

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

B41C 1/055 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02127001.5

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100377004C

[22] 申请日 2002.7.25 [21] 申请号 02127001.5

[30] 优先权

[32] 2001.7.26 [33] JP [31] 2001-226297

[32] 2001.12.27 [33] JP [31] 2001-398047

[73] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都港区西麻布二丁目 26 番 30 号

[72] 发明人 岩户薰 曾吕利忠弘

[56] 参考文献

JP10246956A 1998.9.14

US6153353A 2000.11.28

US6060217A 2000.5.9

JP2000137321A 2000.5.16

WO0139985A 2001.6.7

US6083663A 2000.7.4

JP9288352A 1997.11.4

审查员 李 彬

[74] 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司

代理人 程凤儒

权利要求书 5 页 说明书 59 页

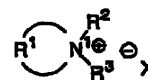
[54] 发明名称

影象形成材料和铵化合物

[57] 摘要

一种影象形成材料包括由不溶于水而溶解于碱的树脂、光-热转化剂和由通式(1)表示的化合物组成的影象形成层。在通式(1)中, $R^1 \sim R^3$ 独立地表示有机基团, 这里 R^1 表示形成含 N^1 原子环的残基, R^2 和 R^3 可以互相键合形成一个环, 或者 R^2 和 R^3 中至少一个和 R^1 键合, 形成环, 而 X^- 表示有机酸或无机酸的共轭碱。含 $N1$ 原子的环优选是哌啶环。

通式 (1)



1.一种影象形成材料,其包括由含有不溶于水而溶解于碱的树脂、光-热转化剂和如下通式(1)表示的化合物的影象形成材料组成的影象形成层:



其中, $R^1 \sim R^3$ 独立地表示有机基团, 这里 R^1 表示形成含 N^1 原子环的残基, R^2 和 R^3 互相键合形成一个环或不键合成环, 或者 R^2 和 R^3 中至少一个和 R^1 键合, 形成环, 而 X 表示有机酸或无机酸的共轭碱。

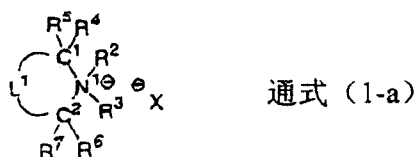
2.如权利要求1的影象形成材料, 其中由 R^1 和氮原子 N^1 形成的环是3~10元环。

3.如权利要求1的影象形成材料, 其中 R^1 和氮原子 N^1 形成的环还含有还含有氧原子或硫原子。

4.如权利要求1的影象形成材料, 其中 R^2 和 R^3 独立地选自烷基、烯基、炔基、芳基、取代的或未取代的氨基、烷氧基、芳氧基、酰基、烷氧羰基、芳氧羰基、酰氧基、酰氨基、烷氧羰基氨基、芳氧羰基氨基、磺酰氨基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、烷硫基、芳硫基、磺酰基、亚磺酰基、脒基、磷酰氨基、羟基、巯基、卤原子、氰基、磺基、羧基、硝基、异羟肟酸基、亚磺基、胼基、亚胺基、杂环基和甲硅基。

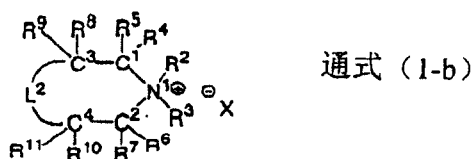
5.如权利要求4的影象形成材料, 其中 R^2 和 R^3 独立地选自烷基、烯基、炔基和芳基。

6.如权利要求1的影象形成材料, 其中由通式(1)表示的化合物可用如下的通式(1-a)表示:



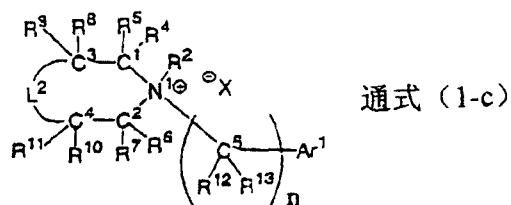
其中, R^2 和 R^3 独立地表示有机基团, $R^4 \sim R^7$ 独立地表示氢原子或取代基, 而且 $R^4 \sim R^7$ 互相键合形成环或不键合成环, 或者与 L^1 、 R^2 和/或 R^3 键合形成环, 当在碳原子 C^1 和碳原子 C^2 形成双键的情况下, 或者与 L^1 结合形成三键的情况下, $R^4 \sim R^7$ 不与此相当, L^1 表示多价的连接基团, 可以形成含有 $-C^1-N^1-C^2-$ 或者单键的环, X 表示有机酸或无机酸的抗衡离子。

7.如权利要求1的影象形成材料, 其中由通式(1)表示的化合物可用如下的通式(1-b)表示:



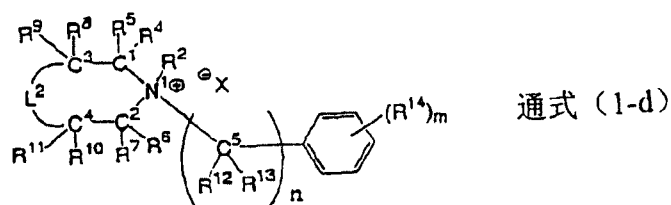
其中 R^2 和 R^3 独立地表示有机基团, $R^4 \sim R^{11}$ 独立地表示氢原子或取代基, 而且 $R^4 \sim R^{11}$ 互相键合形成环或不键合成环, 或者与 L^2 、 R^2 和/或 R^3 键合形成环, 当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成一个双键或者与分别与碳原子 C^1 和碳原子 C^2 结合形成三键时, 当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成双键或者与 L^2 结合形成三键时, 以及当 L^2 表示将碳原子 C^3 与碳原子 C^4 相连的双键时, $R^4 \sim R^{11}$ 不相应于此而存在, L^2 表示一个多价的连接基团, 可形成含有 $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ 的环, 以及是连接 C^3 和 C^4 的单键或双键, 而 X 表示有机酸或无机酸的抗衡离子。

8.如权利要求1的影象形成材料, 其中由通式(1)表示的化合物可用如下的通式(1-c)表示:



其中 $R^2 \sim$ 表示有机基团, $R^4 \sim R^{13}$ 独立地表示氢原子或取代基, $R^4 \sim R^{13}$ 互相键合形成一个环或不键合成环, 或者可以与 L^2 、 R^2 和/或 R^3 键合形成一个环, 当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成一个双键或者分别与碳原子 C^1 和碳原子 C^2 形成三键时、当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成双键或与 L^2 一起形成三键, 以及当 L^2 表示连接碳原子 C^3 与碳原子 C^4 的双键时, $R^4 \sim R^{11}$ 可不相应于此而存在, Ar^1 表示一个芳香环, Ar^1 可与 R^2 或 R^6 键合形成环或不键合成环, n 表示0或正整数, L^2 -表示一个多价连接基团, 可形成含有 $C^3-C^1-N^1-C^2-C^4$ 的环, 以及是连接 C^3 和 C^4 的单键或双键, 而 X 表示有机酸或无机酸的抗衡离子。

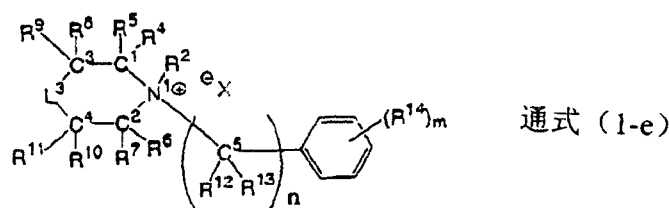
9.如权利要求1的影象形成材料, 其中由通式(1)表示的化合物可用如下的通式(1-d)表示:



其中 $R^2 \sim$ 表示有机基团, $R^4 \sim R^{14}$ 独立地表示氢原子或取代基, $R^4 \sim R^{14}$ 与 L^2 和/或 R^2

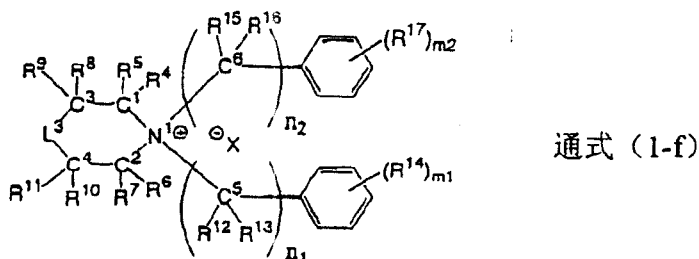
键合成环, 或者 $R^4 \sim R^{14}$ 不与 L^2 和/或 R^2 键合成环, 当 L^2 表示连接碳原子 C^3 与碳原子 C^4 的双键时, $R^4 \sim R^{11}$ 不相应于此而存在, n 表示 0 或正整数, m 表示 0~5 的整数, L^2 表示一个多价连接基团, 可形成含有 $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ 的环, 或者是连接 C^3 和 C^4 的单键或双键, 而 X^- 表示有机酸或无机酸的抗衡离子。

10. 如权利要求 1 的影象形成材料, 其中由通式 (1) 表示的化合物可用如下的通式 (1-e) 表示:



其中 R^2 表示有机基团, $R^4 \sim R^{14}$ 独立地表示氢原子或取代基, $R^4 \sim R^{14}$ 互相键合形成一个环或不键合成环, 或者与 L^3 和/或 R^2 键合形成一个环, 当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成一个双键或者分别与碳原子 C^1 和碳原子 C^2 形成三键时、当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成双键或与 L^3 一起形成三键, 以及当 L^3 表示连接碳原子 C^3 与碳原子 C^4 的双键时, $R^4 \sim R^{17}$ 不相应于此而存在, m 表示 0~5 的整数, n 表示 0 或正整数, L^3 表示一个连接 C^3 和 C^4 的单键或双键, 或者是一个多价连接基团, 可形成含有 $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ 的环, 它可选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^{L1})-$ 或 $-C(R^{L2})(R^{L3})-$, 这里 $R^{L1} \sim R^{L3}$ 独立地表示氢原子或取代基, 或者与 R^2 和/或 $R^4 \sim R^{14}$ 键合形成环, 而 X^- 表示有机酸或无机酸的抗衡离子。

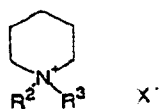
11. 如权利要求 1 的影象形成材料, 其中由通式 (1) 表示的化合物可用如下的通式 (1-f) 表示:



其中 $R^4 \sim R^{17}$ 独立地表示氢原子或取代基, $R^4 \sim R^{17}$ 互相键合形成一个环或不键合成环, 或者可以与 L^3 , 当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成一个双键或者分别与碳原子 C^1 和碳原子 C^2 形成三键时、当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成双键或与 L^3 一起形成三键, 以及当 L^3 表示连接碳原子 C^3 与碳原子 C^4 的双键时, $R^4 \sim R^{11}$ 可不相应于此而存在, n^1 和 n^2 独立地表示 0 或正整数,

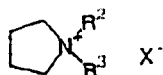
m^1 和 m^2 独立地表示 0~5 的整数, L^3 表示一个连接 C^3 和 C^4 的单键或双键, 或者是一个多价连接基团, 可形成含有 $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ 的环, 它选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^{L1})-$ 或 $-C(R^{L2})(R^{L3})-$, 而 X^- 表示有机酸或无机酸的抗衡离子。

12. 如权利要求 1 的影象形成材料, 其中由通式 (1) 表示的化合物用如下通式表示:



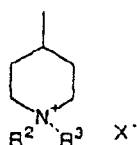
其中, R^2 和 R^3 独立地表示有机基团, R^2 和 R^3 互相键合形成一个环或不键合成环, 而 X^- 表示有机酸或无机酸的抗衡离子。

13. 如权利要求 1 的影象形成材料, 其中由通式 (1) 表示的化合物用如下通式表示:



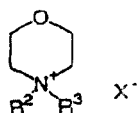
其中, R^2 和 R^3 独立地表示有机基团, R^2 和 R^3 互相键合形成一个环或不键合成环, 而 X^- 表示有机酸或无机酸的抗衡离子。

14. 如权利要求 1 的影象形成材料, 其中由通式 (1) 表示的化合物用如下通式表示:



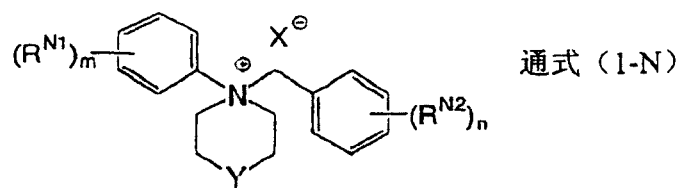
其中, R^2 和 R^3 独立地表示有机基团, R^2 和 R^3 互相键合形成一个环或不键合成环, 而 X^- 表示有机酸或无机酸的抗衡离子。

15. 如权利要求 1 的影象形成材料, 其中由通式 (1) 表示的化合物用如下通式表示:



其中, R^2 和 R^3 独立地表示有机基团, R^2 和 R^3 互相键合形成一个环或不键合成环, 而 X^- 表示有机酸或无机酸的抗衡离子。

16. 一种如下面通式 (1-N) 表示的铵化合物:



其中 R^{N1} 和 R^{N2} 独立地表示选自烷基、烯基、炔基、芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、酰基、烷氧羰基、芳氧羰基、酰氧基、酰胺基、烷氧羰基氨基、芳氧羰基氨基、磺酰胺基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、烷硫基、芳硫基、磺酰基、羟基、巯基、卤原子、氰基、磺基、羧基和硝基等取代基, m 和 n 独立地表示 0~5 的整数, 条件是当分别有多个 R^{N1} 和 R^{N2} 存在时, 此多个 R^{N1} 和 R^{N2} 分别相同或不同, Y 表示 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$, 而 X 表示有机酸或无机酸的抗衡离子。

影象形成材料和铵化合物

技术领域

本发明涉及用做胶印印品的影象记录材料和用做记录材料的铵化合物,特别涉及用做红外激光用阳图平版印刷印版前体的阳图影象形成材料,该平版印版前体可用于由特别来自计算机的数字信号直接制版,还涉及用于改进该影象形成材料耐碱性的新型铵化合物。

背景技术

激光器的最新进展是十分显著的,特别是作为具有从近红外区到红外区发射的固体激光/半导体激光,已经很容易获得高输出和小尺寸的激光器。当直接从计算机等的数字数据直接制版时,这些激光器特别可以用做曝光光源。

在用于红外激光器进行直接制版并且早就为人所公知的阳图光敏影象传递材料中,把线形酚醛树脂用做可溶于碱水溶液的树脂。比如,在未决公开日本专利申请(JP-A)7-285275中公开的阳图光敏影象形成材料是一种材料,其中在可溶于碱水溶液的树脂,比如具有酚羟基的线形酚醛树脂中添加了吸收光线可以产生热的化合物和阳图光敏化合物比如各种鎓盐和醌二叠氮化合物,其中阳图光敏化合物作为溶解抑制剂,显著地降低了可溶于碱水溶液树脂在影象部分的溶解度,而由于在无影象部分受到加热,最终没有显示出溶解抑制作用,从而通过显影使无影象部分可以被除去,由此就形成了影象。

在WO 97/39894和EP-0823327A2中叙述的阳图光敏影象形成材料含有吸收光能够产生热的材料和通过加热其在碱水溶液中的溶解度可以改变的树脂,其中这些影象形成材料在成象部分具有很低的在碱水溶液中的溶解度,而在非成象部分,由于加热而具有增大的在碱水溶液中的溶解度,从而通过显影使得非成象部分最终可以除去,因此就形成了影象。

在当前的胶版印版中,特别优选使用线形酚醛树脂,这是由于与溶解抑制剂的强相互作用使得在曝光部分和未曝光部分在显影液中溶解度有很大差别,也由于此树脂具有很强的接受油墨的能力。而对于红外激光器用的阳图光敏影象形成材料,由于同样的原因也使用线形酚醛树脂。

然而,在使用红外激光进行曝光时,热模式的阳图影象形成材料具有问题,这就是在曝光部分和未曝光部分对显影液中的溶解度差(溶解度鉴别性)不够,由于工作条件的变化容易引起显影过度和显影不足。还有在操作过程中由于触摸表面使表面条件稍有变化的情况下,未曝光部分(影象部分)溶解于显影液,留下了瘢痕状的部分,使印刷耐久性劣化和印

刷粘结性下降,使人担心对各种性能比如加工稳定性、显影宽容度和耐擦伤性的影响。

发明内容

因此,本发明的一个目的是,提供一种热模式的阳图影象形成材料,该材料具有优异的溶解度鉴别性,进一步提供一种用于阳图平版印版前体的影象形成材料,在通过显影而形成影象时,它最终具有很高的宽容度,耐擦伤性得到改善,能够形成高反差的影象。

本发明人进行了研究,结果发现,通过添加下面通式(1)所表示的化合物,使溶解鉴别性有了明显的改善。因此就完成了本发明。

这就是说,本发明的一个方面提供了一种影象形成材料,该材料包括含有不溶于水而溶于碱的树脂、光-热转换剂和如下通式(1)所表示的化合物的影象形成层:

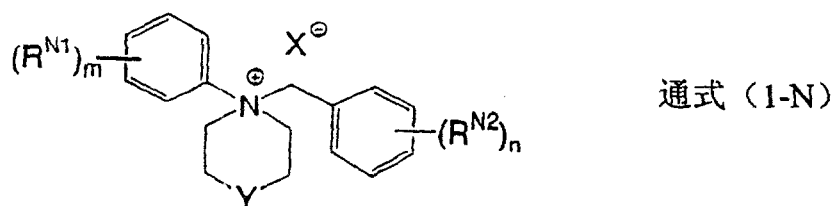


其中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 独立地表示有机基团,这里 R^1 表示形成含 N^1 原子环的残基, R^2 和 R^3 可以互相键合形成一个环,或者 R^2 和 R^3 中至少一个和 R^1 键合,形成环,而 X 表示有机酸或无机酸的共轭碱。

此影象形成材料具有热模式型的影象形成层,能够经红外激光的辐照而形成影象。

虽然本发明的作用过程还不清楚,但可以认为,由于与树脂的相互静电作用,具有如通式(1)所示环的铵化合物被证明具有很强的对碱溶性树脂的溶解抑制能力(抑制性),而且由于在加热模式的曝光过程中环的硬骨架作用, N^+ 原子受到立体的遮蔽,分子侧链的活动性受到了限制,从而使铵化合物和黏合剂之间难以形成一旦溶解就应该产生的相互作用,因此有效地抑制了溶解,最终导致成象部分(未曝光部分)的强度和非成象部分(曝光部分)在碱性显影液中优异的溶解性是一致的,赋予其很大的溶解度鉴别性。由此结果还认为,实际上不降低敏感度就做到了对显影宽容度和耐擦伤性能的改善。这样使得能够形成高反差的影象。

在通式(1)所表示的化合物当中,用下面通式(1-N)表示的铵化合物是新型化合物,特别优选用作本发明的影象形成材料,而且改善了该影象形成材料的耐碱性。



其中 R^{N1} 和 R^{N2} 独立地表示选自烷基、烯基、炔基、芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、酰基、烷氧羰基、芳氧羰基、酰氧基酰氨基、烷氧羰基氨基、芳氧羰基氨基、磺酰氨基、氨磺酰基、氨基甲酰基、烷硫基、芳硫基、磺酰基、羟基、巯基、卤原子、氰基、磺基、羧基和硝基, m 和 n 独立地表示 0~5 的整数, 条件是, 分别存在有多个 R^{N1} 和 R^{N2} , 此多个 R^{N1} 和 R^{N2} 独立地可以相同或不同, 或者独立地互相键合而形成环, Y 表示 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$, 而 X 表示相当于有机酸或无机酸共轭碱的阴离子。

应该注意到, 在本发明中“可用于热模式的”意味着能够通过热模式曝光进行记录。在本发明中将详细地叙述热模式曝光的定义。如在国际数字印刷技术大会的 Hans-Joachim Timpe, IS&Ts NIP 15:1999, p.209 中所述, 已知在光吸收材料(比如染料)受到光激发时, 通过光敏材料的化学或物理变化而形成影象的方法中, 即在由光吸收材料受到光激发而发生化学或物理变化的方法中, 当把此方法按模式进行大致分类时, 有两种模式。其中一种模式叫做光模式, 在此种模式中, 由于在光敏材料中与其他活性材料进行光化学的相互作用(比如能量转移和电子转移)使得光激发的光吸收材料被失活, 结果活化的活性材料引起形成影象所需的化学或物理变化。另一种叫做热模式, 在此种模式中, 利用热使光激发的光吸收材料产生使活性材料失活的热, 引起形成影象所需的化学或物理变化。虽然除了上述模式以外还有一些专门的模式, 比如烧蚀模式和多光子吸收模式, 在前一种模式中, 材料被局部集合的光能进行曝光而烧蚀; 在后一种模式中, 一个分子同时吸收大量的光子, 但这些模式在此都被忽略。

