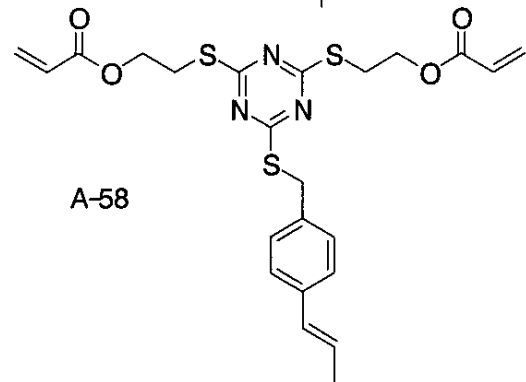
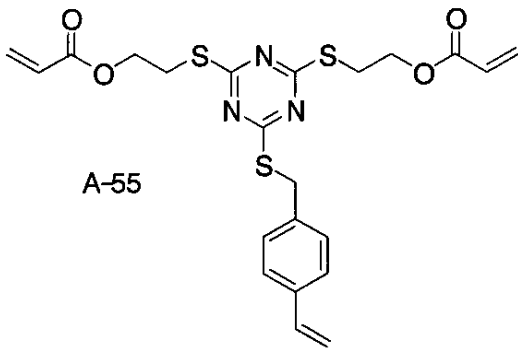
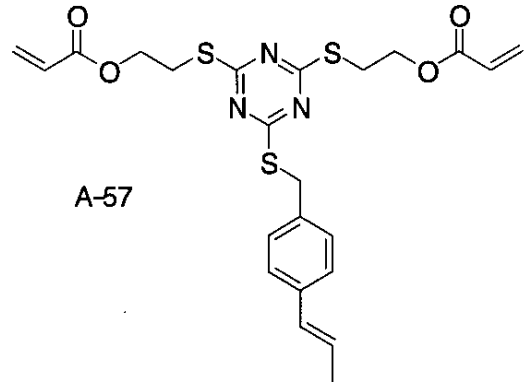
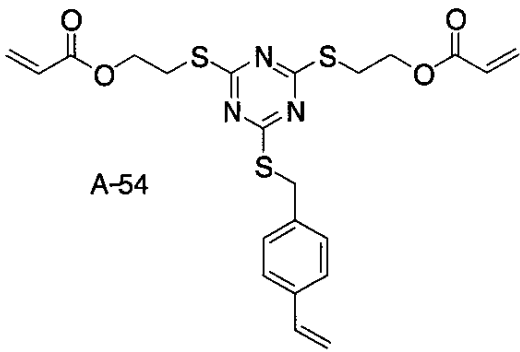
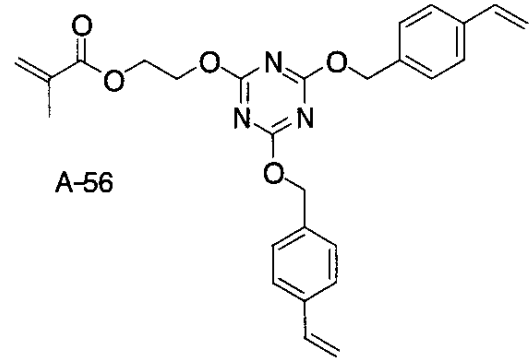
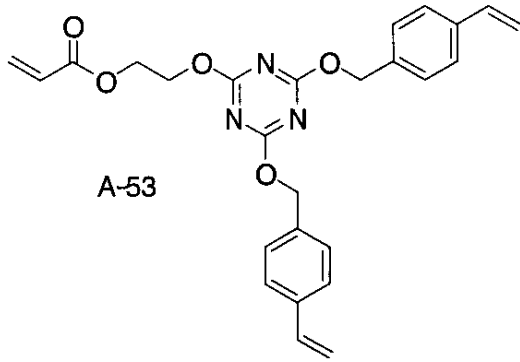
20



30

【 0 0 8 2 】

【化 1 3】



10

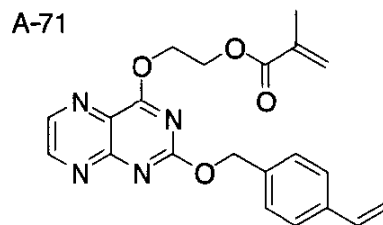
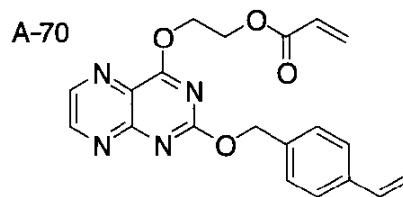
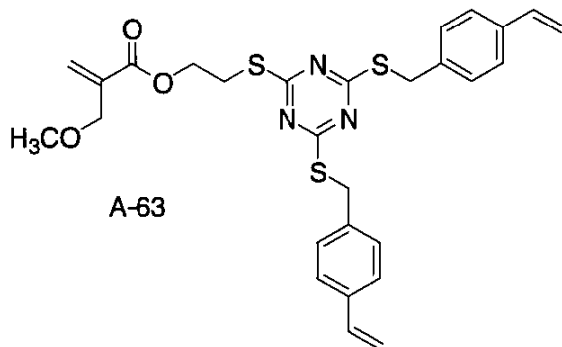
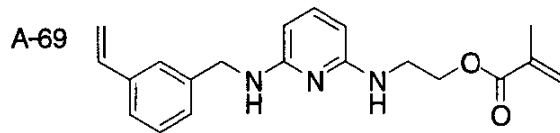
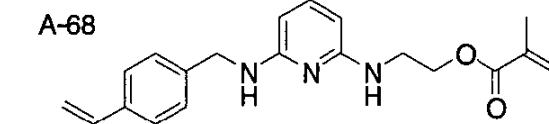
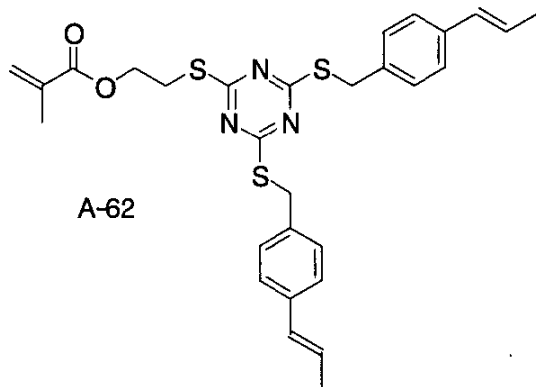
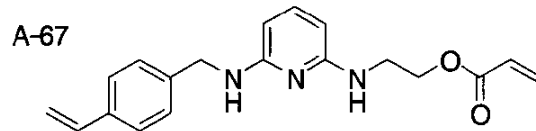
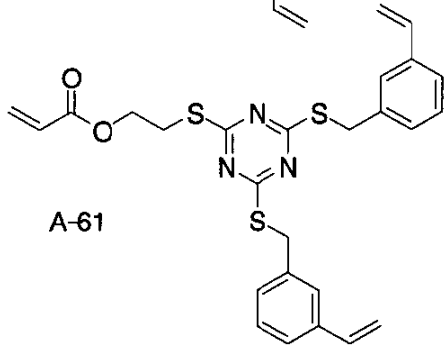
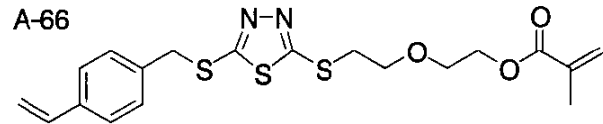
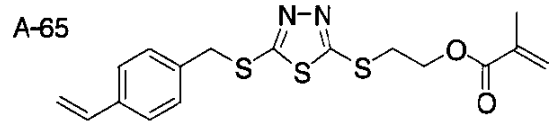
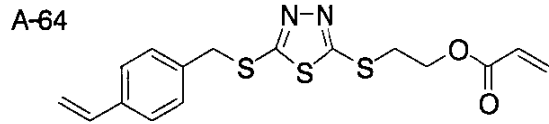
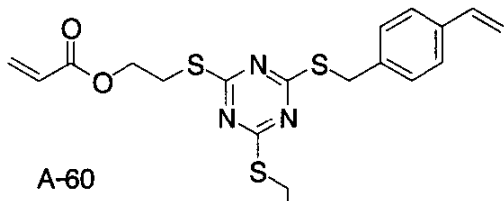
20

30

40

【 0 0 8 3 】

【化 1 4】



【 0 0 8 4 】

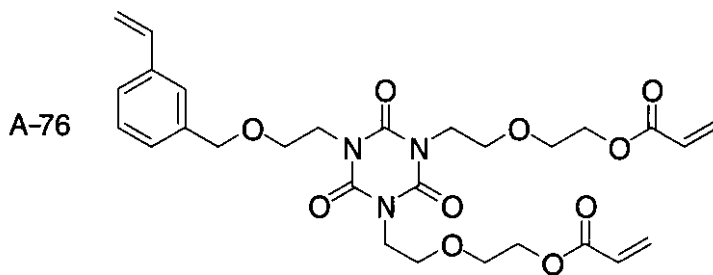
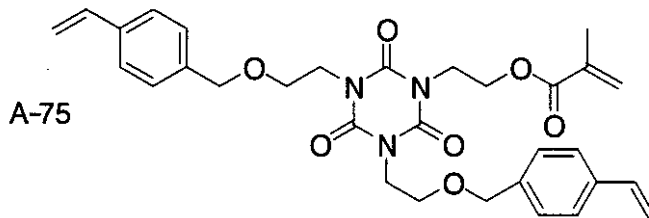
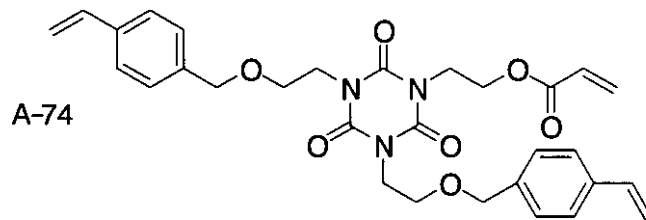
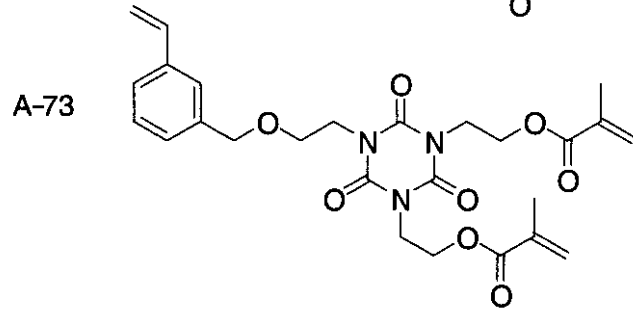
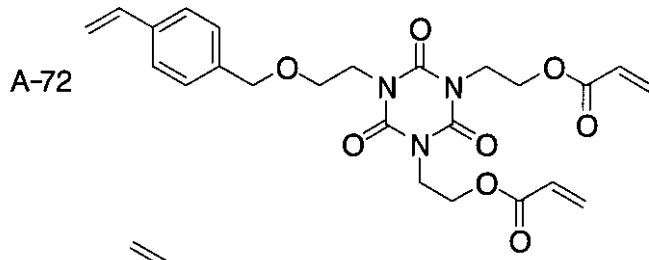
10

20

30

40

【化 1 5】



【 0 0 8 5 】

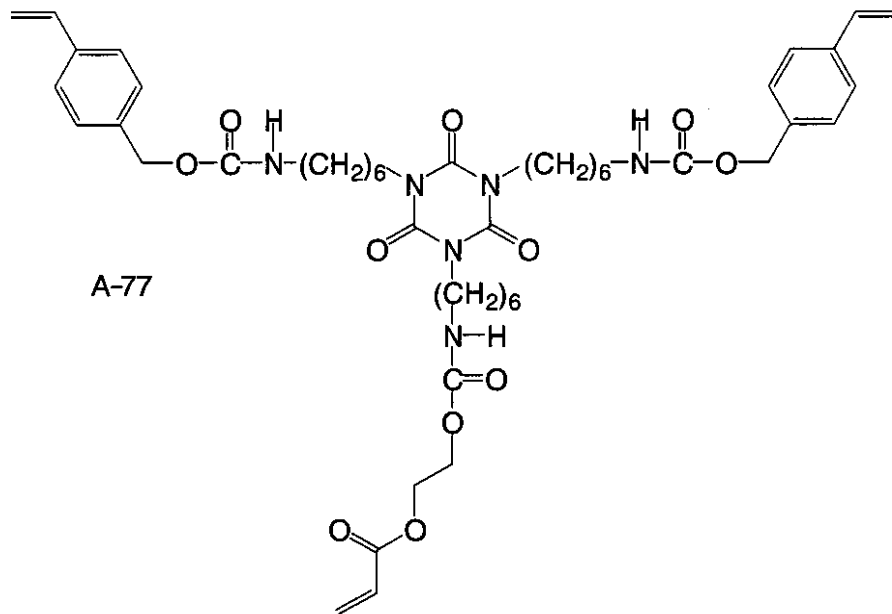
10

20

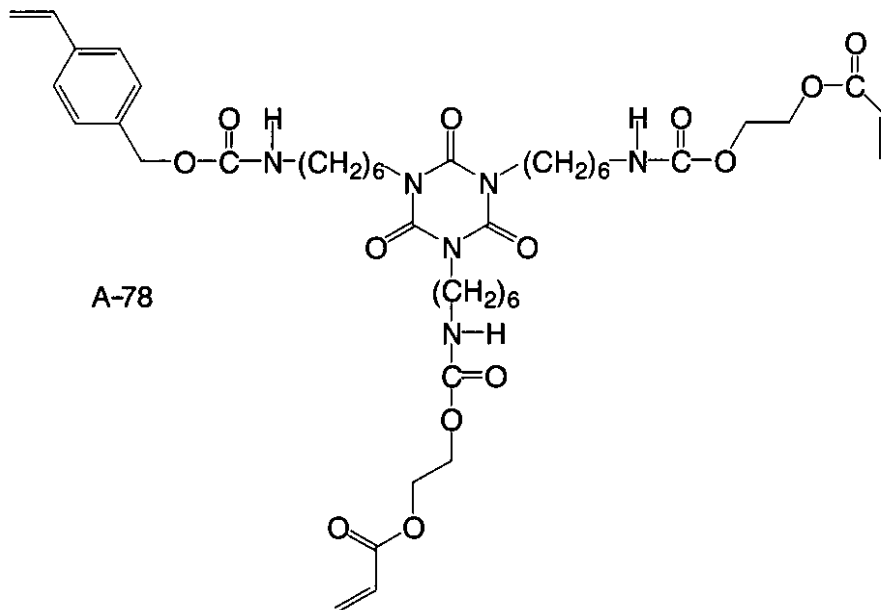
30

40

【化16】



10



20

30

【0086】

次に、本発明に係る化合物(A)の代表的な合成例として、上記した例示化合物(A-29)の合成例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、他の例示化合物についても同様に合成することができる。

【0087】

<例示化合物(A-1)の合成例>

200mlナス型フラスコに、p-メチロールスチレン10.0gを入れ、ベンゼン75mlを加え、トリエチルアミン7.5gを添加した。反応液を5℃に冷却し、アクリル酸クロリド6.8gを30分間かけて滴下し、2時間反応させた。この反応液を氷水300mlに投入し、酢酸エチル300mlで抽出した。有機溶媒を減圧留去し、乾燥させ、例示化合物(A-1)を8.55g得た。例示化合物(A-1)であることは、NMRスペクトル、IRスペクトル、質量分析スペクトルから確認した。

【0088】

<例示化合物(A-29)の合成例>

300mlナス型フラスコに、水酸化ナトリウム4.0gを入れ、メタノール70ml

50

で溶解した。反応液を5 に冷却し、ビスフェノールA 22.8 gを加え、p-クロロメチルスチレン15.2 gを30分間かけて滴下し、2時間反応させた。この反応液に、さらに水酸化ナトリウム4.0 gをメタノール70 mlで溶解させた溶液を加え、アクリル酸2-プロモエチル17.9 gを30分間かけて滴下し、2時間反応させた。次いで、反応液を酢酸エチル200 mlを用いて抽出し、有機溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し(流出溶媒 ヘキサン/酢酸エチル)、例示化合物(A-29)を6.8 g得た。例示化合物(A-29)であることは、NMRスペクトル、IRスペクトル、質量分析スペクトルから確認した。

【0089】

本発明に係る化合物(A)は、重合性組成物中に一種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、以下に述べる従来公知の付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を併用してもよい。

【0090】

本発明の重合性組成物における化合物(A)の含有量としては、重合性組成物中の全固形分質量に対して、10~90質量%が好ましく、より好ましくは30~80質量%であり、更に好ましくは40~70質量%である。

また、重合性組成物に含有される総ての重合性基含有化合物中における化合物(A)の含有量としては、5~100質量%が好ましく、より好ましくは10~100質量%であり、更に好ましくは30~100質量%である。

【0091】

従来公知の付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(化合物(A)以外の重合性基含有化合物)としては、例えば、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)とのエステルであるモノマーや、上記不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドであるモノマー、等が挙げられる。

【0092】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであるモノマー具体例としては、以下のものが挙げられる。

アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンリアクリレート、トリメチロールプロパンリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0093】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-(アク

10

20

30

40

50

リルオキシエトキシ)フェニル)ジメチルメタン等がある。

【0094】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

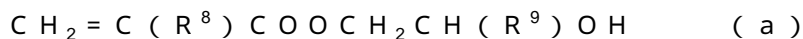
さらに、前述のエステルモノマーの混合物も挙げる事ができる。

【0095】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドであるモノマーの具体例としては、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、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド、等がある。

【0096】

その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記の一般式(a)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加した1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等があげられる。



(但し、 R^8 及び R^9 は、水素原子又はメチル基を示す。)

【0097】

また、特開昭51-37193号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げる事ができる。

さらに日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

本発明において、これらのモノマーはプレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態で使用しうる。

【0098】

〔(B)ラジカル重合開始剤〕

本発明の重合性組成物には、ラジカル重合開始剤を含有することを特徴とする。ラジカル開始剤とは、光及び/又は熱のエネルギーによってラジカルを発生し、前述の化合物(A)の重合反応を開始、促進させる化合物を指す。

本発明において、好ましいラジカル開始剤としては、(a)芳香族ケトン類、(b)オニウム塩化合物、(c)有機過酸化物、(d)チオ化合物、(e)ヘキサアリーールピイミダゾール化合物、(f)ケトオキシムエステル化合物、(g)ボレート化合物、(h)アジニウム化合物、(i)メタロセン化合物、(j)活性エステル化合物、(k)炭素八口ゲン結合を有する化合物等が挙げられる。以下に、上記(a)~(k)の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

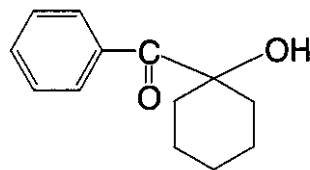
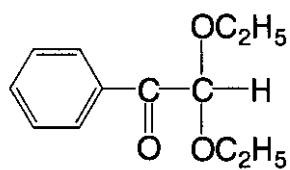
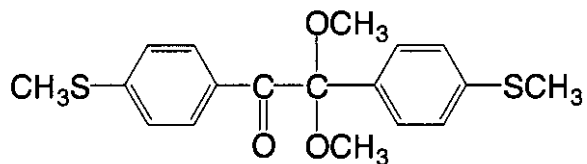
【0099】

(a) 芳香族ケトン類

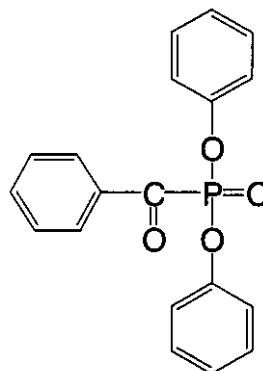
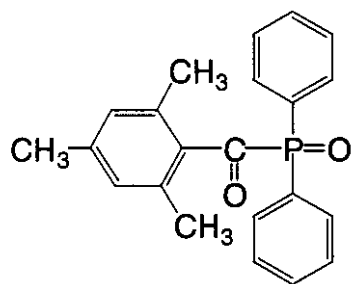
本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい(a)芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F. Rabek (1993), p 77 - 117 記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、

