

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02141073.9

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1288497C

[22] 申请日 2002.3.27 [21] 申请号 02141073.9
[30] 优先权
[32] 2001.4.13 [33] JP [31] 2001-115598
[73] 专利权人 富士胶片株式会社
地址 日本神奈川县
[72] 发明人 国田一人
审查员 杨加黎

[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 王宏伟

权利要求书 2 页 说明书 93 页

[54] 发明名称

感光性组合物和负型平版印刷版

[57] 摘要

本发明提供对于在图像形成技术中因感光层强度问题被人注目的光交联型组成物，可以制作感光层的膜强度和保存稳定性优良，特别是通过用放射紫外线、可见光及红外线的激光进行记录从计算机等数字化数据直接制版的平版印刷用版材的感光性组成物及负型平版印刷版，其特征为：含有包含相当于具有特定结构的单体的重复单元的树脂。

1. 一种感光性组成物，其包含具有下述通式 (I) 所示结构单体的重复单元的树脂，

5



其中， Q^1 表示羧基或用 COX^2 表示的基团； X^1 和 X^2 各自表示卤原子或通过杂原子连接的基团； R^a 和 R^b 相同或不同，各自表示氢原子、卤原子、羧基或有机残基；或 X^1 和 X^2 、 R^a 和 R^b 或 X^1 和 R^a 或 R^b 相互连接形成环状结构；所述结构单体通过与上述 Q^1 相邻的不饱和双键进行聚合。

2. 如权利要求 1 记载的感光性组成物，其中， X^1 表示卤原子、羟基、取代的氧基、巯基、取代的巯基、氨基、取代的氨基、磺基、磺酸根基、取代的亚磺酰基、取代的磺酰基、磷酰基、取代的磷酰基、磷酸根基、取代的磷酸根基、硝基或通过其中含有的杂原子连接的杂环基。

3. 如权利要求 1 记载的感光性组成物，其中， X^2 表示卤原子、羟基、取代氧基、巯基、取代巯基、氨基、取代氨基或通过其中含有的杂原子连接的杂环基。

4. 如权利要求 1 记载的感光性组成物，其特征在于：所述的 R^a 和 R^b 相同或不同，各自表示氢原子、卤原子、羧基、取代和/或非取代的烃基、取代的氧基、取代的巯基、取代的氨基、取代的羰基或羧酸根基。

5. 如权利要求 1 记载的感光性组成物，其中，所述的树脂进一步含有选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、乙烯基酯、苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸和丙烯腈的相应单体的重复单元。

6. 如权利要求 1 记载的感光性组成物，其中，所述的树脂为无规聚合物。

7. 如权利要求 1 记载的感光性组成物，其中，所述的树脂含有马来酰亚胺可光交联基团。

8. 如权利要求 1 记载的感光性组成物，其中，所述的树脂含有能与重氮树脂发生光交联反应性侧链。

9. 如权利要求 1 记载的感光性组成物, 其中, 所述的树脂含有能与羟甲基化合物发生酸-交联的反应性侧链。

10. 如权利要求 1 记载的感光性组成物, 还含有光敏剂。

11. 如权利要求 1 记载的感光性组成物, 还含有酸生成剂。

5 12. 如权利要求 1 记载的感光性组成物, 还含有红外线吸收染料。

13. 一种负型平版印刷版, 含有由权利要求 1 记载的感光性组合物构成的负型感光层。

14. 如权利要求 13 记载的负型平版印刷版, 它能够通过激光器曝光形成图像。

10 15. 一种感光性组成物, 其包含具有通式 (I) 所示结构的单体的重复单元的树脂和具有不饱和双键的聚合性化合物;



15

其中, Q^1 表示氰基 (CN) 或用 COX^2 表示的基团; X^1 和 X^2 各自表示卤原子或通过杂原子连接的基团; R^a 和 R^b 可以相同或不同, 各自表示氢原子、卤原子、氰基或有机残基; 或 X^1 和 X^2 、 R^a 和 R^b 或 X^1 和 R^a 或 R^b 可以相互连接形成环状结构。

20 16. 如权利要求 15 记载的感光性组成物, 还含有红外线吸收染料。

17. 一种负型平版印刷版, 含有由权利要求 15 记载的感光性组合物的负型感光层。

18. 如权利要求 17 记载的负型平版印刷版, 它能够通过激光器曝光形成图像。

感光性组合物和负型平版印刷版

5 技术领域

本发明涉及在平版印刷版、IC 电路和光电掩模等的制造中适用的感光性组合物和负型平版印刷版。特别涉及采用各种激光器由电脑等的数字信号直接制版的，所谓适用于作为可直接制版的平版印刷版用版材的光交联性感光组合物和负型平版印刷版。

10 背景技术

现在可容易地获得具有高输出功率且体积小巧的发射波长为 300nm~1200nm 的紫外线、可见光或红外光的固体激光器、半导体激光器和气体激光器，这些激光器作为用来自计算机等的数字数据直接制版时的记录光源是非常有用的。

15 对这些激光器光感应的记录材料进行了各种研究，代表性的有：

第一，作为可采用感光波长 760nm 以上的红外线激光器记录的材料，有美国专利 4708925 号记载的正型记录材料，特开平 8-276558 号记载的酸催化交联型的负型记录材料等。

20 第二，作为 300nm~700nm 的紫外光或者可见光激光器对应型的记录材料，有美国专利 2850445 号和特公昭 44-20189 中记载的自由基聚合型的负型记录材料等。

25 另一方面，关于 300nm 以下的短波长光和电子束，作为光致抗蚀剂材料是特别重要的。近年来，集成电路日益提高其集成度，即使制造超 LSI 等半导体基板，半微米以下的线宽形成的超微细图案的加工是必须的，为了满足这种必要性，光照平版印刷中采用的曝光装置的使用波长日益短波化，研究了远紫外光或受激准分子激光(XeCl, KrF、ArF 等)，还开始了使用电子束形成超细微图案的研究。特别是，电子束有望成为下一世纪图案形成技术的光源。

作为这些图象形成材料全体共同的课题，是兼顾感光层的膜强度和保存稳定性。

30 特别是，作为平版印刷用版材的记录材料，从耐刷性的观点出发，必须具

有高的膜强度，但是，兼顾感光层的膜强度和保存稳定性是困难的课题，在现有技术中还没有获得充分满足的结果，正在寻找目前还没有的新技术。

发明内容

因此，本发明的目的在于提供特别是即使在形成图象的技术中，在感光层强度方面也受到关注的光交联型组合物中，感光层的膜强度和保存稳定性均优良的感光性组合物和负型平版印刷版。

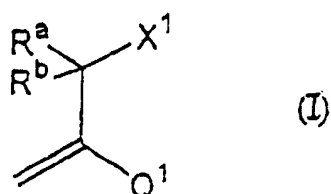
本发明还提供了特别是作为通过使用发出紫外光、可见光和红外光的激光进行记录，可从电脑等数字数据直接制版的平版印刷用版材适用的感光性组合物和负型平版印刷版，可制作感光层的耐刷性和保存稳定性均优秀的平版印刷版用版材的感光性组合物和负型平版印刷版。

解决课题的方法

本发明者们深入研究的结果发现，在感光性组合物中，通过采用聚合特定单体得到的聚合物可达到上述目的。即本发明具有下面的构成。

(1)感光性组合物，其特征在于含有相当于具有下面通式(I)所示结构的单体的重复单元的树脂。

[化学式 2]



(通式(I)中， Q^1 是氰基(CN)或者 COX^2 所示的基团， X^1 和 X^2 各自独立地表示通过杂原子连接的基团或者卤原子。 R^a 、 R^b 各自独立地表示氢原子、卤原子、氰基或者有机残基。或者， X^1 和 X^2 、 R^a 和 R^b 、 X^1 和 R^a 或者 R^b 可相互连接形成环状结构。)

(3)负型平版印刷版，其特征在于具有上述记载的感光性组合物形成的负型感光层。

为了使平版印刷版图象部分是高强度的，必须赋予其高耐刷性，因此，粘合剂的高分子量化是重要的。通常，为了达到这个目的，可利用高聚合性的丙烯酸类或甲基丙烯酸类，但是，将这些聚合物作为感光性组合物的粘合剂使用时，遗憾的是伴随着分子量的增大，有与其他交联成分的相溶性变差的倾向，