能够使用前面每种模式的曝光方法就被看作是光子模式曝光和热模式曝光。光子模式曝光和热模式曝光之间在技术上的差别基于在计算所需反应需要的能量时曝光用少量光子的能量是否能够合计。比如, 假设使用 n 个光子会引起某些反应。在光子模式曝光中使用了光化学相互作用。因此, 由于量子能和动量守恒定律, 每个光子的能量不能合计。也就是说, 为了引起某个反应, 必须确定“一个光子的能量 $\geq$ 反应能”的关系。而另一方面, 在热模式曝光中, 由于光能转化为其能量可以合计的热, 能量就可以合计。因此, 只要求确定“ n 个光子的能量 $\geq$ 反应能”的关系。在此情况下, 热扩散限制了能量的合计。这就是说, 如果直到由于热从当前聚焦曝光部分(反应点)扩散而使热消失以前就开始了下一次光激发失活过程产生热的话, 此热量一定会积累起来而合计在一起, 这就会导致在此部分温度上升。然而, 当下一次发热很慢时, 热量就会消散而不会积累。这就是说, 在热模式曝光时, 在短时间使用高能量的光和长时间使用低能量的光之间, 结果上会有差异。前一种情况对于热量积累是更有利的。

虽然在光子模式曝光中会有由于后面反应物扩散的影响而发生类似现象的情况，但发生这样情况不是最基本的。

这就是说，在作为光敏材料的特征进行观察的情况下，在光子模式中光敏材料的固有敏感度（对于形成影象所需的反应能）对曝光能的密度（ w/cm^2 ）（=单位小时的能量密度）是保持恒定的，而在热模式中，随着曝光能量密度增加，光敏材料的固有敏感度是增大的。因此，当实际上的曝光时间的数量级固定在能够保持如影象形成材料所需的生产率的条件下对每种模式进行比较时，在光子模式中一般可达到高达大约 $0.1mJ/cm^2$ 的敏感度。然而，在光子模式曝光时，不管量是如何小，都会引起反应，因此容易引起低曝光雾的问题。反之，在热模式曝光中，如果曝光量高于某个水平，不会引起反应，与光敏材料的热稳定性有关的一般需要大约 $50mJ/cm^2$ 的曝光量；但却避免了低曝光雾的问题。

实际上，在热模式曝光中，在光敏材料版面上的曝光能密度必须达到 $5,000w/cm^2$ 或者更高，优选是 $10,000w/cm^2$ 或更高。然而，虽然这里没有详细地叙述，当使用能量密度高达 $5.0 \times 10^5 w/cm^2$ 或更高的激光时，就会发生烧蚀，给出诸如光源污染的问题，因此不希望使用这样的激光。

具体实施方式

下面将详细解释本发明。

本发明的影象形成材料在影象形成层必须含有具有如通式（1）所示环的铵化合物，碱性树脂和光-热转换剂。组成影象形成层的各个组分将在后面逐个说明。

通式（1）表示的化合物

在通式（1）中的 $R^1 \sim R^3$ 独立地表示有机基团， R^1 表示形成含 N^1 原子环的残基。在此， R^2 和 R^3 可以互相键合形成一个环，或者 R^2 和 R^3 中至少一个可以与 R^1 键合形成环。 X 表示有机酸或无机酸的共轭碱。

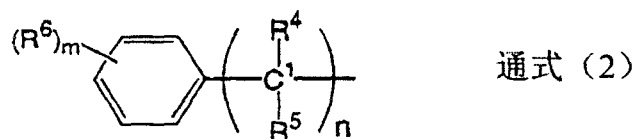
只要是形成含有 N^1 原子环的多价有机基团， R^1 可以是任何基团，这里不仅可以是烃类的环，也可以是含有多个氮原子或其他杂原子比如氧原子或硫原子的环。 R^1 也可以是具有双键的环或者具有多环结构的环。

R^1 的优选例子包括能够形成 3~10 元环结构的基团。考虑到抑制溶解度的能力，具有 3 元环~8 元环的是优选的；而考虑到合成的倾向，5 元环或 6 元环的结构是优选的。

含有 N^1 原子的环可以具有取代基。取代基的例子包括烷基、芳基和卤原子。

虽然 R^2 和 R^3 可以任意选自整个的有机基团，但优选是比如烷基、芳基或如下通式（2）表示的基团，其中从发挥抑制性，即有强的溶解度抑制能力的观点看，两者碳原子数的和是

6 或者更多。再有，它们之中至少一个具有分支或环状的结构。它们之中的至少一个还优选含有一个芳香环，更优选的是， R^2 和 R^3 都含有芳香环：



其中 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地表示任何可以互相键合形成环的任选取代基，它们可以相同或者不同，或者与 C^1 原子形成双键， n 表示 0 或者 1 的整数，而 m 表示 0~5 的整数，当存在多个 R^6 时，它们可以相同或者不同，或者可以互相键合形成环。从合成倾向性的观点出发，当 n 是 1 时，其中 R^4 和 R^5 中至少一个是氢原子的结构是优选的，而其中两个都是氢原子的结构是最优选的。

R^2 或 R^3 表示的取代基的例子可包括烷基（优选具有 1~20 个碳原子，更优选具有 1~16 个碳原子，特别优选具有 1~12 个碳原子，具体的例子包括甲基、乙基、正丁基、异丙基、叔丁基、正辛基、正癸基、正十六烷基、环丙基、环戊基、环己基和 2-环己基乙基）、烯基（优选具有 2~20 个碳原子，更优选具有 2~12 个碳原子，特别优选具有 2~8 个碳原子，具体的例子包括乙烯基、烯丙基、2-丁烯基、3-戊烯基和 2-环己烯基甲基）、炔基（优选具有 2~20 个碳原子，更优选具有 2~12 个碳原子，特别优选具有 2~8 个碳原子，具体例子包括炔丙基和 3-戊炔基）、芳基（优选具有 6~30 个碳原子，更优选具有 6~20 个碳原子，特别优选具有 6~12 个碳原子，具体例子包括苯基、对甲基苯基和萘基）、氨基（优选具有 0~20 个碳原子，更优选具有 0~12 个碳原子，特别优选具有 0~6 个碳原子，具体例子包括氨基、甲基氨基、二甲基氨基、二乙基氨基、二苯基氨基和二苄基氨基）、烷氧基（优选具有 1~20 个碳原子，更优选具有 1~12 个碳原子，特别优选具有 1~8 个碳原子，具体例子包括甲氧基、乙氧基和丁氧基）、芳氧基（优选具有 6~20 个碳原子，更优选具有 6~16 个碳原子，特别优选具有 6~12 个碳原子，具体例子包括苯氧基和 2-萘氧基）、酰基（优选具有 1~20 个碳原子，更优选具有 1~16 个碳原子，特别优选具有 1~12 个碳原子，具体例子包括乙酰基、苯甲酰基、甲酰基和新戊酰基）、烷氧羰基（优选具有 2~20 个碳原子，更优选具有 2~16 个碳原子，特别优选具有 2~12 个碳原子，具体例子包括甲氧基羰基和乙氧基羰基）、芳氧羰基（优选具有 7~20 个碳原子，更优选具有 7~16 个碳原子，特别优选具有 7~10 个碳原子，具体例子包括苯氧羰基）、酰氧基（优选具有 2~20 个碳原子，更优选具有 2~16 个碳原子，特别优选具有 2~10 个碳原子，具体例子包括乙酰氧基和苯甲酰氧基）、酰氨基（优

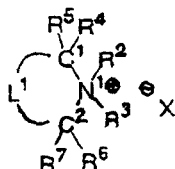
选具有2~20个碳原子,更优选具有2~16个碳原子,特别优选具有2~10个碳原子,具体例子包括乙酰基氨基和苯甲酰基氨基)、烷氧羰基氨基(优选具有2~20个碳原子,更优选具有2~16个碳原子,特别优选具有2~12个碳原子,具体例子包括甲氧羰基氨基)、芳氧羰基氨基(优选具有7~20个碳原子,更优选具有7~16个碳原子,特别优选具有7~12个碳原子,具体例子包括苯氧羰基氨基)、磺酰氨基(优选具有1~20个碳原子,更优选具有1~16个碳原子,特别优选具有1~12个碳原子,具体例子包括甲烷磺酰氨基和苯磺酰氨基)、氨磺酰基(优选具有0~20个碳原子,更优选具有0~16个碳原子,特别优选具有0~12个碳原子,具体例子包括氨基磺酰基、甲基氨基磺酰基、二甲基氨基磺酰基和苯基氨基磺酰基)、氨基甲酰基(优选具有1~20个碳原子,更优选具有1~16个碳原子,特别优选具有1~12个碳原子,具体例子包括氨基甲酰基、甲基氨基甲酰基、二乙基氨基甲酰基和苯基氨基甲酰基)、烷硫基(优选具有1~20个碳原子,更优选具有1~16个碳原子,特别优选具有1~12个碳原子,具体例子包括甲硫基和乙硫基)、芳硫基(优选具有6~20个碳原子,更优选具有6~16个碳原子,特别优选具有6~12个碳原子,具体例子包括苯硫基)、磺酰基(优选具有1~20个碳原子,更优选具有1~16个碳原子,特别优选具有1~12个碳原子,具体例子包括甲磺酰基和甲苯磺酰基)、亚磺酰基(优选具有1~20个碳原子,更优选具有1~16个碳原子,特别优选具有1~12个碳原子,具体例子包括甲烷亚磺酰基和苯亚磺酰基)、脲基(优选具有1~20个碳原子,更优选具有1~16个碳原子,特别优选具有1~12个碳原子,具体例子包括脲、甲基脲和苯基脲)、磷酸酰氨基(优选具有1~20个碳原子,更优选具有1~16个碳原子,特别优选具有1~12个碳原子,具体例子包括二乙基氨基磷酸和苯基氨基磷酸)、羟基、巯基、卤原子(比如氟原子、氯原子、溴原子和碘原子)、氰基、磺基、羧基、硝基、异羟肟酸基、亚磺基、胼基、亚胺基、杂环基(优选具有1~30个碳原子,更优选具有1~12个碳原子,含有氮原子、氧原子或硫原子作为杂原子,具体的例子包括咪唑基、吡啶基、喹啉基、呋喃基、噻吩基、哌啶基、吗啉基、苯并噁唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、卡吧唑基、氮杂茛基和环氧乙烷基)和甲硅基(优选具有3~40个碳原子,更优选具有3~30个碳原子,特别优选具有3~24个碳原子,具体的例子包括三甲基甲硅基和三苯基甲硅基)。

这些取代基还可以进一步被取代。当存在两个或更多取代基时,它们可以相同或者不同。如果可能的话,它们也可以互相键合形成一个环。

R^2 和 R^3 优选独立地是烷基、芳基、烯基、炔基或由这些基团被任选地取代而得到的基团。再有,从抑制性的观点出发,两者碳原子数的和优选是6或者更多,更优选是8或者更多,最优选是10或者更多。

对于用 X^- 表示的化合物, 只要它是有机酸或无机酸的共轭碱, 就没有特别的限制。 X^- 可以是高分子量的化合物, 也可以是低分子量的化合物, 或者可以是多价的阴离子。这些阴离子的例子包括与有机酸共轭碱相当的阴离子, 比如 $R^d-SO_3^-$ 、 $R^d-SO_2^-$ 、 $R^d-CO_2^-$ 、 $R^d-CS_2^-$ 、 $R^d-O-CS_2^-$ 、 $R^d-S-CS_2^-$ 、 $R^d-O-PO_2^-$ 、 $(R^d-O)_2PO_2^-$ 、 $R^d(R^d-O)PO_2^-$ 、 $R^d-EW^1-Z-EW^2-R^d$ 、 $(R^d)_4B^-$ 和 Ar^xO^- , 或者相当于无机酸共轭碱的阴离子, 比如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SCN^- 、 CN^- 、 SiF_6^- 、 FSO_3^- 、 I_3^- 、 Br_3^- 和 IBr_2^- 。其中 R^d 是有机取代基, 表示烷基、烯基、炔基、芳基、芳烷基或者由这些基团被取代得到的基团。当在分子中存在多个 R^d 时, 它们可以被独立地选择, 或者互相键合形成环, EW^1 和 EW^2 独立地表示吸电子基团, 其具体例子可包括 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 和 $-CN-$, Z 表示 $-CR^d-$ 或 $-N-$ (R^d 表示氢原子或取代基), 而 Ar^x 表示芳基。

用通式 (1) 表示的化合物的例子可包括由通式 (1-a) 表示的化合物。



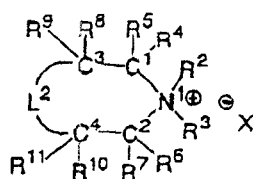
通式 (1-a)

在通式 (1-a) 中, R^2 、 R^3 和 X^- 分别具有如通式 (1) 中所解释的意义, 也具有同样的优选例子。 R^2 和 R^3 更优选独立地表示烷基、芳基、烯基、炔基或者这些基团被任选取代得到的基团, 而且从抑制性的观点出发, 两者碳原子数的和优选是 6 或者更多, 更优选是 8 或者更多, 最优选是 10 或者更多。

再有, $R^4 \sim R^7$ 独立地表示氢原子或取代基。作为取代基, 可以使用给出作为 R^2 和 R^3 例子的取代基。 $R^4 \sim R^7$ 可以相同或者不同, 可以互相键合形成环, 或者与 L^1 、 R^2 和/或 R^3 键合形成环。在碳原子 C¹ 和碳原子 C² 形成双键的情况下, 或者与 L^1 结合形成三键的情况下, $R^4 \sim R^7$ 可以不与此相当。 L^1 表示多价的连接基团, 可以形成含有 $-C^1-N^1-C^2-$ 或者单键的环。由 L^1 、 C^1 、 N^1 和 C^2 组成的环优选是 3 元~10 元环。从抑制溶解能力的观点出发, 此环更优选是 3 元~8 元的, 而从合成倾向性的观点出发, 此环更优选是 5 元或 6 元的。

如果在 $R^4 \sim R^7$ 中有两个取代基键合到同一个原子上, 这两个取代基可以表示同一个原子或者取代基, 而且可以形成双键 (比如 R^4 、 R^5 和 C^1 可形成羰基 $-CO-$, 条件是 $R^4=R^5=O$)。

作为用通式 (1) 表示的化合物中更优选的实施方案, 可给出通式 (1-b) 的化合物。



通式 (1-b)

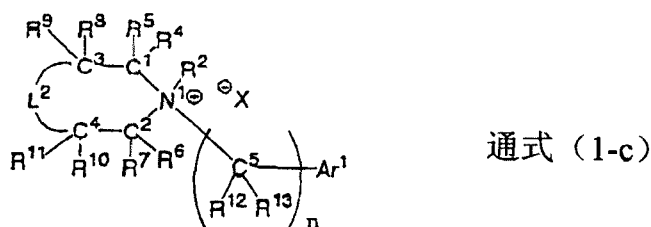
在通式 (1-b) 中, R^2 、 R^3 和 X 分别具有如在通式 (1) 中相同的意义, 而且每个的优选例子也是一样的。而 $R^4 \sim R^{11}$ 独立地表示氢原子或取代基。作为取代基, 可以使用在通式 (1) 中给出的作为 R^2 和 R^3 例子的取代基。 $R^4 \sim R^{11}$ 可以相同或者不同, 可以互相键合形成一个环, 或者可以与 L^2 、 R^2 和/或 R^3 键合, 形成一个环。还有, 当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成一个双键或者与分别与碳原子 C^1 和碳原子 C^2 结合形成三键时, 当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成双键或者与 L^2 结合形成三键时, 以及当 L^2 表示将碳原子 C^3 与碳原子 C^4 相连的双键时, $R^4 \sim R^{11}$ 可以不相应于此而存在。

L^2 表示一个多价的连接基团, 可形成含有 $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ 的环, 以及是连接 C^3 和 C^4 的单键或双键。 L^2 的优选例子可包括其中要形成的环是 5 元环至 10 元环的基团。从抑制溶解能力的观点出发, 优选具有 5 元环至 8 元环的基团, 而从合成倾向性的观点出发, 优选具有 5 元环或 6 元环的基团。

当 $R^4 \sim R^{11}$ 中有两个取代基与同一个原子键合时, 这两个取代基可以表示同一个原子或取代基, 可以形成双键 (比如, R^4 、 R^5 和 C^1 可形成羰基 $-CO-$, 条件是 $R^4=R^5=O$)。

当 $R^4 \sim R^{11}$ 中有两个取代基与相邻的两个原子键合时, 这两个取代基可以表示相同的原子或取代基, 可以形成 3 元环 (比如, R^4 、 R^8 、 C^1 和 C^3 可形成一个环氧基, 条件是 $R^4=R^8=O$)。

作为用通式 (1) 表示的化合物中更优选的实施方案, 可给出用通式 (1-c) 表示的化合物。



在通式 (1-c) 中, R^2 和 X 分别具有如在通式 (1) 中相同的意义, 每个的优选范围也是相同的。 R^2 更优选是烷基、芳基、烯基、炔基或由这些基团进行任选取代而得到的基团。再有, 从抑制性的观点出发, R^2 的碳原子数是 2 或更多, 更优选是 3 或更多, 特别优选是 4 或更多。

还有, $R^4 \sim R^{13}$ 独立地表示氢原子或取代基。作为取代基, 可以使用在通式 (1) 中作为 R^2 和 R^3 的例子给出的取代基。 $R^4 \sim R^{13}$ 可以相同或者不同, 可以互相键合形成一个环, 或者可以与 L^2 、 R^2 和/或 R^3 键合形成一个环。再有, 当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成一个双键或者分别与碳原子 C^1 和碳原子 C^2 形成三键时、当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成双键或与 L^2 一起形成三键, 以及当 L^2 表示连接碳原子 C^3 与碳原子 C^4 的双键时, $R^4 \sim R^{11}$ 可不相应于此而存在。

Ar^1 表示环状芳基, 可以使用取代的或未取代的苯基、萘基、蒽基、菲基、吡啶基、pyrazyl、咪唑基、喹啉基、吲哚基、异喹啉基、吡咯基、呋喃基、吡唑基、三唑基、四唑基、噁唑基、噁二唑基、噻唑基和嘧啶基。 Ar^1 可与 L^2 、 R^2 和 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{13}$ 键合形成环。

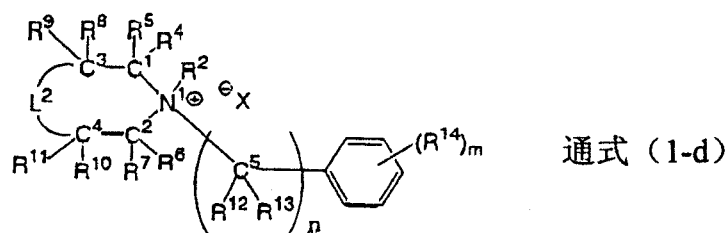
n 表示 0 或正整数, 优选 0、1、2 或 3, 更优选 0、1 或 2, 特别优选 0 或 1。当 n 是 2 或更大时, 不可避免地有多个 R^{12} 和 R^{13} 存在, 多个 R^{12} 和 R^{13} 可以分别相同或不同, 或者独立地互相键合形成环。

L^2 表示一个多价连接基团, 可形成含有 $\text{C}^3\text{-C}^1\text{-N}^1\text{-C}^2\text{-C}^4$ 的环, 以及是连接 C^3 和 C^4 的单键或双键。 L^2 的优选例子可包括其中形成的是 5 元环至 10 元环的基团。从抑制溶解能力的观点出发优选具有 5 元环至 8 元环的基团, 而从合成倾向性的观点出发优选 5 元环或 6 元环。

当 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{13}$ 中有两个取代基与同一个原子键合时, 这两个取代基可以表示同一个原子或取代基, 可以形成双键 (比如, R^4 、 R^5 和 C^1 可形成羰基 -CO- , 条件是 $\text{R}^4=\text{R}^5=\text{O}$)。

当 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{13}$ 中有两个取代基与相邻的两个原子键合时, 这两个取代基可以表示相同的原子或取代基, 可以形成 3 元环 (比如, R^4 、 R^8 、 C^1 和 C^3 可形成一个环氧基, 条件是 $\text{R}^4=\text{R}^8=\text{O}$)。

作为用通式 (1) 表示的化合物中更优选的实施方案, 可给出用通式 (1-d) 表示的化合物。



在通式 (1-d) 中, R^2 和 X 分别具有如在通式 (1) 中相同的意义, 每个的优选范围也是相同的。 R^2 更优选是烷基、芳基、烯基、炔基或由这些基团进行任选取代而得到的基团。再有, 从抑制性的观点出发, R^2 的碳原子数是 2 或更多, 更优选是 3 或更多, 特别优选是 4 或更多。