【0100】

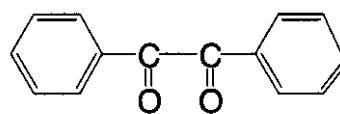
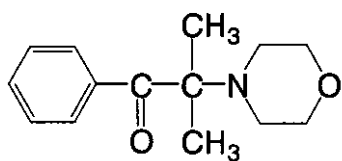
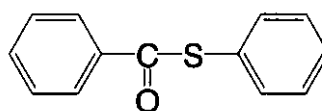
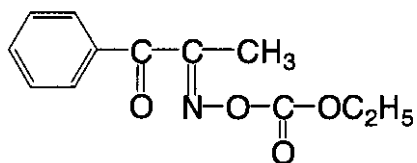
【化 17】



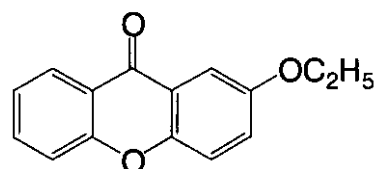
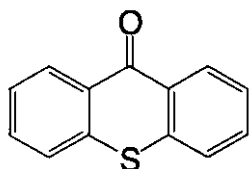
10



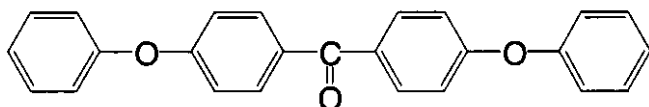
20



30



40

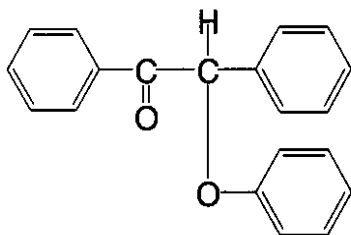


【0101】

が挙げられる。中でも、特に好ましい(a)芳香族ケトン類の例としては、特公昭47-6416記載の -チオベンゾフェノン化合物、特公昭47-3981記載のベンゾインエーテル化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0102】

【化18】

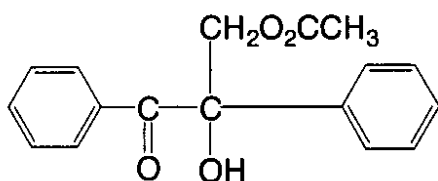


【0103】

特公昭47-22326記載の - 置換ベンゾイン化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0104】

【化19】

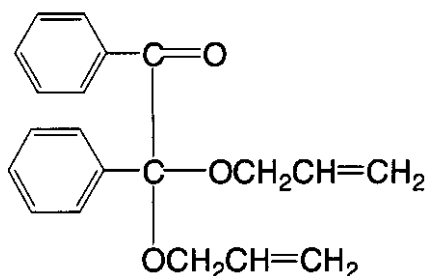


【0105】

特公昭47-23664記載のベンゾイン誘導体、特開昭57-30704記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭60-26483記載のジアルコキシベンゾフェノン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0106】

【化20】

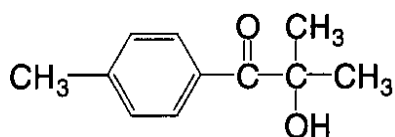


【0107】

特公昭60-26403、特開昭62-81345記載のベンゾインエーテル類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0108】

【化21】



【0109】

特公平1-34242、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A1号記載の - アミノベンゾフェノン類、例えば、下記化合物が挙げられる。

10

20

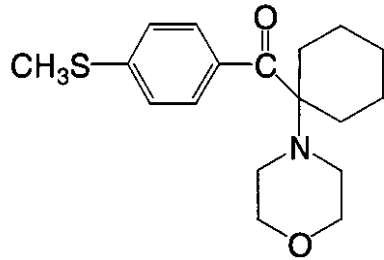
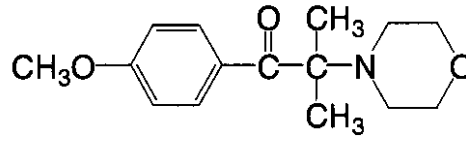
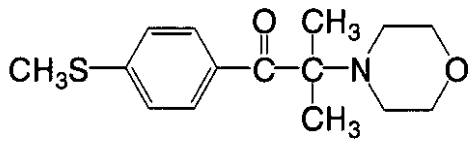
30

40

50

【 0 1 1 0 】

【 化 2 2 】



10

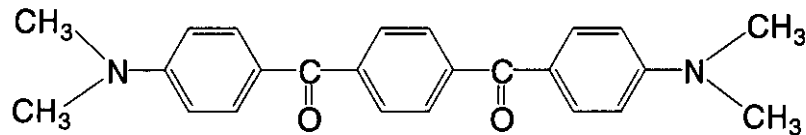
【 0 1 1 1 】

特開平 2 - 2 1 1 4 5 2 記載の p - ジ (ジメチルアミノベンゾイル) ベンゼン、例えば、下記化合物が挙げられる。

20

【 0 1 1 2 】

【 化 2 3 】



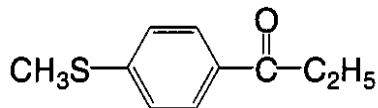
【 0 1 1 3 】

特開昭 6 1 - 1 9 4 0 6 2 記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、下記化合物が挙げられる。

30

【 0 1 1 4 】

【 化 2 4 】



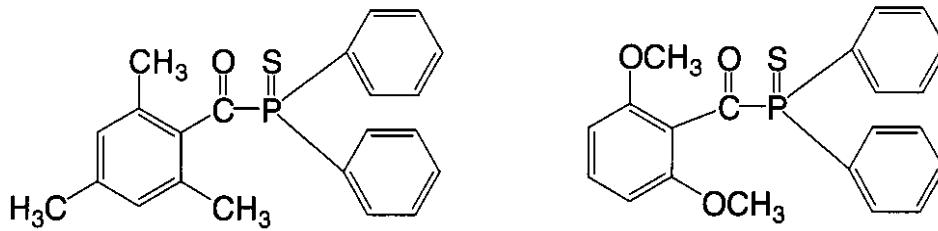
【 0 1 1 5 】

特公平 2 - 9 5 9 7 記載のアシルホスフィンスルフィド、例えば、下記化合物が挙げられる。

40

【 0 1 1 6 】

【化25】



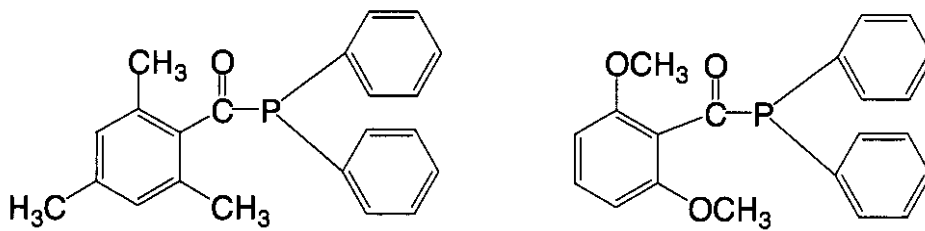
10

【0117】

特公平2-9596記載のアシルホスフィン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0118】

【化26】



20

【0119】

また、特公昭63-61950記載のチオキサントン類、特公昭59-42864記載のクマリン類等を挙げることもできる。

【0120】

(b) オニウム塩化合物

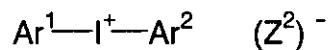
本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい(b)オニウム塩化合物としては、下記一般式(1)~(3)で表される化合物が挙げられる。

30

【0121】

【化27】

一般式(1)

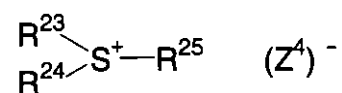


一般式(2)



40

一般式(3)



50

【0122】

式(1)中、 Ar^1 と Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(Z^2)^-$ はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、カルボン酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0123】

式(2)中、 Ar^3 は、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 $(Z^3)^-$ は $(Z^2)^-$ と同義の対イオンを表す。

【0124】

式(3)中、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(Z^4)^-$ は $(Z^2)^-$ と同義の対イオンを表す。

【0125】

本発明において、好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、本願出願人が先に提案した特願平11-310623号明細書の段落番号[0030]~[0033]に記載されたものや特願2000-160323号明細書の段落番号[0015]~[0046]に記載されたもの、また、特願2000-266797号、特願2001-177150号、特願2000-160323号、特願2000-184603号、特願2000-310808号、特願2002-265467号、特願2002-366539号記載の特定の芳香族スルホニウム塩化合物などを挙げる事ができる。

【0126】

本発明において用いられるオニウム塩は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、更に360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、平版印刷版原版の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0127】

(c)有機過酸化物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい(c)有機過酸化物としては、分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1,1-ビス(ターシャリイブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン、1,1-ビス(ターシャリイブチルパーオキシ)シクロヘキサノン、2,2-ビス(ターシャリイブチルパーオキシ)ブタン、ターシャリイブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメタンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノン-2,5-ジヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジターシャリイブチルパーオキシド、ターシャリイブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス(ターシャリイブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリイブチルパーオキシ)ヘキサノン、2,5-キサノイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、

10

20

30

40

50

2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシド、メタ - トルオイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ (3 - メチル - 3 - メトキシブチル) パーオキシジカーボネート、ターシャリイブチルパーオキシアセテート、ターシャリイブチルパーオキシピバレート、ターシャリイブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリイブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリイブチルパーオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、ターシャリイブチルパーオキシラウレート、ターシャリイブチルパーオキシ - 3, 3' 4, 4' - テトラ - (t - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' - テトラ - (t - アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' - テトラ - (t - ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' - テトラ - (t - オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' - テトラ - (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' - テトラ - (p - イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ (t - ブチルパーオキシニ水素ニフタレート)、カルボニルジ (t - ヘキシルパーオキシニ水素ニフタレート) 等がある。

10

【 0 1 2 8 】

中でも、3, 3' 4, 4' - テトラ - (t - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' - テトラ - (t - アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' - テトラ - (t - ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' - テトラ - (t - オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' - テトラ - (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' - テトラ - (p - イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、ジ - t - ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましい。

20

【 0 1 2 9 】

(d) チオ化合物

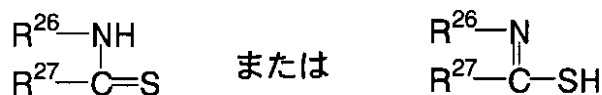
本発明で用いられるラジカル開始剤として好ましい (d) チオ化合物としては、下記一般式 (4) で示される構造を有する化合物が挙げられる。

【 0 1 3 0 】

【 化 2 8 】

30

一般式 (4)



【 0 1 3 1 】

(ここで、 R^{26} はアルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 R^{27} は水素原子又はアルキル基を示す。また、 R^{26} と R^{27} は、互いに結合して酸素、硫黄及び窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい5員ないし7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。)

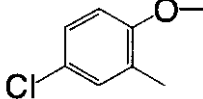
40

上記一般式 (4) におけるアルキル基としては炭素原子数 1 ~ 4 個のものが好ましい。またアリール基としてはフェニル、ナフチルのような炭素原子数 6 ~ 10 個のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトキシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。 R^{27} は、好ましくは炭素原子数 1 ~ 4 個のアルキル基である。一般式 (4) で示されるチオ化合物の具体例としては、下記に示すような化合物が挙げられる。

【 0 1 3 2 】

50

【表 1】

No.	R ²⁶	R ²⁷
1	-H	-H
2	-H	-CH ₃
3	-CH ₃	-H
4	-CH ₃	-CH ₃
5	-C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅
6	-C ₆ H ₅	-C ₄ H ₉
7	-C ₆ H ₄ Cl	-CH ₃
8	-C ₆ H ₄ Cl	-C ₄ H ₉
9	-C ₆ H ₄ -CH ₃	-C ₄ H ₉
10	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-CH ₃
11	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₂ H ₅
12	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-CH ₃
13	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
14	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₄ H ₉
15	-(CH ₂) ₂ -	
16	-(CH ₂) ₂ -S-	
17	-CH(CH ₃)-CH ₂ -S-	
18	-CH ₂ -CH(CH ₃)-S-	
19	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -S-	
20	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -S-	
21	-(CH ₂) ₂ -O-	
22	-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-	
23	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -O-	
24	-CH=CH-N(CH ₃)-	
25	-(CH ₂) ₃ -S-	
26	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-S-	
27	-(CH ₂) ₃ -O-	
28	-(CH ₂) ₅ -	
29	-C ₆ H ₄ -O-	
30	-N=C(SCH ₃)-S-	
31	-C ₆ H ₄ -NH-	
32		

10

20

30

40

【0133】

(e) ヘキサアリアルピイミダゾール化合物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい(e)ヘキサアリアルピイミダゾール化合物としては、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号記載のロフィンダイマー類、例えば2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テト

50

ラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス(o - プロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス(o, p - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ(m - メトキシフェニル) ビイミダゾール、2, 2' - ビス(o, o' - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス(o - ニトロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス(o - メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス(o - トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【 0 1 3 4 】

10

(f) ケトオキシムエステル化合物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい(f) ケトオキシムエステル化合物としては、3 - ベンゾイロキシイミノブタン - 2 - オン、3 - アセトキシイミノブタン - 2 - オン、3 - プロピオニルオキシイミノブタン - 2 - オン、2 - アセトキシイミノペンタン - 3 - オン、2 - アセトキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、2 - ベンゾイロキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、3 - p - トルエンシルホニルオキシイミノブタン - 2 - オン、2 - エトキシカルボニルオキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン等が挙げられる。

【 0 1 3 5 】

(g) ボレート化合物

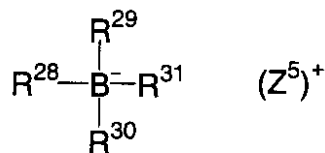
20

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい(g) ボレート化合物の例としては、下記一般式(5) で表される化合物を挙げることができる。

【 0 1 3 6 】

【 化 2 9 】

一般式(5)



30

【 0 1 3 7 】

(ここで、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は互いに同一でも異なってもよく、各々置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアルキニル基、又は置換若しくは非置換の複素環基を示し、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} はその2個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} のうち、少なくとも1つは置換若しくは非置換のアルキル基である。(Z^5)⁺ はアルカリ金属カチオン又は第4級アンモニウムカチオンを示す。)

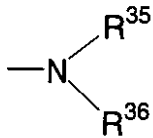
40

上記 R^{28} ~ R^{31} のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数1 ~ 18のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子(例えば - Cl、- Br など)、シアノ基、ニトロ基、アリール基(好ましくはフェニル基)、ヒドロキシ基、- COOR³²(ここで R^{32} は水素原子、炭素数1 ~ 14のアルキル基、又はアリール基を示す)、- OCOR³³ 又は - OR³⁴(ここで R^{33} 、 R^{34} は炭素数1 ~ 14のアルキル基、又はアリール基を示す)、及び下記式で表されるものを置換基として有するものが含まれる。

【 0 1 3 8 】

50

【化 3 0】



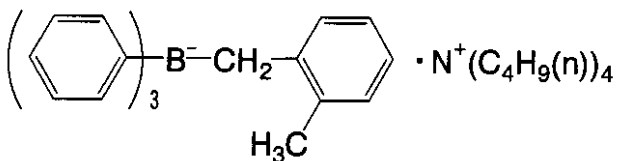
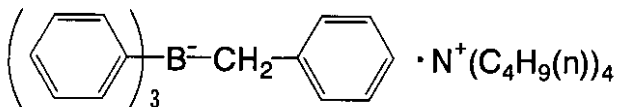
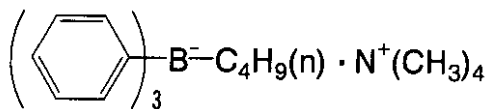
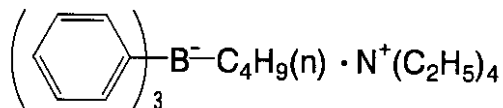
【 0 1 3 9】

(ここで R³⁵、R³⁶は独立して水素原子、炭素数 1 ~ 14 のアルキル基、又はアリール基を示す)

上記 R²⁸ ~ R³¹ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの 1 ~ 3 環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数 1 ~ 14 のアルキル基を有するものが含まれる。上記 R²⁸ ~ R³¹ のアルケニル基としては、炭素数 2 ~ 18 の直鎖、分枝、環状のものが含まれ。置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記 R²⁸ ~ R³¹ のアルキニル基としては、炭素数 2 ~ 28 の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記 R²⁸ ~ R³¹ の複素環基としては N、S 及び O の少なくとも 1 つを含む 5 員環以上、好ましくは 5 ~ 7 員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式 (5) で示される化合物例としては具体的には米国特許 3,567,453 号、同 4,343,891 号、ヨーロッパ特許 109,772 号、同 109,773 号に記載されている化合物及び以下に示すものが挙げられる。

【 0 1 4 0】

【化 3 1】



【 0 1 4 1】

(h) アジニウム化合物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい (h) アジニウム塩化合物としては、特開昭 63 - 138345 号、特開昭 63 - 142345 号、特開昭 63 - 14234

10

20

30

40

50

6号、特開昭63-143537号ならびに特公昭46-42363号記載のN-O結合を有する化合物群をあげることができる。

【0142】

(i)メタロセン化合物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい(i)メタロセン化合物としては、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開昭63-41484号、特開平2-249号、特開平2-4705号記載のチタノセン化合物ならびに、特開平1-304453号、特開平1-152109号記載の鉄-アレーン錯体をあげることができる。

【0143】

上記チタノセン化合物の具体例としては、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジ-クロライド、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウムビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(メチルスルホンアミド)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-ブチルピアロイル-アミノ)フェニル〕チタン、

【0144】

ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-(4-クロロベンゾイル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-ベンジル-2,2-ジメチルペンタノイルアミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-(2-エチルヘキシル)-4-トリル-スルホニル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-(3-オキサヘプチル)ベンゾイルアミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-(3,6-ジオキサデシル)ベンゾイルアミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチルスルホニル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(トリフルオロアセチルアミノ)フェニル〕チタン、

【0145】

ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(2-クロロベンゾイル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(4-クロロベンゾイル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-(3,6-ジオキサデシル)-2,2-ジメチルペンタノイルアミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-(3,7-ジメチル-7-メトキシオクチル)ベンゾイルアミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-シクロヘキシルベンゾイルアミノ)フェニル〕チタン、等を挙げることができる。

【0146】

(j)活性エステル化合物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい(j)活性エステル化合物としては、特公昭62-6223記載のイミドスルホネート化合物、特公昭63-14340号、

10

20

30

40

50

特開昭59-174831号記載の活性スルホネート類をあげることができる。

【0147】

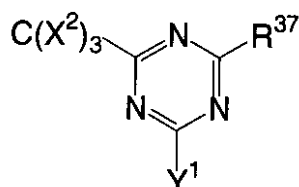
(k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい(k)炭素ハロゲン結合を有する化合物としては、下記一般式(6)から(12)のものを挙げることができる。

【0148】

【化32】

一般式(6)



10

【0149】

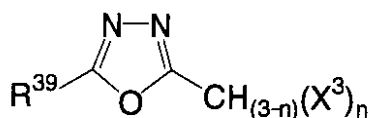
(式中、 X^2 はハロゲン原子を表わし、 Y^1 は $-C(X^2)_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{38}$ 、 $-NR^{38}$ 、 $-OR^{38}$ を表わす。ここで R^{38} はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。また R^{37} は $-C(X^2)_3$ 、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基、を表わす。)

20

【0150】

【化33】

一般式(7)



30

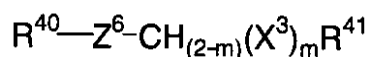
【0151】

(ただし、 R^{39} は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、ニトロ基又はシアノ基であり、 X^3 はハロゲン原子であり、 n は1~3の整数である。)

【0152】

【化34】

一般式(8)



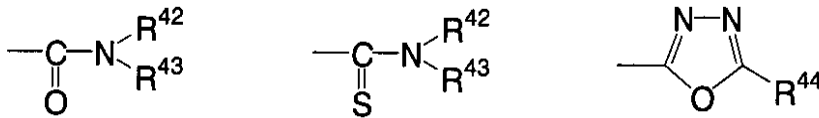
40

【0153】

(ただし、 R^{40} は、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{41} は、以下に示す基又はハロゲンであり、 Z^6 は $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 又は $-SO_2-$ であり、 X^3 はハロゲン原子であり、 m は1又は2である。)