容易发生所谓保存时分离的保存稳定性问题。

另一方面，作为具有与丙烯酸类媲美的聚合性的基团，已知 α -杂取代的甲基丙烯酸类，在制备含有其的聚合物时，可看出与其他交联成分相溶性良好，保存稳定性也良好，而且，图象部分是高强度的。

- 5 其理由可被认为是，通过使 α -杂甲基结构悬垂在高分子主链上，降低立体的高分子自身的凝聚性的同时，强化 α -杂基与其他交联成分的化学相互作用，提高相溶性。另外，通过均匀分散交联成分，容易引起与粘合剂的交联反应，使曝光时的交联反应更有效，并且提高涂膜强度等。

- 10 采用本发明的感光性组合物的负型平版印刷版，由上述结果可知，适于用作通过使用发出紫外光、可见光和红外光的激光进行记录，从电脑等数字数据可直接制版的平版印刷用版材，可得到感光层的图象部分的膜强度良好，耐刷性和保存稳定性优秀的感光性平版印刷版，具有极高的实用性。

发明的实施方案

<聚合具有通式(I)所示结构的单体得到的聚合物>

- 15 本发明中的特征聚合物是，聚合具有通式(I)所示结构的单体得到的聚合物。即，通过与上述 Q^1 相邻的不饱和双键进行聚合的聚合物。

通式(I)表示的结构可以形成 1 价取代基，在通式(I)中， R^a 、 R^b 、 X^1 、 X^2 全都表示末端基团，其本身也可形成一个化合物。

- 20 在该通式(I)中， Q^1 表示氰基(CN)或者式 COX^2 所示的基团， X^1 和 X^2 各自独立地表示通过杂原子连接的基团或者卤原子，它们可以形成末端基团，或者可形成连接基团与其他取代基连接。作为杂原子，优选是非金属原子，具体地可举出氧原子、硫原子、氮原子、磷原子。作为卤原子，可举出氯原子、溴原子、碘原子、氟原子等。

- 25 作为优选的 X^1 ，表示卤原子，或者作为通过杂原子连接的基团表示，羟基、取代的氧基、巯基、取代的硫基、氨基、取代的氨基、磺基、磺酸根基、取代的亚磺酰基、取代的磺酰基、磷酰基、取代的磷酰基、磷酸根基、取代的磷酸根基、硝基、杂环基(条件是，通过杂原子连接)。

- 30 作为优选的 X^2 ，表示卤原子，或者作为通过杂原子连接的基团表示，羟基、取代的氧基、巯基、取代的硫基、氨基、取代的氨基、杂环基(条件是，通过杂原子连接)。

或者, X^1 、 X^2 可相互结合形成环结构。

R^a 、 R^b 各自独立地表示, 更优选氢原子、卤原子、氰基、或作为有机残基表示, 可具有取代基且可含有不饱和键的烃基、取代的氧基、取代的硫基、取代的氨基、取代的羰基、羧酸根基, 或 R^a 和 R^b 相互结合形成环状结构。

5 下面列举通式(I)中 X^1 、 X^2 、 R^a 、 R^b 中上述各取代基的例子。

作为上述的可具有取代基且可含有不饱和键的烃基, 可列举, 烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、链烯基、取代的链烯基、炔基、取代的炔基。

作为烷基, 可列举碳原子数 1~20 的直链、支链或环状烷基, 作为其具体例, 可列举, 甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、1-甲基丁基、异己基、2-乙基己基、2-甲基己基、环己基、环戊基、2-降冰片烷基。其中, 更优选碳原子数 1~12 的直链烷基, 碳原子数 3~12 的支链烷基, 以及碳原子数 5~10 的环烷基。

15 取代的烷基是由取代基和亚烷基结合形成的, 作为取代基可使用除氢原子以外的 1 价非金属原子团, 作为优选的例子包括可列举, 卤原子(-F、-Br、-Cl、-I)、羟基、烷氧基、芳氧基、巯基、烷硫基、芳硫基、烷基二硫基、芳基二硫基、氨基、N-烷基氨基、N, N-二烷基氨基, N-芳基氨基、N, N-二芳基氨基、N-烷基-N-芳基氨基、酰氧基、氨基甲酰氧基、N-烷基氨基甲酰氧基, N-芳基氨基甲酰氧基、N, N-二烷基氨基甲酰氧基、N, N-二芳基氨基甲酰氧基、N-烷基-N-芳基氨基甲酰氧基、烷基亚砷基、芳基亚砷基、酰基硫基、酰基氨基、N-烷基酰基氨基、N-芳基酰基氨基、脲基、N'-烷基脲基、N', N'-二烷基脲基、N'-芳基脲基、N', N'-二芳基脲基、N'-烷基-N'-芳基脲基、N-烷基脲基、N-芳基脲基、N'-烷基-N-烷基脲基、N'-烷基-N-芳基脲基、N', N'-二烷基-N-烷基脲基、N', N'-二烷基-N-芳基脲基、N'-芳基-N-烷基脲基、N'-芳基-N-芳基脲基, N', N'-二芳基-N-烷基脲基、N', N'-二芳基-N-芳基脲基, N'-烷基-N'-芳基-N-烷基脲基、N'-烷基-N'-芳基-N-芳基脲基、烷氧羰基氨基、芳氧羰基氨基、N-烷基-N-烷氧羰基氨基、N-烷基-N-芳氧羰基氨基、N-芳基-N-烷氧羰基氨基、N-芳基-N-芳氧羰基氨基、酰基、羧基、以及其共轭碱

基基团(以下,称为羧酸根基),烷氧羰基、芳氧羰基、氨基甲酰基、N-烷基氨基甲酰基、N,N-二烷基氨基甲酰基、N-芳基氨基甲酰基、N,N-二芳基氨基甲酰基、N-烷基-N-芳基氨基甲酰基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、磺基($-\text{SO}_3\text{H}$)及其共轭碱基基团(以下,称为磺酸根基)、

5 烷氧磺酰基、芳氧磺酰基、氨基磺酰基(スルフィナモイル基)、N-烷基氨基磺酰基、N,N-二烷基氨基磺酰基、N-芳基氨基磺酰基、N,N-二芳基氨基磺酰基、N-烷基-N-芳基氨基磺酰基、氨基磺酰基、N-烷基氨基磺酰基、N,N-二烷基氨基磺酰基、N-芳基氨基磺酰基、N,N-二芳基氨基磺酰基、N-烷基-N-芳基氨基磺酰基、N-酰基氨基磺酰基及其共轭碱基、N-烷基磺酰基氨基磺酰基($-\text{SO}_2\text{NHSO}_2$ (烷基))及其共轭碱基、N-芳基磺酰基氨基磺酰基($-\text{SO}_2\text{NHSO}_2$ (芳基))及其共轭碱基、N-烷基磺酰基氨基甲酰基($-\text{CONHSO}_2$ (烷基))及其共轭碱基、N-芳基磺酰基氨基甲酰基($-\text{CONHSO}_2$ (芳基))及其共轭碱基、烷氧基甲硅烷基($-\text{Si}(\text{O}-\text{烷基})_3$)、芳氧基甲硅烷基($-\text{Si}(\text{O}-\text{芳基})_3$)、羟基甲硅烷基($-\text{Si}(\text{OH})_3$)及其共轭碱基、膦酰基($-\text{PO}_3\text{H}_2$)及其共轭碱基(以下称为膦酸根基)、二烷基膦酰基($-\text{PO}_3$ (烷基) $_2$)、二芳基膦酰基($-\text{PO}_3$ (芳基) $_2$)、烷基芳基膦酰基($-\text{PO}_3$ (烷基)(芳基))、单烷基膦酰基($-\text{PO}_3\text{H}$ (烷基))及其共轭碱基(以下称为烷基膦酸根基)、单芳基膦酰基($-\text{PO}_3\text{H}$ (芳基))及其共轭碱基(以下称为芳基膦酸根基)、磷酸氧基($-\text{OPO}_3\text{H}_2$)及其共轭碱基(以下,称为膦酸根氧基)、二烷基磷酸氧基($-\text{OPO}_3$ (烷基) $_2$)、二芳基磷酸氧基($-\text{OPO}_3$ (芳基) $_2$)、烷基芳基磷酸氧基($-\text{OPO}_3$ (烷基)(芳基))、单烷基磷酸氧基($-\text{OPO}_3\text{H}$ (烷基))及其共轭碱基(以下称为烷基膦酸根氧基)、单芳基磷酸氧基($-\text{OPO}_3\text{H}$ (芳基))及其共轭碱基(以下称为芳基膦酸根氧基)、氰基、硝基、芳基、链烯基、炔基。