还有, $\text{R}^4 \sim \text{R}^{14}$ 独立地表示氢原子或取代基。作为取代基, 可以使用在通式 (1) 中作为 R^2 和 R^3 的例子给出的取代基。 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{14}$ 可以相同或者不同, 可以互相键合形成一个环, 或者可以与 L^2 、 R^2 和或 R^3 键合形成一个环。再有, 当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成一个双键或者分别与碳原子 C^1 和碳原子 C^2 形成三键时、当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成双键或与 L^2 一起形成三键, 以及当 L^2 表示连接碳原子 C^3 与碳原子 C^4 的双键时, $\text{R}^4 \sim \text{R}^{11}$ 可不相应于此而存在。

m 表示 0~5 的整数。当 m 是 2 或者更大时, 有多个 R^{14} 存在, 此多个 R^{14} 可以相同或者不同, 或者可以互相键合形成环。

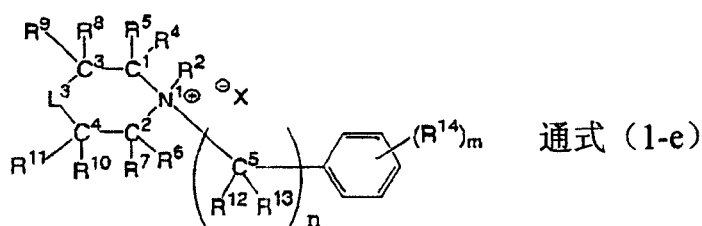
n 表示 0 或正整数, 优选 0、1、2 或 3, 更优选 0、1 或 2, 特别优选 0 或 1。当 n 是 2 或更大时, 不可避免地有多个 R^{12} 和 R^{13} 存在, 多个 R^{12} 和 R^{13} 可以分别相同或不同, 或者独立地互相键合形成环。

L^2 -表示一个多价连接基团, 可形成含有 $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ 的环, 或者是连接 C^3 和 C^4 的单键或双键。 L^2 的优选例子可包括其中形成的是 5 元环至 10 元环的基团。从抑制溶解能力的观点出发优选具有 5 元环至 8 元环的基团, 而从合成倾向性的观点出发优选 5 元环或 6 元环。

当 $R^4 \sim R^{14}$ 中有两个取代基与同一个原子键合时, 这两个取代基可以表示同一个原子或取代基, 可以形成双键 (比如, R^4 、 R^5 和 C^1 可形成羰基 $-CO-$, 条件是 $R^4=R^5=O$)。

当 $R^4 \sim R^{14}$ 中有两个取代基与相邻的两个原子键合时, 这两个取代基可以表示相同的原子或取代基, 可以形成 3 元环 (比如, R^4 、 R^8 、 C^1 和 C^3 可形成一个环氧基, 条件是 $R^4=R^8=O$)。

作为用通式 (1) 表示的化合物中更优选的实施方案, 可给出用通式 (1-e) 表示的化合物。



在通式 (1-e) 中, R^2 和 X 分别具有如在通式 (1) 中相同的意义, 每个的优选范围也是相同的。 R^2 更优选是烷基、芳基、烯基、炔基或由这些基团进行任选取代而得到的基团。再有, 从抑制性的观点出发, R^2 的碳原子数是 2 或更多, 更优选是 3 或更多, 特别优选是 4 或更多。

还有, $R^4 \sim R^{14}$ 独立地表示氢原子或取代基。作为取代基, 可以使用在通式 (1) 中作为 R^2 和 R^3 的例子给出的取代基。 $R^4 \sim R^{14}$ 可以相同或者不同, 可以互相键合形成一个环, 或者可以与 L^3 和/或 R^2 键合形成一个环。再有, 当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成一个双键或者分别与碳原子 C^1 和碳原子 C^2 形成三键时、当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成双键或与 L^3 一起形成三键, 以及当 L^3 表示连接碳原子 C^3 与碳原子 C^4 的双键时, $R^4 \sim R^{11}$ 可不相应于此而存在。

m 表示 0~5 的整数。当 m 是 2 或者更大时, 有多个 R^{14} 存在, 此多个 R^{14} 可以相同或者不同, 或者可以互相键合形成环。

n 表示 0 或正整数, 优选 0、1、2 或 3, 更优选 0、1 或 2, 特别优选 0 或 1。当 n 是 2 或更大时, 不可避免地有多个 R^{12} 和 R^{13} 存在, 多个 R^{12} 和 R^{13} 可以分别相同或不同, 或者独

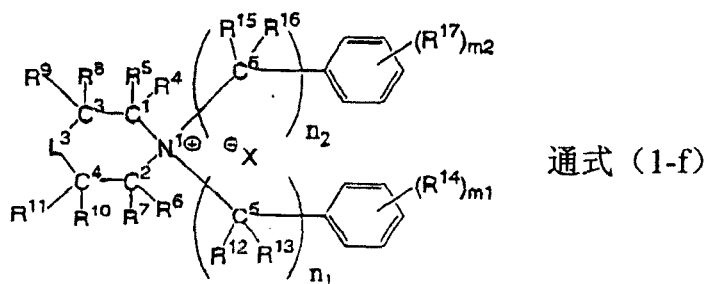
立地互相键合形成环。

L^3 表示一个连接 C^3 和 C^4 的单键或双键, 以及是一个多价连接基团, 可形成含有 $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ 的环。作为连接基团的例子, 可以使用 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^{L1})-$ 或 $-C(R^{L2})(R^{L3})-$ 。 $R^{L1} \sim R^{L3}$ 可以独立地表示氢原子或在通式 (1) 中作为 R^2 和 R^3 的例子给出的取代基, 或者与 R^2 和/或 $R^4 \sim R^{14}$ 键合形成环状结构。 R^{16} 和 R^{17} 可以相同或者不同, 或者互相键合形成环。当 C^3 和 C^4 形成与 L^3 相结合的双键时, $R^{L1} \sim R^{L3}$ 可以不存在。

当 $R^4 \sim R^{14}$ 中以及在 $R^{L1} \sim R^{L3}$ 中有两个取代基与同一个原子键合时, 这两个取代基可以表示同一个原子或取代基, 可以形成双键 (比如, R^4 、 R^5 和 C^1 可形成羰基 $-CO-$, 条件是 $R^4=R^5=O$)。

当 $R^4 \sim R^{14}$ 中以及在 $R^{L1} \sim R^{L3}$ 中有两个取代基与相邻的两个原子键合时, 这两个取代基可以表示相同的原子或取代基, 可以形成 3 元环 (比如, R^4 、 R^8 、 C^1 和 C^3 可形成一个环氧基, 条件是 $R^4=R^8=O$)。

作为用通式 (1) 表示的化合物中更优选的实施方案, 可给出用通式 (1-f) 表示的化合物。



在通式 (1-f) 中, X 具有与在通式 (1) 中相同的意义, 其优选范围也是相同的。

还有, $R^4 \sim R^{17}$ 独立地表示氢原子或取代基。作为取代基, 可以使用在通式 (1) 中作为 R^2 和 R^3 的例子给出的取代基。 $R^4 \sim R^{17}$ 可以相同或者不同, 可以互相键合形成一个环, 或者可以与 L^3 、 R^2 和/或 R^3 键合形成一个环。再有, 当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成一个双键或者分别与碳原子 C^1 和碳原子 C^2 形成三键时、当碳原子 C^3 和碳原子 C^4 形成双键或与 L^3 一起形成三键, 以及当 L^3 表示连接碳原子 C^3 与碳原子 C^4 的双键时, $R^4 \sim R^{11}$ 可不相应于此而存在。

m^1 和 m^2 独立地表示 0~5 的整数。当 m^1 和 m^2 独立地是 2 或者更大时, 有多个 R^{14} 和 R^{17} 存在, 此多个 R^{14} 和 R^{17} 可以分别相同或者不同, 或者可以独立地互相键合形成环。

n^1 和 n^2 独立地表示 0 或正整数, 优选 0、1、2 或 3, 更优选 0、1 或 2, 特别优选 0 或 1。当 n^1 和 n^2 独立地是 2 或更大时, 不可避免地有多个 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 和 R^{16} 存在, 此多个 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 和 R^{16} 可以分别相同或不同, 或者独立地互相键合形成环。

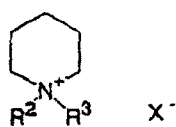
L^3 表示一个连接 C^3 和 C^4 的单键或双键, 以及是一个多价连接基团, 可形成含有 $-C^3-C^1-N^1-C^2-C^4-$ 的环。作为连接基团, 可以使用 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^{L1})-$ 或 $-C(R^{L2})(R^{L3})-$ 。 $R^{L1} \sim R^{L3}$ 可以独立地表示氢原子或在通式 (1) 中作为 R^2 和 R^3 的例子给出的取代基, 或者与 R^2 和/或 $R^4 \sim R^{14}$ 键合形成环。 R^{16} 和 R^{17} 可以相同或者不同, 或者互相键合形成环。当 C^3 和 C^4 形成与 L^3 相结合的双键时, $R^{L1} \sim R^{L3}$ 可以不存在。

当 $R^4 \sim R^{17}$ 中以及在 $R^{L1} \sim R^{L3}$ 中有两个取代基与同一个原子键合时, 这两个取代基可以表示同一个原子或取代基, 可以形成双键 (比如, R^4 、 R^5 和 C^1 可形成羰基 $-CO-$, 条件是 $R^4=R^5=O$)。

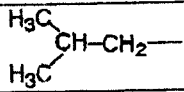
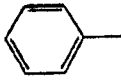
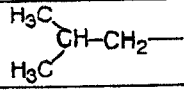
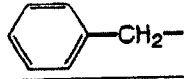
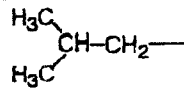
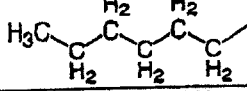
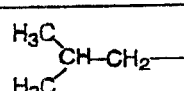
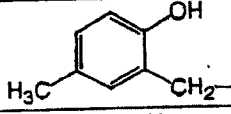
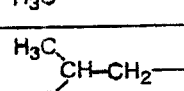
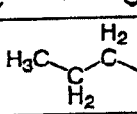
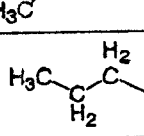
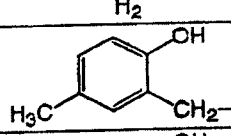
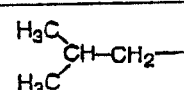
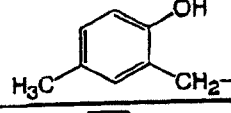
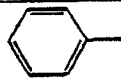
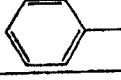
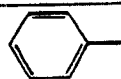
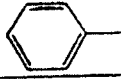
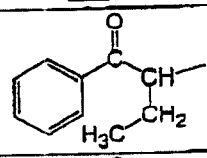
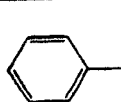
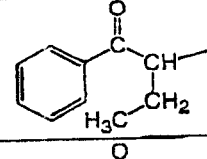
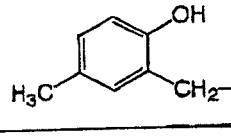
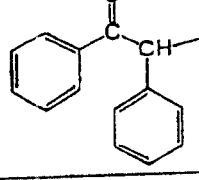
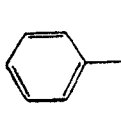
当 $R^4 \sim R^{17}$ 中以及在 $R^{L1} \sim R^{L3}$ 中有两个取代基与相邻的两个原子键合时, 这两个取代基可以表示相同的原子或取代基, 可以形成 3 元环 (比如, R^4 、 R^8 、 C^1 和 C^3 可形成一个环氧基, 条件是 $R^4=R^8=O$)。

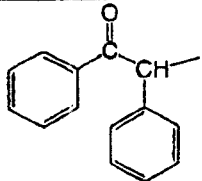
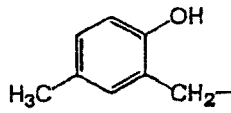
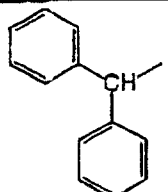
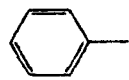
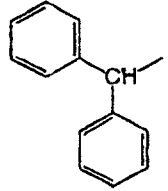
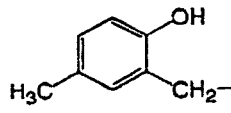
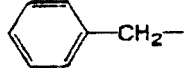
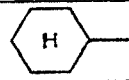
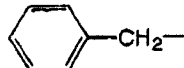
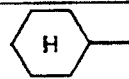
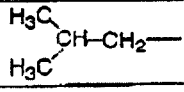
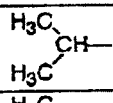
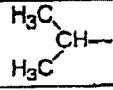
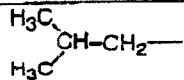
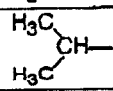
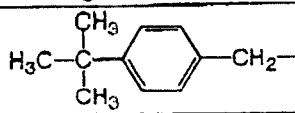
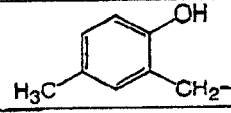
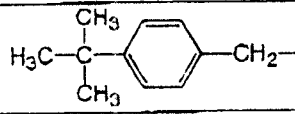
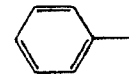
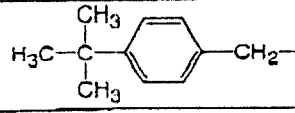
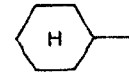
由通式 (1) 表示并且在本发明中优选使用的化合物的具体例子将在下面显示。在本发明中使用的化合物可以任选自下面的化合物, 但本发明并不限于这些举例的化合物。

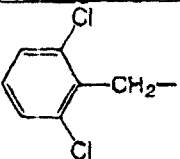
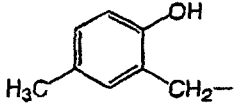
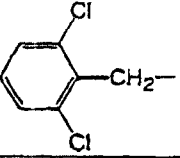
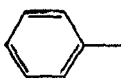
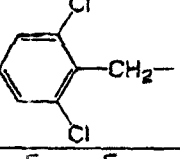
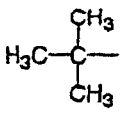
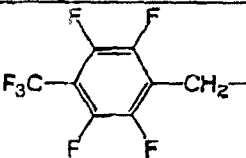
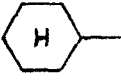
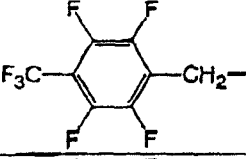
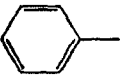
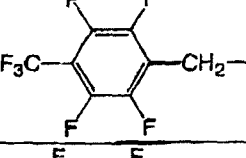
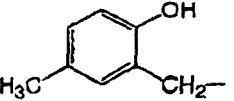
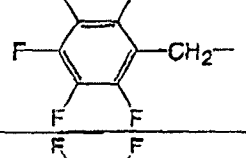
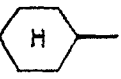
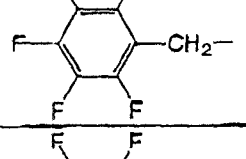
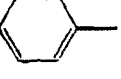
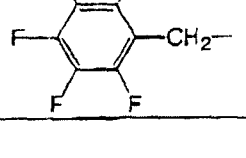
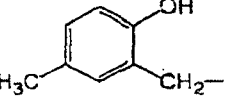
用化合物序号 I-1~I-61 表示的化合物其中含有氮原子的环是 6 元环的例子, 化合物序号 II-1~II-17 是其中含有氮原子的环是 5 元环的例子, 化合物序号 III-1~III-17 表示的是其中含有氮原子的环是 6 元环, 而且具有甲基作为取代基的例子, 而化合物序号 IV-1~VI-17 是其中含有氮原子和氧原子的环是 6 元环的例子。

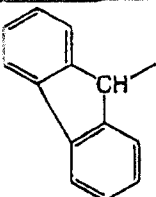
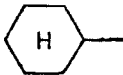
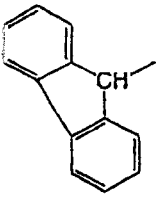
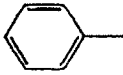
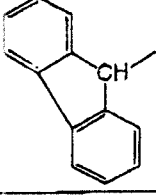
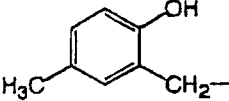
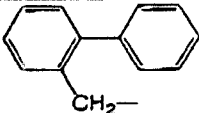
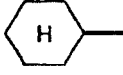
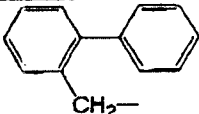
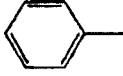
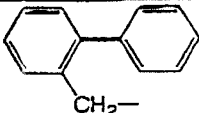
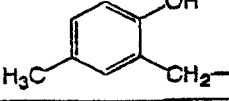
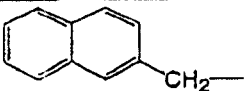
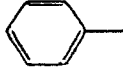
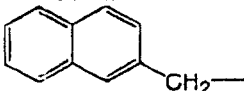
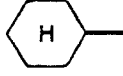
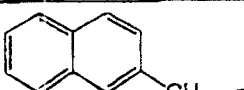
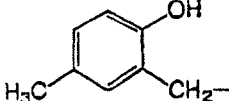
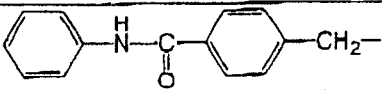
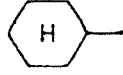


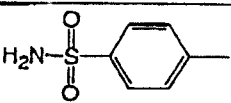
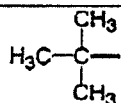
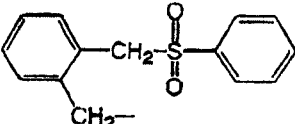
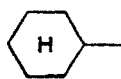
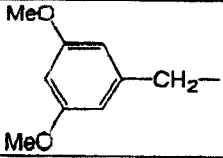
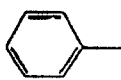
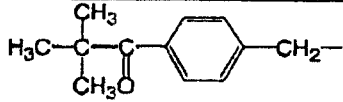
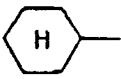
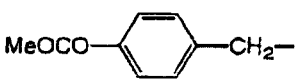
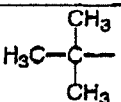
化合物 序号	R^2	R^3	X^-
I-1			I^-
I-2			Br^-
I-3			Br^-
I-4			Br^-
I-5			Br^-
I-6			PF_6^-
I-7			TsO^-
I-8			BF_4^-
I-9			TsO^-
I-10			PF_6^-
I-11			TsO^-
I-12			Br^-
I-13			Br^-
I-14			PF_6^-
I-15			TsO^-

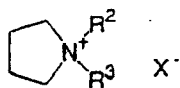
化合物 序号	R ²	R ³	X ⁻
I-16			PF ₆ ⁻
I-17			TsO ⁻
I-18			PF ₆ ⁻
I-19			TsO ⁻
I-20			TsO ⁻
I-21			TsO ⁻
I-22			TsO ⁻
I-23			TsO ⁻
I-24			PF ₆ ⁻
I-25			TsO ⁻
I-26			TsO ⁻
I-27			TsO ⁻

化合物 序号	R^2	R^3	X^-
I-28			TsO ⁻
I-29			TsO ⁻
I-30			TsO ⁻
I-31			TsO ⁻
I-32			Br ⁻
I-33			TsO ⁻
I-34			TsO ⁻
I-35			BF ₄ ⁻
I-35			TsO ⁻
I-36			BF ₄ ⁻
I-37			Br ⁻

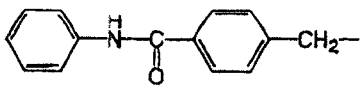
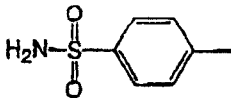
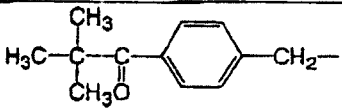
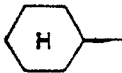
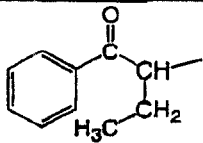
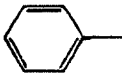
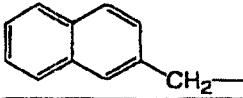
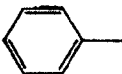
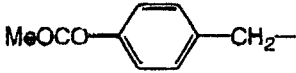
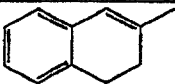
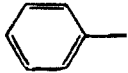
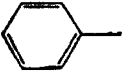
化合物 序号	R^2	R^3	X^-
I-38			Br^-
I-39			Br^-
I-40			TsO^-
I-41			TsO^-
I-42			Br^-
I-43			Br^-
I-44			PF_6^-
I-45			BF_4^-
I-46			TsO^-