【0154】

【化 3 5】



【 0 1 5 5】

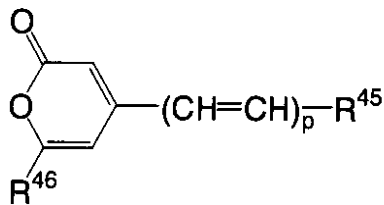
(R⁴²、R⁴³はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリー
ル基又は置換アリール基であり、R⁴⁴は一般式(6)中のR³⁸と同じである。)

10

【 0 1 5 6】

【化 3 6】

一般式(9)



20

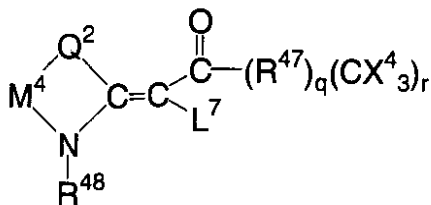
【 0 1 5 7】

(ただし、式中、R⁴⁵は置換されていてもよいアリール基又は複素環式基であり、R⁴⁶は
炭素原子1~3個を有するトリハロアルキル基又はトリハロアルケニル基であり、pは1
、2又は3である。)

【 0 1 5 8】

【化 3 7】

一般式(10)



30

【 0 1 5 9】

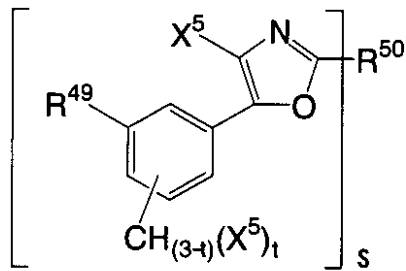
(式(10)は、トリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物を表
す。L⁷は水素原子又は式: CO - (R⁴⁷)_q (C(X⁴)₃)_rの置換基であり、Q²はイ
オウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン-1,2-イレン基、1,
2-フェニレン基又は-N-R-基であり、M⁴は置換又は非置換のアルキレン基又はア
ルケニレン基であるか、又は1,2-アリーレン基であり、R⁴⁸はアルキル基、アラルキ
ル基又はアルコキシアルキル基であり、R⁴⁷は、炭素環式又は複素環式の2価の芳香族基
であり、X⁴は塩素、臭素又はヨウ素原子であり、q=0及びr=1であるか又はq=1
及びr=1又は2である。)

40

【 0 1 6 0】

【化38】

一般式(11)



10

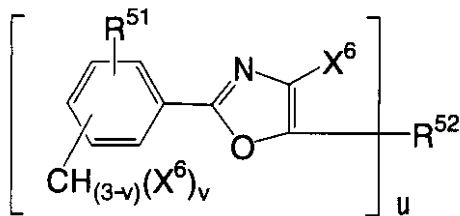
【0161】

(式(11)は、4-ハロゲン-5-(ハロゲノメチル-フェニル)-オキサゾール誘導体を表す。X⁵はハロゲン原子であり、tは1~3の整数であり、sは1~4の整数であり、R⁴⁹は水素原子又はCH_{3-t}X⁵_t基であり、R⁵⁰はs個の置換されていてもよい不飽和有機基である。)

【0162】

【化39】

一般式(12)



20

【0163】

(式(12)は、2-(ハロゲノメチル-フェニル)-4-ハロゲン-オキサゾール誘導体を表す。X⁶はハロゲン原子であり、vは1~3の整数であり、uは1~4の整数であり、R⁵¹は水素原子又はCH_{3-v}X⁶_v基であり、R⁵²はu個の置換されていてもよい不飽和有機基である。)

30

【0164】

このような炭素-ハロゲン結合を有する化合物の具体例としては、たとえば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969)記載の化合物、たとえば、2-フェニル4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(2',4'-ジクロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-n-ノニル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(, , -トリクロルエチル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、たとえば、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メチルスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等

40

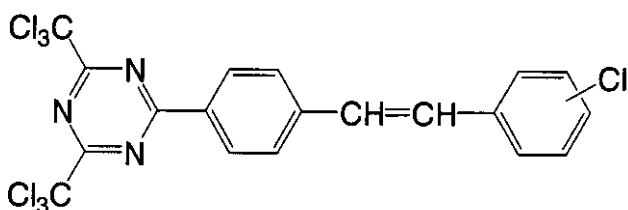
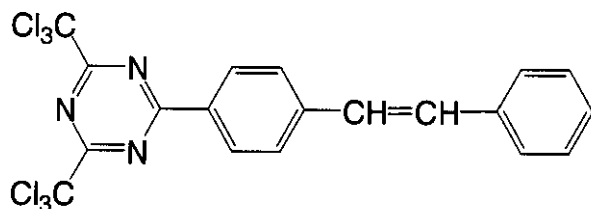
50

、特開昭53-133428号記載の化合物、たとえば、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4,7-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン)、2-(アセナフト-5-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物、例えば、下記化合物等を挙げるができる。

【0165】

【化40】

10



20

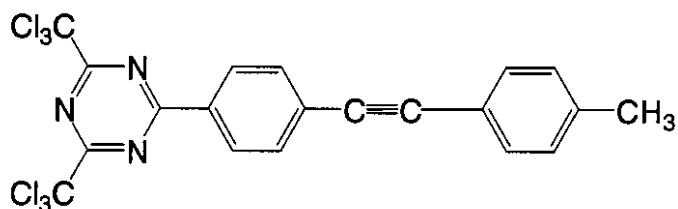
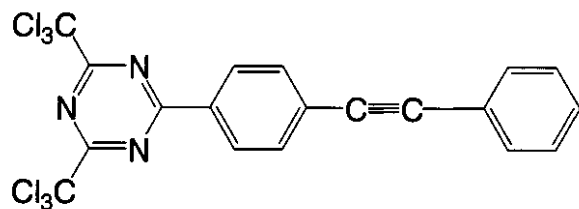
【0166】

また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. 29、1527(1964)記載の化合物、たとえば2-メチル-4,6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げるができる。更に特開昭62-58241号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

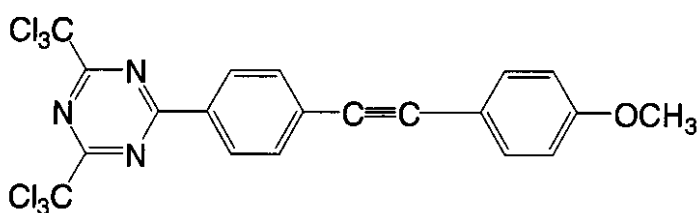
30

【0167】

【化41】



10



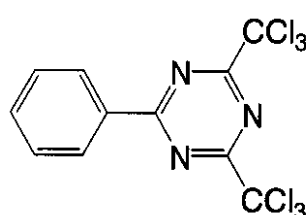
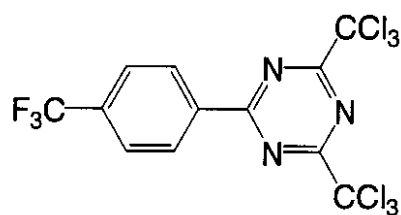
20

【0168】

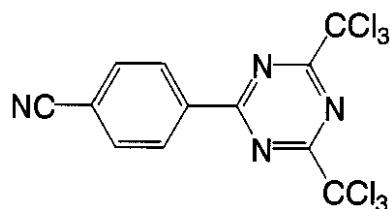
更に特開平5-281728号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0169】

【化42】



30



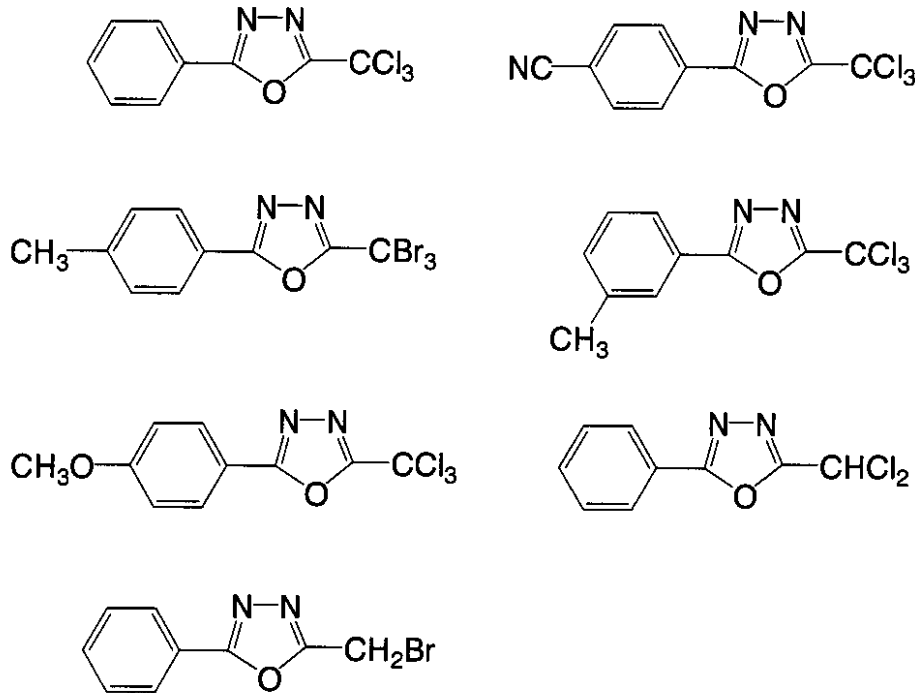
40

【0170】

或いは更にM. P. Hutt、E. F. Elslager及びL. M. Herbel著「Journal of Heterocyclic Chemistry」第7巻(No. 3)、第511頁以降(1970年)に記載されている合成方法に準じて、当業者が容易に合成することができる次のような化合物群、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0171】

【化 4 3】



10

20

【 0 1 7 2 】

(1) アゾ系化合物

本発明に用いられるラジカル開始剤として好ましい (i) アゾ系化合物としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスプロピオニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミドオキシム)、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等を挙げることができる。

30

【 0 1 7 3 】

本発明におけるラジカル開始剤の更により好ましい例としては、上述の (a) 芳香族ケトン類、(b) オニウム塩化合物、(c) 有機過酸化物、(e) ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(i) メタロセン化合物、(k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物、を挙げることができ、更に最も好ましい例としては、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、チタノセン化合物、一般式 (6) であらわされるトリハロメチル-S-トリアジン化合物を挙げることができる。

40

【 0 1 7 4 】

これらのラジカル開始剤は、重合性組成物の全固形分に対し、0.1 ~ 50 質量%、好ましくは、0.5 ~ 30 質量%、特に好ましくは 5 ~ 20 質量%の割合で重合性組成物中に添加することができる。

本発明におけるラジカル開始剤は単独若しくは2種以上の併用によって好適に用いられる。

50

【 0 1 7 5 】

〔 (C) 赤外線吸収剤 〕

本発明の重合性組成物は、赤外光を吸収し、熱エネルギーに変換する赤外線吸収剤を含有することが好ましい。この赤外線吸収剤が吸収し得る波長の露光により、後述するラジカル開始剤のラジカル発生反応や、それによる上記特定重合性化合物の重合反応が促進されるものである。このような赤外線吸収剤としては、公知の分光増感色素又は光を吸収して光ラジカル開始剤と相互作用する染料或いは顔料が挙げられる。

【 0 1 7 6 】

< 分光増感色素或いは染料 >

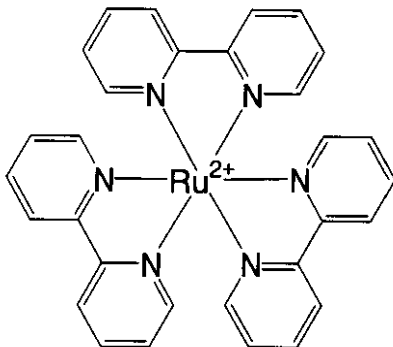
本発明に用いられる (C) 赤外線吸収剤として好ましい分光増感色素又は染料は、多核芳香族類 (例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン)、キサンテン類 (例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミン B、ローズベンガル)、シアニン類 (例えば、チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン)、メロシアニン類 (例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン)、チアジン類 (例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンプルー)、アクリジン類 (例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン)、フタロシアニン類 (例えば、フタロシアニン、メタルフタロシアニン)、ポルフィリン類 (例えば、テトラフェニルポルフィリン、中心金属置換ポルフィリン)、クロロフィル類 (例えば、クロロフィル、クロロフィルン、中心金属置換クロロフィル)、金属錯体 (例えば、下記化合物)、アントラキノン類 (例えば、アントラキノン)、スクアリウム類 (例えば、スクアリウム) 等が挙げられる。

10

20

【 0 1 7 7 】

【 化 4 4 】



30

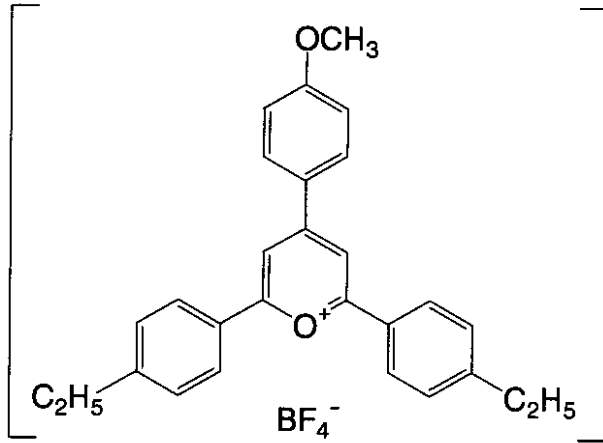
【 0 1 7 8 】

より好ましい分光増感色素又は染料としては、下記に示す各公報に記載の化合物が挙げられる。

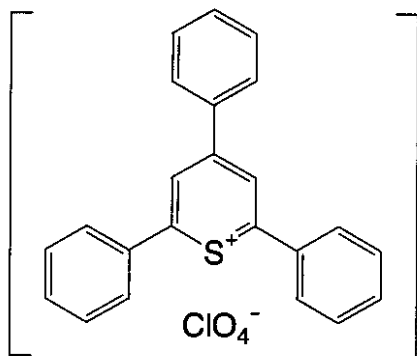
特公昭 4 0 - 2 8 4 9 9 号記載のピリリウム塩類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 1 7 9 】

【化45】



10



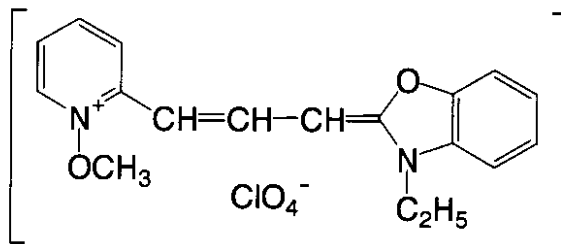
20

【0180】

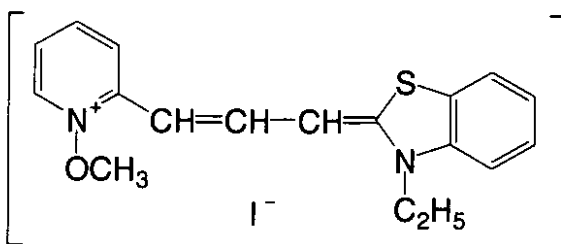
特公昭46-42363号記載のシアニン類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0181】

【化46】



30



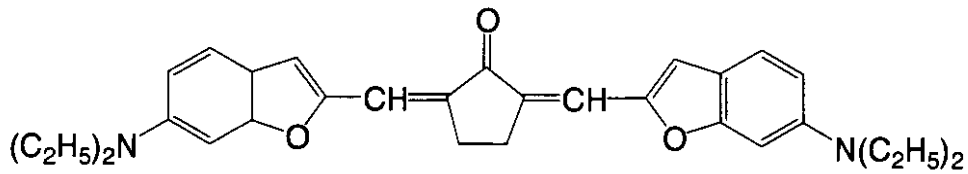
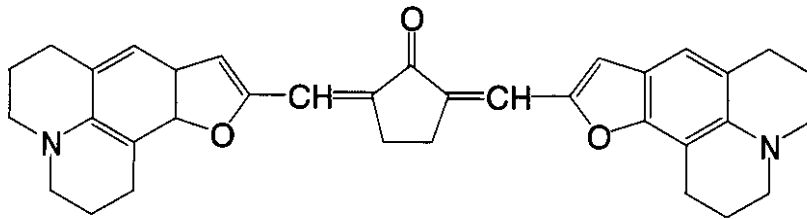
40

【0182】

特開平2-63053号記載のベンゾフラン色素、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0183】

【化47】



10

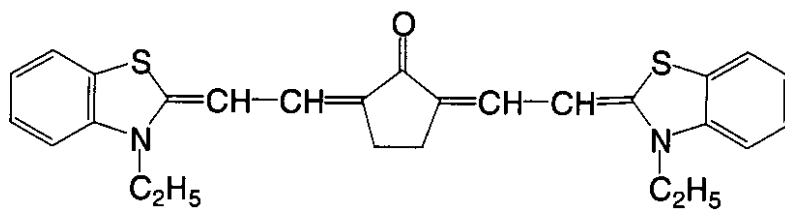
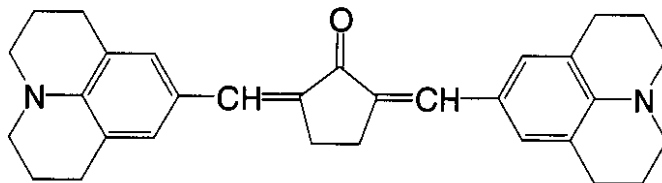
【0184】

特開平2-85858号、特開平2-216154号の共役ケトン色素、例えば、下記化合物が挙げられる。

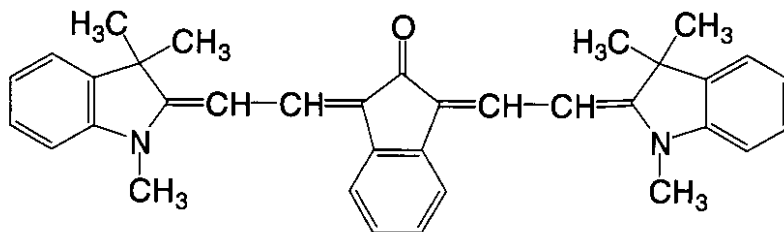
【0185】

20

【化48】



30



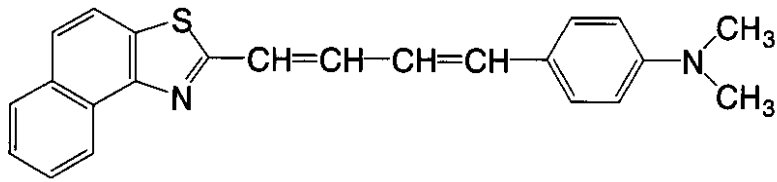
40

【0186】

特開昭57-10605号記載の色素、特公平2-30321号記載のアゾシンナミリデン誘導体、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0187】

【化49】



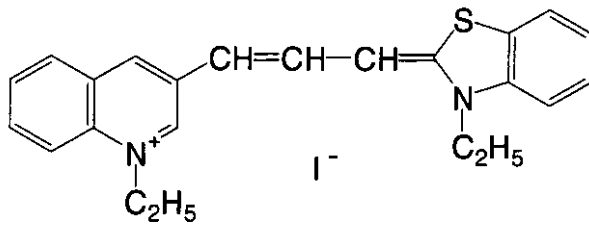
【0188】

特開平1-287105号記載のシアニン系色素、例えば、下記化合物が挙げられる。

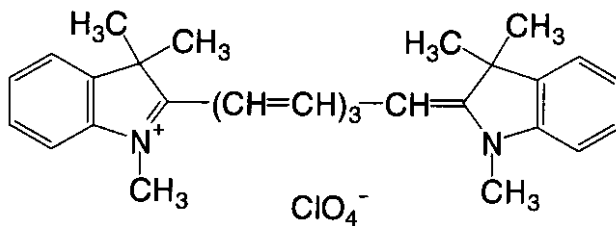
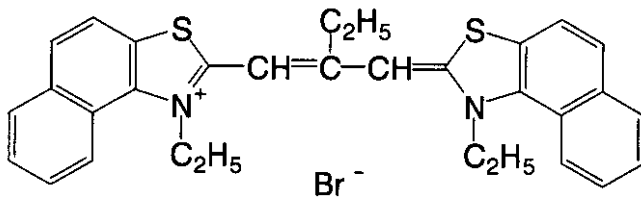
10