10

15

20

这些取代基中,作为烷基的具体例,可列举前述的烷基,作为芳基的具体例,可列举苯基、联苯基、萘基、甲苯基、二甲苯基、2,4,6-三甲苯基、枯

25 烯基、氟苯基、氯苯基、溴苯基、氯甲基苯基、羟基苯基、甲氧苯基、乙氧苯基、苯氧苯基、乙酰氧苯基、苯甲酰氧苯基、甲硫基苯基、苯硫基苯基、甲基氨基苯基、二甲基氨基苯基、乙酰氨基苯基、羧基苯基、甲氧羰基苯基、乙氧羰基苯基、苯氧羰基苯基、N-苯基氨基甲酰基苯基、硝基苯基、氰基苯基、磺基苯基、磺酸根基苯基、膦酰基苯基、膦酸根基苯基等。另外,作为链烯基的例子,可列举乙烯基、1-丙烯基、1-丁烯基、肉桂基、2-氯-1-乙烯基等,

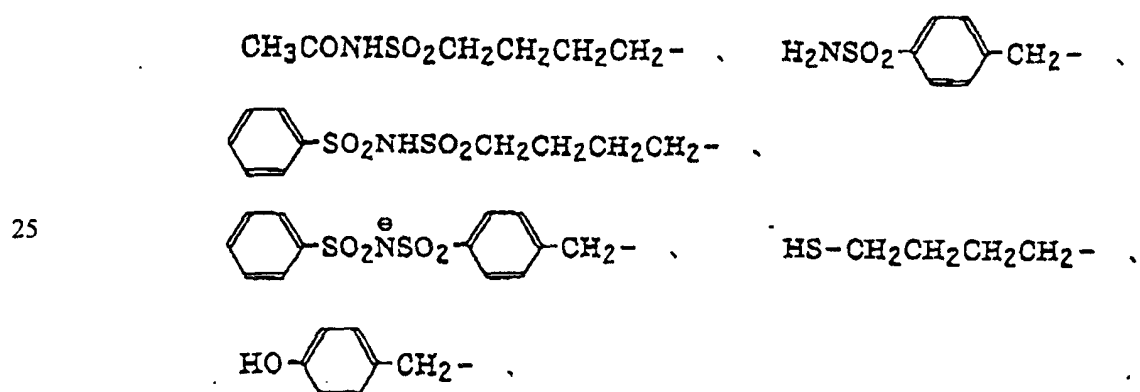
30

作为炔基的例子,可列举乙炔基、1-丙炔基、1-丁炔基、三甲基甲硅烷基乙炔基、苯基乙炔基等。

作为上述酰基(R₄CO-),R₄可以是氢原子,以及上述的烷基、芳基、链烯基、炔基等。

- 5 另一方面,作为取代的烷基中的亚烷基,可列举从前述任一个碳原子数1~20的烷基上除去一个氢原子,形成的2价有机基团,优选可列举碳原子数1~12的直链的、碳原子数3~12的支链的,以及碳原子数5~10的环状亚烷基。作为优选的取代的烷基的具体例,可列举氯甲基、溴甲基、2-氯乙基、三氟甲基、甲氧基甲基、甲氧乙氧基乙基、烯丙氧基甲基、苯氧基甲基、甲硫甲基、
- 10 甲苯基硫甲基、乙基氨基乙基、二乙基氨基丙基、吗啉代丙基、乙酰氧甲基、苯甲酰氧甲基、N-环己基氨基甲酰氧基乙基、N-苯基氨基甲酰氧基乙基、乙酰氨基乙基、N-甲基苯甲酰氨基丙基、2-氧代乙基、2-氧代丙基、羧基丙基、甲氧羰基乙基、甲氧羰基甲基、甲氧羰基丁基、乙氧羰基甲基、丁氧羰基甲基、烯丙氧羰基甲基、苄氧羰基甲基、甲氧羰基苯基甲基、三氯甲基羰基甲基、烯
- 15 丙氧羰基丁基、氯苯氧羰基甲基、氨基甲酰基甲基、N-甲基氨基甲酰基乙基、N,N-二丙基氨基甲酰基甲基、N-(甲氧苯基)氨基甲酰基乙基、N-甲基-N-(磺基苯基)氨基甲酰基甲基、磺基丙基、磺基丁基、磺酸根基丁基、氨磺酰基丁基、N-乙基氨磺酰基甲基、N,N-二丙基氨磺酰丙基、N-甲苯基氨磺酰丙基、N-甲基-N-(膦酰基苯基)氨磺酰辛基、

20 【化3】



- 30 膦酰基丁基、磷酸根基己基、二乙基膦酰基丁基、二苯基膦酰基丙基、甲基膦酰基丁基、甲基磷酸根基丁基、甲苯基膦酰基己基、甲苯基磷酸根基己基、膦

酰氧基丙基、磷酸根基氧丁基、苄基、苄乙基、 α -甲基苄基、1-甲基-1-苄基乙基、对甲苄基、肉桂基、烯丙基、1-丙烯基甲基、2-丁烯基、2-甲基烯丙基、2-甲基丙烯基甲基、2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基等。

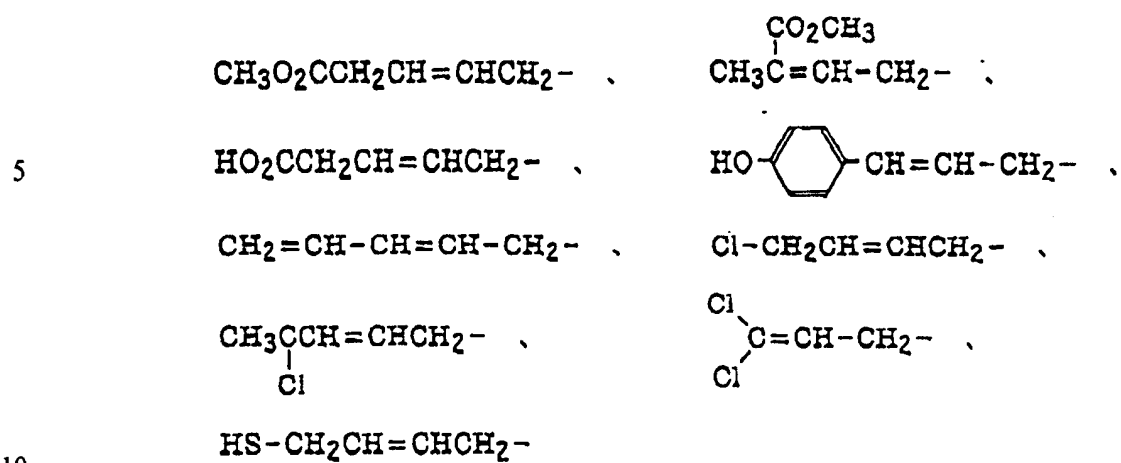
作为芳基，可列举1~3个苯环形成稠合环的基团，苯环和5员不饱和环形成的稠合环，作为具体例，可列举苯基、萘基、蒽基、菲基、茚基、茚基、茚基，其中更优选苯基、萘基。

取代的芳基是指取代基与芳基结合形成的基团，作为前述芳基的环碳原子上的取代基，可使用除氢以外的一价非金属原子团的基团。作为优选的取代基的例子，可列举前述烷基、取代的烷基、以及，前述取代的烷基中作为取代基列举的基团。这其中，作为取代的芳基的优选具体例，可列举联苯基、甲苯基、二甲苯基、2,4,6-三甲苯基、枯烯基、氯苯基、溴苯基、氟苯基、氯甲基苯基、三氟甲基苯基、羟基苯基、甲氧苯基、甲氧乙氧苯基、烯丙氧苯基、苯氧苯基、甲硫基苯基、甲苯基硫苯基、苯基硫苯基、乙基氨基苯基、二乙基氨基苯基、吗啉代苯基、乙酰氧苯基、苯甲酰氧苯基、N-环己基氨基甲酰基苯基、N-苯基氨基甲酰氧基苯基、乙酰氨基苯基、N-甲基苯甲酰基氨基苯基、羧基苯基、甲氧羰基苯基、烯丙氧羰基苯基、氯苯氧羰基苯基、氨基甲酰基苯基、N-甲基氨基甲酰基苯基、N,N-二丙基氨基甲酰基苯基、N-(甲氧苯基)氨基甲酰基苯基、N-甲基-N-(磺基苯基)氨基甲酰基苯基、磺基苯基、磺酸根基苯基、氨磺酰基苯基、N-乙基氨磺酰基苯基、N,N-二丙基氨磺酰基苯基、N-甲