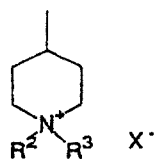
化合物 序号	R^2	R^3	X^-
I-47			Br^-
I-48			PF_6^-
I-49			Br^-
I-50			TsO^-
I-51			TsO^-
I-52			PF_6^-
I-53			Br^-
I-54			Br^-
I-55			TsO^-
I-56			PF_6^-

化合物 序号	R^2	R^3	X^-
I - 57			Br^-
I - 58			TsO^-
I - 59			PF_6^-
I - 60			Br^-
I - 61			TsO^-

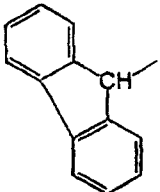
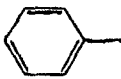
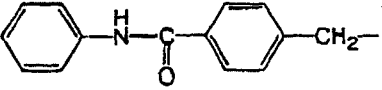
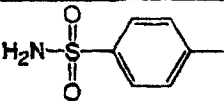
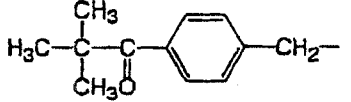
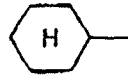
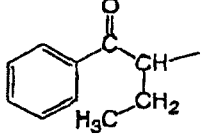
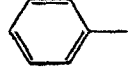
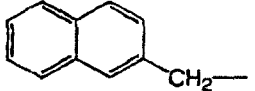
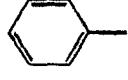
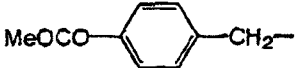
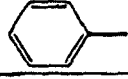
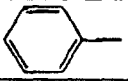
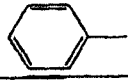


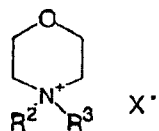
化合物 序号	R^2	R^3	X^-
II-1			I^-
II-2			PF_6^-
II-3			Br^-
II-4			Br^-
II-5			Br^-
II-6			PF_6^-
II-7			Br^-
II-8			TsO^-
II-9			Br^-
II-10			PF_6^-
II-11			Br^-

化合物 序号	R ²	R ³	X ⁻
II-12			TsO ⁻
II-13			TsO ⁻
II-14			TsO ⁻
II-15			TsO ⁻
II-16			TsO ⁻
II-17			TsO ⁻

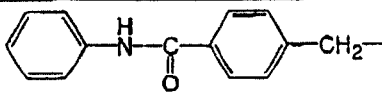
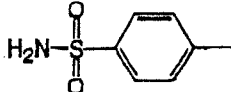
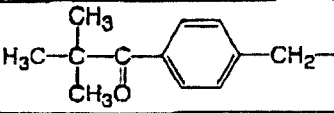
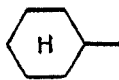
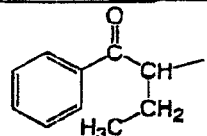
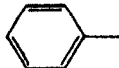
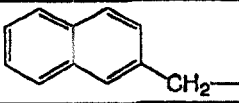
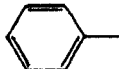
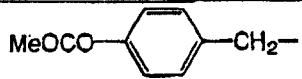
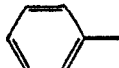
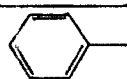
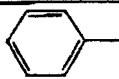


化合物 序号	R^2	R^3	X^-
III-1			I ⁻
III-2			PF ₆ ⁻
III-3			Br ⁻
III-4			Br ⁻
III-5			Br ⁻
III-6			PF ₆ ⁻
III-7			Br ⁻
III-8			TsO ⁻
III-9			Br ⁻
III-10			PF ₆ ⁻

化合物 序号	R ²	R ³	X ⁻
III-11			Br ⁻
III-12			TsO ⁻
III-13			TsO ⁻
III-14			TsO ⁻
III-15			TsO ⁻
III-16			TsO ⁻
III-17			TsO ⁻

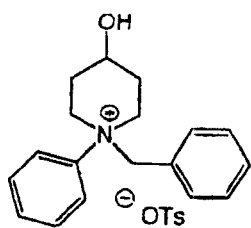


化合物 序号	R^2	R^3	X^-
IV-1			I^-
IV-2			PF_6^-
IV-3			Br^-
IV-4			Br^-
IV-5			Br^-
IV-6			PF_6^-
IV-7			Br^-
IV-8			TsO^-
IV-9			Br^-
IV-10			PF_6^-
IV-11			Br^-

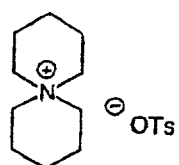
化合物 序号	R ²	R ³	X ⁻
IV-12			TsO ⁻
IV-13			TsO ⁻
IV-14			TsO ⁻
IV-15			TsO ⁻
IV-16			TsO ⁻
IV-17			TsO ⁻

还有，下面各种用化合物序号 V-1~V-22 表示的化合物优选用作可以产生本发明效果的用通式 (1) 表示的化合物。

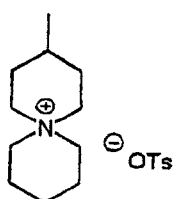
V-1



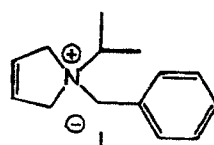
V-2



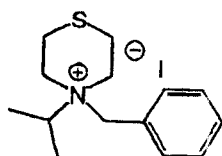
V-3



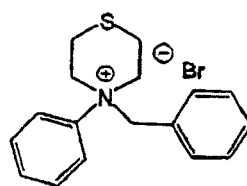
V-4



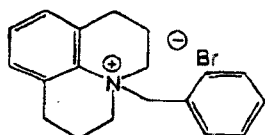
V-5



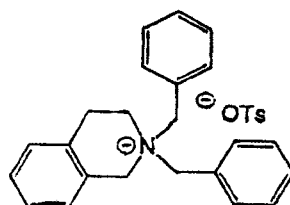
V-6



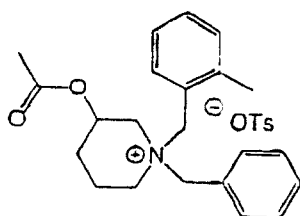
V-7



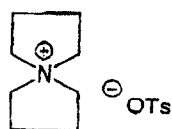
V-8



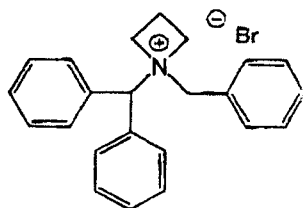
V-9



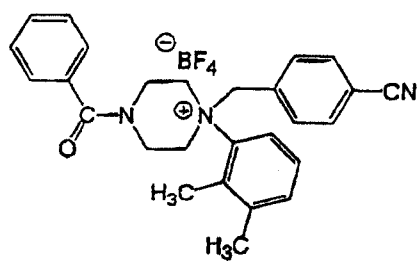
V-10



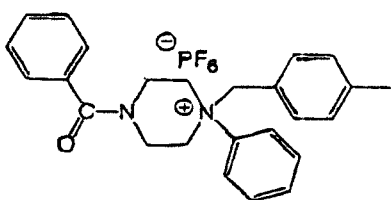
V-11



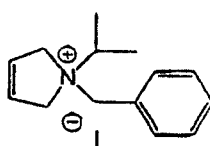
V-12



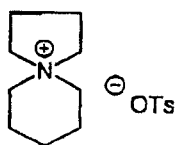
V-13



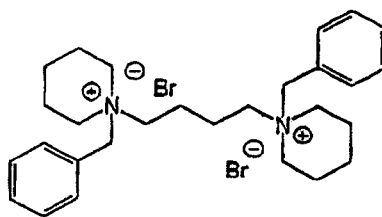
V-14



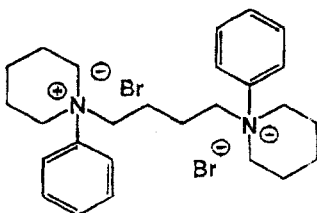
V-15



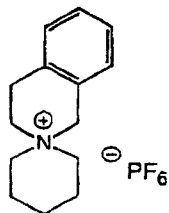
V-16



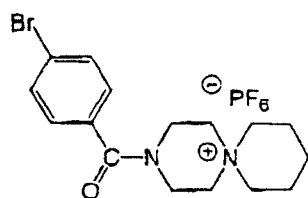
V-17



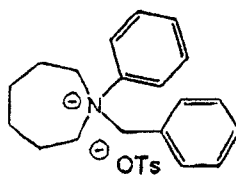
V-18



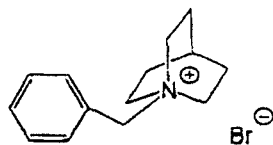
V-19



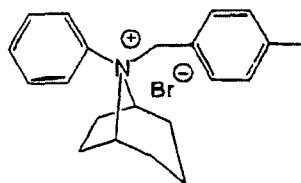
V-20



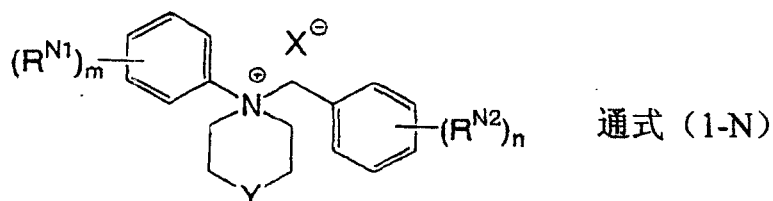
V-21



V-22



在用通式(1)表示的化合物中,具有下面结构的化合物是新型化合物可优选用作本发明的影象形成材料,即含有 N^1 原子的环是脂肪族6元环(哌啶环),它具有一个与 N^1 原子直接连接的芳环和一个经过 CH_2 与 N^1 原子相连的芳环,即用下面通式(1-N)表示的铵化合物。



在此通式中, R^{N1} 和 R^{N2} 独立地表示选自烷基、烯基、炔基、芳基、氨基、烷氧基、芳氧基、酰基、烷氧羰基、芳氧羰基、酰氧基、酰胺基、烷氧羰基氨基、芳氧羰基氨基、磺酰胺基、氨基磺酰基、氨基甲酰基、烷硫基、芳硫基、磺酰基、羟基、巯基、卤原子、氰基、磺基、羧基和硝基等取代基, m 和 n 独立地表示0~5的整数。当分别有多个 R^{N1} 和 R^{N2} 存在时,此多个 R^{N1} 和 R^{N2} 可分别相同或不同,可以独立地互相键合形成环。 R^{N1} 和 R^{N2} 可以是环状化合物、直链化合物或者具有分支的化合物。这些化合物可具有从相同基团中选择的取代基。

Y表示 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 。

在通式(1-N)中,具有含有哌啶环和两个芳香环的此结构的化合物是新型化合物。对抗衡离子(X^-)没有特别的限制,它具有与在通式(1)中使用的同样意义。即 X^- 表示相当于有机酸或无机酸共轭碱的阴离子。 X^- 可以是相当于有机酸或无机酸共轭碱的阴离子,比如 $R^{al}-SO_3^-$ 、 $R^{al}-SO_2^-$ 、 $R^{al}-CO_2^-$ 、 $R^{al}-O-PO_2^-$ 、 $(R^{al}-O)_2PO_2^-$ 、 $R^{al}(R^{al}-O)PO_2^-$ 、 $R^{al}-EW^1-Z-EW^2-R^{al}$ 、 $(R^{al})_4B^-$ 和 Ar^xO^- 或者相当于无机酸共轭碱的阴离子,比如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 SiF_6^- 和 FSO_3^- ,其中是有机取代基,表示烷基、烯基、炔基、芳基、芳

烷基或由这些基团被取代而得到的基团。当在分子中存在多个 R^d 时，它们可以独立地选择或者可以互相键合形成环， EW^1 和 EW^2 独立地表示吸电子基团，这些基团的具体例子包括 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CN-$ 、 $-NO_2$ 和 $-CF_3$ 。Z 表示 $-CR^d-$ 或 $-N-$ (R^d 表示氢原子或取代基)。Ar^x 表示取代的或未取代的芳基。

在上述举例的化合物当中，具有如此结构的新型铵化合物包括化合物 (I-2) ~ (I-4)、(I-6) ~ (I-11)、(I-39)、(I-41)、(I-45)、(I-51)、(I-53)、(I-59)、(IV-3)、(IV-9)、(IV-12)、(IV-15)、(IV-16) 和 (V-6)。

下面将说明由通式 (1-N) 表示的化合物典型的合成实施例。

[合成实施例 1: 合成 1-(4-甲基苄基)哌啶]

在反应容器中加入 1,5-二溴戊烷 (43g, 186.6mmol)、碳酸钠 (30g, 280mmol) 和 100mL 甲醇，将其称量，在环境温度下搅拌混合物。然后将甲苯胺 (10g, 93.3mmol) 溶解于甲醇 (50mL) 中，将此溶液滴加到反应溶液中。将反应溶液加热到 55℃，搅拌 5hr。过滤反应溶液，在减压下浓缩得到的过滤液。将得到的油状混合物溶解于乙酸乙酯，用分液漏斗以碳酸氢钠水溶液进行洗涤，并用 3% 的盐酸进行萃取。在搅拌下，在水相中加入碳酸氢钠，将其中和，然后用乙酸乙酯萃取此水相三次。合并得到的乙酸乙酯溶液，用硫酸镁干燥合并的溶液并过滤，在减压下浓缩过滤液并在减压下蒸馏，得到 1-(4-甲基苄基)哌啶 (8.2g, 产率: 50.3%)。

[沸点 (BP): 110~112℃ (2.2mmHg)]

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz): 7.07(d, 2H), 6.86(d, 2H), 3.09(t, 4H), 2.27(s, 3H), 1.73(qui, 4H), 1.5~1.65(多谱线, 2H)]。

[合成实施例 2: 合成 4-甲基苄基(4-甲基苄基)哌啶氢溴酸盐]

在反应容器中加入 1-(4-甲基苄基)哌啶 (4.0g, 22.8mmol) 和 10mL 丙酮，在环境温度下搅拌该混合物。然后在反应溶液中加入 α-溴-p-二甲苯 (5g, 27.4mmol)。搅拌反应溶液 3hr，在此溶液中加入 20mL 乙酸乙酯。进一步搅拌反应溶液 30min，进行虹吸过滤，收集白色粉末。干燥得到粉末得到 4-甲基苄基(4-甲基苄基)哌啶氢溴酸盐 (6.8g, 产率: 83%)。

[熔点 (mp): 135~137℃]

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz): 7.33(d, 2H), 7.25(d, 2H), 6.95(d, 2H), 6.83(d, 2H), 5.28(s, 2H), 4.89(t, 2H), 4.31(d, 2H), 2.43(s, 3H), 1.8~2.1(多谱线, 3H), 1.5~1.7(多谱线, 3H)]。

[合成实施例 3: 合成 4-甲基苄基苄基哌啶六氟磷酸盐]

将4-甲基苯基苄基哌啶氢溴酸盐(13.85g, 0.04mmol)溶解于20mL去离子水制备的水溶液与将六氟磷酸钾(KPF_6 , 8.83g, 0.048mmol)溶解于30mL去离子水制备的水溶液混合, 过滤收集产生的白色固体。将得到的白色固体用300mL去离子水洗涤, 进行过滤并干燥, 得到4-甲基苯基苄基哌啶六氟磷酸盐(15.6g, 产率: 95%)。

[mp: 203~204°C;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): 7.4~7.6(多谱线, 5H), 6.98(d, 2H), 6.83(d, 2H), 5.40(d, 2H), 4.90(t, 2H), 4.42(d, 2H), 2.25(s, 3H), 1.8~2.1(多谱线, 3H), 1.5~1.7(多谱线, 3H)]。

[合成实施例4: 合成4-甲基苯基苄基哌啶甲苯磺酸盐]

将4-甲基苯基苄基哌啶氢溴酸盐(13.85g, 0.04mmol)和对甲苯磺酸钠(9.32g, 0.048mmol)在50mL去离子水中的水溶液, 使用分液漏斗以50mL氯仿洗涤两次。合并得到的氯仿相, 用50mL去离子水洗涤合并的溶液, 然后过滤和干燥, 得到4-甲基苯基苄基哌啶的甲苯磺酸盐(16.1g, 产率: 92%)。

[mp.: 176~177°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): 7.91(d, 2H), 7.45(t, 3H), 7.37(多谱线, 2H), 7.16(d, 2H), 6.89(d, 2H), 6.64(d, 2H), 5.06(s, 2H), 4.55(t, 2H), 4.36(d, 2H), 2.36(s, 3H), 2.23(s, 3H), 1.8~2.0(多谱线, 3H), 1.5~1.7(多谱线, 3H)]。

在本发明影象形成材料中将要使用的通式(1)化合物可以单独使用, 也可以两种或多种结合使用。从成膜稳定性的观点出发, 此化合物含量优选是50%或更少, 从得到非常好的影象形成能力的观点出发, 优选在0.1~30%的范围, 而作为能够在印刷质量比如印刷耐久性和高水平影象形成特性之间形成相容性的量, 最优选的范围在0.5~15%。

水不溶性和碱溶性的树脂

(A) 将用于本发明的阳图影象形成层的水不溶性和碱溶性树脂(在后面作为可以存在的情况称做碱溶性树脂)包括在聚合物和这些聚合物混合物的主链和/或侧链上包含酸基的均聚物和共聚物。

从在碱性显影溶液中的溶解度和显示溶解抑制能力的观点出发, 在这些聚合物当中, 在其主链和/或侧链上具有如在下面(1)~(6)中给出的酸基的聚合物是优选的。

(1) 酚基 ($-\text{Ar-OH}$)

(2) 磺酰胺基 ($-\text{SO}_2\text{NH-R}$)

(3) 取代的磺酰胺类酸基(在后面称做“活性酰亚胺基”) [$-\text{SO}_2\text{NHCOR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{R}$ 和 $-\text{CONHSO}_2\text{R}$]

(4) 羧基 ($-\text{CO}_2\text{H}$)

(5) 磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)

(6) 磷酸基 ($-\text{OPO}_3\text{H}_2$)

在 (1) ~ (6) 中, Ar 表示可具有取代基的二价芳基连接基团, R 表示可具有取代基的烃基。

从保障在碱性显影液中的溶解度、显影宽容度和足够的薄膜强度等观点出发, 在具有选自 (1) ~ (6) 的酸基的碱溶性树脂中, 具有 (1) 酚基、(2) 磺酰胺基和/或 (3) 活性酰亚胺基的碱溶性树脂是优选的, 具有 (1) 酚基或 (2) 磺酰胺基的碱溶性树脂是更优选的。

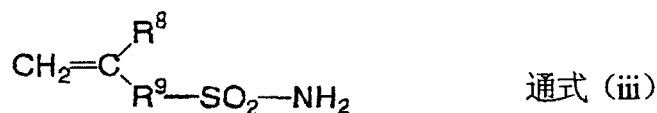
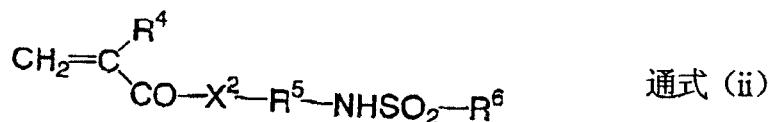
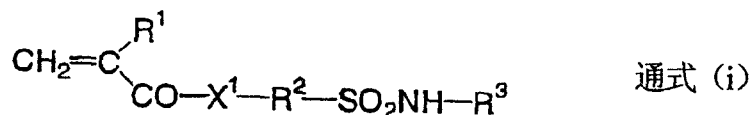
作为具有选自 (1) ~ (6) 的酸基的碱溶性树脂, 可以举出下面的例子。

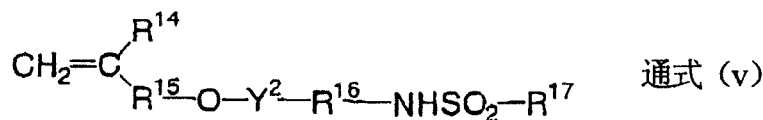
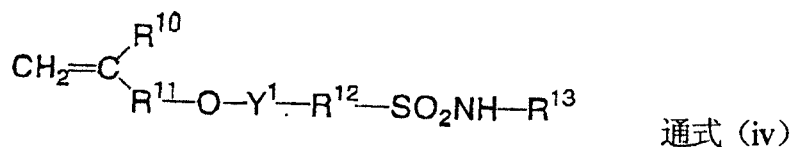
(1) 具有酚基的碱溶性树脂的例子可包括线形酚醛树脂, 比如苯酚和甲醛的缩聚物、间甲酚和甲醛的缩聚物、对甲酚和甲醛的缩聚物、对/间甲酚混合物和甲醛的缩聚物, 以及苯酚、甲酚 (可以是间、对或者间/对混合物中任何一个) 和甲醛的缩聚物以及连苯三酚和丙酮的缩聚物。再有, 可以举出在侧链上具有酚基的化合物共聚得到的共聚物。