【0189】

【化50】



20



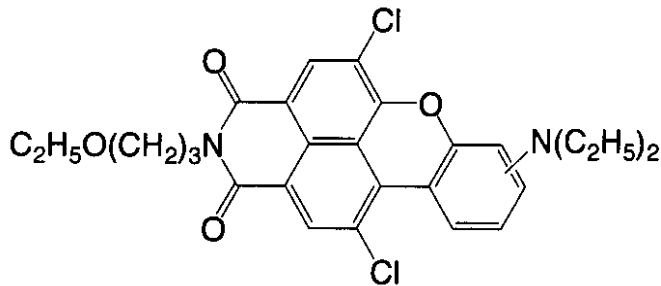
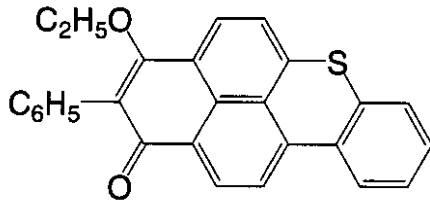
30

【0190】

特開昭62-31844号、特開昭62-31848号、特開昭62-143043号記載のキサンテン系色素、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0191】

【化51】



10

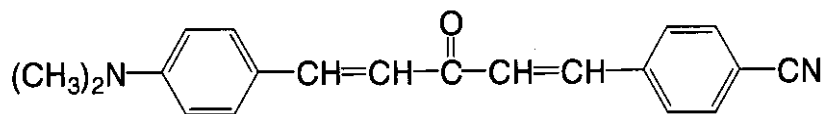
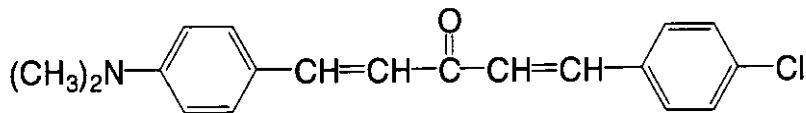
【0192】

特公昭59-28325号記載のアミノスチリルケトン、例えば、下記化合物が挙げられる。

20

【0193】

【化52】



30

【0194】

また、増感色素として特に以下の赤外線吸収剤（染料或いは顔料）も好適に使用される。好ましい前記染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号公報等に記載されているシアニン染料、英国特許434,875号明細書記載のシアニン染料等を挙げることができる。

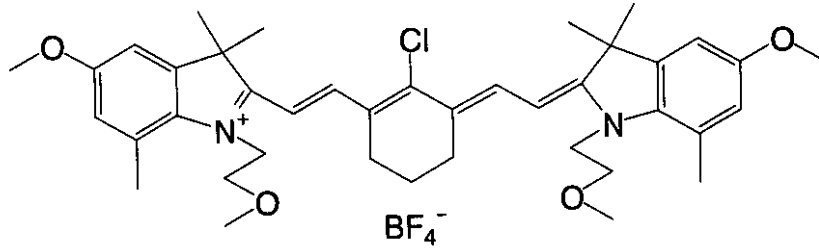
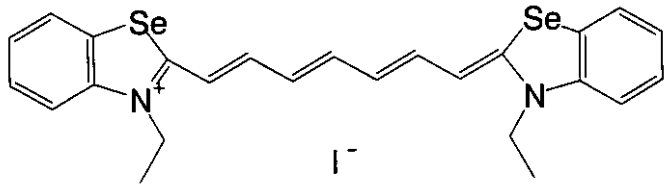
40

【0195】

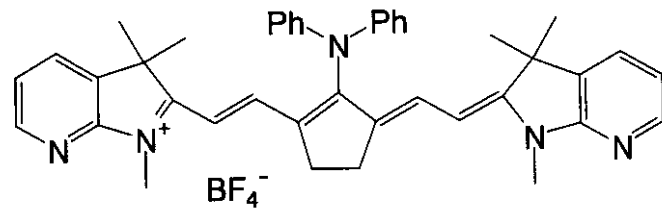
その他、本発明において好適に用いることのできるシアニン色素としては、特開2001-133969公報の段落番号[0017]~[0019]、特開2002-40638公報の段落番号[0012]~[0038]、特開2002-23360公報の段落番号[0012]~[0023]に記載されたものを挙げることができる。また、具体例としては、以下に例示するものも挙げられる。

【0196】

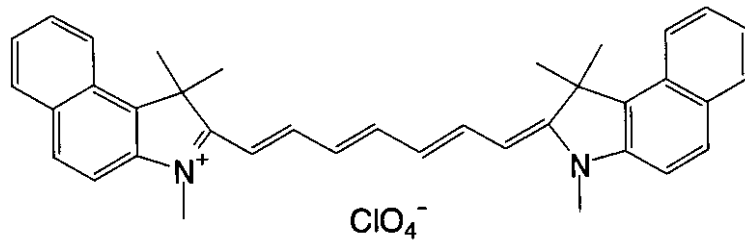
【化53】



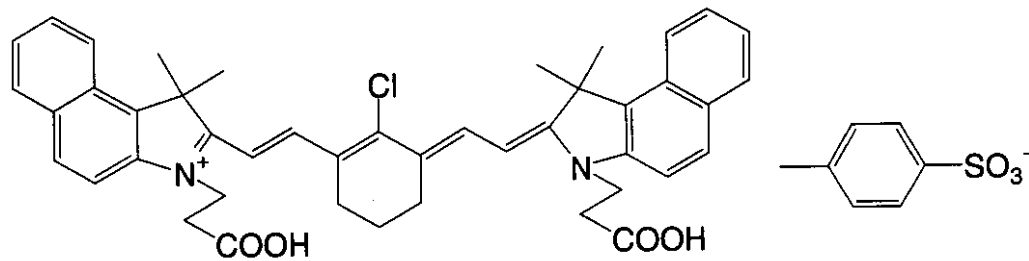
10



20



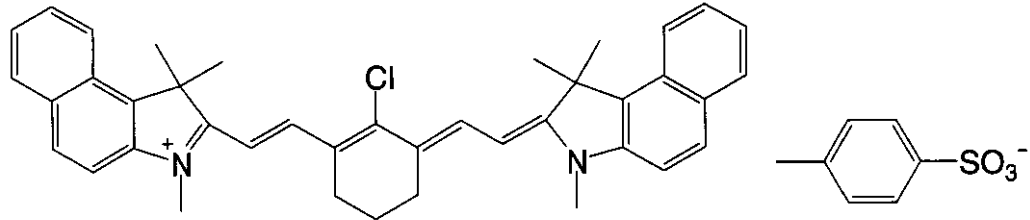
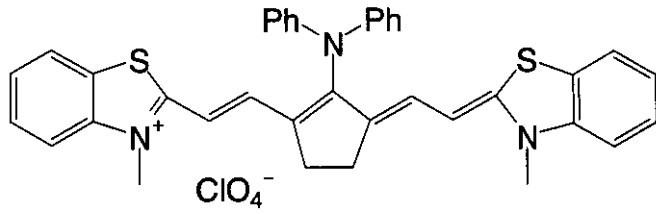
30



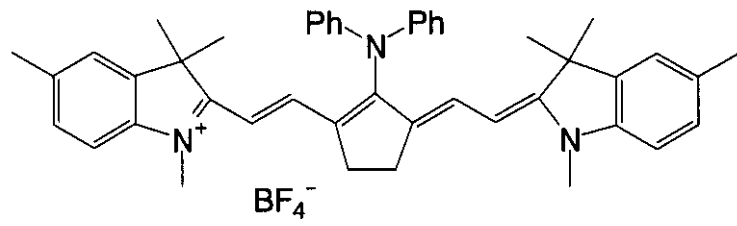
40

【0197】

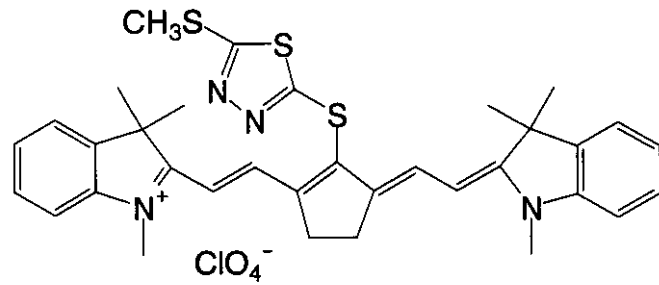
【化 5 4】



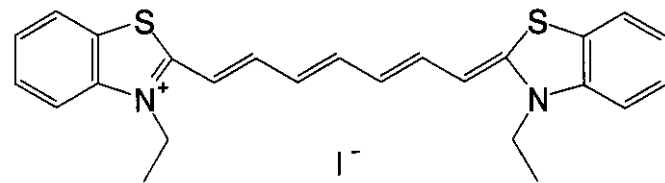
10



20



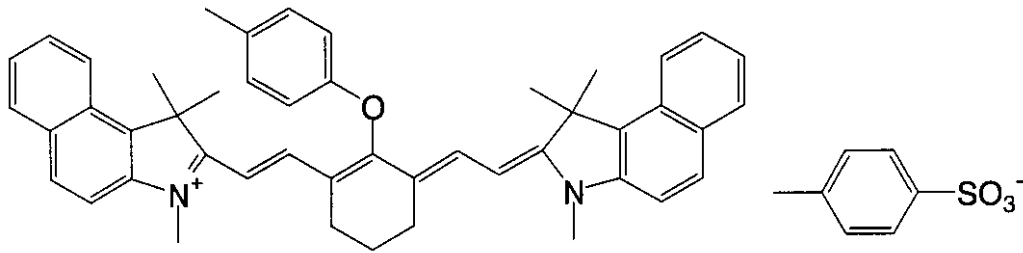
30



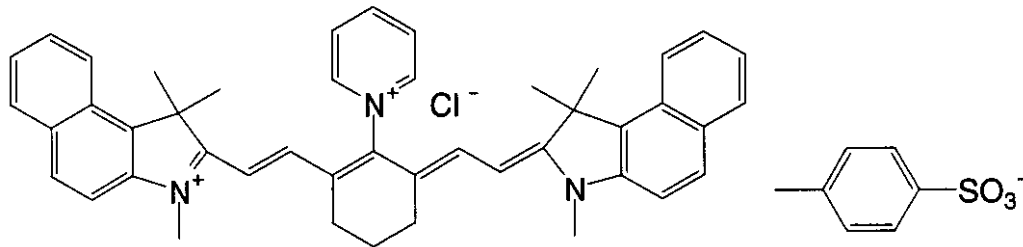
40

【 0 1 9 8 】

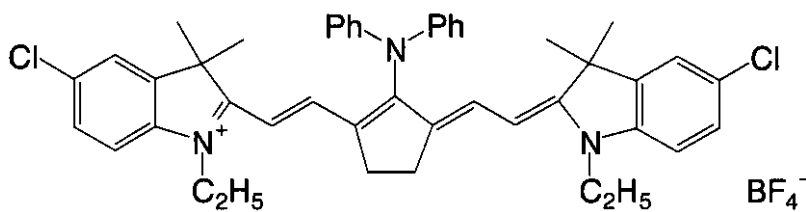
【化55】



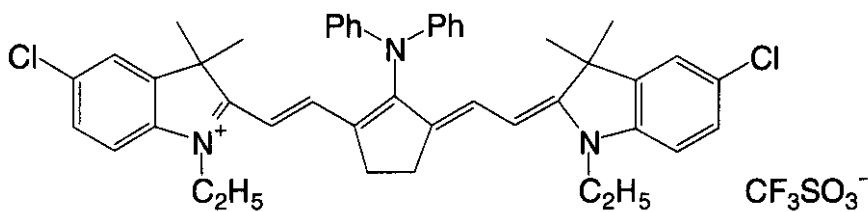
10



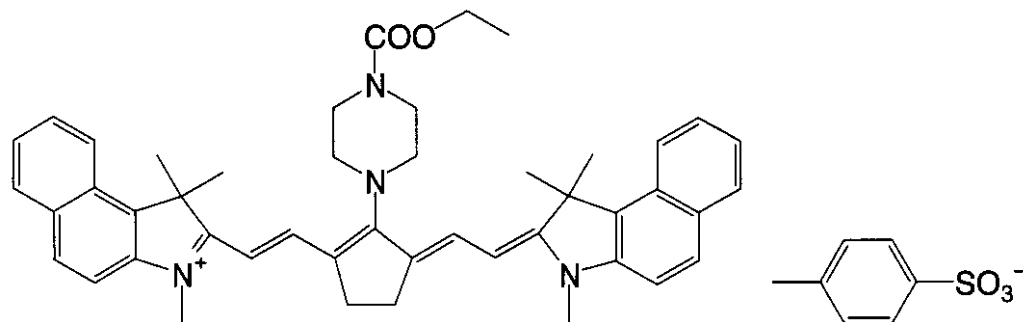
20



30



40



【0199】

また、米国特許第5,156,938号明細書に記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、更に、米国特許第3,881,924号明細書に記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)公報に記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号公報に記載のピリリウム系化合物、特

50

開昭59-216146号公報に記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や、特公平5-13514号、同5-19702号公報に記載されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0200】

また、米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料、EP916513A2号明細書に記載のフタロシアニン系染料も好ましい染料として挙げる事ができる。

【0201】

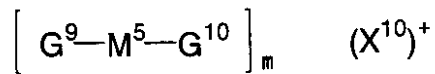
更に、特願平10-79912号公報に記載のアニオン性赤外線吸収剤も、好適に使用することができる。アニオン性赤外線吸収剤とは、実質的に赤外線を吸収する色素の母核にカチオン構造がなく、アニオン構造を有するものを示す。例えば、(イ)アニオン性金属錯体、(ロ)アニオン性カーボンブラック、(ハ)アニオン性フタロシアニン、更に(ニ)下記一般式(i)で表される化合物などが挙げられる。これらのアニオン性赤外線吸収剤の対カチオンは、プロトンを含む一価の陽イオン、或いは多価の陽イオンである。

10

【0202】

【化56】

一般式(i)



20

【0203】

ここで、(イ)アニオン性金属錯体とは、実質的に光を吸収する錯体部の中心金属及び配位子全体でアニオンとなるものを示す。

【0204】

(ロ)アニオン性カーボンブラックは、置換基としてスルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸基等のアニオン基が結合しているカーボンブラックが挙げられる。これらの基をカーボンブラックに導入するには、カーボンブラック便覧第三版(カーボンブラック協会編、1995年4月5日、カーボンブラック協会発行)第12頁に記載されるように、所定の酸でカーボンブラックを酸化する等の手段をとればよい。

30

【0205】

(ハ)アニオン性フタロシアニンは、フタロシアニン骨格に、置換基として、先に(ロ)の説明において挙げたアニオン基が結合し、全体としてアニオンとなっているものを示す。

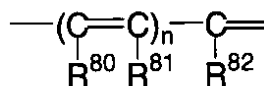
【0206】

次に、前記(ニ)一般式(i)で表される化合物、について、詳細に説明する。前記一般式(i)中、 G^9 はアニオン性置換基を表し、 G^{10} は中性の置換基を表す。 $(X^{10})^+$ は、プロトンを含む1~m価のカチオンを表し、mは1ないし6の整数を表す。 M^5 は共役鎖を表し、この共役鎖 M^5 は置換基や環構造を有していてもよい。共役鎖 M^5 は、下記式で表すことができる。

40

【0207】

【化57】



【0208】

式中、 R^{80} 、 R^{81} 、 R^{82} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキ

50

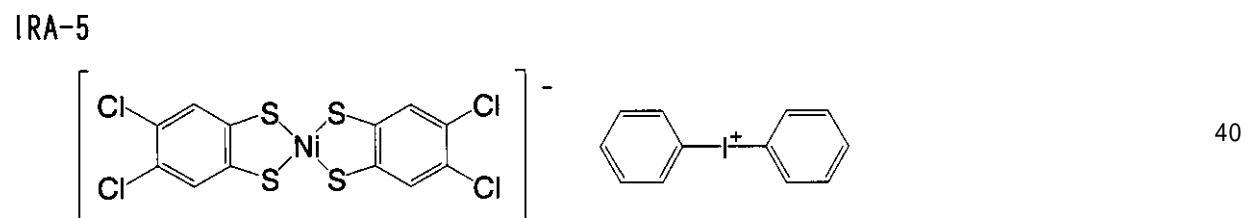
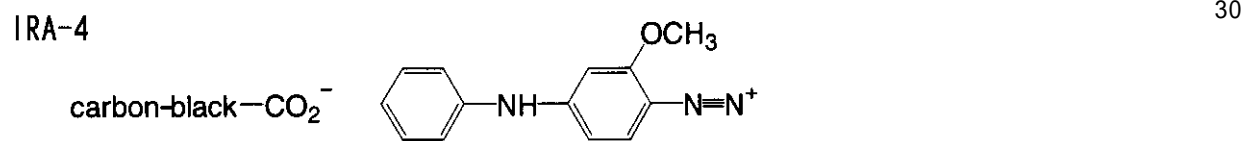
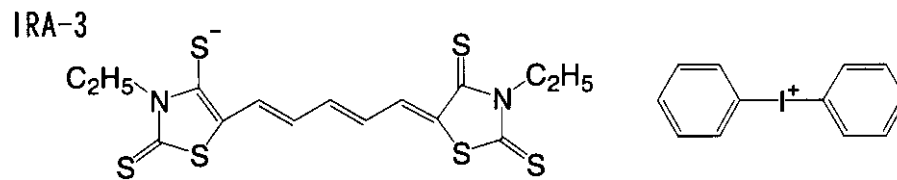
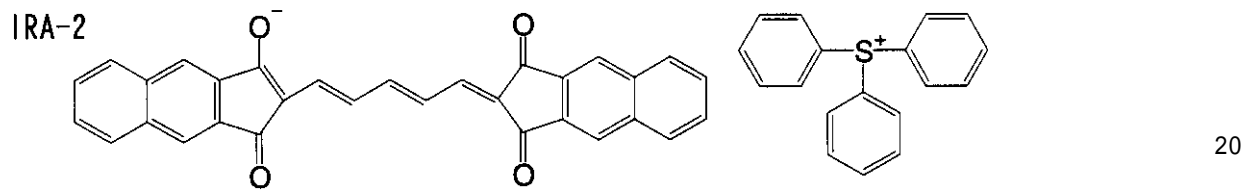
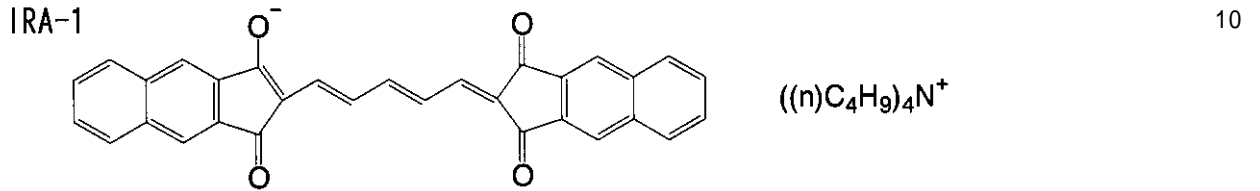
ル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基を表し、これらは互いに連結して環構造を形成していてもよい。nは、1～8の整数を表す。