20 苯基氨磺酰基苯基、N-甲基-N-(磷酰基苯基)氨磺酰基苯基、磷酰基苯基、磷酸根基苯基、二乙基磷酰基苯基、二苯基磷酰基苯基、甲基磷酰基苯基、甲基磷酸根基苯基、甲苯基磷酰基苯基、甲苯基磷酸根基苯基、烯丙基苯基、1-丙烯基甲基苯基、2-丁烯基苯基、2-甲基烯丙基苯基、2-甲基丙烯基苯基、2-丙烯基苯基、2-丁烯基苯基、3-丁烯基苯基等。

25 作为链烯基，可列举上述基团。取代的链烯基是指取代基置换链烯基的氢原子所形成的基团，作为该取代基，可使用上述取代的烷基中的取代基。另一方面，链烯基可使用上述链烯基。作为优选的取代的链烯基的例子可列举，

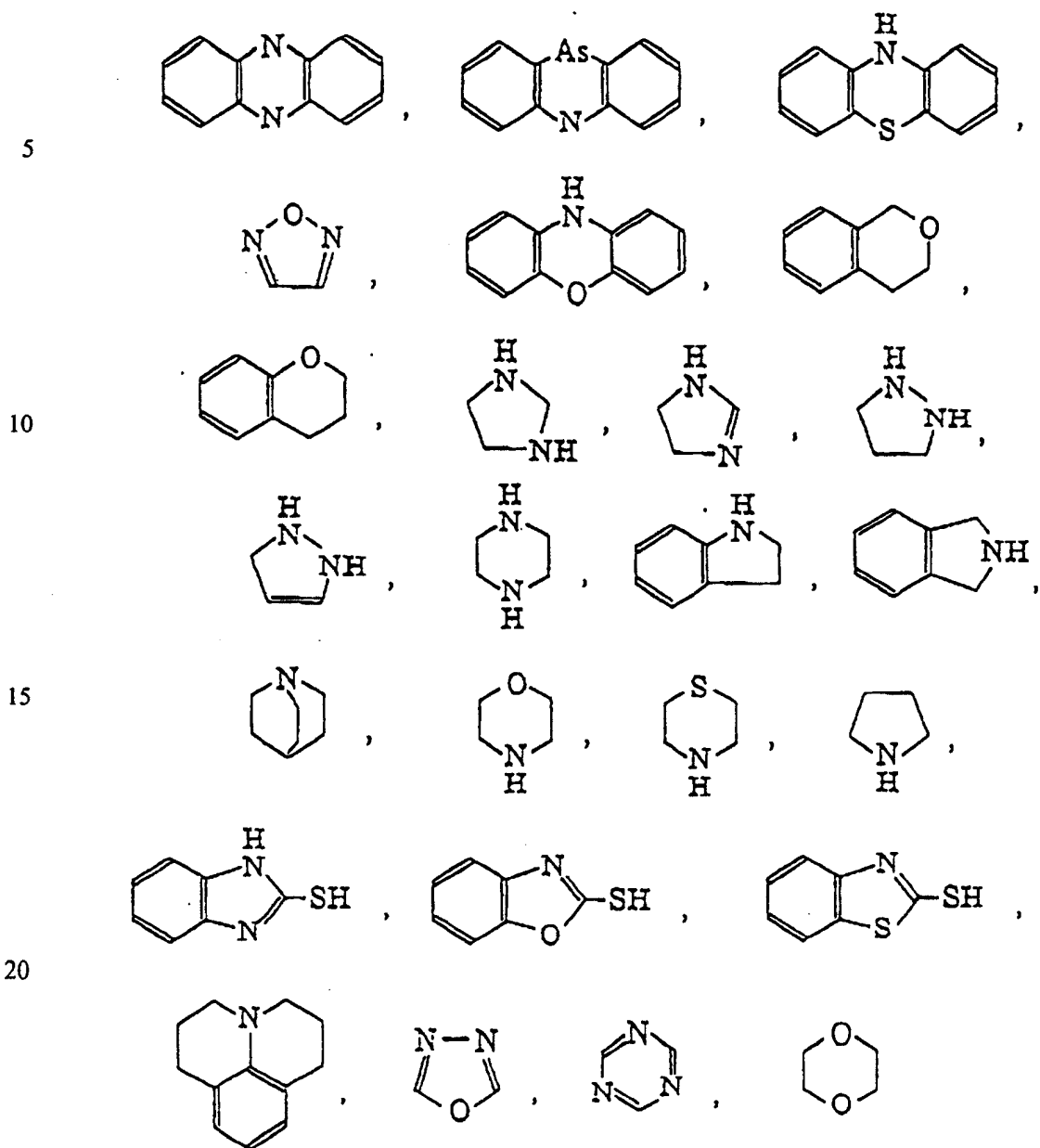
【化4】



作为炔基，可列举上述基团。取代的炔基是指取代基置换炔基的氢原子形成的基团，作为该取代基，可使用上述取代的烷基中的取代基，另一方面，炔基可使用上述炔基。

15 杂环基是指除去杂环上的一个氢形成的一价基团，以及从该一价基团再除去一个氢，与上述取代的烷基中的取代基结合形成的一价基团(取代的杂环基)。作为优选的杂环基的例子，可列举

【化6】



- 25 作为取代的氧基(R5O-),可使用 R5 是除氢以外的一价非金属原子团的基团。作为优选的取代的氧基,可列举,烷氧基、芳氧基、酰氧基、氨基甲酰氧基、N-烷基氨基甲酰氧基、N-芳基氨基甲酰氧基、N, N-二烷基氨基甲酰氧基、N, N-二芳基氨基甲酰氧基、N-烷基-N-芳基氨基甲酰氧基、烷基磺酰氧基、芳基磺酰氧基、磷酰氧基、磷酸根氧基。作为其中的烷基以及芳基,
- 30 可列举前述作为烷基、取代的烷基,以及芳基、取代的芳基列举的基团。另外,

作为酰氧基中的酰基(R6CO—), 可列举 R6 是前述烷基、取代的烷基、芳基、以及取代的芳基的基团。这些取代基中, 更优选烷氧基、芳氧基、酰氧基、芳基磺酰氧基。作为优选的取代的氧基的具体例, 可列举, 甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、十二烷氧基、苄氧基、烯丙氧基、

5 苯乙氧基、羧乙基氧基、甲氧羰基乙基氧基、乙氧羰基乙基氧基、甲氧乙氧基、苯氧乙氧基、甲氧乙氧乙氧基、乙氧乙氧乙氧基、吗啉代乙氧基、吗啉代丙氧基、烯丙氧乙氧乙氧基、苯氧基、甲苯氧基、二甲苯氧基、2, 4, 6-三甲苯氧基、枯烯氧基、甲氧苯基氧基、乙氧苯基氧基、氯苯基氧基、溴苯基氧基、乙酰氧基、苯甲酰氧基、羰氧基、苯磺酰氧基、膦酰氧基、膦酸根氧基等。

- 10 作为取代的硫基(R7S—), 可使用 R7 是除氢以外的一价非金属原子团的基团。作为优选的取代的硫基的例子, 可列举烷硫基、芳硫基、烷基二硫基、芳基二硫基、酰基硫基。作为其中的烷基、芳基, 可列举前述作为烷基、取代的烷基, 以及芳基、取代的芳基列举的基团。作为酰硫基中的酰基(R6CO—), 可列举 R6 如前所述的基团。这其中更优选烷硫基、以及芳基硫基。作为优选的取代硫基的具体例, 可列举甲硫基、乙硫基、苯硫基、乙氧乙基硫基、羧乙基硫基、甲氧羰基硫基等。