具有酚基的化合物的例子可包括丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺具有羟基的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或羟基苯乙烯。

(2) 具有磺酰胺基的碱溶性树脂的例子可包括作为其主要的结构成分具有来自具有磺酰胺基的化合物的最小结构单元的聚合物。作为如上所述的化合物, 给出作为例子的是具有一个或多个磺酰胺基的化合物, 其中至少一个氢原子键合在氮原子上, 在分子中具有一个或多个可聚合的不饱和基团。在这些化合物当中, 分子中具有一个芳酰基、芳基或乙烯氧基和取代的或单取代的氨基磺酰基或取代的磺酰亚胺基的低分子化合物是优选的。可以举出下面

(i) ~ (v) 的通式表示的化合物作为这种低分子化合物的例子。

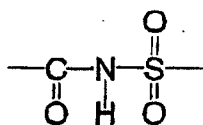




其中 X^1 个 X^2 独立地表示 —O— 或 —NR^7 , R^1 和 R^4 独立地表示氢原子或 —CH_3 ; R^2 、 R^5 、 R^9 、 R^{12} 和 R^{16} 独立地表示具有 1~12 个碳原子并可具有取代基的亚烷基、亚环烷基、亚芳基或芳亚烷基; R^3 、 R^7 和 R^{13} 独立地表示氢原子或具有 1~12 个碳原子并可具有取代基的烷基、环烷基、芳基或芳烷基; R^6 和 R^{17} 独立地表示具有 1~12 个碳原子并可具有取代基的烷基、环烷基、芳基或芳烷基; R^8 、 R^{10} 和 R^{14} 独立地表示氢原子或 —CH_3 ; R^{11} 和 R^{15} 独立地表示一个单键、具有 1~12 个碳原子并可具有取代基的亚烷基、亚环烷基、亚芳基或芳亚烷基; 而 Y^1 和 Y^2 独立地表示一个单键或 CO 。

在由通式 (i) ~ (v) 表示的化合物当中, 可特别优选甲基丙烯酸 *m*-氨基磺酰基苯酯、*N*-(*p*-氨基磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺、*N*-(*p*-氨基磺酰基苯基)丙烯酰胺等作为本发明的阳图平板印版。

(3) 具有活性酰亚胺基的碱溶性树脂的例子, 包括作为其主要结构成分具有来自具有活性酰亚胺基的化合物的最小结构单元的聚合物。如上所述的化合物的例子可以包括在分子中含有一个或多个由下面的结构通式表示活性酰亚胺基和一个或多个可聚合不饱和基团的化合物。



特别优选可使用 *N*-(*p*-甲苯磺酰基)甲基丙烯酰胺、*N*-(*p*-甲苯磺酰基)丙烯酰胺等。

(4) 作为具有羧酸基团的碱溶性树脂的例子可以包括作为其主要结构成分在分子中含有来自具有一个或多个羧酸基团和一个或多个可聚合的不饱和基团的化合物的最小结构单元的聚合物。

(5) 作为具有磺酸基团的碱溶性树脂的例子可以包括作为其主要结构成分, 在分子中具有来自含一个或多个磺酸基团和一个或多个可聚合不饱和基团的化合物最小结构单元的聚合物。

(6) 作为具有磷酸基团的碱溶性树脂的例子可以包括作为其主要结构成分在分子中具有来自含有一个或多个磷酸基团和一个或多个可聚合不饱和基团化合物最小结构单元的聚合物。

构成将在阳图影象形成层中使用的碱溶性树脂的含选自前面(1)~(6)酸基的最小结构单元不限于仅一个类型,可以使用由具有相同酸基或不同酸基的两种或多种最小结构单元经共聚所得到的碱溶性树脂。

此共聚物是含有具有选自上述(1)~(6)酸基化合物的共聚物,上述化合物在共聚物中的量优选为10mol%或更多,更优选20mol%或更多。当含量少于10mol%时,有显影宽容度改善不够的倾向。

在本发明中,当使用一种共聚物作为碱溶性树脂时,也可以使用不含上述(1)~(6)酸基的化合物。不含上述(1)~(6)酸基的化合物的例子可以包括在下面(m1)~(m12)中叙述的化合物。然而这些化合物并不意图对本发明构成限制。

(m1) 具有脂肪族羟基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,比如丙烯酸2-羟基乙酯或甲基丙烯酸2-羟基乙酯。

(m2) 丙烯酸烷基酯,比如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸2-氯乙酯和丙烯酸缩水甘油酯。

(m3) 甲基丙烯酸烷基酯,比如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸2-氯乙酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。

(m4) 丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,比如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-己基甲基丙烯酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-苯基丙烯酰胺、N-硝基苯基丙烯酰胺和N-乙基-N-苯基丙烯酰胺。

(m5) 乙烯基醚,比如乙基乙烯基醚、2-氯乙基乙烯基醚、羟乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚和苯基乙烯基醚。

(m6) 乙烯基酯,比如醋酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯和苯甲酸乙烯酯。

(m7) 苯乙烯类,比如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基苯乙烯和氯甲基苯乙烯。

(m8) 乙烯基酮,比如甲基乙烯基酮、乙基乙烯基酮、丙基乙烯基酮和苯基乙烯基酮。

(m9) 烯烃,比如乙烯、丙烯、异丁烯、丁二烯和异戊二烯。

(m10) N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯腈、甲基丙烯腈等。

(m11) 不饱和酰亚胺,比如马来酰亚胺、N-丙烯酰基丙烯酰胺、N-乙酰基甲基丙烯酰

胺、N-丙酰基甲基丙烯酰胺和N-(p-氯苯甲酰基)甲基丙烯酰胺。

(m12) 不饱和羧酸，比如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐和衣康酸。

从用红外激光曝光时具有优异的影象形成能力的观点出发，具有酚羟基的碱溶性树脂是优选的。特别是线形酚醛树脂，比如苯酚-甲醛树脂、间甲酚-甲醛树脂、对甲酚-甲醛树脂、间/对甲酚-甲醛树脂和苯酚/甲酚（可以是间、对或间/对混合物中任何一种）-甲醛树脂和连苯三酚-丙酮树脂是更优选的。

还有，给出作为具有酚羟基的碱溶性树脂的又一个例子是含有3~8个碳原子的烷基取代基的苯酚和甲醛的缩聚物，比如在USP-4,123,279中叙述的叔丁基酚-甲醛树脂和辛基酚-甲醛树脂。

从影象形成能力的观点出发，该碱溶性树脂的分子量为500或者更高，更优选为1,000~700,000。其数均分子量优选是500或者更高，更优选是750~650,000。碱溶性树脂的分散度（重均分子量/数均分子量）优选是1.1~10。

这些碱溶性树脂可以单独使用，也可以两种或两种以上组合使用。当组合使用时，可以一起使用具有3~8个碳原子的烷基取代基的苯酚和甲醛的缩聚物，比如在USP-4,123,279中叙述的叔丁基酚-甲醛缩聚物和辛基酚-甲醛缩聚物和如本发明的发明人以前提交的JP-A-2000-241972中叙述的具有在芳环上含吸电子基团苯酚结构的碱溶性树脂。

在本发明中，基于影象形成层的总固体含量，碱溶性树脂的总含量优选为30~98wt%，更优选为40~95wt%。当含量低于30wt%时，耐久性倾向于变差，而含量超过98wt%时，敏感度和影象形成能力倾向于下降。

光-热转换剂

作为在本发明中使用的光-热转换剂，可以使用任何材料，只要它是吸收用于记录的光能辐射而产生热的物质就行，没有对吸收波长范围的限制。然而，从对容易获得的高输出激光的适应性的观点出发，在760~1,200nm的波长具有最大吸收的可吸收红外线的染料和颜料是优选的。

作为染料，可以使用商品染料，以及比如在文献，如《染料手册》（有机合成化学协会编辑，1970年版）中叙述的已知染料。这些染料的具体例子包括偶氮染料、金属络合物偶氮染料、吡唑啉酮染料、萘醌染料、蒽醌染料、酞菁染料、碳鎓染料、醌亚胺染料、次甲基染料、花青染料、squalium染料、吡喃鎓盐、金属硫醇盐络合物、氧杂菁染料、diimmonium染料、铵染料和croconium染料。

染料的优选例子可以包括在JP-A 58-125,246、59-84,356、59-202,829、60-78,787等中叙

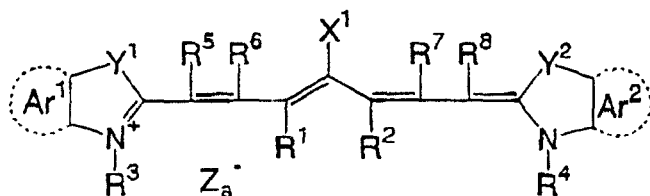
述的花青染料和在 JP-A 58-173,696、58-181,690、58-194,595 等中叙述的次甲基染料、在 JP-A 58-112,793、58-224,793、59-48,187、59-73,996、60-52,940、60-63,744 等中叙述的蒽醌染料、在 JP-A 58-112,792 等中叙述的 squalilium 染料和在 UKP-434,875 中叙述的花青染料。

还优选使用在 USP-5,156,938 中叙述的近红外光敏吸收剂。也优选使用在 USP-3,881,924 中叙述的取代芳基苯并(硫代)吡喃鎓盐、在 JP-A 57-142,645 (USP-4,327,169) 中叙述的三次甲基硫代吡喃鎓盐、在 JP-A 58-181,051、58-220,143、59-41,363、59-84,248、59-84,249、59-146,063 和 59-146,061 中叙述的吡喃鎓盐化合物、在 JP-A 59-216,146 中叙述的花青染料、在 USP-4,283,475 中叙述的五次甲基硫代吡喃鎓盐和在 JP-B 5-13,514 和 5-19,702 中叙述的吡喃鎓盐化合物等。

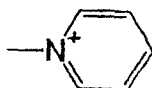
染料的其他优选例子还包括在 USP-4,756,993 中叙述的用通式 (I) 或 (II) 表示的吸收近红外的染料。

在这些染料中,作为特别优选染料的例子给出了花青染料、酞菁染料、氧杂菁染料、squalilium 染料、吡喃鎓盐染料、硫代吡喃鎓盐染料和硫醇镍络合物。再有,用下面通式(a)~(e)表示的染料是优选的,因为这些染料具有优异的光-热转换效率。特别是由下面通式(a)表示的花青染料是最优选的,因为当按照本发明把这些染料用于聚合组合物时能够赋予很高的聚合活性,而且具有高稳定性和高收益率。

通式 (a)



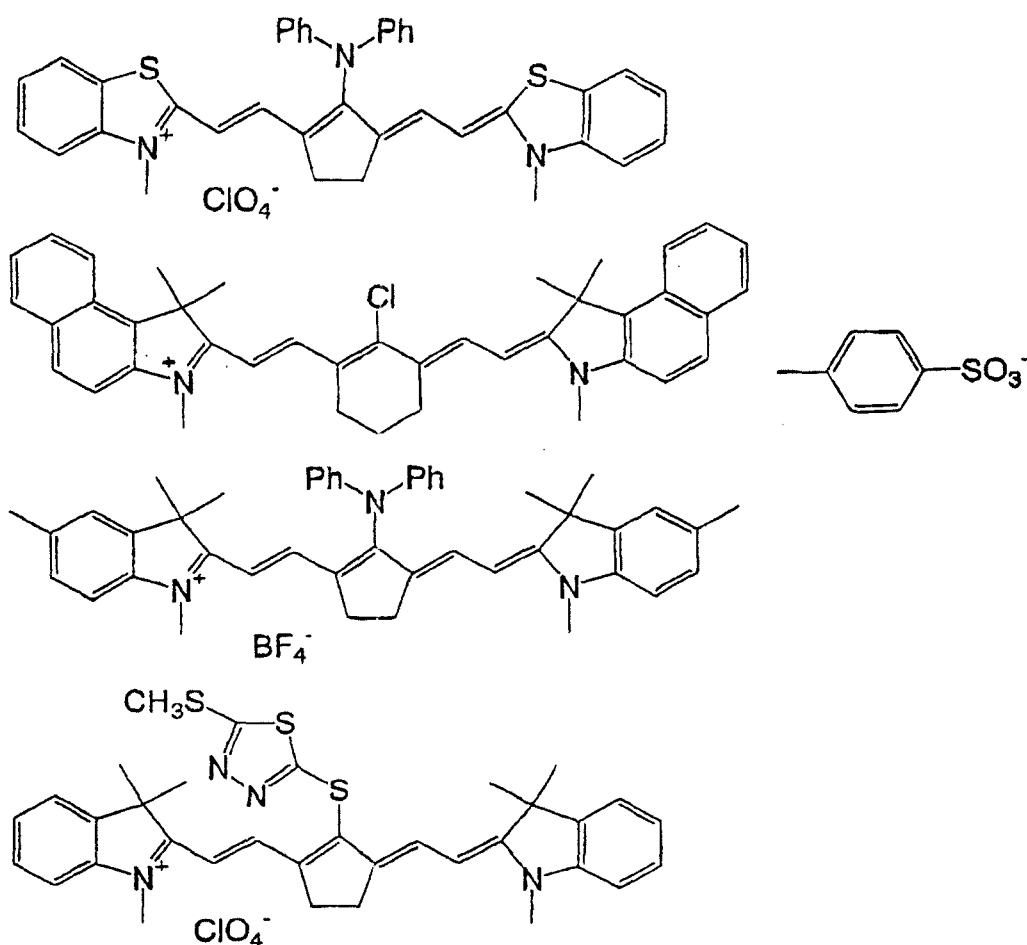
在通式 (a) 中, X^1 表示氢原子、卤原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 或在下面显示的基团。在此 X^2 表示氧原子或硫原子, L^1 表示具有 1~12 个碳原子的烃基、具有杂原子的芳香环或含有杂原子和具有 1~12 个碳原子的烃基。在此, 杂原子表示 N、S、O、卤原子或 Se。

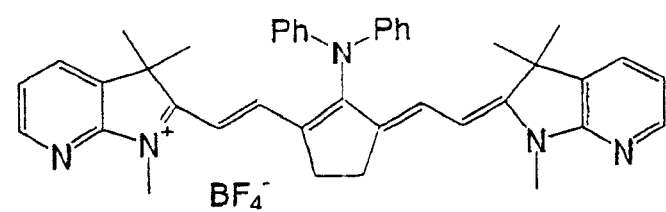
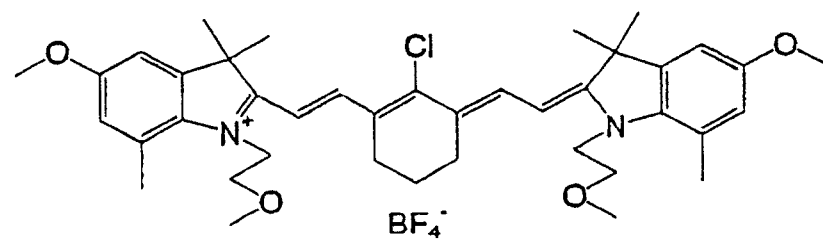
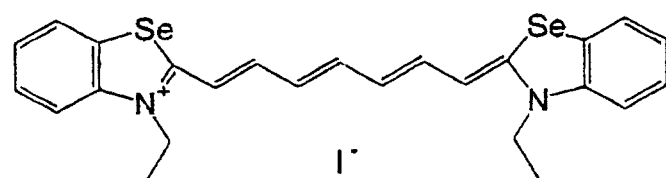
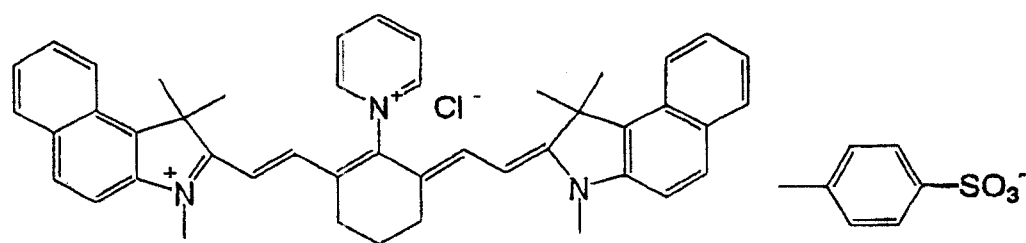
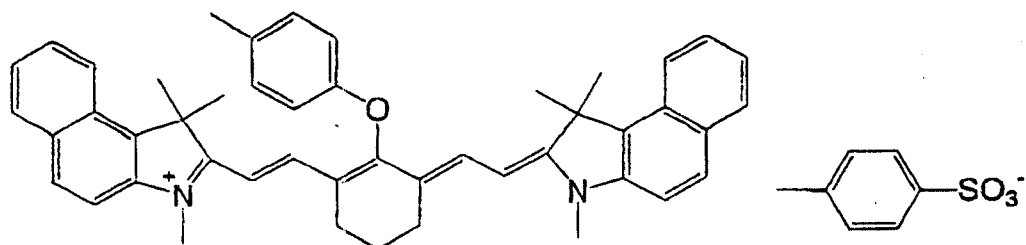
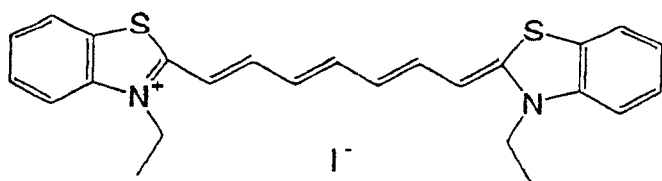


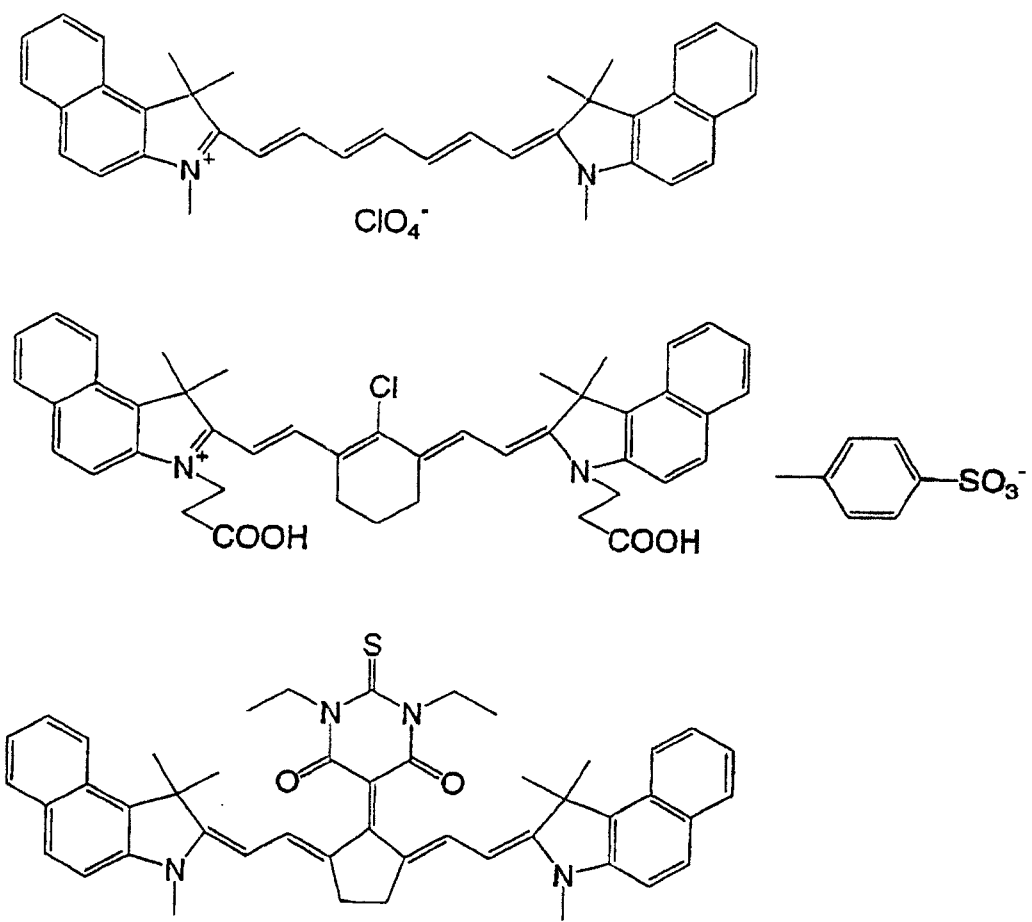
R^1 和 R^2 独立地表示具有 1~12 个碳原子的烃基。从含有溶液的光敏层的保存稳定性的观点出发, R^1 和 R^2 独立地优选是具有两个碳原子或者更多碳原子的烃基, 再有, 特别优选 R^1 和 R^2 互相键合形成 5 元环或 6 元环。