【0209】

前記一般式(i)で表されるアニオン性赤外線吸収剤のうち、以下のIRA-1～IRA-5のものが、好ましく用いられる。

【0210】

【化58】



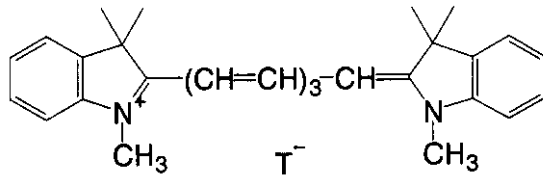
【0211】

また、以下のIRC-1～IRC-44に示すカチオン性赤外線吸収剤も好ましく使用できる。

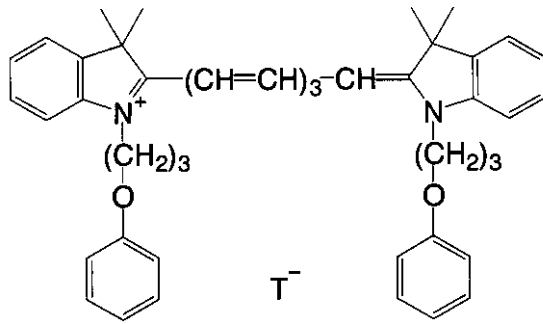
【0212】

【化 5 9】

IRC-1

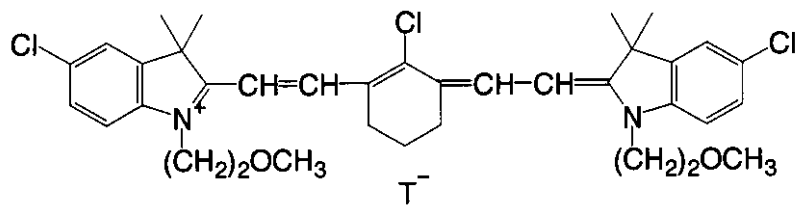


IRC-2



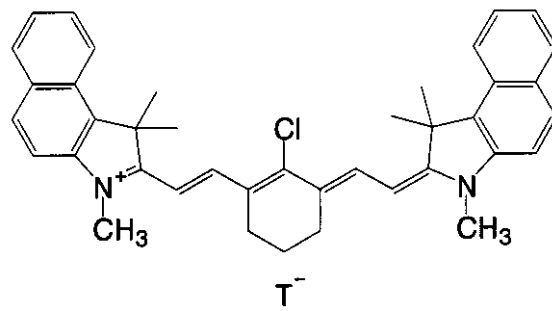
10

IRC-3



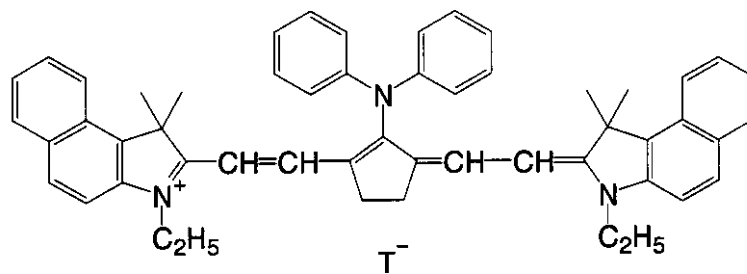
20

IRC-4



30

IRC-5

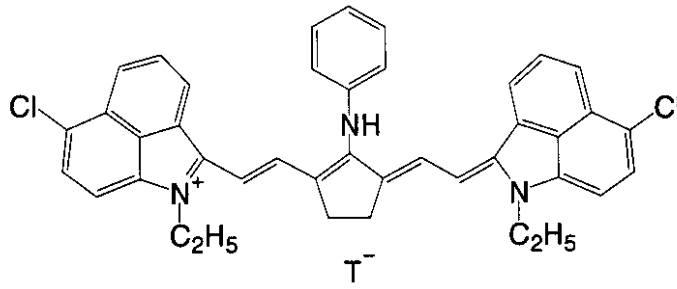


40

【 0 2 1 3 】

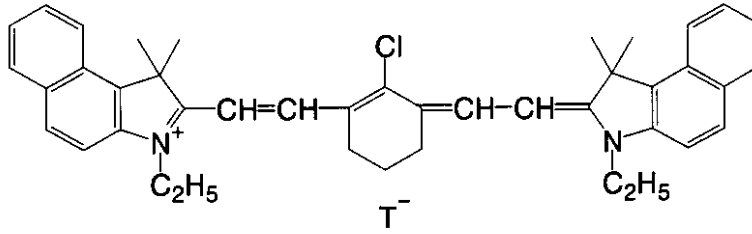
【化 6 0】

IRC-6

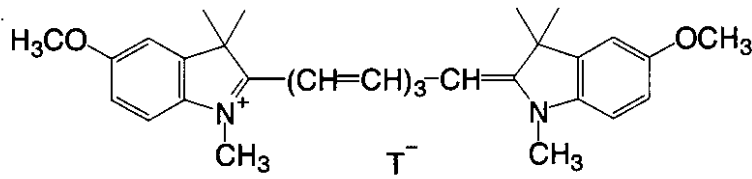


10

IRC-7

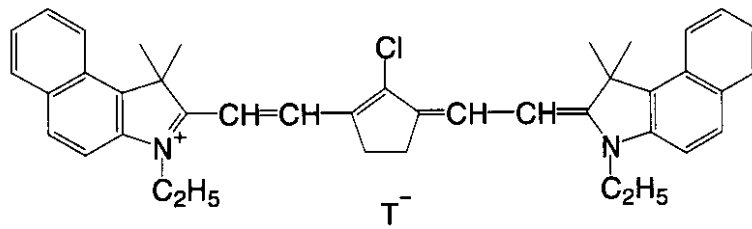


IRC-8



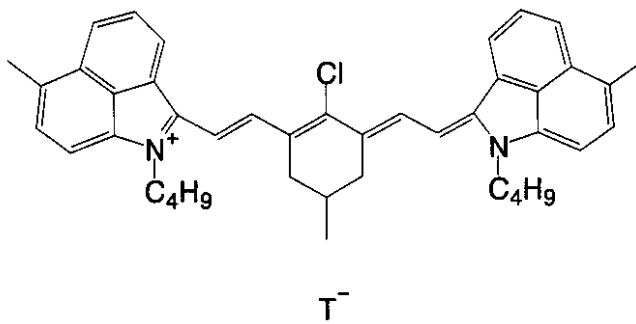
20

IRC-9



30

IRC-10

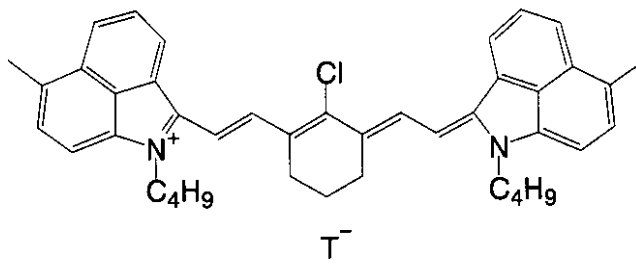


40

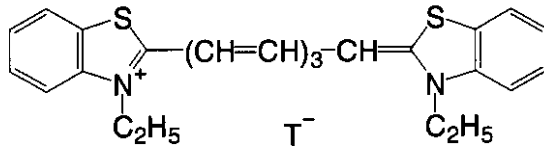
【 0 2 1 4】

【化 6 1】

IRC-11

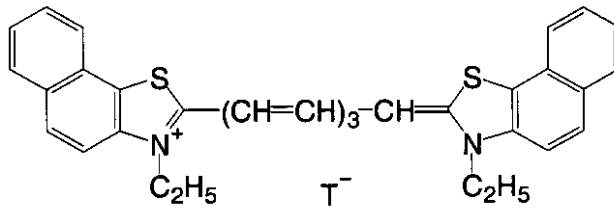


IRC-12



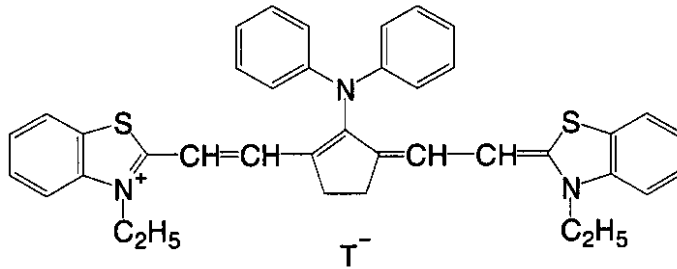
10

IRC-13



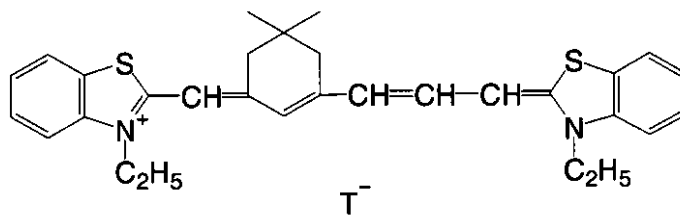
20

IRC-14



30

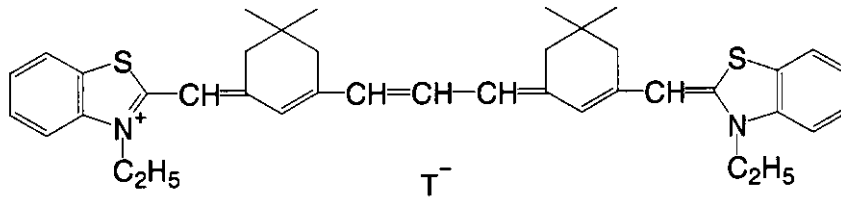
IRC-15



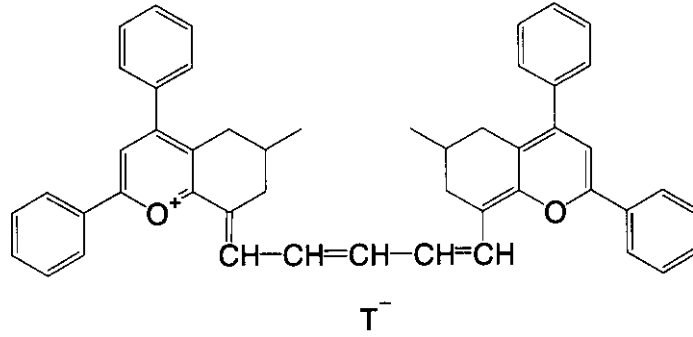
【 0 2 1 5 】

【化 6 2】

IRC-16

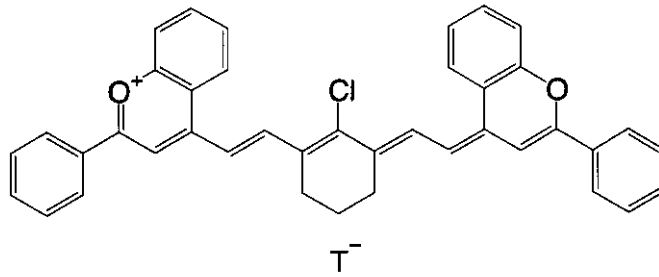


IRC-17



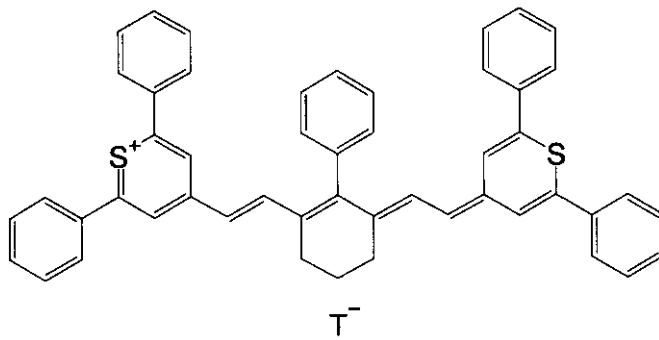
10

IRC-18



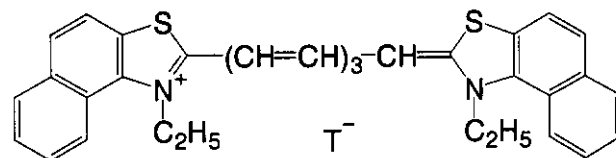
20

IRC-19



30

IRC-20

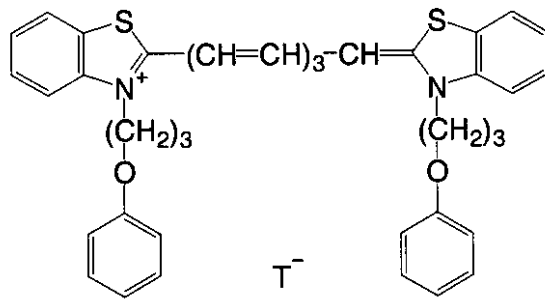


40

【 0 2 1 6 】

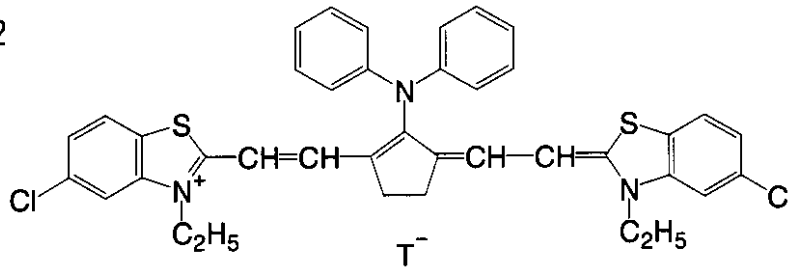
【化 6 3】

IRC-21



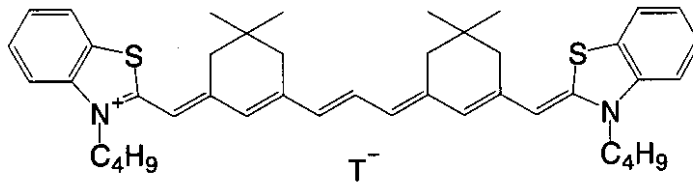
10

IRC-22

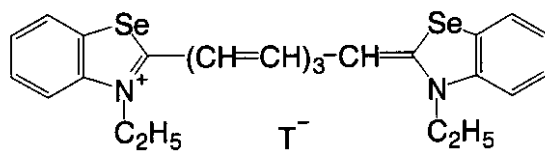


20

IRC-23

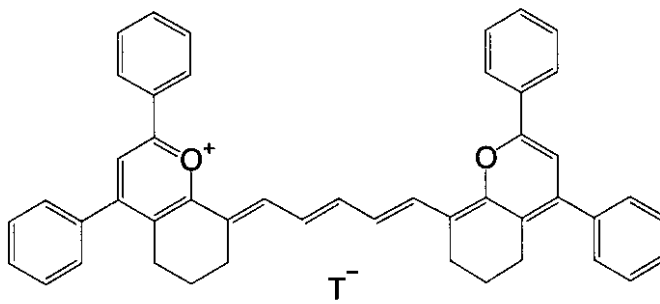


IRC-24



30

IRC-25

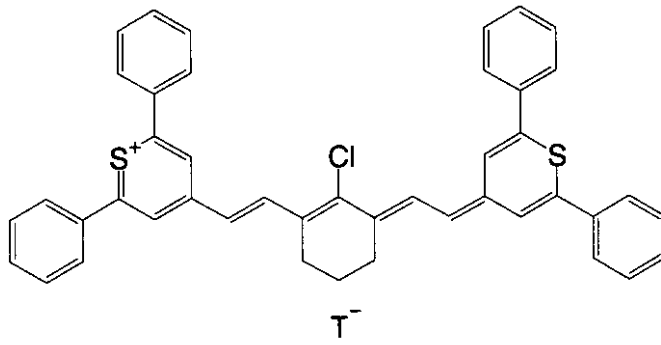


40

【 0 2 1 7 】

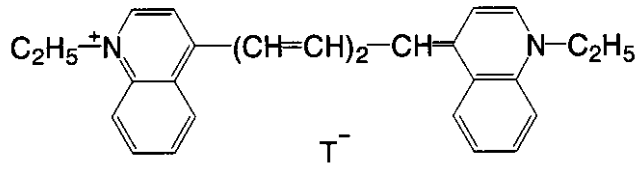
【化 6 4】

IRC-26

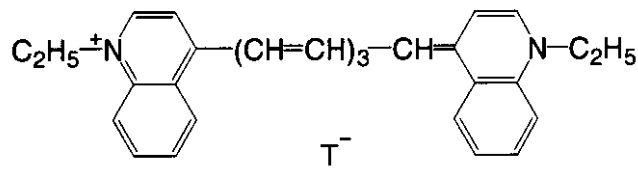


10

IRC-27

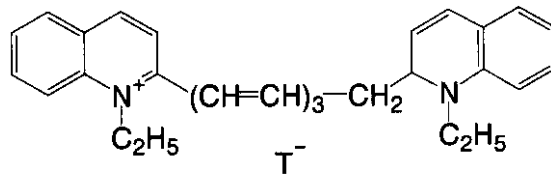


IRC-28



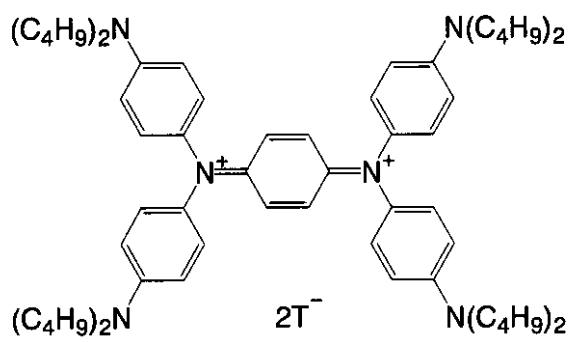
20

IRC-29



30

IRC-30

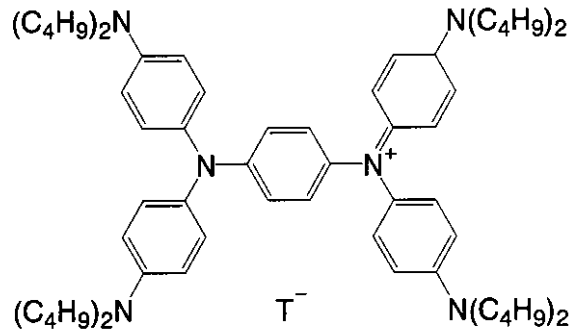


40

【 0 2 1 8 】

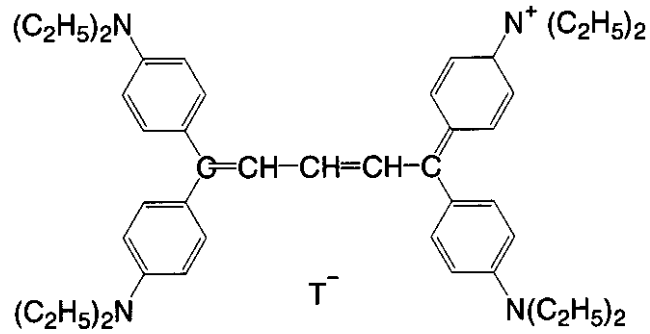
【化 6 5】

IRC-31



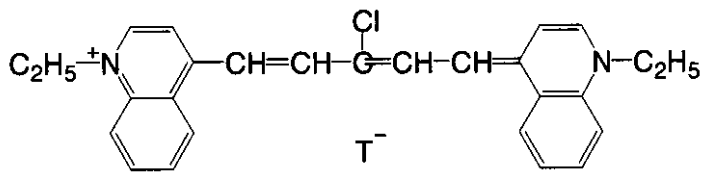
10

IRC-32

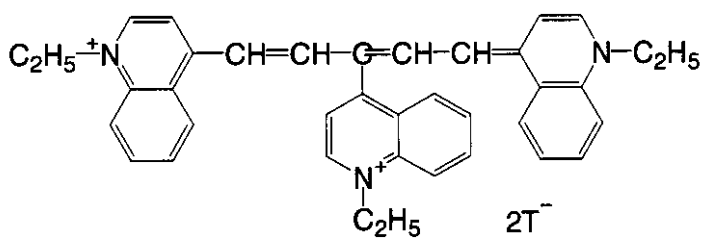


20

IRC-33

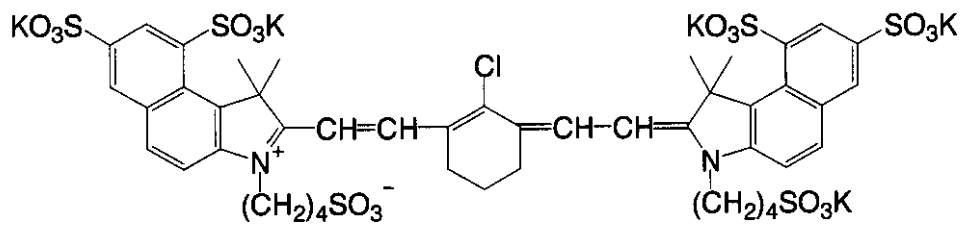


IRC-34



30

IRC-35

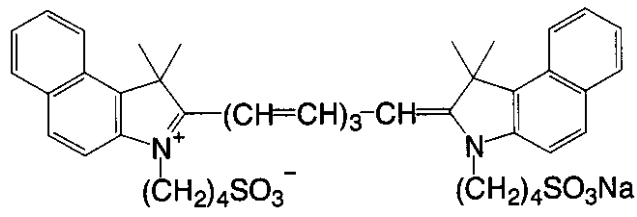


40

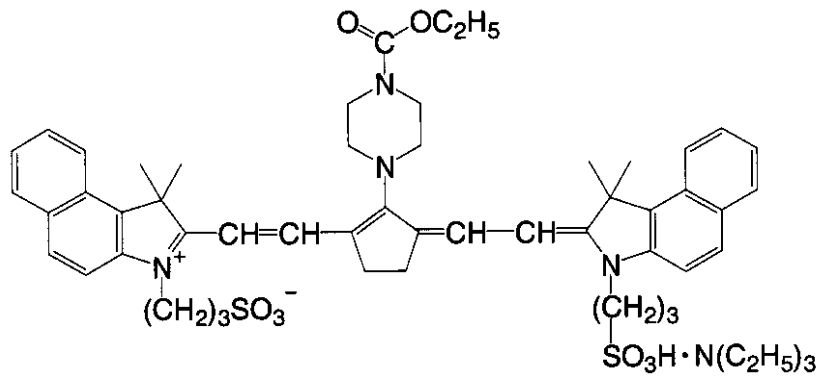
【 0 2 1 9 】

【化 6 6】

IRC-36

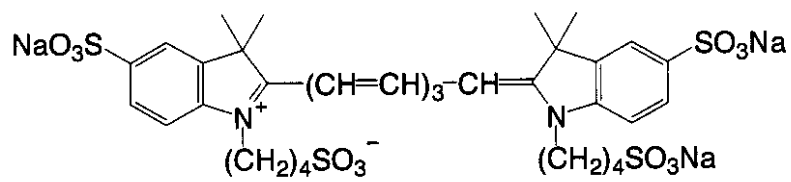


IRC-37



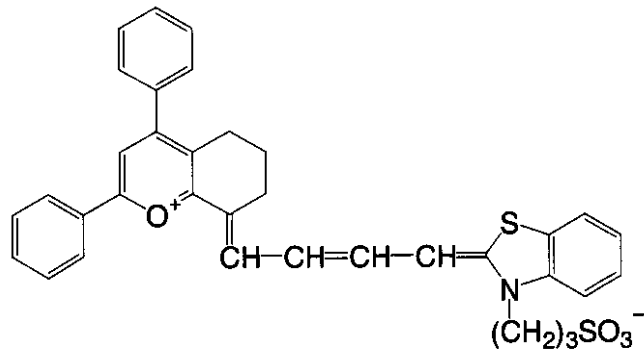
10

IRC-38



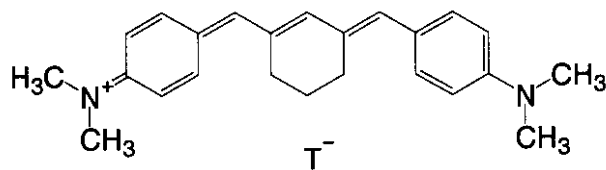
20

IRC-39



30

IRC-40

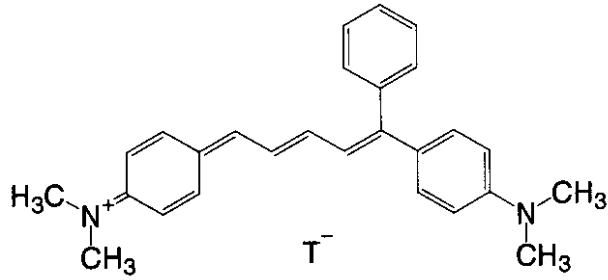


40

【 0 2 2 0】

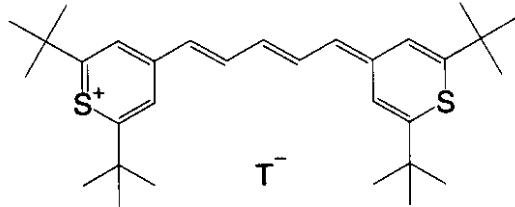
【化 6 7】

IRC-41

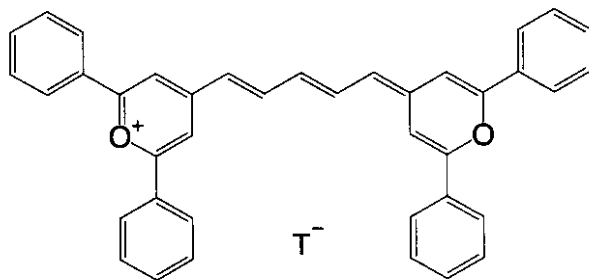


10

IRC-42

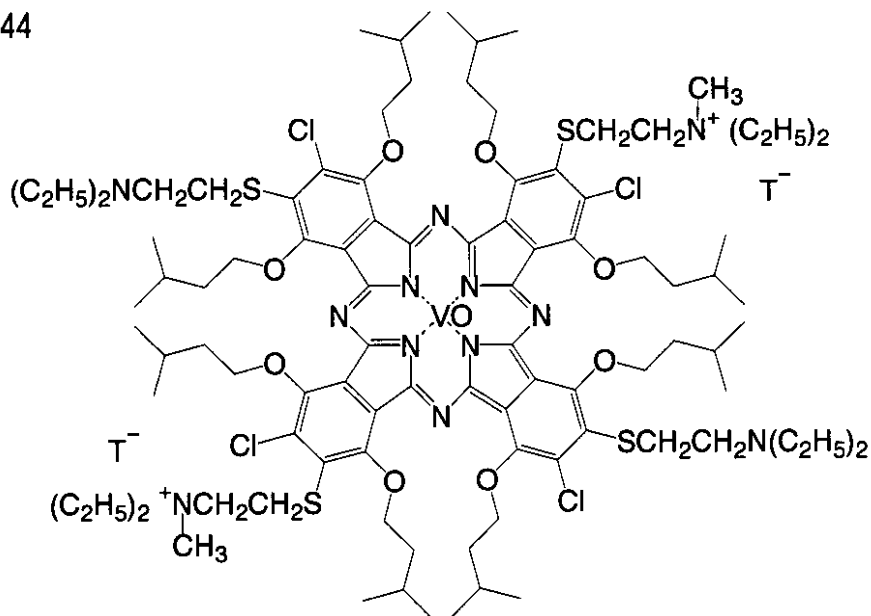


IRC-43



20

IRC-44



30

40

【 0 2 2 1】

前記構造式中、 T^- は、1価の対アニオンを表し、好ましくは、ハロゲンアニオン (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、ルイス酸アニオン (BF_4^- 、 PF_6^- 、 $SbCl_6^-$ 、 ClO_4^-)、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオンである。

【 0 2 2 2】

前記アルキルスルホン酸のアルキルとは、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を意味し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウン

50

デシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s - ブチル基、t - ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1 - メチルブチル基、イソヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、2 - メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2 - ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数 1 から 12 までの直鎖状、炭素原子数 3 から 12 までの分岐状、ならびに炭素原子数 5 から 10 までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0223】

また前記アリールスルホン酸のアリールとは、1 個のベンゼン環からなるもの、2 又は 3 個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と 5 員不飽和環が縮合環を形成したものを表し、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナプテニル基、フルオレニル基、を挙げることができ、これらの中でも、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

10

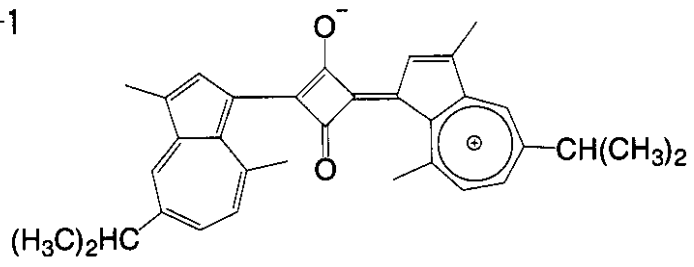
【0224】

また、以下の I R N - 1 ~ I R N - 9 に示す非イオン性赤外線吸収剤も好ましく使用できる。

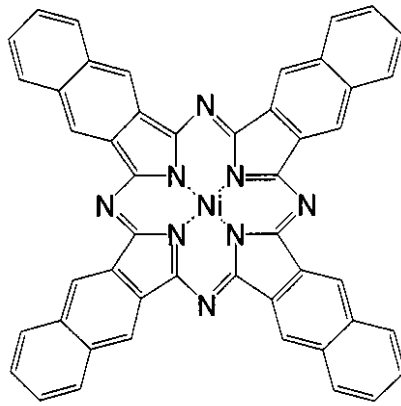
【0225】

【化 6 8】

IRN-1



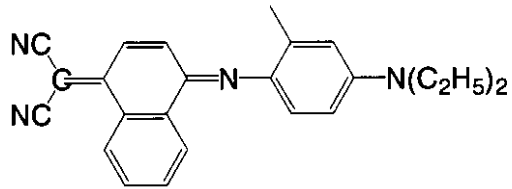
IRN-2



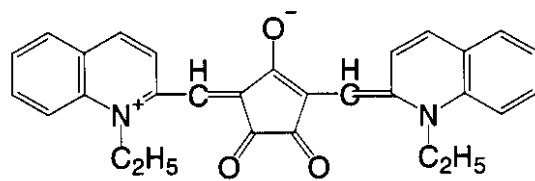
10

20

IRN-3

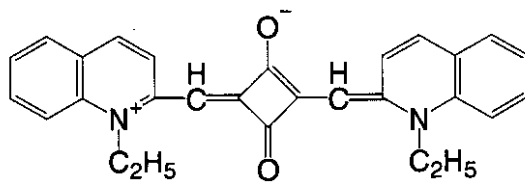


IRN-4



30

IRN-5

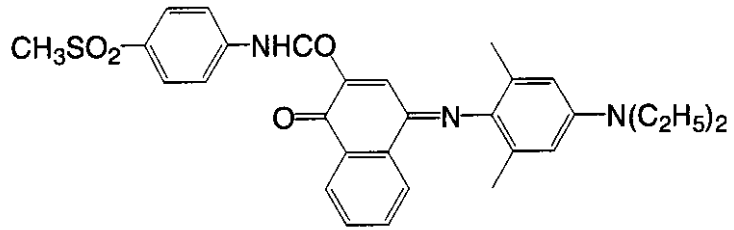


40

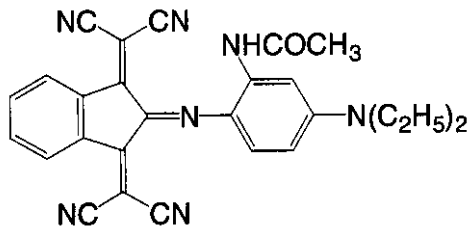
【 0 2 2 6 】

【化 6 9】

IRN-6



IRN-7

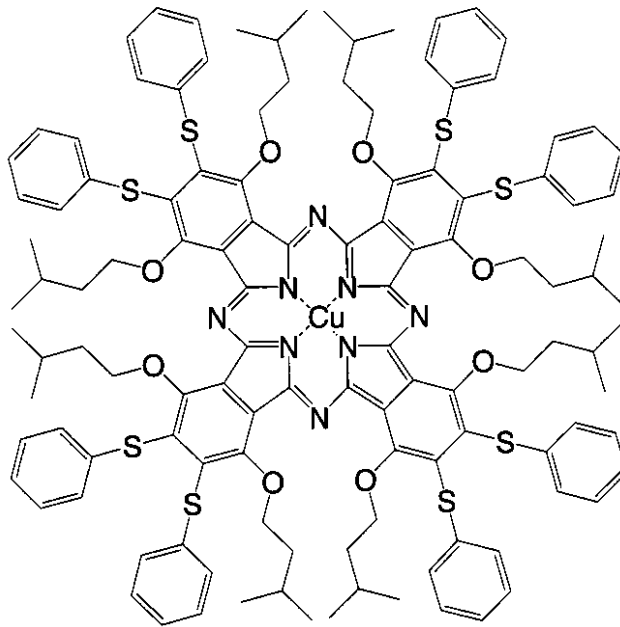


10

【 0 2 2 7 】

【化 7 0】

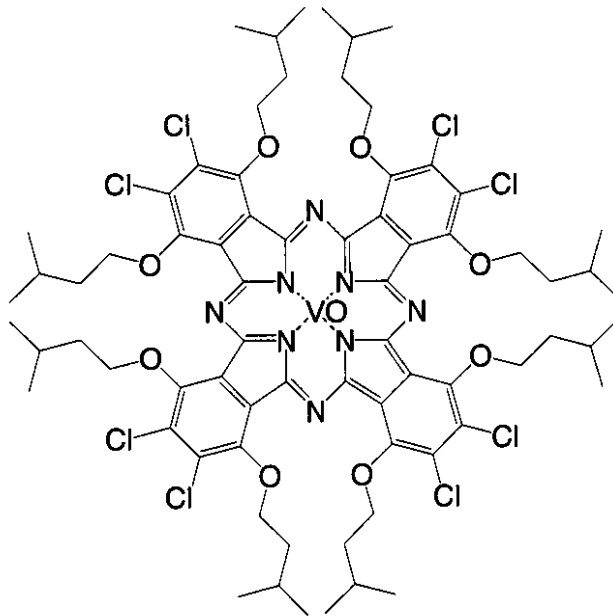
IRN-8



10

20

IRN-9



30

【 0 2 2 8】

前記例示化合物中、特に好ましいアニオン性赤外線吸収剤としてはIRA-1が、カチオン性赤外線吸収剤としてはIRC-7、IRC-30、IRC-40、及びIRC-42が、非イオン性赤外線吸収剤としてはIRN-9が挙げられる。

40

【 0 2 2 9】

< 顔料 >

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【 0 2 3 0】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫

50

色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0231】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

10

【0232】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが更に好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の記録層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると記録層の均一性の点で好ましくない。