- 作为取代的氨基(R8NH—, (R9)(R10)N—), 可使用 R8, R9, R10 分别是除氢以外的一价非金属原子团的基团。作为取代的氨基的优选例子, 可列举, N—烷基氨基、N, N—二烷基氨基、N—芳基氨基、N, N—二芳基氨基、N—烷基—N—芳基氨基、酰基氨基、N—烷基酰基氨基、N—芳基酰基氨基、脲基、N'—烷基脲基、N', N'—二烷基脲基、N'—芳基脲基、N', N'—二芳基脲基、N'—烷基—N'—芳基脲基、N—烷基脲基、N—芳基脲基、N'—烷基—N—烷基脲基、N'—烷基—N—芳基脲基、N', N'—二烷基—N—烷基脲基、N', N'—二烷基—N—芳基脲基、N'—芳基—N—烷基脲基、N'—芳基—N—芳基脲基, N',
- 20 N'—二芳基—N—烷基脲基、N', N'—二芳基—N—芳基脲基, N'—烷基—N'—芳基—N—烷基脲基、N'—烷基—N'—芳基—N—芳基脲基、烷氧羰基氨基、芳氧羰基氨基、N—烷基—N—烷氧羰基氨基、N—烷基—N—芳氧羰基氨基、N—芳基—N—烷氧羰基氨基、N—芳基—N—芳氧羰基氨基。

- 作为这其中的烷基、芳基, 可列举前述的烷基、取代的烷基、以及芳基、
- 30 取代的芳基所示的基团, 酰基氨基、N—烷基酰基氨基、N—芳基酰基氨基中的

酰基(R6CO-)的 R6 如前所述。其中, 作为更优选的基团, 可列举 N-烷基氨基、N, N-二烷基氨基、N-芳基氨基、酰基氨基。作为优选的取代氨基的具体例, 可列举甲基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、吗啉代基、1-哌啶基、吡咯烷基、苯基氨基、苯甲酰氨基、乙酰氨基等。

- 5 作为取代的羰基(R11-CO-), R11 可使用一价非金属原子团的基团。作为取代的羰基的优选例子, 可列举酰基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、氨基甲酰基、N-烷基氨基甲酰基、N, N-二烷基氨基甲酰基、N-芳基氨基甲酰基、N, N-二芳基氨基甲酰基、N-烷基-N-芳基氨基甲酰基。作为这其中的烷基、芳基, 可列举作为前述烷基、取代的烷基、以及芳基、取代的芳基列举的基团。
- 10 其中, 作为更优选的取代的羰基, 可列举, 酰基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、氨基甲酰基、N-烷基氨基甲酰基、N, N-二烷基氨基甲酰基、N-芳基氨基甲酰基, 作为更优选的基团可列举, 酰基、烷氧羰基和芳氧羰基。作为优选的取代的羰基的具体例子, 可列举, 甲酰基、乙酰基、苯甲酰基、羧基、甲氧羰基、烯丙氧羰基、N-甲基氨基甲酰基、N-苯基氨基甲酰基、N, N-二乙基
- 15 氨基甲酰基、吗啉代羰基等。

- 作为取代的亚磺酰基(R12-SO-), R12 可使用除氢以外的一价非金属原子团的基团。作为优选的例子可列举, 烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、氨基亚磺酰基、N-烷基氨基亚磺酰基、N, N-二烷基氨基亚磺酰基、N-芳基氨基亚磺酰基、N, N-二芳基氨基亚磺酰基、N-烷基-N-芳基氨基亚磺酰基。作为这其中的烷基、
- 20 芳基, 可列举作为前述烷基、取代的烷基、以及芳基、取代的芳基列举的基团。其中作为更优选的例子, 可列举烷基亚磺酰基, 芳基亚磺酰基。作为这样的取代的亚磺酰基的具体例, 可列举己基亚磺酰基、苄基亚磺酰基、甲苯基亚磺酰基等。

- 作为取代的磺酰基(R13-SO₂-), R13 可使用除氢原子以外的一价非金属
- 25 原子团的基团。作为更优选的例子, 可列举烷基磺酰基、芳基磺酰基。作为这其中的烷基、芳基, 可列举作为前述烷基、取代的烷基、以及芳基、取代的芳基所示的基团。作为这样的取代的磺酰基的具体例, 可列举, 丁基磺酰基、氯苯基磺酰基等。

- 磺酸根基(-SO₃-)如前所述, 是指磺基(-SO₃H)的共轭碱基阴离子, 优选
- 30 通常与相应的阳离子一起使用。作为这样的相应阳离子, 可列举一般公知的阳

离子, 即, 各种翁类(铵类、铊类、磷类、碘翁类、アジニウム类等)、以及金属离子类(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等)。

羧酸根基($-\text{CO}_2^-$)如前所述, 是指羧基($-\text{CO}_2\text{H}$)的共轭碱基阴离子, 优选通常与相应的阳离子一起使用。作为这样的相应阳离子, 可列举一般公知的阳离子, 即, 各种翁类(铵类、铊类、磷类、碘翁类、アジニウム类等)、以及金属离子类(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等)。

取代的磷酰基是指磷酰基上的一个或两个羟基被其他有机氧基取代形成的基团, 作为优选的例子, 可列举前述的二烷基磷酰基、二芳基磷酰基、烷基芳基磷酰基、单烷基磷酰基、单芳基磷酰基。其中更优选二烷基磷酰基以及二芳基磷酰基。作为该基团的具体例, 可列举, 二乙基磷酰基, 二丁基磷酰基, 二苯基磷酰基等。

磷酸根基($-\text{PO}_3^{2-}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}^-$)如上所述, 是指磷酰基($-\text{PO}_3\text{H}_2$)的一级酸式电离或二级酸式电离得到的共轭碱基阴离子。优选通常与相应的阳离子一起使用。作为这样的相应阳离子, 可列举一般公知的阳离子, 即, 各种翁类(铵类、铊类、磷类、碘翁类、アジニウム类等)、以及金属离子类(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等)。

取代的磷酸根基是指前述取代的磷酰基中的羟基被一个有机氧基团取代形成的共轭碱基阴离子, 作为具体的例子, 可列举前述单烷基磷酰基($-\text{PO}_3\text{H}$ (烷基))、单芳基磷酰基($-\text{PO}_3\text{H}$ (芳基))的共轭碱基。优选通常与相应的阳离子一起使用。作为这样的相应阳离子, 可列举一般公知的阳离子, 即, 各种翁类(铵类、铊类、磷类、碘翁类、アジニウム类等)、以及金属离子类(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等)。

下面, 列举 X^1 和 X^2 、 R^a 和 R^b 、 X^1 和 R^a 或 R^b 相互结合形成环状结构。作为 X^1 和 X^2 、 R^a 和 R^b 、 X^1 和 R^a 或 R^b 相互结合形成的脂肪环, 可列举 5 员环、6 员环、7 员环和 8 员环的脂肪环, 更优选可列举 5 员环、6 员环的脂肪环。这些可进一步在构成环的碳原子上可具有取代基(作为取代基可列举前述取代的烷基中的取代基), 另外, 一部分构成环的碳原子可被杂原子(氧原子、硫原子、氮原子等)取代。另外, 该脂肪环的一部分也可形成芳香环的一部分。

下面显示具有通式(I)所示结构单体的具体例。

【表 1】

(A 群)

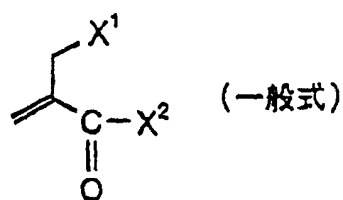
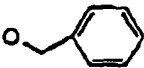
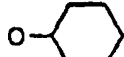
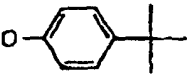
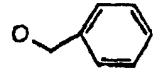
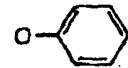


表-1

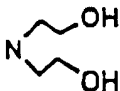
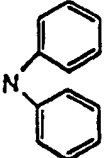
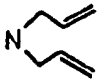
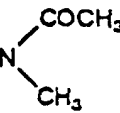
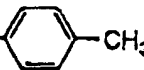
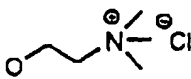
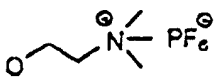
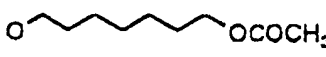
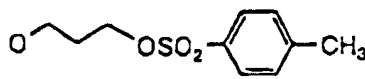
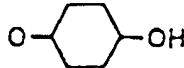
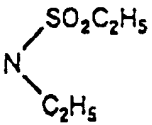
No.	X ¹	X ²
A-1	OH	OCH ₃
A-2	OH	O(n)C ₄ H ₉
A-3	OH	O(n)C ₁₂ H ₂₅
A-4	OH	
A-5	OH	
A-6	OH	
A-7	OH	
A-8	OCH ₃	OC ₂ H ₅
A-9		O(n)C ₄ H ₉
A-10	O(n)C ₈ H ₁₇	OCH ₃
A-11		
A-12		OCH ₃
A-13		OCH ₃
A-14		OCH ₃
A-15		OC ₂ H ₅
A-16		OC ₂ H ₅
A-17	OCOCH ₃	OCH ₃
A-18	OCO(n)C ₈ H ₁₇	OCH ₃
A-19	OCO- 	OCH ₃
A-20	OSO ₂ CH ₃	OCH ₃
A-21	OSO ₂ (n)C ₄ H ₉	OCH ₃