Ar^1 和 Ar^2 可以相同或者不同, 独立地表示具有取代基的芳香族烃基。这些芳香族烃基的优选例子包括苯环或萘环。而取代基的优选例子包括具有 12 个或者更少碳原子的烃基、卤原子和具有 12 个或者更少碳原子的烷氧基。 Y^1 和 Y^2 可以相同或者不同, 独立地表示硫原子或具有 12 个或者更少碳原子的二烷基亚甲基。 R^3 和 R^4 可以相同或者不同, 独立地表示可以具有取代基和具有 20 个或者更少碳原子的烃基。这些取代基的优选例子包括具有 12 个或者更少碳原子的烷氧基、羧基和磺基。 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 可以相同或者不同, 独立地表示氢原子或具有 12 个或者更少碳原子的烃基。从原料可获得性的观点出发优选是氢原子。还有 Za^- 表示抗衡阴离子。在 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 中任何一个带有磺基取代基的情况下, 不需要 Za^- 。 Za^- 优选是卤素离子、高氯酸根离子、四氟硼酸根离子、六氟磷酸根离子和磺酸根离子, 从含有溶液的光敏层保存稳定性的观点出发, 特别优选是高氯酸根离子、六氟磷酸根离子和芳基磺酸根离子。

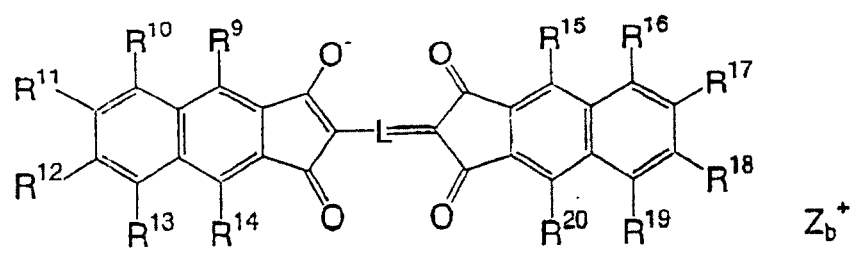
在本发明中, 由通式 (a) 表示和优选使用的花青染料的具体例子, 除了在下面举例的以外, 可以包括在 JP-A 11-310,623 中第[0017]~[0019]段、JP-A 2000-22,4031 中第[0012]~[0038]段、JP-A 2000-211,147 中第[0012]~[0023]段中叙述的染料。





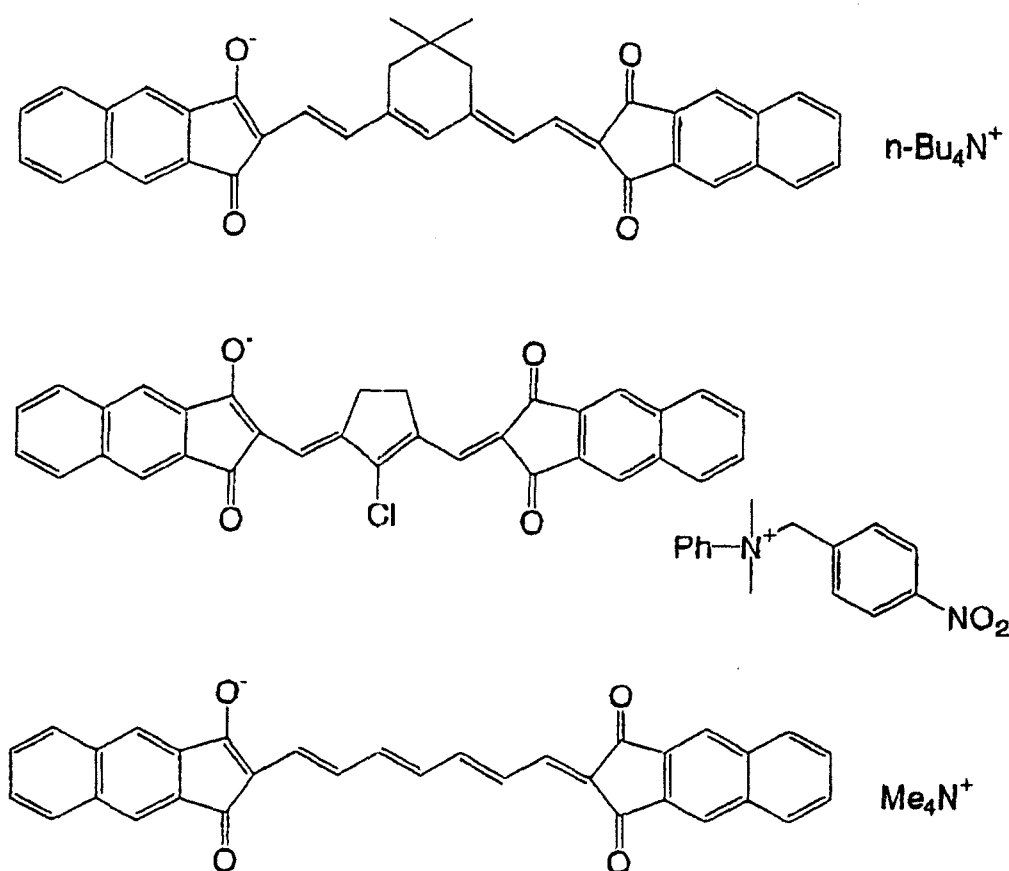


通式 (b)

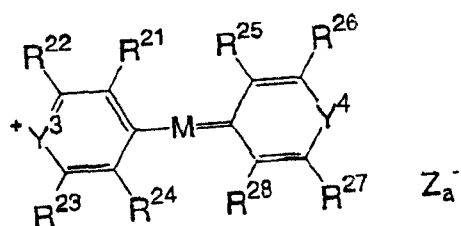


在通式 (b) 中, L 表示具有 7 个或者更多共轭碳原子的次甲基链。该次甲基链具有取代基, 而取代基可以互相键合形成环。Zb⁺ 表示抗衡阳离子。抗衡阳离子的优选例子包括铵、碘鎓、铊、镆、吡啶鎓和碱金属阳离子 (Na⁺、K⁺ 和 Li⁺)。R⁹~R¹⁴ 和 R¹⁵~R²⁰ 独立地表示氢原子或选自卤原子、氰基、烷基、芳基、烯基、炔基、羰基、巯基、磺酰基、亚磺酰基、氧代基团和氨基的取代基或者这些基团中两个或三个组合的取代基, 而且它们可以互相键合形成环。在此, 从可获得性和效果的观点出发, 优选在通式 (b) 中 L 表示具有 7 个共轭碳原子的次甲基链的化合物和其中 R⁹~R¹⁴ 和 R¹⁵~R²⁰ 都是氢原子的化合物。

不本发明中, 由通式 (b) 表示的并且优选使用的具体例子可以包括下面的化合物。

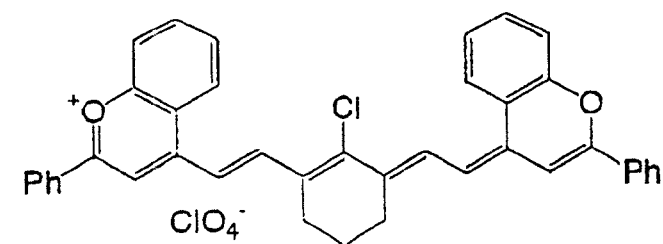
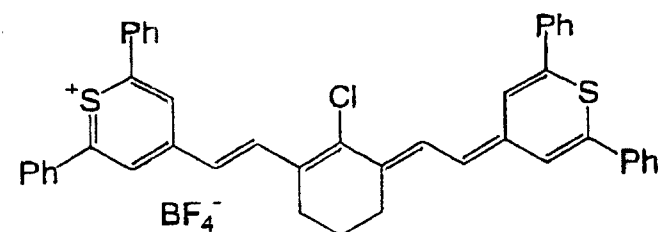
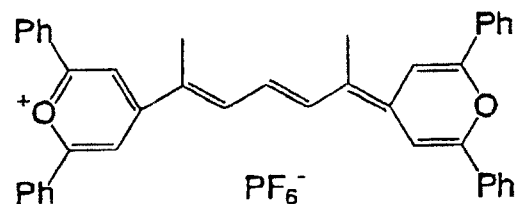
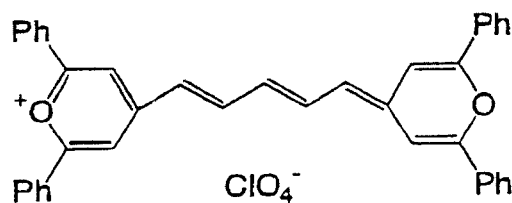
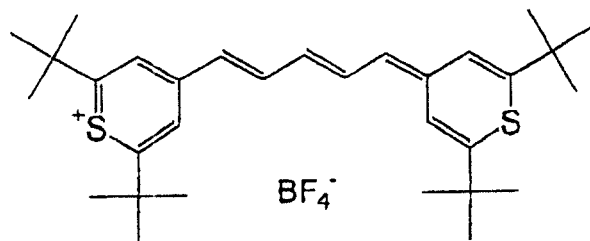


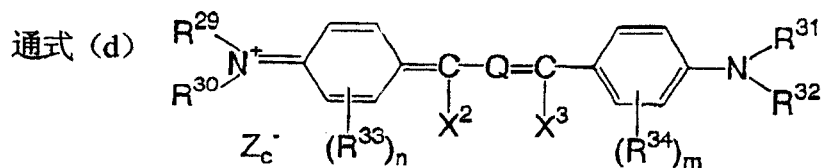
通式 (c)



在通式(c)中, Y^3 和 Y^4 独立地表示氧原子、硫原子、硒原子或碲原子。M表示具有5个或更多碳原子的次甲基链。 $R^{21}\sim R^{24}$ 和 $R^{25}\sim R^{28}$ 可以相同或者不同,独立地表示氢原子、卤原子、氰基、烷基、芳基、烯基、炔基、羰基、巯基、磺酰基、亚磺酰基、氧代基团或氨基。在通式中 Za^- 表示抗衡阴离子,具有与通式(a)中相同的意义。

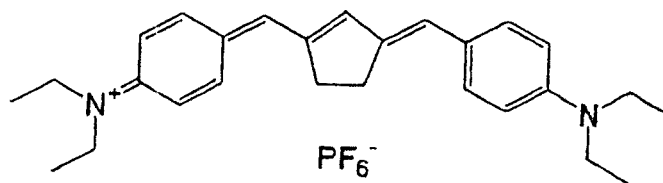
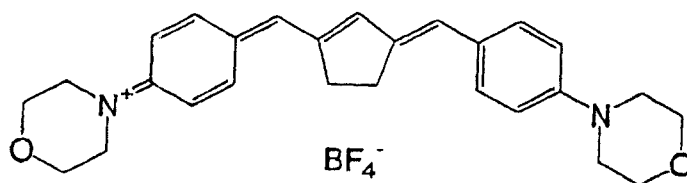
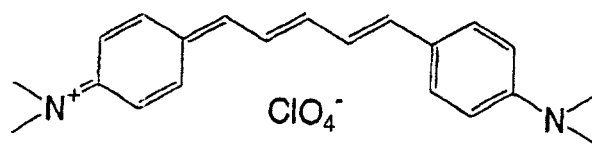
在本发明中,由通式(c)表示的并且优选使用的具体例子包括下面的化合物。



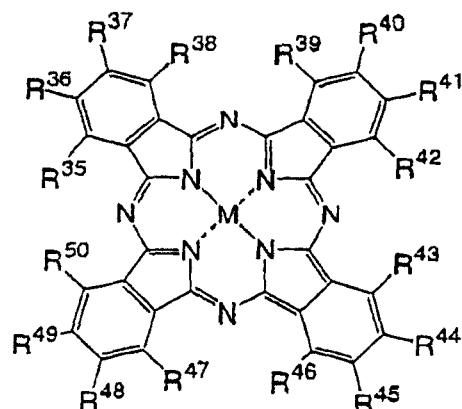


在上述通式 (d) 中, $R^{29} \sim R^{31}$ 独立地表示氢原子、烷基或芳基。 R^{33} 和 R^{34} 独立地表示烷基、取代的氧代基团或卤原子。 n 和 m 独立地表示 0~4 的整数。 R^{29} 和 R^{30} 或者 R^{31} 和 R^{32} 可以互相键合形成环, 还有, R^{29} 和/或 R^{30} 和 R^{33} , 以及 R^{31} 和/或 R^{32} 和 R^{34} 可以互相键合形成环。当有多个 R^{33} 和 R^{34} 分别存在时, 它们当中的 R^{33} 和它们当中的 R^{34} 可以互相键合而形成环。 X^2 和 X^3 独立地表示氢原子、烷基或芳基, 而且 X^2 和 X^3 中至少一个表示氢原子或烷基。 Q 表示三次甲基基团或五次甲基基团, 它们可以具有取代基或者与二价有机基团组合形成环。 Zc^- 表示抗衡阴离子具有与通式 (a) 中 Za^- 同样的意义。

在本发明中, 由通式 (d) 表示的并且优选使用的染料的具体例子可以包括下面的化合物。

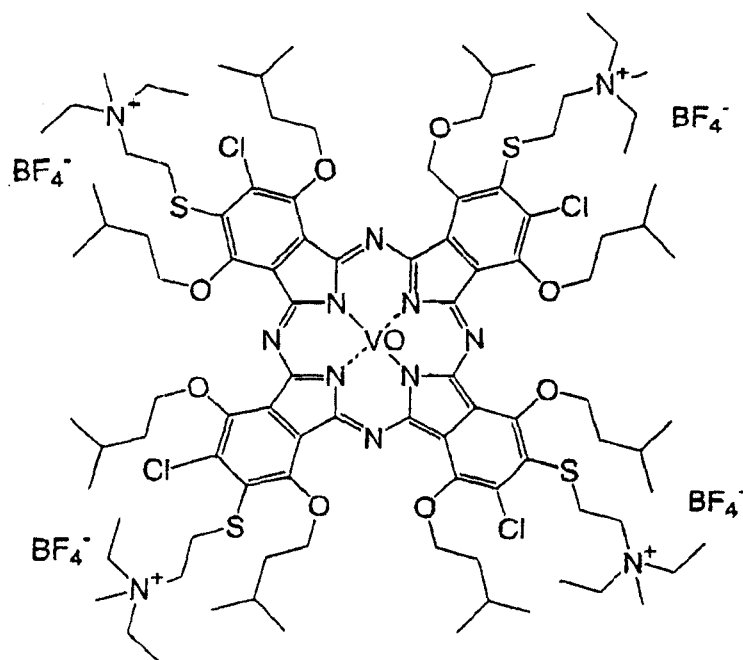


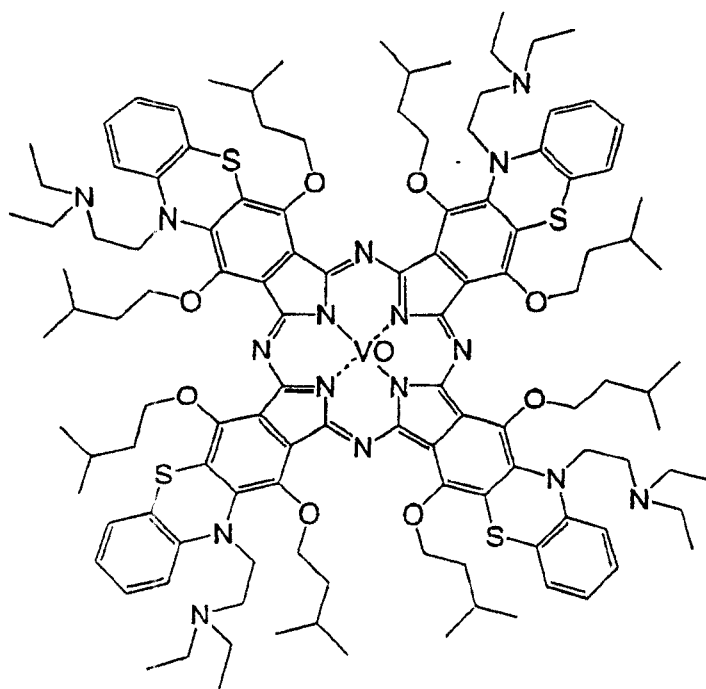
通式 (e)



在上述通式 (e) 中, $R^{35} \sim R^{50}$ 独立地表示氢原子、卤原子、氰基、烷基、芳基、烯基、炔基、羟基、羰基、巯基、磺酰基、亚磺酰基、氧代基团、氨基或可具有取代基的鎓盐结构。 M 表示两个氢原子, 或者金属盐、卤代金属基团或氧金属基团。在这里所含金属原子的例子包括周期表中 IA、IIA、IIIB 或 IVB 族的原子, 第一周期、第二周期和第三周期的过渡金属以及镧系元素。在这些元素中优选铜、镁、铁、锌、钴、铝、钛和钕。

在本发明中, 由通式 (e) 表示并且优选使用的染料的具体例子可以包括下面的化合物。





[在本发明中作为红外吸收剂使用的颜料包括商品颜料和在颜色指数 (C.I.) 手册《最新颜料手册》(日本颜料技术协会编, 1977 年版)、《最新颜料应用技术》(CMC 出版, 1986 年版)、《印刷油墨技术》(CMC 出版, 1984 年版) 中叙述的颜料。

作为颜料种类的例子, 可以使用黑色颜料、黄色颜料、橙色颜料、棕色颜料、红色颜料、紫色颜料、蓝色颜料、绿色颜料、荧光颜料、金属粉末颜料和聚合物粘接剂颜料。特别可以使用不溶性偶氮颜料、偶氮湖颜料、缩合偶氮颜料、螯合偶氮颜料、酞菁颜料、蒽醌颜料、花和 perinone 颜料、硫靛青颜料、喹吖啶酮颜料、二噁嗪颜料、异吲哚啉酮颜料、喹啉并酞酮颜料、染色湖颜料、噁嗪颜料、亚硝基颜料、硝基颜料、天然颜料、荧光颜料、无机颜料和碳黑。在这些颜料中碳黑是最希望的。

可以不进行表面处理或者在表面处理后使用这些颜料。作为表面处理的方法, 可以考虑将树脂或蜡涂布在颜料颗粒上的方法、粘接上表面活性剂的方法和将活性材料 (比如硅烷偶联剂、环氧化合物或多异氰酸酯) 结合在颜料表面上的方法。在《金属皂的质量和和应用》(Saiwai 书房)、《印刷油墨技术》(CMC 出版, 1984 年版) 和《最新颜料应用技术》(CMC 出版, 1986 年版) 中都叙述了表面处理的方法。

颜料的颗粒直径优选为 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$, 更优选为 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$, 最优选为 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 。当

颗粒直径小于 $0.01\ \mu\text{m}$ 时, 从成象光敏层用涂布液的分散稳定性的观点出发是不希望的。而当颗粒直径超过 $10\ \mu\text{m}$ 时, 从成象光敏层均匀度的观点出发是不希望的。

作为分散颜料的方法, 可以使用制造油墨或者调色剂时使用的已知分散技术。这些分散技术的例子包括超声波分散机、砂磨、超微磨碎机、珠状磨、超细磨、球磨、桨叶式分散机、KD 磨、胶体磨、dynatron、三辊磨和压力捏合机。在《最新颜料应用技术》(CMC 出版, 1986 年版) 中详细叙述了这些分散机器。

作为光-热转换剂的颜料或染料, 基于影象形成层的固体总量, 在使用染料的情况下, 其添加量为 $0.01\sim 50\text{wt}\%$, 优选为 $0.1\sim 30\text{wt}\%$, 特别优选为 $0.5\sim 10\text{wt}\%$; 在使用颜料的情况下, 其添加量为 $0.1\sim 10\text{wt}\%$ 。

在颜料或染料被用在层合的光敏材料的上层当中时, 根据情况添加量的自由度会更高, 而不会引起涉及在基体表面上显影能力的问题, 基于固体总量, 颜料或染料可以添加的量为 $0.01\sim 50\text{wt}\%$, 优选为 $0.1\sim 40\text{wt}\%$, 特别优选为 $0.5\sim 30\text{wt}\%$ 。