【0233】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

20

【0234】

なお、本発明の重合性組成物の硬化反応を促進するために添加される赤外線吸収剤は組成物中に他の成分とともに直接添加してもよいが、これに隣接する別の層を設けて、そこへ添加しても同様の効果を得ることができる。

特に、本発明の重合性組成物を後述する画像記録材料のネガ型記録層の材料として使用する場合、該記録層と同一の層に添加してもよいし、別の層を設け、そこへ添加してもよいが、ネガ型画像記録材料を作製した際に、記録層の波長 300nm ～ 1200nm の範囲における吸収極大での光学濃度が、 0.1 ～ 3.0 の間にあることが、感度の観点から好ましい。光学濃度は前記増感色素の添加量と記録層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。記録層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの記録層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に記録層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

30

また、本発明の重合性組成物における赤外線吸収剤の含有量としては、画像記録材料等の記録層に適用する場合も同様に、重合性組成物の全固形分量に対し、 0.01 ～ 20 質量%が好ましく、 0.01 ～ 10 質量%がより好ましく、 0.02 ～ 5 質量%が特に好ましい。

40

【0235】

〔(D) バインダーポリマー〕

本発明の重合性組成物においては、皮膜特性向上などの目的で、必要に応じて、(D) バインダーポリマーを使用することができる。バインダーポリマーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、公知のものを任意に使用できる。好ましくは水現像或いは弱アルカリ水現像を可能とするために、水或いは弱アルカリ水に可溶性又は膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポ

50

リマーは、記録層の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水或いは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

10

【0236】

特にこれらの中で、ベンジル基又はアリル基と、カルボキシル基を側鎖に有する(メタ)アクリル樹脂及び特開2000-187322号公報、特開2002-62648号、特願2001-253217号、特願2002-287920号、特開2002-62648号などに記載されている側鎖に二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂が、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0237】

また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等に記載される酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。

20

【0238】

更に、この他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。

【0239】

本発明で使用される(D)バインダーポリマーの重量平均分子量については好ましくは5000以上であり、更に好ましくは1万~30万の範囲であり、数平均分子量については好ましくは1000以上であり、更に好ましくは2000~25万の範囲である。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、更に好ましくは1.1~1.0の範囲である。

30

これらのバインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0240】

本発明で使用されるバインダーポリマーは従来公知の方法により合成できる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いられる。

40

本発明で使用されるポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過氧化物開始剤等公知の化合物が使用できる。

【0241】

本発明で使用されるバインダーポリマーは単独で用いても混合して用いてもよい。本発明の重合性組成物を画像記録材料の記録層等として適用する場合も同様に、これらバインダーポリマーを添加量は、画像形成性の観点等から、重合性組成物の全固形分に対し20

50

～ 95 質量%、好ましくは 30 ～ 90 質量%の割合で添加される。

【0242】

また、化合物(A)を含む重合性基含有化合物とバインダーポリマーとの含有比は、質量比で 1/9 ～ 7/3 の範囲とするのが好ましい。

【0243】

本発明の重合性組成物には、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。

10

【0244】

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、画像記録材料の記録層等に適用する場合も同様に、重合性組成物の全固形分に対し、0.01～10質量%の割合である。

【0245】

また、本発明においては、重合性組成物の調製中或いは保存中において重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の質量に対して約0.01質量%～約5質量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.1質量%～約10質量%が好ましい。

20

【0246】

以上のようにして得られた本発明の重合性組成物は、感度、保存安定性に優れた重合性組成物であり、3次元光造形やホログラフィー、平版印刷用版材、カラープルーフ、フォトレジスト及びカラーフィルター等の画像記録材料や、インク、塗料、及び接着剤等に用いることができ、特に、平版印刷版原版等のネガ型画像記録材料の記録層として好適に用いられる。

30

【0247】

〔画像記録材料への応用〕

本発明の画像記録材料は、支持体上に、本発明の重合性組成物を含む記録層を備えてなることを特徴とする画像記録材料である。以下では、本発明の画像記録材料の好適な態様として、平版印刷版原版を例に説明をするが、本発明はこれに限定されるものではない。

40

【0248】

本発明の画像記録材料の好適な態様である平版印刷版原版は、支持体上に、本発明の重合性組成物を含む記録層を備えてなり、必要に応じて、バックコート層、中間層、保護層等の他の層を備えていてもよい。

【0249】

本発明の重合性組成物を、平版印刷版原版の記録層として用いる際は、上記重合性組成物を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。また、目的に応じて、後述する種々の添加剤、バックコート層、中間層、保護層なども同様に

50

して形成することができる。

【0250】

記録層塗布液に使用される溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50質量%である。

10

【0251】

また、塗布、乾燥後に得られる支持体上の記録層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば、感度や皮膜特性の観点から、一般的に0.5～5.0g/m²が好ましい。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【0252】

また、本発明の重合性組成物は、後述するように、主として平版印刷版原版の記録層に好適に適用されるが、そのような記録層の現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号や特開平3-208514号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号に記載されているような両性界面活性剤、特開昭62-170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。

20

【0253】

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0254】

両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルボリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N,N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンK、第一工業（株）製）等が挙げられる。

30

【0255】

上記各界面活性剤の記録層塗布液中に占める割合は、0.05～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

【0256】

更に、本発明に係る記録層塗布液中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

40

【0257】

（支持体）

本発明の重合性組成物を用いて平版印刷版原版を形成する場合に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース

50

、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)等が挙げられる。これらは、樹脂フィルムや金属板などの単一成分のシートであっても、2以上の材料の積層体であってもよく、例えば、上記のごとき金属がラミネート、若しくは蒸着された紙やプラスチックフィルム、異種のプラスチックフィルム同志の積層シート等が含まれる。

【0258】

前記支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々10質量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。

前記アルミニウム板の厚みは、およそ0.1~0.6mm程度、好ましくは0.15~0.4mm、特に好ましくは0.2~0.3mmである。

【0259】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、パフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