【表2】

表-1(つづき)

No.	X ¹	X ²
A-22		OCH ₃
A-23	OSO ₂ CF ₃	OC ₂ H ₅
A-24	SCH ₃	OC ₂ H ₅
A-25	S(n)C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅
A-26		OC ₂ H ₅
A-27		OCH ₃
A-28		OCH ₃
A-29	F	O(n)C ₁₂ H ₂₅
A-30	F	
A-31	Cl	OCH ₃
A-32	Cl	
A-33	Br	O(n)C ₆ H ₅
A-34	Br	
A-35	I	O(n)C ₆ H ₅
A-36	I	
A-37		OC ₂ H ₅
A-38		OC ₂ H ₅
A-39		OC ₂ H ₅
A-40		OC ₂ H ₅
A-41		OC ₂ H ₅
A-42		OC ₂ H ₅

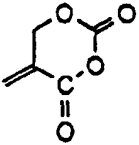
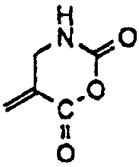
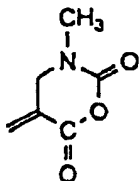
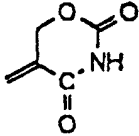
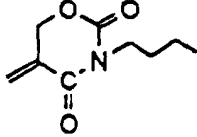
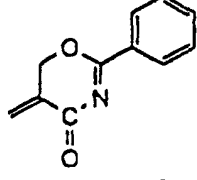
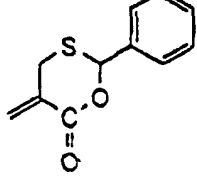
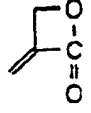
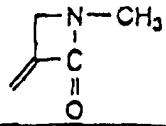
【表3】

表-1(つづき)		
No.	X ¹	X ²
A-43		OC ₂ H ₅
A-44		OC ₂ H ₅
A-45		OC ₂ H ₅
A-46	NHCOCH ₃	OCH ₃
A-47	NHCO(n)C ₄ H ₉	O(n)C ₄ H ₉
A-48		OCH ₃
A-49	NHSO ₂ CH ₃	O(n)C ₄ H ₉
A-50	NHSO ₂ -  -CH ₃	O(n)C ₄ H ₉
A-51	OCOCH ₃	
A-52	OCOCH ₃	
A-53	OCOCH ₃	
A-54	OCOCH ₃	
A-55	OCOCH ₃	
A-56	OCOC ₂ H ₅	
A-57	OCOC ₂ H ₅	
A-58	OCOC ₂ H ₅	
A-60		OCH ₃

【表4】

表-1(つづき)		
No.	X ¹	X ²
A-70	OCOCH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ PO ₃ H ₂
A-71	OCOCH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ OPO ₃ H ₂
A-72	OCOCH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H
A-73	OCH ₂ - 	OH
A-74	OCH ₂ - 	O ⁻ Na ⁺
A-75	OCH ₂ - 	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H
A-76	OCH ₂ - 	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻ K ⁺
A-77	OCH ₂ CH=CH ₂	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ PO ₃ (C ₂ H ₅) ₂
A-78	OCH ₂ CH=CH ₂	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₃ - 
A-79	OH	OC ₂ H ₅
A-80	OCH ₂ CH ₂ OCCH ₃	OCH ₃
A-81	CONH- 	OCH ₃
A-82	CONHSO ₂ - 	OCH ₃
A-83	NHCONH- 	OCH ₃
A-84	NHCO ₂ (n)C ₆ H ₁₃	OCH ₃
A-85	OCSNH(n)C ₄ H ₉	OCH ₃

【表5】

(B群) 表-2	
B-1	
B-2	
B-3	
B-4	
B-5	
B-6	
B-7	
B-8	
B-9	

【表 6】

(C 群)

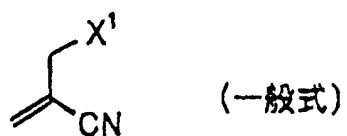
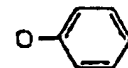
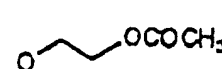
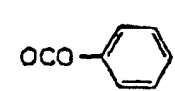


表-3

No.	X¹
C-1	OH
C-2	OCH ₃
C-3	
C-4	O(n)C ₈ H ₁₇
C-5	
C-6	
C-7	
C-8	
C-9	
C-10	
C-11	OCOCH ₃
C-12	OCO(n)C ₈ H ₁₇
C-13	
C-14	OSO ₂ CH ₃
C-15	OSO ₂ (n)C ₄ H ₉

【表7】

表-3(つづき)	
No.	X ¹
C-16	
C-17	OSO_2CF_3
C-18	SCH_3
C-19	$\text{S}(n)\text{C}_6\text{H}_5$
C-20	
C-21	
C-22	
C-23	F
C-24	Cl
C-25	Br
C-26	I
C-27	
C-28	
C-29	
C-30	
C-31	
C-32	

【表 8】

表-3(つづき)	
No.	X ¹
C-33	
C-34	
C-35	
C-36	NHCOCH ₃
C-37	NHCO(n)C ₄ H ₉
C-38	
C-39	NHSO ₂ CH ₃
C-40	
C-41	OCOCH ₃
C-42	
C-43	
C-44	
C-45	
C-46	
C-47	NHCO ₂ (n)C ₈ H ₁₇
C-48	OCSNH(n)C ₄ H ₉

在本发明中，可以是只有相当于具有上述通式(I)所示结构的单体重复单元形成的均聚物，也可以是含有其他构成单元的共聚物。

作为适用的其他构成单元，可列举例如，从丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类、丙烯酰胺类、甲基丙烯酰胺类、乙烯基酯类、苯乙烯类、丙烯酸类、甲基丙烯酸类、丙烯腈类、马来酸酐类、马来酰亚胺类等公知的单体导入的结构单元。

作为可使用的丙烯酸酯类的具体例，可列举，丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸(正或异)丙酯、丙烯酸(正、异、仲或叔)丁酯、丙烯酸戊基酯、2-乙基己基丙烯酸酯、丙烯酸十二烷基酯、氯乙基丙烯酸酯、2-羟基乙基丙烯酸酯、2-羟基丙基丙烯酸酯、5-羟基戊基丙烯酸酯、环己基丙烯酸酯、烯丙基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷单丙烯酸酯、季戊四醇单丙烯酸酯、缩水甘油基丙烯酸酯、丙烯酸苄基酯、甲氧苄基丙烯酸酯、氯苄基丙烯酸酯、2-(对-羟基苯基)乙基丙烯酸酯、糠基丙烯酸酯、四氢糠基丙烯酸酯、苯基丙烯酸酯、氯苯基丙烯酸酯、氨磺酰基苯基丙烯酸酯。

作为甲基丙烯酸酯的具体例，可列举，甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸(正或异)丙酯、甲基丙烯酸(正、异、仲或叔)丁酯、甲基丙烯酸戊基酯、2-乙基己基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、氯乙基甲基丙烯酸酯、2-羟基乙基甲基丙烯酸酯、2-羟基丙基甲基丙烯酸酯、5-羟基戊基甲基丙烯酸酯、环己基甲基丙烯酸酯、烯丙基甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷单甲基丙烯酸酯、季戊四醇单甲基丙烯酸酯、缩水甘油基甲基丙烯酸酯、甲氧苄基甲基丙烯酸酯、氯苄基甲基丙烯酸酯、2-(对-羟基苯基)乙基甲基丙烯酸酯、糠基甲基丙烯酸酯、四氢糠基甲基丙烯酸酯、苯基甲基丙烯酸酯、氯苯基甲基丙烯酸酯、氨磺酰基苯基甲基丙烯酸酯等。