其他组分

当形成按照本发明的阳图形影象形成层时, 根据需要可进一步添加各种添加剂。比如, 从改善对成象部分在显影液中溶解性的抑制能力的观点出发, 优选一起使用比如镧盐、 α -醌叠氮化合物、芳香族砒类化合物和芳香族磺酸盐, 这些化合物都是可以热分解的, 在未分解的状态下能够显著地降低了碱水可溶性高分子化合物的溶解度。镧盐的例子包括重氮盐、铵盐、磷盐、碘镧盐、铊盐、铯盐和钾盐。

在本发明中使用的镧盐的优选例子包括在 S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal 等人在 *Polymer*, 21, 423 (1980) 中叙述的重氮盐和在 JP-A 5-158230 中叙述的重氮盐、在 USP-4,069,055、4,069,056 和 JP-A 3-140140 中叙述的铵盐、在 D. C. Necker 等人在 *Macromolecules*, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen 等人在 *Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p.478 Tokyo, 10 月 (1988)、USP-4,069,055 和 4,069,056 中叙述的磷盐、J. V. Crivello 等人在 *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977) 中、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31. (1988) 中、EP-104,143、USP-339,049、410,201、JP-A 2-150,848 和 2-296,514 中叙述的碘镧盐、在 J. V. Crivello 等人在 *Polymer J.* 17, 73 (1985) 中、J. V. Crivello 等人在 *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978) 中、W. R. Watt 等人在 *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.* 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello 等人在 *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello 等人在 *Macromolecules*, 14 (5) 1141 (1981)、J. V. Crivello 等人在 *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.* 17, 2877 (1979)、EP-370,693、233,567、297,443、297442、USP-4,933,377、3,902,114、410,201、339,049、4,760,013、4,734,444 和 2,833,827、

德国专利 2,904,626、3,604,580 中叙述的铊盐、在 J. V. Crivello 等人在 *Macromolecules*, 10 (6) 1307 (1977)、J. V. Crivello 等人在 *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979) 中叙述的铯盐和在 C. S. Wen 等人在 *Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p.478 Tokyo, 10 月 (1988) 中叙述的铷盐。

在这些鎗盐中特别优选重氮盐。这些重氮盐的特别优选的例子包括的 JP-A 5-158,230 中叙述的重氮盐。

鎗盐的抗衡阴离子的例子可包括四氟硼酸、六氟硼酸、三异丙基萘磺酸、5-硝基-*o*-甲苯磺酸、5-磺基水杨酸、2,5-二甲基苯磺酸、2,4,6-三甲基苯磺酸、2-硝基苯磺酸、3-氯苯磺酸、3-溴苯磺酸、2-氟辛基萘磺酸、十二烷基苯磺酸、1-萘醇-5-磺酸、2-甲氧基-4-羟基-5-苯甲酰基苯磺酸和对甲苯磺酸。在这些抗衡离子中，特别是六氟磷酸和烷基芳香族磺酸，比如三异丙基萘磺酸和 2,5-二甲基苯磺酸是优选的。

醌二叠氮化合物的优选例子可以是 *o*-醌二叠氮化合物。在本发明中将要使用的 *o*-醌二叠氮化合物是具有至少一个 *o*-醌二叠氮基团的化合物，该化合物通过加热分解会增加其在碱中的溶解度，各种化合物都是可以使用的。*o*-醌二叠氮化合物热分解就失去了抑制黏合剂溶解的能力，本身就变成碱溶性的物质。这就是说，通过这两个作用，*o*-醌二叠氮化合物促进光敏材料的溶解度。作为在本发明中使用的 *o*-醌二叠氮化合物，可以使用在比如在 J. Koser 的《光敏系统》(John Wiley & Sons 公司) p.339~352 中叙述的化合物，由 *o*-醌二叠氮化合物与各种芳香族多羟基化合物或芳香族氨基化合物反应得到的 *o*-醌二叠氮化合物的磺酸盐或磺酰胺是特别优选的。优选使用如在 JP-B 43-28403 中叙述的苯醌-(1,2)-二叠氮磺酰氯或萘醌(1,2)-二叠氮-5-磺酰氯和连苯三酚-丙酮树脂的酯、如 USP- 3046120 和 3188210 中叙述的苯醌(1,2)-二叠氮磺酰氯或萘醌(1,2)-二叠氮-5-磺酰氯和苯酚-甲醛树脂的酯。

再有，优选使用萘醌(1,2)-二叠氮-4-磺酰氯和苯酚-甲醛树脂或甲酚-甲醛树脂的酯以及萘醌(1,2)-二叠氮-4-磺酰氯和连苯三酚-丙酮树脂的酯。在许多其他专利中报道和使用过其他有用的 *o*-醌二叠氮化合物。这些化合物的例子包括在 JP-A 47-5,303、48-63,802、48-63,803、48-96,575、49-38,701、48-13,354、JP-B 41-11,222、45-9,610、49-17,481、USP-2,797,213、3,454,400、3,544,323、3,573,917、3,674,495、3,785,825、UK-P 1,227,602、1,251,345、1,267,005、1,329,888、1,330,932 和德国专利 854,890 中叙述的化合物。

基于印版材料的总固体重量，将要加入的 *o*-醌二叠氮化合物的量优选为 1~50wt%，更优选为 5~30wt%，特别优选为 10~30wt%。这些化合物可以单独使用，也可以作为各种的混合物使用。

o-醌二叠氮化合物以外的添加剂的量优选是1~50wt%，更优选是5~30wt%，特别优选是10~30wt%。本发明的添加剂和黏合剂优选含在同一层中。

还可以进一步一起使用环状酸酐、酚和有机酸，以改善敏感度。作为环状酸酐，可以使用在 USP-4,115,128 中叙述的邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、3,6-桥氧- Δ 4-四氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、马来酸酐、氯代马来酸酐、 α -苯基马来酸酐、琥珀酸酐和均苯四酸酐。作为酚类的例子，可以给出双酚 A、p-硝基苯酚、p-乙氧基苯酚、2,4,4'-三羟基苯甲酮、2,3,4-三羟基苯甲酮、4-羟基苯甲酮、4,4'4''-三羟基三苯基甲烷、4,4'3'',4''-四羟基-3,5,3',5'-四甲基三苯基甲烷。如在 JP-A 60-88942、2-96755 中所述，有机酸的例子还包括磺酸、亚磺酸、烷基硫酸、膦酸、磷酸和羧酸。这些酸的具体例子包括 p-甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、p-甲苯亚磺酸、乙基硫酸、苯基膦酸、苯基次膦酸、苯基磷酸、二苯基磷酸、苯甲酸、间苯二甲酸、己二酸、苯乙酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、4-环己烷-1,2-二羧酸、芥酸、月桂酸、正十一烷酸和抗坏血酸。在印版材料中环状酸酐、酚类和有机酸所占的比例优选为 0.05~20wt%，更优选为 0.1~15wt%，特别优选为 0.1~10wt%。

另外，可以把如在 JP-A 62-251,740 和 3-208,514 中叙述的非离子表面活性剂、如在 JP-A 59-121,044 和 4-13,149 中叙述的两性离子表面活性剂、如在欧洲专利 950,517 中叙述的硅氧烷化合物和如在 JP-A 11-288,093 中叙述的含氟单体加入到本发明的影象形成层涂层溶液中。

非离子表面活性剂的具体例子包括三硬脂酸缩水山梨糖醇酯、单棕榈酸缩水山梨糖醇酯、三油酸缩水山梨糖醇酯、硬脂酸缩水甘油酯和壬基酚聚氧乙烯醚。两性离子表面活性剂的具体例子包括烷基二(氨乙基)甘氨酸、烷基多氨基乙基甘氨酸盐酸盐、2-烷基-N-羧基乙基-N-羟基乙基咪唑啉甜菜碱盐和 N-四癸基-N,N-甜菜碱化合物（比如第一工业（株）制造的商品名 Amorgen K 的产品）。

作为硅氧烷化合物，二甲基硅氧烷和聚氧亚烷基的共聚物是优选的。硅氧烷化合物的具体例子包括聚氧亚烷基改性的聚硅氧烷，比如室素公司制造的 DBE-224、DBE-621、DBE-712、DBE-732 和 DBE-534 和德国 Tego 公司制造的 Tego Glide 100。

在印版材料中非离子表面活性剂和两性离子表面活性剂所占的比例优选为 0.05~15wt%，更优选为 0.1~5wt%。

在本发明的影象形成层中可以添加在刚曝光加热后得到可视影象的印出剂和作为影象显色剂的染料或颜料。

印出剂的典型例子可包括由曝光产生的热释放出酸的化合物和能够形成盐的有机染料

的组合。此组合的具体例子可包括在 JP-A 50-36,209 和 53-8,128 中叙述的 α -萘醌二叠氮-4-磺酰卤和成盐有机染料的组合以及在 JP-A 53-36,223、54-74,728、60-3,626、61-143,748、61-151,644 和 63-58,440 中叙述的三卤甲基化合物和成盐有机染料的组合。这样的三卤甲基化合物的例子包括，噁唑化合物和三唑化合物，这两种都具有优异的时间稳定性，给出清晰的印出影象。

作为影象显色剂，除了成盐有机染料外可使用其他染料。作为包括可成盐有机染料的该染料的优选例子，包括油溶性染料和碱性染料。这些染料的具体例子包括油性黄#101、油性黄#103、油性品红#312、油性绿 BG、油性蓝 BOS、油性蓝#603、油性黑 BY、油性黑 BS、油性黑 T-505（这些产品都是 Orient Chemical Industries 有限公司制造的）、维多利亚纯蓝、晶体紫（CI42555）、甲基紫（CI42535）、乙基紫、若丹明 B（CI145170B）、孔雀石绿（CI42000）和次甲基蓝（CI52015）。在 JP-A 62-293247 中叙述的染料是特别优选的。这些染料可添加到印版材料中的量，基于印版材料的总固体量是 0.01~10wt%，优选是 0.1~3wt%。再有，根据比如赋予薄膜柔韧性的需要，在本发明的印版材料中可混炼入增塑剂。比如使用丁基邻苯二甲酰、聚乙二醇、柠檬酸三丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三甲酚酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、油酸四氢呋喃酯和丙烯酸或甲基丙烯酸的低聚物或聚合物。

除了这些添加剂以外，可以如在 JP-A 8-276558 中所述，根据不同目的适当地添加环氧化合物、乙烯基醚、具有羟甲基的酚类化合物和具有烷氧基甲基的酚类化合物以及如在前面的由本发明人所提出的 JP-A 11-160860 中所述的具有碱溶解抑制功能的可交联化合物。

本发明的影象形成材料在适当的基体上含有上述影象形成层，可以用于各种用途，比如平版印刷版前体、彩色打样和显示材料，特别是用于能够通过红外激光曝光直接制版的平版印刷版前体。

下面将给出在平版印刷版前体上涂布本发明的影象形成材料的案例来说明特定的实施方案。

按照本发明的平版印刷版前体可以通过在适当的基体上涂布光敏层（影象形成层）用涂布液和将所需层涂布溶液用各组分溶解于溶剂所得到的溶液来制造。根据需要还可以形成保护层、树脂中间层、背部涂层等。

在此处使用的溶剂的例子可包括但不限于二氯乙烷、环己酮、甲乙酮、甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、醋酸 2-甲氧基乙酯、醋酸 1-甲氧基-2-丙酯、二甲氧基乙烷、乳酸甲酯、乳酸乙酯、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、四甲基脲、N-甲基吡

咯烷酮、二甲基亚砷、环丁砷、 γ -丁内酯和甲苯。这些溶剂可以单独使用也可以混合使用。

在溶剂中各组分（包括添加剂的总含量）是1~50wt%。

在平版印刷版前体的影象形成层的情况下，即使根据用途不同而不同，但在涂布和干燥后，在基体上的涂布量（固体含量）一般优选为0.5~5.0g/m²。随着涂布量的增加，表观的敏感度提高了，但影象形成层的薄膜特性下降。

作为涂布方法可使用各种方法，这些方法的例子可包括棒式涂布机涂布法、旋转涂布法、喷涂涂布法、帘式涂布法、浸涂涂布法、空气刮刀涂布法、桨叶式涂布法和辊式涂布法。

为了改进可涂布性，在本发明的影象形成层中可以混入比如在JP-A 62-170,950中叙述的含氟表面活性剂。基于影象形成层的总固体含量，表面活性剂的用量优选为0.01~1wt%，更优选为0.05~0.5wt%。

树脂中间层

根据需要，在影象形成层和基体之间可以给平版印刷版前体提供树脂中间层。

由于提供此树脂中间层，曝光时在碱性显影液中的溶解度得到改善的作为红外敏感层的影象形成层位于曝光表面或者靠近曝光表面，由此使对红外激光的敏感度得到改善。另外，提供树脂中间层具有的优点是，树脂中间层由在影象形成层和基体之间存在的聚合物组成，其作用是一层隔离层，使曝光产生的热不会扩散到基体上，可有效地用于形成影象，从而得到很高的敏感度。再有，在未曝光的部分，影象形成层避免了碱性显影液的渗透，本身就起着保护树脂中间层的保护层的作用，因此就提高了显影的稳定性，形成分辨率优异的影象，认为保证了时间稳定性。另一方面，在已经曝光的部分，其抑制溶解的能力被溶解的影象形成层的各组分被迅速地溶解于显影溶液并且被分散。进一步，由于靠近基体的树脂中间层本身由碱溶性聚合物组成，它在显影溶液中具有很高的溶解度，因此它迅速地溶解而不会产生残留的薄膜，甚至于在使用活性减低的显影液中也是如此，这也有助于改善显影能力，因此认为此树脂中间层是很有用的。

基体

在本发明中使用的基体的例子包括尺寸稳定的平板材料，比如纸张、塑料层合纸（比如聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯层合纸）、金属板（比如铝板、锌版和铜板）、塑料薄膜（比如二醋酸纤维素、三醋酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、硝酸纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯和聚乙烯醇缩醛）、在其上面层合或沉积了实施金属的纸张或塑料薄膜。

当本发明中使用的基体用于平版印刷版前体时，优选是聚酯薄膜或铝板。在这些材料中，

具有高度尺寸稳定性和比较便宜的铝板是特别优选的。优选的铝板是纯铝板和含有铝作为主要成分和少量外来元素的铝合金板，可以在这些铝板上层合或沉积塑料薄膜。在合金铝中含有的外来元素包括硅、铁、锰、铜、镁、铬、锌、铋、镍和钛。在合金中这些外来元素的含量是 10wt% 或者更少。在本发明中特别优选的铝是纯铝。然而，从精炼技术的观点出发，很难制造完全纯的铝，因此铝板可含有极少量外来元素。

如上所述，用于本发明的铝板的组成没有特别的规定，特别适合于使用公知的和通常使用的铝板。在本发明中使用的铝板的厚度为大约 0.1~0.6mm，优选为 0.15~0.4mm，特别优选为 0.2~0.3mm。

在铝板进行粗糙化之前要用表面活性剂、有机溶剂或碱水溶液进行脱脂，以按照需要除去表面上的辊子油。用各种方法进行铝板表面的粗糙化处理。比如用机械表面粗糙化处理的方法、通过使表面熔融而进行的电化学表面粗糙化处理方法或将表面进行选择性的化学熔融的方法等进行表面粗糙化处理。作为机械的方法，可以使用已知的方法，比如用球、刷子、喷砂或磨轮等表面处理方法。而作为电化学表面粗糙化处理方法，有在盐酸或硝酸电解液中使用直流电或交流电使表面粗糙化的方法。另外如在 JP-A 54-63902 中所述，可使用两者结合的方法。根据需要将以如此方法进行过表面粗糙化的铝板进行碱刻蚀处理和中和处理，然后根据需要进行阳极氧化处理，以提高水分保持能力和表面的耐磨性。作为铝板阳极氧化处理用的电解液，可以使用形成多孔氧化膜的各种电解液，一般使用硫酸、磷酸、草酸、铬酸或这些酸的混合物。可以由电解液的种类适当地确定电解液的浓度。

阳极氧化的一般条件优选在下面的范围，尽管在整体上可不做专门的规定，因为它们会随着电解液的种类不同而变化：电解液浓度：溶液的 1~80wt%；溶液温度：5~70℃；电流密度：5~60A/dm²，电压：1~100V；电解时间：10sec~5min。当阳极氧化膜的量小于 1.0g/m² 时，得到的印刷耐久性不够，平版印刷版的未成象部分容易损坏，使得倾向于产生所谓“损坏污斑”，这是在印刷时油墨粘在损坏部分产生的现象。在进行了阳极氧化处理以后，根据需要将铝的表面变成亲水的。作为使铝板表面成为亲水的方法，有如在 USP-2,714,066、3,181,461、3,280,734 和 3,902,734 中所述的碱金属硅酸盐（比如硅酸钠水溶液）方法。在此方法中，将基体浸入硅酸钠水溶液中，而且如果需要，进行起电。除了上述处理以外，还使用如在 JP-B 36-22,063 中所述用氟锆酸钾和在 USP-3,276,868、4,153,461 和 4,689,272 中所述用聚乙基磷酸进行基体处理的方法。

按照本发明的平版印刷版前体在基体上具有阳图影象形成层，根据需要，在影象形成层和基体之间可提供底涂层。

可以用各种有机化合物作为底涂层的组分。这些有机化合物选自比如羧甲基纤维素、糊精、阿拉伯树胶、具有氨基的磷酸，比如2-氨基乙基磷酸、有机磷酸，比如苯基磷酸、萘基磷酸、烷基磷酸、甘油基磷酸、亚甲基二磷酸和亚乙基二磷酸等，它们都可具有取代基、还有磷酸，比如苯基磷酸、萘基磷酸、烷基磷酸和甘油基磷酸等，它们也都可以具有取代基，有机次磷酸，如苯基次磷酸、萘基次磷酸、烷基次磷酸和甘油基次磷酸，它们也都可以具有取代基，氨基酸，比如甘氨酸和 β -丙氨酸以及具有羟基的胺的盐酸盐，比如三乙醇胺盐酸盐。这些化合物可以两种或多种混合使用。

可以通过将这些有机化合物溶解于水或有机溶剂比如甲醇、乙醇或甲乙酮或者这些溶剂混合物得到溶液，然后将此溶液涂布到铝板上并进行干燥的方法，或者用将铝板浸入由把这些有机化合物溶解于水或有机溶剂比如甲醇、乙醇和甲乙酮或者它们混合物，使得这些化合物吸附在铝板上，然后用水等洗涤再进行干燥的方法来形成此有机底涂层。在前一种方法中，可以用各种方法涂布其中有机化合物浓度为0.005~10wt%的溶液。而在后一种方法中，溶液的浓度是0.01~20wt%，优选是0.05~5wt%，浸渍温度是20~90℃，优选25~50℃，浸渍时间是0.1sec~20min，优选2sec~1min。可以用碱性物质比如氨、三乙胺或氢氧化钾以及酸性物质比如盐酸或磷酸将待使用的溶液pH值调节到1~12。可以加入黄色的染料以改善影象形成材料的色调再现性。

待涂布的有机底涂层的量适当是2~200mg/m²，优选是5~100mg/m²。如果上述涂布量少于2mg/m²，不能得到足够的印刷耐久性。而如果此量高于200mg/m²，也会得到同样的结果。

用上述方法制造的阳图平版印刷版前体一般要进行影象曝光的加工和显影处理。

作为影象曝光使用的光线的光源，其发射波长由近红外区到红外区的光源是优选的，固体激光和半导体激光是特别优选的。

作为本发明的显影液和在制造平版印刷版时使用的补充溶液，可以使用通常已知的碱水溶液。

碱的例子包括无机碱的盐，比如硅酸钠、硅酸钾、磷酸三钠、磷酸三钾、磷酸三铵、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二铵、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铵、硼酸钠、硼酸钾、硼酸铵、氢氧化钠、氢氧化铵、氢氧化钾和氢氧化锂。可以使用有机碱试剂，比如单甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、单乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、单异丙基胺、二异丙基胺、三异丙基胺、正丁基胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、亚乙基亚胺、乙二胺和吡啶。

这些碱性试剂可以单独使用，也可以两种或多种组合使用。在这些碱性试剂中特别优选的显影液是硅酸盐水溶液，比如硅酸钠和硅酸钾的水溶液。原因是，通过作为硅酸盐组分的氧化硅 SiO_2 和碱金属氧化物 M_2O 的浓度比就可以控制显影能力。使用如在 JP-A 54-62,004 和 JP-B 57-7,427 中叙述的碱金属硅酸盐是有效的。

再有，在使用自动显影机进行显影时，已知通过在显影液中添加具碱性比显影液更强的水溶液（补充溶液），可以长时间不用更换显影罐中的显影液就能够处理大量的 PS 版。这种补充系统也优选用于本发明。如果需要，可以在显影液和补充溶液中添加各种表面活性剂和有机溶剂，意图促进和约束显影能力，分散显影渣滓和改善印刷版成象部分和油墨的亲合性。