【0260】

このように粗面化されたアルミニウム板は、所望により、アルカリエッチング処理、中和処理を経て、表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施すことができる。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸或いはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0261】

陽極酸化処理の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1~80質量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。

陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²以上が好適であるが、より好ましくは2.0~6.0g/m²の範囲である。陽極酸化被膜が1.0g/m²未満であると耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付く易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

尚、このような陽極酸化処理は平版印刷版の支持体の印刷に用いる面に施されるが、電気力線の裏回りにより、裏面にも0.01~3g/m²の陽極酸化被膜が形成されるのが一般的である。

【0262】

支持体表面の親水化処理は、上記陽極酸化処理の後に施されるものであり、従来より知られている処理法が用いられる。このような親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,7

10

20

30

40

50

34号公報に開示されているようなアルカリ金属珪酸塩（例えば、珪酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコニウム酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号公報に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。

これらの中で、本発明において特に好ましい親水化処理は珪酸塩処理である。珪酸塩処理について、以下に説明する。

【0263】

上述の如き処理を施したアルミニウム板の陽極酸化皮膜を、アルカリ金属珪酸塩が0.1~30質量%、好ましくは0.5~10質量%であり、25℃でのpHが10~13である水溶液に、例えば15~80℃で0.5~120秒浸漬する。アルカリ金属珪酸塩水溶液のpHが10より低いと液はゲル化し13.0より高いと酸化皮膜が溶解されてしまう。本発明に用いられるアルカリ金属珪酸塩としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属珪酸塩水溶液のpHを高くするために使用される水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩若しくは第IVB族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、燐酸塩、酢酸塩、蓚酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第IVB族金属塩として、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、蓚酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げることができる。アルカリ土類金属塩若しくは、第IVB族金属塩は単独又は2以上組み合わせ使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は0.01~10質量%であり、更に好ましい範囲は0.05~5.0質量%である。

珪酸塩処理により、アルミニウム板表面上の親水性が一層改善されるため、印刷の際、インクが非画像部に付着しにくくなり、汚れ性能が向上する。

【0264】

（バックコート層）

支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては、特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物及び特開平6-35174号公報記載の有機又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。

これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから与えられる金属酸化物の被覆層が耐現像性に優れており特に好ましい。

【0265】

（中間層）

本発明における平版印刷版原版には、記録層と支持体との間の密着性や汚れ性を改善する目的で、中間層を設けてもよい。このような中間層の具体例としては、特公昭50-7481号、特開昭54-72104号、特開昭59-101651号、特開昭60-149491号、特開昭60-232998号、特開平3-56177号、特開平4-282637号、特開平5-16558号、特開平5-246171号、特開平7-159983号、特開平7-314937号、特開平8-202025号、特開平8-320551号、特開平9-34104号、特開平9-236911号、特開平9-269593号、特開平10-69092号、特開平10-115931号、特開平10-161317号、特開平10-260536号、特開平10-282682号、特開平11-84674号、特願平8-225335号、特願平8-270098号、特願平9-195863号、特願平9-195864号、特願平9-89646号、特願平9-106068号、特願平9-183834号、特願平9-264311号、特願平9-127232号、特願

平 9 - 2 4 5 4 1 9 号、特願平 1 0 - 1 2 7 6 0 2 号、特願平 1 0 - 1 7 0 2 0 2 号、特願平 1 1 - 3 6 3 7 7 号、特願平 1 1 - 1 6 5 8 6 1 号、特願平 1 1 - 2 8 4 0 9 1 号、特願 2 0 0 0 - 1 4 6 9 7 号等に記載のものを挙げる事ができる。

【 0 2 6 6 】

(保護層)

本発明における平版印刷版原版には、通常、露光を大気中で行うため、前述の記録層の上に、更に、保護層（オーバーコート層とも呼ばれる）を設けることが好ましい。保護層は、記録層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の記録層への混入を防止し、大気中での露光を可能とする。従って、このような保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、更に、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できることが望ましい。このような、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第 3、458、311号、特公昭 55-49729号に詳しく記載されている。保護層に使用できる材料としては、例えば、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることがよく、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られているが、これらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的に最も良好な結果を与える。

【 0 2 6 7 】

保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル及びアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を有していてもよい。ポリビニルアルコールの具体例としては 71 ~ 100% 加水分解され、分子量が 300 から 2400 の範囲のものを挙げる事ができる。具体的には、株式会社クラレ製の PVA - 105、PVA - 110、PVA - 117、PVA - 117H、PVA - 120、PVA - 124、PVA - 124H、PVA - CS、PVA - CST、PVA - HC、PVA - 203、PVA - 204、PVA - 205、PVA - 210、PVA - 217、PVA - 220、PVA - 224、PVA - 217EE、PVA - 217E、PVA - 220E、PVA - 224E、PVA - 405、PVA - 420、PVA - 613、L - 8 等が挙げられる。

保護層の成分（PVA の選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性その他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用する PVA の加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また、画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を親油性の感光層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。これに対し、これら 2 層間の接着性を改善すべく種々の提案がなされている。例えば、米国特許出願番号第 292,501号、米国特許出願番号第 44,563号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョン又は水不溶性ビニルピロリドン - ビニルアセテート共重合体などを 20 ~ 60 質量% 混合し、記録層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。

本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。このような保護層の塗布方法については、例えば、米国特許第 3,458,311号、特公昭 55-49729号に詳しく記載されている。

従って、本発明においては、接着力、感度、不要なカブリの観点から、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンを併用することが好ましい。添加量比（質量比）は、ポリビニルアルコール / ポリビニルピロリドンが 3 / 1 以下であることが好ましい。塗布質量

10

20

30

40

50

としては、 $1.0 \text{ g/m}^2 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

【0268】

従って、本発明においては、接着力、感度、不要なカブリの観点から、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとを併用することが好ましい。添加量比（質量比）は、ポリビニルアルコール／ポリビニルピロリドンが3／1以下であることが好ましい。塗布質量としては、 $1.0 \text{ g/m}^2 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

【0269】

（露光、現像及び印刷）

上述された支持体表面に、本発明の重合性組成物を適用して記録層を形成した平版印刷版原版は、赤外線レーザーで記録することができる。また、紫外線ランプやサーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。本発明においては、波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーにより画像露光されることが好ましい。

10

【0270】

赤外線レーザーにより露光した後、本発明の重合性組成物を適用して記録層を形成した平版印刷版原版は、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。

【0271】

現像液として、アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明の重合性組成物の現像液及び補充液としては、従来公知のアルカリ性水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独又は2種以上を組み合わせ用いられる。

20

【0272】

更に、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液と同じもの又は、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷版原版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

30

【0273】

現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。好ましい有機溶剤としてはベンジルアルコール等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール若しくはその誘導体、又はポリプロピレングリコール若しくはその誘導体等の添加も好ましい。また、アラビット、ソルビット、マンニット等の非還元糖を添加することもできる。

40

【0274】

更に、現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸又は亜硫酸水素酸のナトリウム塩及びカリウム塩等の無機塩系還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0275】

以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の重合性組成物を平版印刷版原版の記録層に適用した場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせ用いることができる。

50

【0276】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。

また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

10

【0277】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。

平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

【0278】

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ又はスキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

20

整面液の塗布量は一般に0.03～0.8g/m²(乾燥質量)が適当である。

整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ(例えば、富士写真フイルム(株)より販売されているバーニングプロセッサ:BP-1300)等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0279】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の従来行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含む整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

30

【0280】

このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等に向けられ、多数枚の印刷に用いられる。

【実施例】

【0281】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本実施例においては、本発明の重合性組成物を記録層として用いた平版印刷版についての評価を行い、その評価を本発明の重合性組成物の評価とする。

【0282】

40

[参考例1～2、実施例3～17、比較例1、2]

(支持体の作製)

99.5%以上のアルミニウムと、Fe 0.30%、Si 0.10%、Ti 0.02%、Cu 0.013%を含むJIS A 1050合金の溶湯を清浄化処理を施し、鑄造した。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鑄造法はDC鑄造法で行った。凝固した板厚500mmの鑄塊を表面から10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550で10時間均質化処理を行った。

次いで、400で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で50060秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板厚0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御

50

することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さ R_a を $0.2 \mu\text{m}$ に制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

【0283】

次に、平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。

まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため10%アルミン酸ソーダ水溶液で50～30秒間脱脂処理を行い、30%硫酸水溶液で50～30秒間中和、スマット除去処理を行った。

次いで支持体と記録層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1%の硝酸と0.5%の硝酸アルミを含有する水溶液を45℃に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度 20 A/dm^2 、デューティー比1:1の交番波形でアノード側電気量 240 C/dm^2 を与えることで電解砂目立てを行った。その後10%アルミン酸ソーダ水溶液で50～30秒間エッチング処理を行い、30%硫酸水溶液で50～30秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0284】

更に、耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成した。電解質として硫酸20%水溶液を35℃で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより 14 A/dm^2 の直流で電解処理を行うことで 2.5 g/m^2 の陽極酸化皮膜を作製した。

【0285】

(記録層及びオーバーコート層の形成)

下記組成の記録層塗布液1を調製し、上記のようにして得られたアルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して記録層を形成した。乾燥後の被覆量は $1.2 \sim 1.3 \text{ g/m}^2$ の範囲内であった。更に、下記組成のオーバーコート層塗布液をスライドホッパーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて120℃で75秒間乾燥して、本発明に係る平版印刷版原版を得た。オーバーコート層の塗布量は 2.3 g/m^2 であった。

【0286】

<記録層塗布液1>

・(A)成分：重合性化合物(表2に記載の化合物)	2.0 g	30
・(B)成分：ラジカル重合開始剤(表2に記載の化合物)	0.35 g	
・(C)成分：赤外線吸収剤(表2に記載の化合物)	0.08 g	
・(D)成分：バインダーポリマー(表2に記載の化合物)	2.0 g	
・フッ素系界面活性剤	0.01 g	
(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)		
・メチルエチルケトン	9.0 g	
・プロピレングリコールモノメチルエーテル	8.0 g	
・メタノール	10.0 g	

【0287】

<オーバーコート層塗布液>

・ポリビニルアルコール	2.5 g	40
(ケン化度98.5モル%、重合度500)		
・ポリビニルピロリドン	0.5 g	
(K30、東京化成工業(株)製 分子量4万)		
・非イオン性界面活性剤	0.05 g	
(EMAREX NP-10 日本エマルジョン社(株)製)		
・イオン交換水	96.95 g	

【0288】

なお、以下、各実施例及び参考例に用いた(A)成分の重合性化合物は、本発明に係る化合物(A)の例示化合物であり、また、比較例に用いた重合性化合物(H-1)、(H

10

20

30

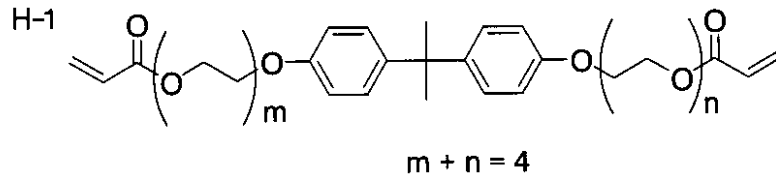
40

50

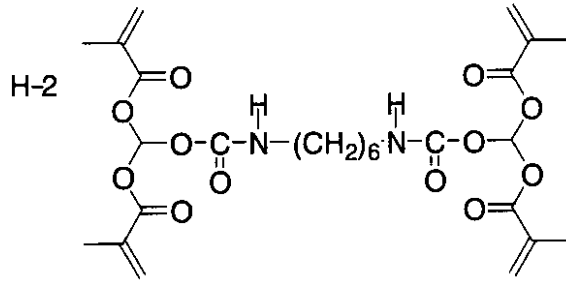
- 2)、(H - 3) は以下に示す構造の、本発明の範囲外の化合物である。

【 0 2 8 9 】

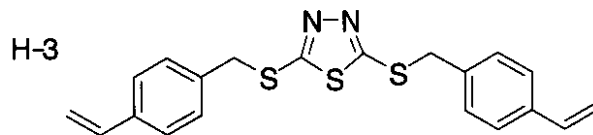
【 化 7 1 】



10



20



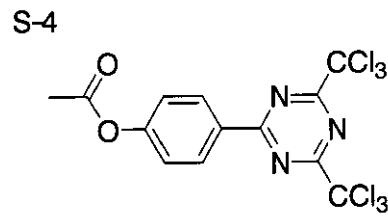
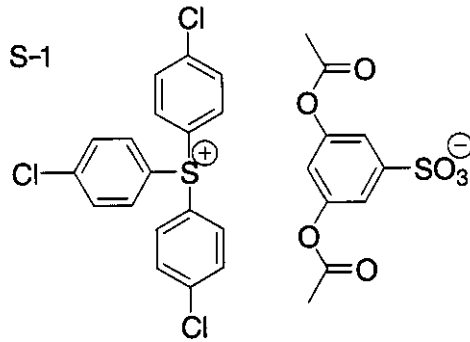
【 0 2 9 0 】

次に、参考例、実施例及び比較例で用いた、(B)成分のラジカル重合開始剤 (S - 1) ~ (S - 6) の構造を以下に示す。

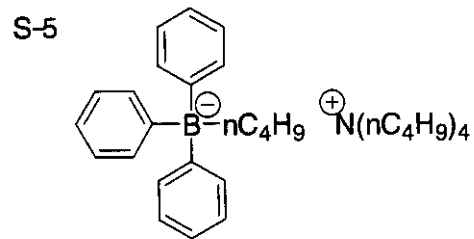
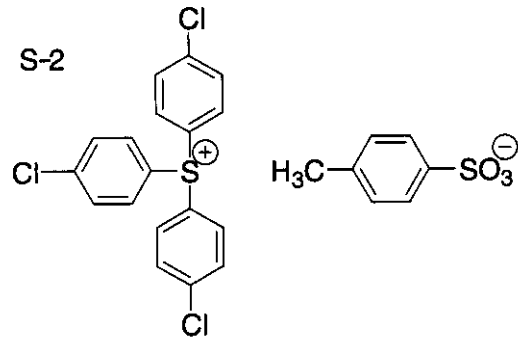
30

【 0 2 9 1 】

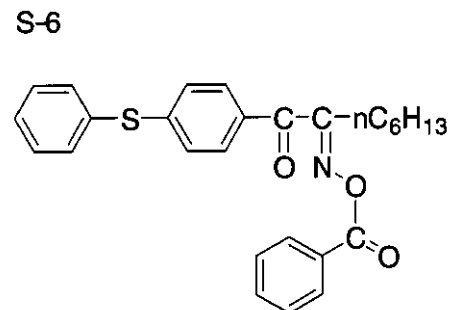
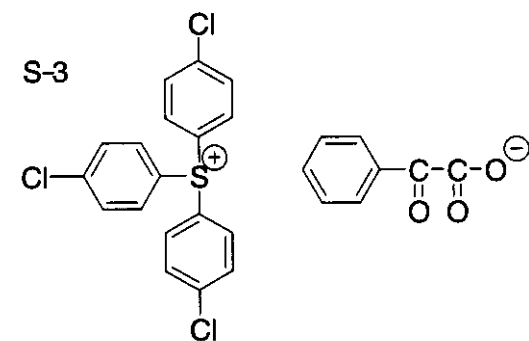
【化72】



10



20



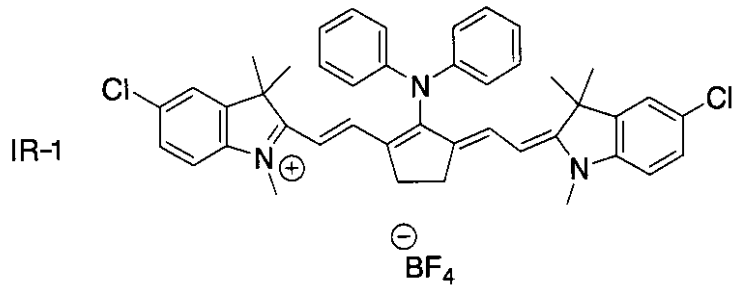
30

【0292】

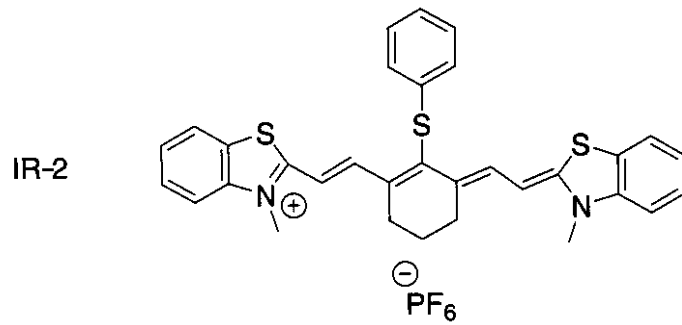
次に、参考例、実施例及び比較例で用いた、(C)成分の赤外線吸収剤(IR-1)~(IR-3)の構造を以下に示す。

【0293】

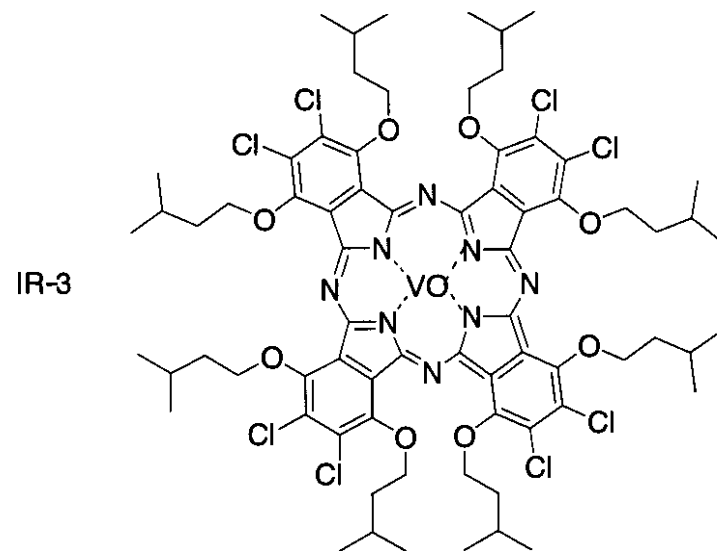
【化73】



10



20



30

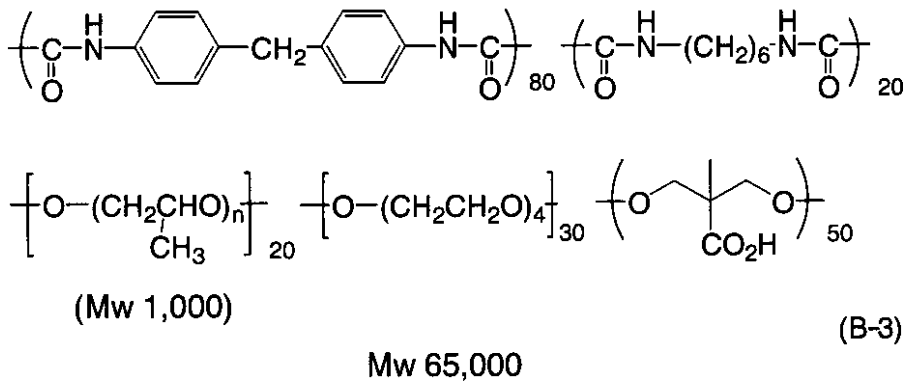
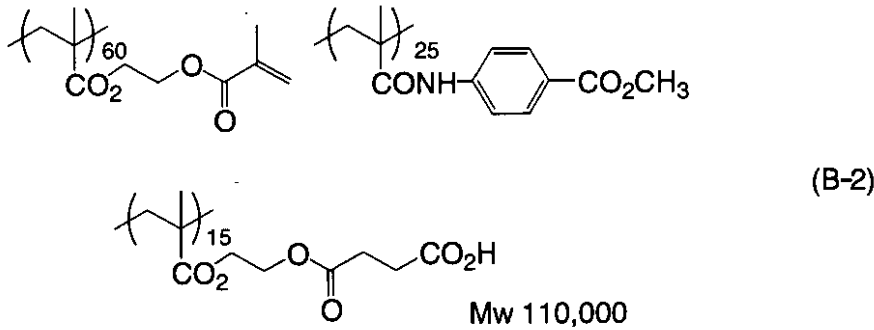
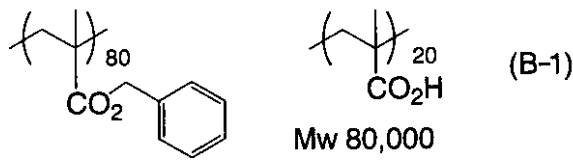
【0294】