作为丙烯酰胺类的具体例，可列举丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-丙基丙烯酰胺、N-丁基丙烯酰胺、N-苄基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-苯基丙烯酰胺、N-甲苯基丙烯酰胺、N-(对-羟基苯基)丙烯酰胺、N-(氨磺酰基苯基)丙烯酰胺、N-(苯基磺酰基)丙烯酰胺、N-(甲苯基磺酰基)丙烯酰胺，N，N-二甲基丙烯酰胺、N-甲基-N-苯基丙烯酰胺、N-羟乙基-N-甲基丙烯酰胺等。

作为甲基丙烯酰胺类的具体例，可列举甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、N-丙基甲基丙烯酰胺、N-丁基甲基丙烯酰胺、

N-苄基甲基丙烯酰胺、N-羟乙基甲基丙烯酰胺、N-苯基甲基丙烯酰胺、N-甲苄基甲基丙烯酰胺、N-(对-羟基苯基)甲基丙烯酰胺、N-(氨磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺、N-(苯基磺酰基)甲基丙烯酰胺、N-(甲苄基磺酰基)甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N-甲基-N-苄基甲基丙烯酰胺、N-羟乙基-N-甲基甲基丙烯酰胺等。

作为乙烯基酯的具体例，可列举乙酸乙烯基酯、丁酸乙烯基酯、苯甲酸乙烯基酯等。

作为苯乙烯类的具体例，可列举苯乙烯、甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、环己基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、三氟甲基苯乙烯、乙氧甲基苯乙烯、乙酰氧甲基苯乙烯、甲氧苯乙烯、二甲氧苯乙烯、氯代苯乙烯、二氯苯乙烯、溴代苯乙烯、碘代苯乙烯、氟代苯乙烯、羧基苯乙烯等。

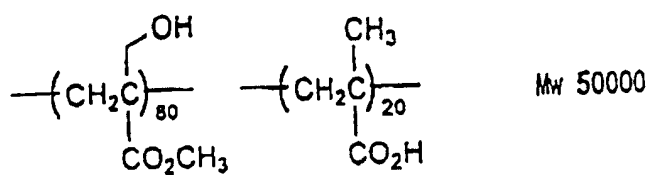
这些共聚用单体中特别优选使用碳原子数 20 以下的丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类、丙烯酰胺类、甲基丙烯酰胺类、乙烯基酯类、苯乙烯类、和丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈。