表面活性剂的优选例子包括阴离子的、阳离子的、非离子的和两性离子的表面活性剂。根据需要可以在显影液和补充溶液中添加还原剂，比如无机酸的钠盐和钾盐，比如氢醌盐、间苯二酚盐、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、进一步添加比如有机羧酸、消泡剂和水软化剂。

用前面的显影液和补充溶液已经显影的平版印刷版要用漂洗水、含有表面活性剂等的漂洗溶液和含有阿拉伯树胶和淀粉衍生物的脱敏溶液进行后处理。在使用本发明的影象记录材料作为印刷版的情况下。在各种后处理组合中可以使用这些后处理。

在近年的制版和印刷领域，广泛地使用印刷版的自动显影机使制版工作合理化和标准化。此自动显影机一般包括显影段和包括印刷版运载装置、各种加工溶液的容器和喷洒装置的后处理段，其中用泵输送的各种加工溶液经过喷嘴被喷出，同时把曝光的印刷版水平地运送以进行显影处理。最近还知道用液下引导辊输送印刷版的方法，同时将印刷版浸入装满加工溶液的加工溶液罐中。在进行这样的自动处理时，在整个的操作时间内，可以在处理印刷版的同时，向每种加工溶液中提供补充溶液。也可以提供一种处理系统，其中使用基本没有用过的加工溶液作为一次性使用的溶液。

当通过将本发明的平版印刷版前体进行影象曝光、显影、水洗或漂洗和/或涂胶所得到的平版印刷版有不是必需的影象部分（比如在原图膜片上的薄膜边缘痕迹）时，要把此不必要的影象部分擦去。优选使用以在 JP-B 2-13,293 中叙述的擦洗液，涂布在不必要的影象部分，然后放置预定的时间，再用水洗掉的方法进行擦洗。也可以使用将在 JP-A 59-174,842 中叙述的将活化射线通过光纤照射在不必要影象部分，然后进行显影处理的方法。

用上述方法得到的平版印刷版可以在印刷版上涂布脱敏胶后进行印刷步骤。在意图制造具有高耐久性的平版印刷版的情况下，要进行烤版处理。当平版印刷版进行烤版处理时，优选在烤版前用表面调节溶液，比如在 JP-B 61-2518、55-28062、JP-A 62-31859 和 61-159655 中叙述的表面调节溶液进行处理。

用浸渍了该溶液的海绵或吸收棉,或者将印刷版浸入装满表面调节溶液的容器中,将该溶液涂布到平版印刷版上的方法,或者用自动涂布机涂布表面调节溶液的方法,使用表面调节溶液进行处理。在涂布表面调节溶液后,使用橡胶刷或橡胶辊使单位面积上的溶液的量变均匀。这个操作得到更优选的结果。

将要涂布的表面调节溶液的量接近 $0.03 \sim 0.8 \text{g/m}^2$ (干重)。涂布了表面调节溶液的平版印刷版,在其干燥后如果需要可用比如烤版加工机(比如 Fuji Photo Film 有限公司的商品 BP-1300 烤版加工机)加热。在此情况下的加热温度和加热时间分别为 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ 和 $1 \sim 20 \text{min}$,即使根据形成影象组分的类型不同这些条件会有变化。

进行了烤版处理的平版印刷版可以通过至今一直进行的处理进行任意的加工,比如水洗和涂胶。然而,在使用含有水溶性高分子化合物的表面调节溶液的情况下,可省略所谓的脱敏处理,比如涂胶。通过如上所述处理得到的平版印刷版进行比如胶印,被用于生产大量的印刷品。

实施例

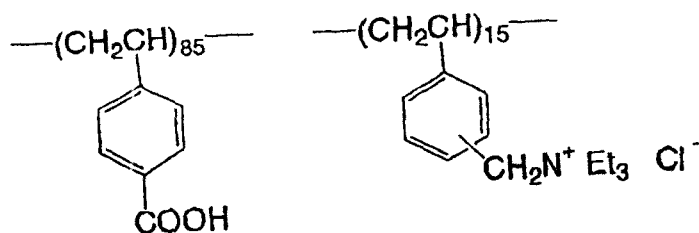
实施例 1~18

制造基体

用三氯乙烷洗涤厚度 0.3mm 的铝板(材料 1050)将其脱脂。然后用尼龙刷和 400 目的浮石-水悬浮液将铝板表面打毛,然后整体上用水洗涤。将此铝板浸入 25%的氢氧化钠水溶液,在 45°C 下浸泡 9sec 进行刻蚀,然后再用水洗涤。此后,进一步将铝板在 20%的硝酸中浸泡 20sec,然后再用水洗涤。此时在打毛表面上的刻蚀量大约为 3g/m^2 。然后在使用 7%的硫酸作为电解液和电流密度 15A/dm^2 的条件下,在此铝板上形成阳极氧化膜。阳极氧化膜的量为 3g/m^2 。然后用水洗涤铝板,干燥并进一步用含 2.5wt%硅酸钠的水溶液在 30°C 下处理 10sec。然后将如下的底涂层溶液 1 涂布到铝板上,在 80°C 下干燥涂层膜 15sec。在干燥后此膜的涂布量是 15mg/m^2 。

<底涂层溶液 1>

· 在下面叙述的分子量 28,000 的共聚物	0.3g
· 甲醇	100g
· 水	1g



分子量 28,000

合成共聚物 1

在装有搅拌器、冷却管和滴液漏斗的 500mL 三颈瓶中加入 31.0g (0.36mol) 甲基丙烯酸、39.1g (0.36mol) 氯甲酸乙酯和 200mL 乙腈，并在冰浴冷却下将混合物搅拌。用滴液漏斗在大约 1hr 内向该混合物中滴加 36.4g (0.36mol) 三乙胺。在滴加结束后，除去冰浴，在环境温度下搅拌该混合物 30min。

在反应混合物中加入 51.7g (0.30mol) p-氨基苯磺酰胺，在油浴中于 70℃ 下加热搅拌混合物 1hr。在反应结束后，将混合物倒入 1L 搅拌的水中，将得到的混合物搅拌 30min。过滤混合物，收集沉淀，然后加入 500mL 水将此沉淀制成浆液。然后将此浆液进行过滤，将得到的固体进行干燥，得到白色固体状的 N-(p-氨基磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺（产率：46.9g）。

然后，在一个装有搅拌器、冷却管和滴液漏斗的 20mL 三颈瓶中加入 4.61g (0.0192mol) N-(p-氨基磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺、2.58g (0.0258mol) 甲基丙烯酸乙酯、0.80g (0.015mol) 丙烯腈和 20g N,N-二甲基乙酰胺，并在热水浴中在 65℃ 下搅拌加热混合物。在该混合物中加入 0.15g V-65（Wako Pure Chemical Industries 有限公司制造），并在氮气流下搅拌混合物 2hr，同时将混合物保持在 65℃ 的温度。使用滴液漏斗，在 2hr 内向此反应混合物中再加入 4.61g N-(p-氨基磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺、2.58g 甲基丙烯酸甲酯、0.80g 丙烯腈、N,N-二甲基乙酰胺和 0.15g V-65 的混合物。滴加结束后，在 65℃ 下将得到的混合物进一步搅拌 2hr。反应结束后，在混合物中加入 40g 甲醇，然后将其冷却，将得到的混合物倒入 2L 搅拌着的水中。将混合物搅拌 30min，然后过滤收集沉淀并干燥，得到 15g 白色固体。用凝胶渗透色谱测量的此专门共聚物 1 的重均分子量（聚苯乙烯内标）为 54,000。

制造平版印刷版前体

将如下的影象形成层涂层溶液 1 涂布在得到的基体上并在 130℃ 下干燥 1min，以形成下

影象形成层。在涂层膜干燥后的涂布量是 1.3g/m^2 。

<下层涂层溶液 1>

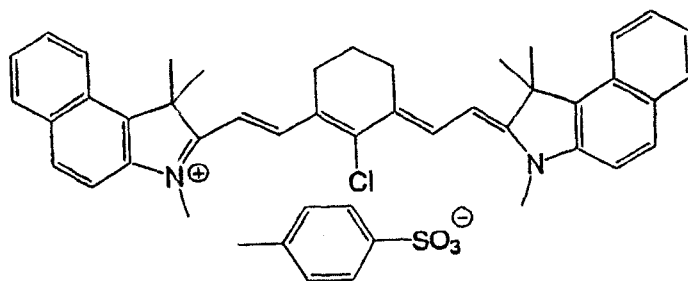
- 如上所述的共聚物 1 0.75g
- 红外吸收剂 1 (光-热转化剂: 如下结构) 0.02g
- p-甲苯磺酸 0.002g
- 四氢邻苯二甲酸酐 0.05g
- 用 1-萘磺酸阴离子作为其抗衡离子由维多利亚纯蓝 BOH 得到的染料

0.015g

- 含氟表面活性剂 (Dainippon Ink and Chemicals 有限公司制造的 Megafac F-177)

0.02g

- γ -丁内酯 8g
- 甲乙酮 7g
- 1-甲氧基-2-丙醇 7g



然后将如下的影象形成层涂层溶液 2 涂布到下影象形成层上, 并在 120°C 下干燥 1min, 形成上影象形成层, 然后得到实施例 1~18 的平版印刷版前体。在涂层膜干燥后影象形成层涂层溶液的总涂布量是 1.8g/m^2 。

<影象形成层涂层溶液 2>

- 线形酚醛树脂 (m/p=6/4, $M_w=4000$) 0.8g
- 红外吸收剂 1 0.03g
- 由通式 (1) 表示的化合物 (在表 1 中叙述的化合物) 0.04g
- 用 1-萘磺酸阴离子作为其抗衡离子由维多利亚纯蓝 BOH 得到的染料

0.015g

- 含氟表面活性剂 (Dainippon Ink and Chemicals 有限公司制造的 Megafac F-177)

0.02g

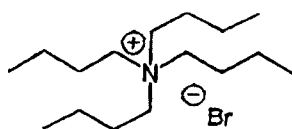
- 甲乙酮 10g
- 1-甲氧基-2-丙醇 5g

比较实施例 1

用与如上实施例相同的方法得到平版印刷版前体, 只是使用的涂层溶液是从上影象形成层中使用的影象形成涂层液 2 中除去通式 (1) 的化合物制备的。

比较实施例 2

用与如上实施例相同的方法得到平版印刷版前体, 只是使用的涂层溶液是用如下结构的铵化合物代替通式 (1) 化合物混入上影象形成层中使用的影象形成涂层液 2 中来制备的。



平版印刷版前体的评价

按照如下的方法对每一块得到的平版印刷版前体进行评价。评价的结果汇总在表 1 中。

1. 敏感度

用 Trend Setter 3244 (CERO 有限公司制造) 将得到的平版印刷版前体进行曝光, 并用 DT-1 (用水以 1:8 的比例稀释的溶液) 进行显影。此时, 以不同的曝光量进行曝光, 把在同样的显影条件下使曝光部分充分显影所需的最小曝光量定义为“敏感度”。数值越低则敏感度的评分就越高。

2. 抗划伤特性

用吸收棉进行的摩擦试验评价抗划伤特性。用吸收棉以固定的力摩擦影象形成层表面。用由于吸收棉的摩擦完全除去未曝光部分时的摩擦次数来确定抗划伤特性。在进行此项评价时, 用 5 件试样进行测试, 采用 5 件试样的平均摩擦数 (最多 20 次)。

3. 显影宽容度

用 Trend Setter 3224 (CERO 有限公司制造) 以 188mJ/cm² 的曝光量对平版印刷版前体进行曝光, 用适当稀释 DT-1 未稀释溶液并调节电导率 (mS: milli-siemens) 制备的显影溶液进行显影。此时, 测量充分除去曝光部分的电导率和未曝光部分薄膜厚度减小时电导率的同一

个限度,把这两个电导率的差(电导率宽度)定义为显影宽容度指数。此差值越大,则显影宽容度的评分越高。

表 1

	通式(I)化合物	敏感度	抗划伤特性	显影宽容度
实施例 1	I-2	125	20	18
实施例 2	I-3	130	20	18
实施例 3	I-10	125	20	16
实施例 4	I-7	130	20	16
实施例 5	I-23	133	20	18
实施例 6	I-35	115	20	16
实施例 7	I-42	133	20	16
实施例 8	I-54	133	20	18
实施例 9	II-6	133	20	16
实施例 10	II-15	133	20	18
实施例 11	III-9	133	20	16
实施例 12	III-13	133	20	16
实施例 13	IV-3	110	20	18
实施例 14	IV-14	125	20	16
实施例 15	V-2	133	20	16
实施例 16	V-13	133	20	18
实施例 17	V-17	135	20	18
实施例 18	V-20	133	20	16
比较例 1	无	133	8	8
比较例 2	铵 A	188	20	1

如在表 1 所显示,可以理解,应用了本发明影象形成材料的实施例 1~18 的每个平版印刷版前体都获得了高敏感度,同时保持高的显影宽容度水平和抗划伤特性。另一方面,没有使用本发明所规定的铵化合物的比较例 1 的平版印刷版前体显示出低的抗划伤特性,显影宽容度也低,即使它能够进行高敏感度的记录。比较例 2 的平版印刷版前体中,已知的铵化合物和碱溶性树脂有很强的相互作用,其敏感度和显影宽容度都低,即使它显示出优异的抗划伤特性。这些比较例的平版印刷版前体都处于有问题的水平上。

实施例 19~26

在与实施例 1 中使用相同的基体上涂布如下的影象形成层涂层溶液 3, 使得在溶液干燥后的涂布量是 $1.2\text{g}/\text{m}^2$, 得到平版印刷版前体。

<影象形成层涂层溶液 3>

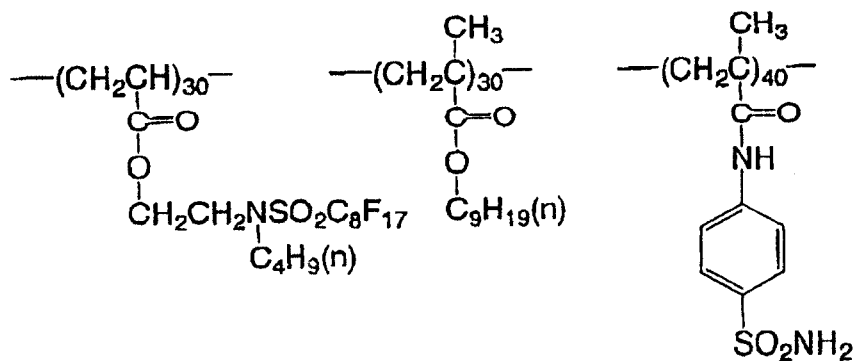
- 含氟聚合物 (下面结构) 0.03g
- 共聚物 1 0.75g
- 线形酚醛树脂 ($m/p=6/4$, $M_w=4000$) 0.20g
- 通式 (1) 表示的化合物 (表 2 中所述的化合物) 0.05g
- 四氢邻苯二甲酸酐 0.03g
- 吡喃鎓盐染料 B (下面的结构) 0.017g
- 用 1-萘磺酸阴离子作为其抗衡离子由维多利亚纯蓝 BOH 得到的染料

0.015g

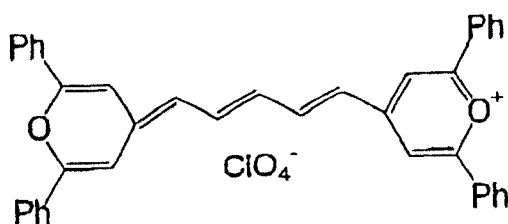
- 3-甲氧基-4-叠氮二苯基胺六氟磷酸盐 0.02g
- 硬脂酸十二烷基酯 0.03g
- 含氟表面活性剂 (Dainippon Ink and Chemicals 有限公司制造的 Megafac F-177)

0.05g

- γ -丁内酯 10g
- 甲乙酮 10g
- 1-甲氧基-2-丙醇 8g



含氟聚合物



吡喃鎗盐染料B

比较实施例 3

以和上述实施例相同的方法得到平版印刷版前体,只是使用的涂层溶液是从影象形成涂层溶液 3 中除去由通式 (1) 表示的化合物来制备的。

比较实施例 4

以和上述实施例相同的方法得到平版印刷版前体,只是使用的涂层溶液是在影象形成涂层溶液 3 中用比较实施例 2 中使用的铵化合物 (胺 A) 代替由通式 (1) 表示的化合物来制备的。

用与实施例 1 相同的方法评价每块得到的平版印刷版前体。评价结果显示在表 2 中。

表 2

	通式(1)化合物	敏感度	抗划伤特性	显影宽容度
实施例 19	I-1	100	5.2	6
实施例 20	I-3	100	4.8	6
实施例 21	I-13	80	5.0	6
实施例 22	I-31	80	4.8	6
实施例 23	II-14	90	5.2	6
实施例 24	III-3	90	4.6	6
实施例 25	IV-9	100	6.0	6
实施例 26	V-2	80	5.8	6
比较例 3	无	188	4.8	2
比较例 4	铵 A	90	1	4

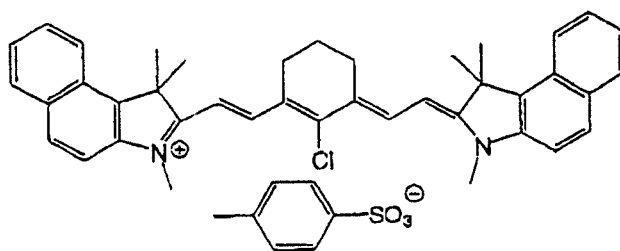
如在表 2 中所显示,可以理解,象具有多层结构的记录层一样,每块应用了本发明影象形成材料和具有单层结构记录层的实施例 19~26 的平版印刷版前体都获得了高的敏感度,同时保持高的显影宽容度和抗划伤特性。另一方面,没有添加本发明规定的铵化合物的比较例 3 的平版印刷版前体,显示出低的抗划伤特性,显影宽容度也低下。而添加了本发明范围以外的铵化合物的比较例 4 的平版印刷版前体,敏感度和显影宽容度都差。这些比较例的平版印刷版前体都处于特别有问题的水平。

实施例 27~34

在与实施例 1 使用的相同基体上涂布如下的影象形成层涂层溶液 4, 在 130℃下干燥 1min, 形成影象形成层, 如此得到平版印刷版前体。溶液干燥后的涂布量是 1.3g/m²。

<影象形成层涂层溶液 4>

- 线形酚醛树脂 (m/p=6/4, Mw=4000) 1.0g
- 通式 (1) 表示的化合物 (在表 3 中所述的化合物) 0.05g
- 红外吸收剂 (下面的结构) 0.05g
- 用 1-萘磺酸阴离子作为其抗衡离子由维多利亚纯蓝 BOH 得到的染料 0.01g
- 含氟表面活性剂 (Dainippon Ink and Chemicals 有限公司制造的 Megafac F-177) 0.05g
- γ -丁内酯 3.0g
- 甲乙酮 8.0g
- 1-甲氧基-2-丙醇 7.0g



比较实施例 5

用如上面实施例相同的方法得到平版印刷版前体, 只是使用的涂层溶液是从影象形成涂层溶液 4 中除去通式 (1) 的化合物制备的。

比较实施例 6

用如上面实施例相同的方法得到平版印刷版前体, 只是使用的涂层溶液是在影象形成涂层溶液 4 中用在比较例 2 中使用的铵化合物 (铵 A) 代替通式 (1) 的化合物而制备的。

用与实施例 1 相同的方法评价每块得到的平版印刷版前体。评价结果显示在表 3 中。

表3

	通式(I)化合物	敏感度	抗划伤特性	显影宽容度
实施例 27	I-2	90	8.0	8
实施例 28	I-12	90	8.2	8
实施例 29	I-39	100	7.8	8
实施例 30	I-45	90	8.0	8
实施例 31	II-2	90	8.0	8
实施例 32	III-13	90	7.8	8
实施例 33	IV-10	100	8.2	8
实施例 34	V-21	90	8.0	8
比较例 5	无	180	8.0	2
比较例 6	铵 A	100	2.4	6

如在表3中所显示,可以理解,象具有多层结构的记录层的平版印刷版一样,涂布了本发明的影象形成材料和具有单层结构使用线形酚醛树脂的实施例27~34的平版印刷版前体获得了高度的敏感度,同时保持了高水平的显影宽容度和抗划伤特性。另一方面,没有添加本发明规定使用铵化合物的比较例5显示出低的抗划伤特性和低的显影宽容度。而添加了本发明范围以外的铵化合物的比较例6,敏感度和显影宽容度都低下。这些比较例的平版印刷版前体都处于有特别问题的水平。