次に、参考例、実施例及び比較例で用いた、(D)成分のバインダーポリマー(B-1)～(B-3)の構造を以下に示す。

【0295】

40

【化74】



【0296】

(露光)

得られたネガ型平版印刷版原版を、水冷式40W赤外線半導体レーザを搭載したCreo社製Trendsetter 3244VFSにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、版面エネルギー100mJ/cm²、解像度2400dpiの条件で露光した。

【0297】

(現像処理)

露光後、富士写真フイルム(株)製自動現像機スタブロン900Nを用い現像処理した。現像液は、仕込み液、補充液ともに富士写真フイルム(株)製DV-2の1:4水希釈液を用いた。現像浴の温度は30とした。また、フィニッシャーは、富士写真フイルム(株)製FN-6の1:1水希釈液(pH=10.8)を用いた。

【0298】

〔感度の評価〕

上記露光(波長830~850nm程度の赤外線レーザによる)及び現像により得られた画像の線幅とレーザ出力、光学系でのロス及び走査速度を基に、記録に必要なエネルギー

10

20

30

40

50

ギー量を算出した。数値が小さいほど高感度であることを表す。結果を表2に併記する。

【0299】

〔保存安定性の評価〕

レーザ露光前の上記ネガ型平版印刷版原版を、高温条件下(60℃)に3日間放置した。その後、保存後のネガ型平版印刷版原版を前記と同様にレーザ露光し、記録に必要なエネルギー量を算出し、高温保存前後のエネルギー比(高温保存後のエネルギー/高温保存前のエネルギー)を求めた。このエネルギー比が1.1以下であることが製造上好ましく保存安定性においても良好といえる。評価結果を表2に併記する。

【0300】

〔耐刷性の評価〕

得られた平版印刷版を、ローランド社製R201の印刷機で、大日本インキ社製GEO S-G(N)のインキを用いて印刷を行った。ベタ画像部の印刷物を目視にて観察し、画像がかすれはじめた枚数によって耐刷性を評価した。枚数が多いほど耐刷性に優れることとなる。結果を下記表2に併記する。

【0301】

【表2】

参考例	重合性化合物	ラジカル重合開始剤	赤外線吸収剤	バインダーポリマー	感度 (mJ/cm ²)	保存安定性 (比)	耐刷性 (万枚)
参考例1	A-1	S-1	IR-1	B-2	100	1.1	6.5
参考例2	A-9	S-1	IR-1	B-2	90	1.0	6.4
実施例3	A-25	S-1	IR-1	B-2	70	1.0	7.2
実施例4	A-29	S-1	IR-1	B-2	60	1.0	8.4
実施例5	A-31	S-1	IR-1	B-2	60	1.1	7.8
実施例6	A-39	S-1	IR-1	B-2	60	1.2	7.3
実施例7	A-39	S-2	IR-1	B-2	70	1.2	7.3
実施例8	A-39	S-5	IR-3	B-1	100	1.2	6.2
実施例9	A-41	S-2	IR-1	B-2	60	1.0	8.0
実施例10	A-41	S-5	IR-2	B-1	80	1.0	6.5
実施例11	A-41	S-4	IR-3	B-2	80	1.0	6.8
実施例12	A-55	S-3	IR-1	B-2	70	1.0	7.8
実施例13	A-55	S-5	IR-1	B-1	90	1.0	6.7
実施例14	A-55	S-6	IR-3	B-3	90	1.0	6.9
実施例15	A-60	S-1	IR-1	B-2	50	1.0	8.6
実施例16	A-60	S-2	IR-2	B-1	60	1.1	8.0
実施例17	A-60	S-5	IR-3	B-3	80	1.1	7.7
比較例1	H-1	S-1	IR-1	B-2	150	1.5	3.2
比較例2	H-3	S-1	IR-1	B-2	200	2.0	2.9

【0302】

表2に明らかなように、本発明に係る化合物(A)を含有する重合性組成物を記録層に適用した実施例の各平版印刷版原版は、本発明の範囲外の重合性化合物を用いた比較例1、2の平版印刷版原版に比べ、感度、保存性、及び耐刷性の総てにおいて優れていることがわかった。

【0303】

〔参考例3～4、実施例20～33、比較例3～5〕

（下塗り層の形成）

参考例1と同様のアルミニウム支持体に、下記組成の下塗り液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて90で30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は10mg/m²であった。

【0304】

<下塗り液>

・ アラニン	0.1g	
・ フェニルホスホン酸	0.1g	10
・ メタノール	40g	
・ 純水	60g	

【0305】

（記録層及びオーバーコート層の形成）

次に、下記組成の記録層塗布液2を調整し、上記の下塗り済みのアルミニウム板にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115で45秒間乾燥して記録層を形成した。乾燥後の記録層の被覆量は1.2～1.3g/m²の範囲内であった。さらに、参考例1と同様のオーバーコート層塗布液を、スライドホッパーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて120で75秒間乾燥して平版印刷版原版を得た。オーバーコート層の塗布量2.3g/m²であった。

20

【0306】

<記録層塗布液2>

・ (A)成分：重合性化合物（表3に記載の化合物）	2.0g	
・ (B)成分：ラジカル重合開始剤（表3に記載の化合物）	0.35g	
・ (C)赤外線吸収剤：（表3に記載の化合物）	0.08g	
・ (D)成分：バインダーポリマー（表3に記載の化合物）	2.0g	
・ ピクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩	0.04g	
・ フッ素系界面活性剤 （メガファックF-176、大日本インキ化学工業（株）製）	0.01g	
・ メチルエチルケトン	9.0g	30
・ メタノール	10.0g	
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	8.0g	

【0307】

（露光及び現像処理）

得られたネガ型平版印刷版原版を、参考例1と同様にして赤外線レーザ露光及び現像処理を行い、平版印刷版を得た。

【0308】

〔感度、保存安定性及び耐刷性の評価〕

得られた平版印刷版原版について、参考例1と同様にして感度、保存性及び耐刷性に関する評価を行った。結果を表3に併記する。

40

【0309】

【表 3】

	重合性 化合物	ラジカル重合 開始剤	赤外線 吸収剤	バインダー ポリマー	感度 (mJ / cm ²)	保存安定性 (比)	耐刷性 (万枚)
参考例 3	A-1	S-1	IR-1	B-2	100	1.1	6.6
参考例 4	A-9	S-1	IR-1	B-2	90	1.0	6.7
実施例 20	A-25	S-1	IR-1	B-2	70	1.0	8.1
実施例 21	A-29	S-1	IR-1	B-2	60	1.0	8.8
実施例 22	A-29	S-5	IR-1	B-3	110	1.1	7.0
実施例 23	A-39	S-1	IR-1	B-2	60	1.1	8.9
実施例 24	A-39	S-2	IR-1	B-2	70	1.2	8.7
実施例 25	A-39	S-5	IR-3	B-1	100	1.2	6.8
実施例 26	A-41	S-1	IR-1	B-2	60	1.0	8.4
実施例 27	A-41	S-5	IR-3	B-1	80	1.1	8.9
実施例 28	A-41	S-4	IR-2	B-2	80	1.1	8.8
実施例 29	A-52	S-1	IR-1	B-2	50	1.0	9.6
実施例 30	A-52	S-5	IR-3	B-3	90	1.1	8.5
実施例 31	A-52	S-6	IR-1	B-1	80	1.1	8.1
実施例 32	A-56	S-1	IR-1	B-2	50	1.0	9.3
実施例 33	A-56	S-5	IR-2	B-1	90	1.1	8.0
比較例 3	H-1	S-1	IR-1	B-2	150	1.5	3.5
比較例 4	H-2	S-1	IR-1	B-2	150	1.5	2.7
比較例 5	H-3	S-1	IR-1	B-2	200	2.0	3.2

【0310】

表 3 に明らかなように、本発明に係る化合物 (A) を含有する重合性組成物を記録層に適用した実施例の各平版印刷版原版は、本発明の範囲外の重合性化合物を用いた比較例 3 ~ 5 の平版印刷版原版に比べ、感度、保存性、及び耐刷性の総てにおいて優れることが確認された。

【0311】

〔参考例 5 ~ 6、実施例 36 ~ 49、比較例 6 ~ 8〕

(下塗り層の形成)

参考例 1 と同様のアルミニウム支持体に、印刷版非画像部としての親水性を確保するため、シリケート処理を行った。

処理は 3 号珪酸ソーダ 1.5% 水溶液を 70 に保ちアルミウェブの接触時間が 15 秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Si の付着量は 10 mg / m² であった。

以上により作製した支持体の Ra (中心線表面粗さ) は、0.25 μm であった。

【0312】

(記録層及びオーバーコート層の形成)

下記組成の記録層塗布液 4 を上記下塗り済みのアルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて 115 で 45 秒間乾燥して記録層を形成した。乾燥後の被覆量は 1.2 ~ 1.3 g / m² の範囲内であった。さらに、参考例 1 と同様のオーバーコート層塗布液を、スライドホッパーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて 120 で 75 秒間乾燥して平版印刷版原版を得た。オーバーコート層の塗布量 2.3 g / m² であ

った。

【0313】

<記録層塗布液3>

・(A)成分：重合性化合物(表4に記載の化合物)	2.0 g
・(B)成分：ラジカル重合開始剤(表4に記載の化合物)	0.35 g
・(C)成分：赤外線吸収剤(表4に記載の化合物)	0.08 g
・(D)成分：バインダーポリマー(表4に記載の化合物)	2.0 g
・ピクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩	0.04 g
・フッ素系界面活性剤	0.01 g
(メガファックF-176、大日本インキ化学工業(株)製)	
・メチルエチルケトン	9.0 g
・メタノール	10.0 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	8.0 g

10

【0314】

(露光及び現像処理)

得られたネガ型平版印刷版原版を、参考例1と同様にして赤外線レーザー露光及び現像処理を行い、平版印刷版を得た。

【0315】

[感度、保存安定性及び耐刷性の評価]

得られた平版印刷版原版について、参考例1と同様にして感度、保存性及び耐刷性に関する評価を行った。結果を表4に併記する。

20

【0316】

【表 4】

	重合性化合物	ラジカル重合開始剤	赤外線吸収剤	バインダーポリマー	感度 (mJ / cm ²)	保存安定性 (比)	耐刷性 (万枚)
参考例 5	A-1	S-1	IR-1	B-2	100	1.2	6.7
参考例 6	A-8	S-1	IR-1	B-2	90	1.2	6.9
実施例 36	A-26	S-1	IR-1	B-2	70	1.0	8.4
実施例 37	A-31	S-1	IR-1	B-2	60	1.1	8.9
実施例 38	A-31	S-5	IR-2	B-2	100	1.1	8.0
実施例 39	A-31	S-6	IR-1	B-1	100	1.1	8.1
実施例 40	A-47	S-1	IR-1	B-2	60	1.0	9.6
実施例 41	A-47	S-5	IR-1	B-2	90	1.0	8.7
実施例 42	A-49	S-1	IR-1	B-2	80	1.1	8.9
実施例 43	A-49	S-5	IR-1	B-3	100	1.1	7.7
実施例 44	A-52	S-1	IR-1	B-2	50	1.0	10.1
実施例 45	A-52	S-5	IR-3	B-2	90	1.1	8.7
実施例 46	A-52	S-6	IR-1	B-2	80	1.1	8.2
実施例 47	A-56	S-1	IR-1	B-2	50	1.1	10.3
実施例 48	A-56	S-5	IR-2	B-2	90	1.1	8.8
実施例 49	A-64	S-1	IR-1	B-2	70	1.1	9.6
比較例 6	H-1	S-1	IR-1	B-2	150	1.5	3.3
比較例 7	H-2	S-1	IR-1	B-2	150	1.5	3.0
比較例 8	H-3	S-1	IR-1	B-2	200	2.0	3.5

【0317】

表 4 に明らかなように、本発明に係る化合物 (A) を含有する重合性組成物を記録層に適用した実施例の各平版印刷版原版は、本発明の範囲外の重合性化合物を用いた比較例 6 ~ 8 の平版印刷版原版に比べ、感度、保存安定性、及び耐刷性の総てにおいて優れることが確認された。

【0318】

(参考例 7 ~ 8、実施例 52 ~ 65、比較例 9 ~ 11)

(記録層の形成)

参考例 1 と同様に処理されたアルミニウム支持体上に、下記組成の記録層塗布液 4 を乾燥塗布量が 1.3 g / m² となるように塗布し、100 で 1 分間乾燥させ記録層 (感光層) を形成した。

【0319】

< 記録層塗布液 4 >

- ・ (A) 成分：重合性化合物 (表 5 に記載の化合物) 2.0 g
 - ・ (B) 成分：ラジカル開始剤 (X) 0.15 g
 - ・ 増感色素 (Y) 0.22 g
 - ・ (D) 成分：高分子バインダー (Z) 1.9 g
- (アリルメタクリレート / メタクリル酸 / N - イソプロピルアクリルアミド、
共重合モル比：67 / 13 / 20、
GPC により求めた重量平均分子量：13 万)

・添加剤 (S)	0 . 2 2 g	
・可塑剤 (T)	0 . 2 2 g	
・フッ素系界面活性剤 (メガファック F - 1 7 7 : 大日本インキ化学工業 (株) 製)	0 . 0 6 g	
・熱重合禁止剤 (N - ニトロソフェニルヒドロキシアルミニウム塩)	0 . 0 5 g	
・顔料分散物	1 . 7 g	
- 顔料分散物の組成 -		
Pigment Blue 15 : 6	1 5 質量部	
アリルメタクリレート / メタクリル酸共重合体 (共重合モル比 8 3 / 1 7)	1 0 質量部	10
シクロヘキサノン	1 5 質量部	
メトキシプロピルアセテート	2 0 質量部	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	4 0 質量部	
・メチルエチルケトン	2 9 . 5 g	
・プロピレングリコールモノメチルエーテル	2 9 . 5 g	

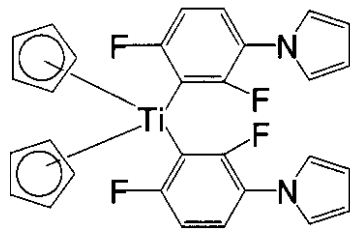
【 0 3 2 0 】

上記記録層塗布液 4 で用いた、ラジカル重合開始剤 (X)、増感色素 (Y)、添加剤 (S)、可塑剤 (T) の構造を以下に示す。

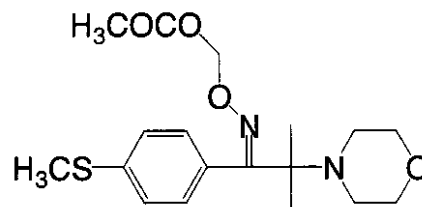
【 0 3 2 1 】

20

【 化 7 5 】

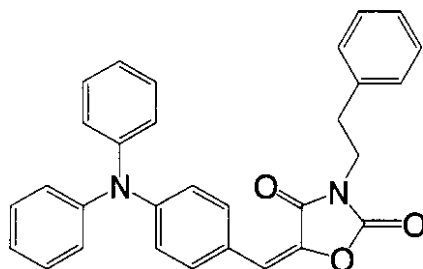


(X)

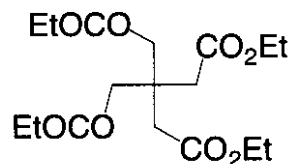


(S)

30



(Y)



(T)

40

【 0 3 2 2 】

(オーバーコート層の形成)

上記により形成された記録層上にポリビニルアルコール (ケン化度 9 8 モル%、重合度 5 5 0) の 3 質量% の水溶液を乾燥塗布質量が 2 g / m² となるように塗布し、1 0 0 で 2 分間乾燥し、オーバーコート層を形成した。

50

以上のようにして、参考例 7 ~ 8、実施例 5 2 ~ 6 5、比較例 9 ~ 1 1 の平版印刷版原版を得た。

【 0 3 2 3 】

〔感度の評価〕

(露光及び現像)

得られたネガ型平版印刷版原版について感度評価を行った。

400nmの半導体レーザーを用い、ベタ画像露光、及び175線/インチ、1%刻みで1から99%となる網点画像露光を行った。次に、露光した各感材を下記組成の現像液に25、10秒間浸漬し、現像を行い、画像ができるその最小露光量から、露光条件での感度をmJ/cm²単位で算出した。この数値が小さい方が高感度である。結果を下記表5に示す。但し、光源波長が違くと光子1つ当たりが有するエネルギー量が異なるため、単純に考えても通常は短波になるほど上述の露光量が少なくても感光することが可能となり、短波の方が高感度となる。従って、表5に記載の感度に関して、異なる露光条件間での感度比較としては意味がなく、あくまでも同一露光条件での実施例と比較例での差をみるためのものである。

10

【 0 3 2 4 】

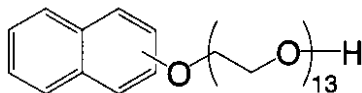
<現像液の組成>

下記組成からなるpH12.0の水溶液

・水酸化カリウム	0.2g	
・1Kケイ酸カリウム	2.4g	20
(SiO ₂ /K ₂ O = 1.9)		
・下記化合物(U)	5.0g	
・エチレンジアミンテトラ酢酸・4Na塩	0.1g	
・水	91.3g	

【 0 3 2 5 】

【化76】



(U)

30

【 0 3 2 6 】

〔保存安定性及び耐刷性の評価〕

得られた平版印刷版原版についてを、参考例 1 と同様にして、保存性及び耐刷性に関する評価を行った。結果を表5に併記する。

【 0 3 2 7 】

【表 5】

	重合性 化合物	感度 (mJ/cm ²)	保存安定性 (比)	耐刷性 (万枚)
参考例 7	A-1	0.10	1.2	6.8
参考例 8	A-8	0.09	1.3	6.9
実施例 52	A-26	0.07	1.0	8.3
実施例 53	A-31	0.06	1.1	8.9
実施例 54	A-31	0.10	1.1	8.1
実施例 55	A-31	0.10	1.1	8.2
実施例 56	A-47	0.06	1.0	9.7
実施例 57	A-47	0.09	1.0	8.7
実施例 58	A-49	0.08	1.1	8.8
実施例 59	A-49	0.10	1.1	7.6
実施例 60	A-52	0.05	1.0	10.5
実施例 61	A-52	0.09	1.1	8.9
実施例 62	A-52	0.08	1.0	8.2
実施例 63	A-56	0.05	1.1	10.1
実施例 64	A-56	0.09	1.1	8.8
実施例 65	A-64	0.08	1.1	9.3
比較例 9	H-1	150	1.5	3.2
比較例 10	H-2	150	1.5	3.0
比較例 11	H-3	200	2.0	3.6

10

20

30

【0328】

表 5 に明らかなように、本発明に係る化合物 (A) を含有する重合性組成物を記録層に適用した実施例の各平版印刷版原版は、本発明の範囲外の重合性化合物を用いた比較例 9 ~ 10 の平版印刷版原版に比べ、感度、保存安定性、及び耐刷性の総てにおいて優れることが確認された。

【0329】

以上の実施例からは、本発明に係る化合物 (A) を含有する重合性組成物は、画像形成技術の中でも最も高感度で有望視されている光ラジカル重合系組成物において、高感度と優れた保存安定性を見事に両立させることが可能であることが確認された。また、本発明の重合性組成物を、本発明の画像記録材料の最も好適な態様であるネガ型平版印刷版原版の記録層に適用した場合に、感度、保存安定性、及び耐刷性の総てにおいて優れた平版印刷版原版を提供できることについても確認された。

40

フロントページの続き

(72)発明者 藤牧 一広

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開2002-156757(JP,A)

特開平08-292568(JP,A)

特開2003-177527(JP,A)

特開2003-295468(JP,A)

特開2000-314961(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00-7/18,

CAplus/REGISTRY(STN)