具有相当于通式(I)所示结构单体重复单元的聚合物，可以是无规聚合物、嵌段聚合物、接枝聚合物等任何一种，优选无规聚合物。

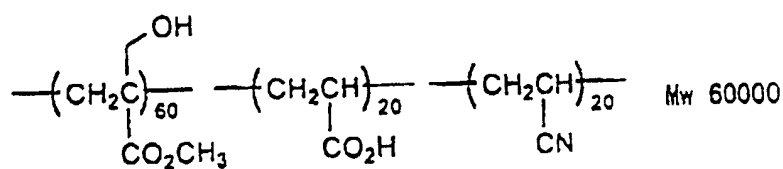
下面显示具有相当于通式(I)所示结构单体重复单元的聚合物的具体例。

【化 7'】

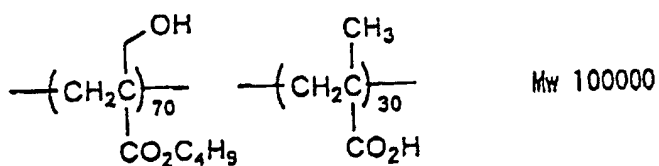
P-1



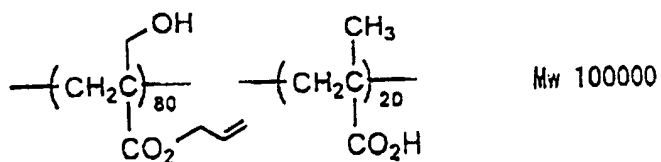
P-2



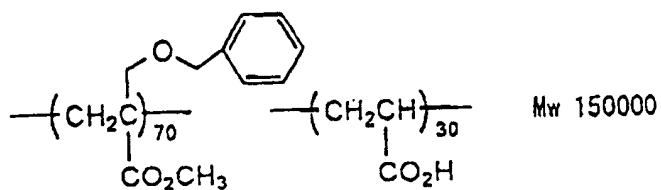
P-3



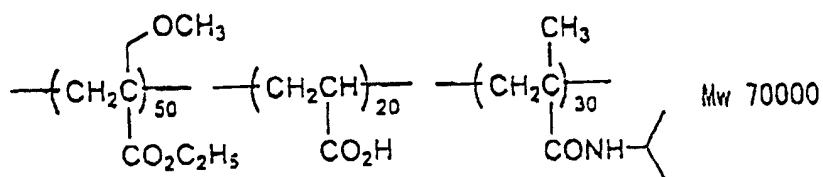
P-4



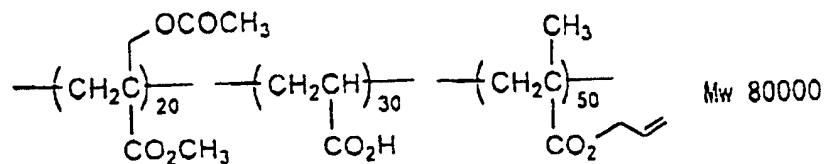
P-5



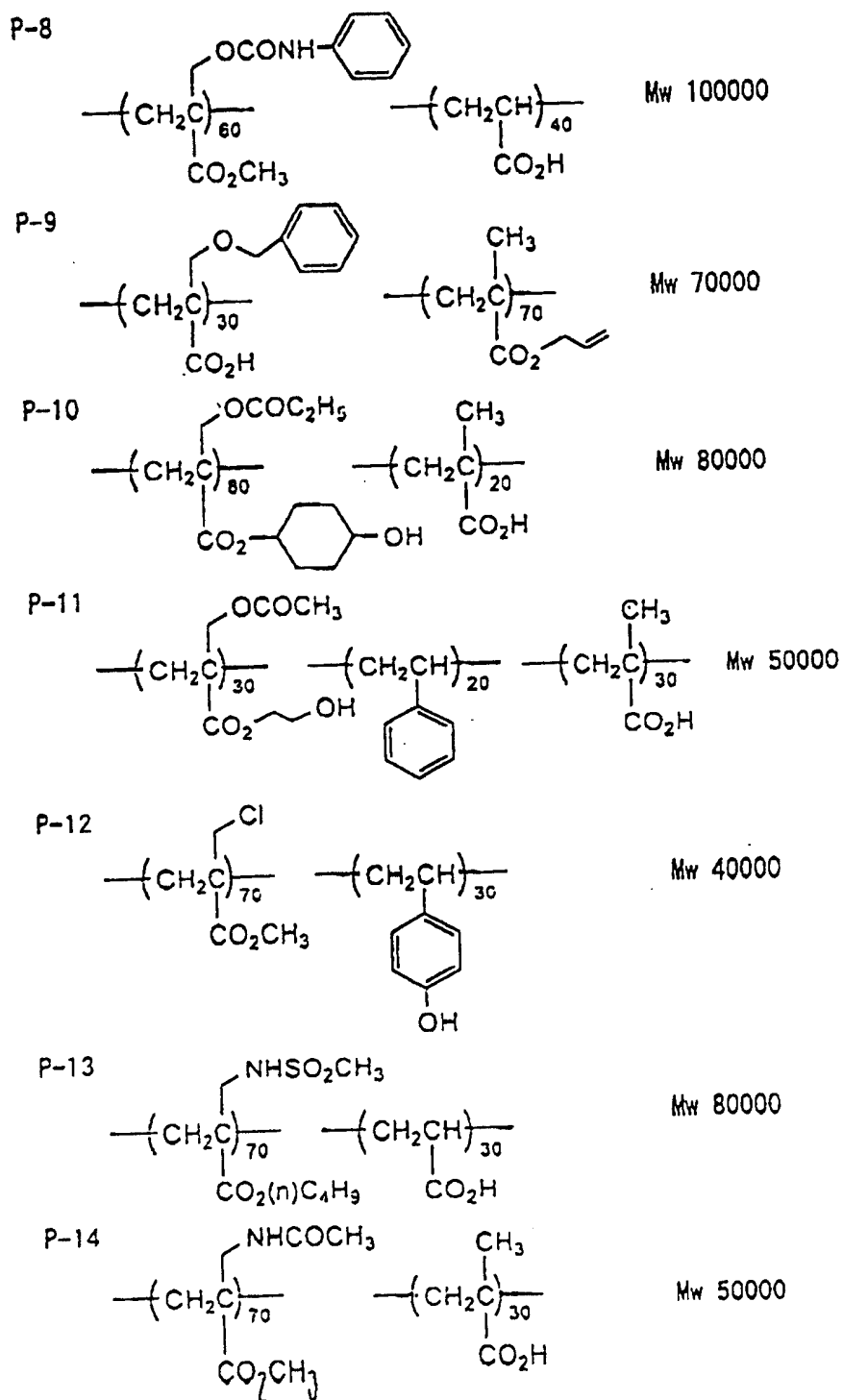
P-6



P-7

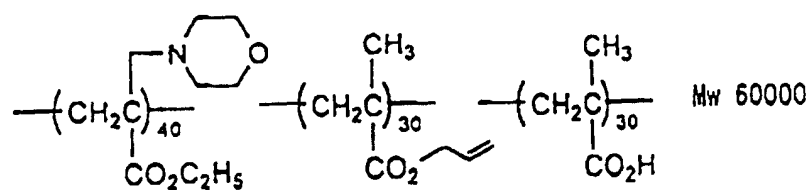


【化 8'】

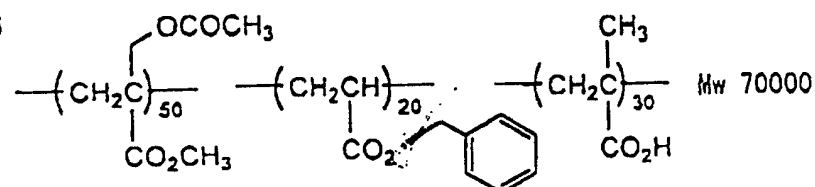


【化 9'】

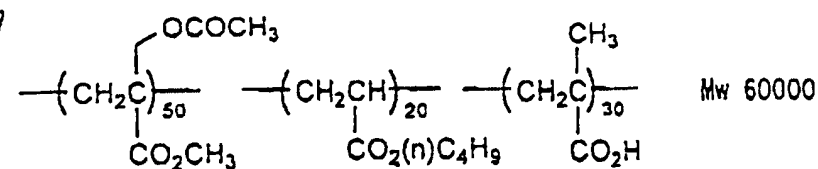
P-15



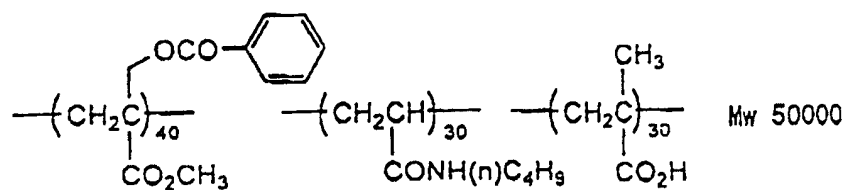
P-16



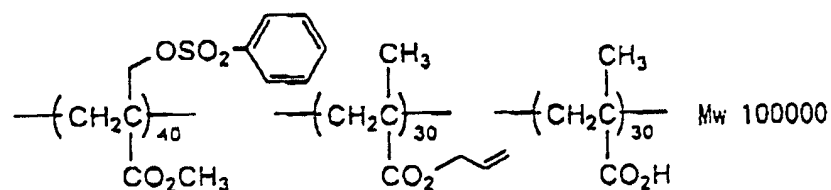
P-17



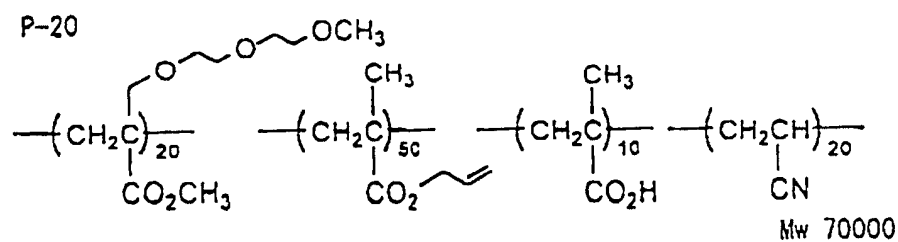
P-18



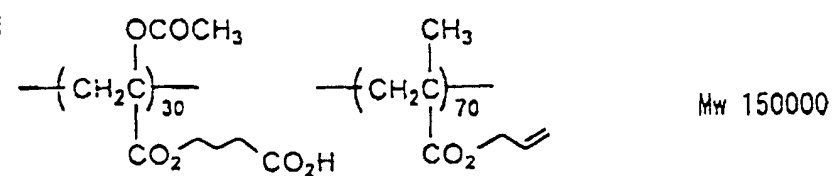
P-19



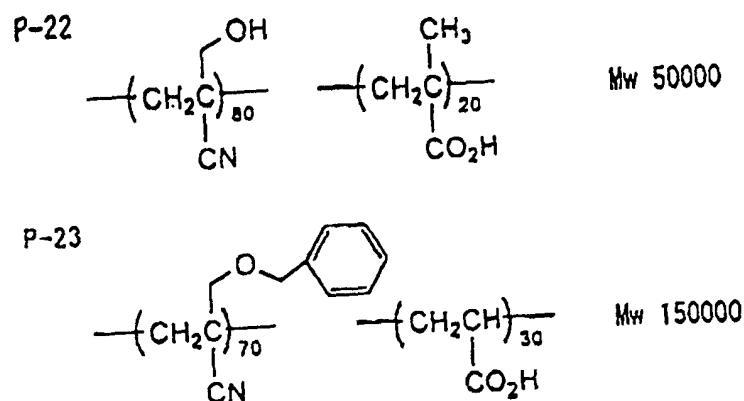
P-20



P-21



【化 1 0'】



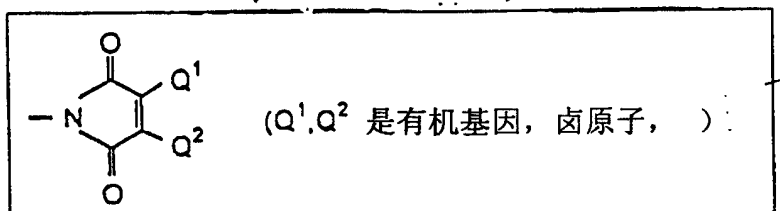
作为本发明具有相当于通式(I)所示结构单体重复单元的高分子化合物的优选具体例，可列举下述 i)~iii) 的物质。

i) 具有马来酰亚胺光交联性基团的高分子; ii) 重氮树脂和具有光交联反应性侧链的高分子; iii) 羟甲基类化合物和具有氧交联反应性侧链的高分子。

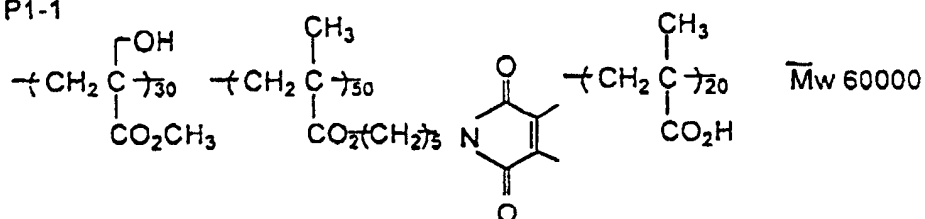
【化7】

i) 具有马来酰亚胺光交联性基因的高分子

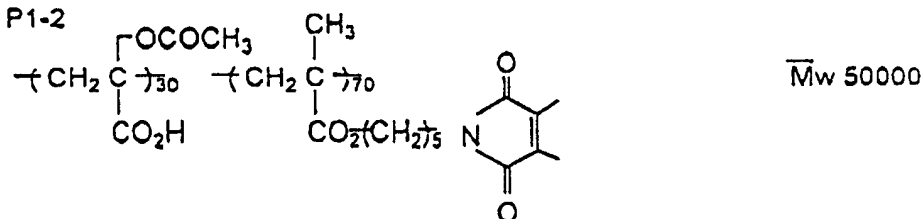
(马来酸酐缩亚胺基)



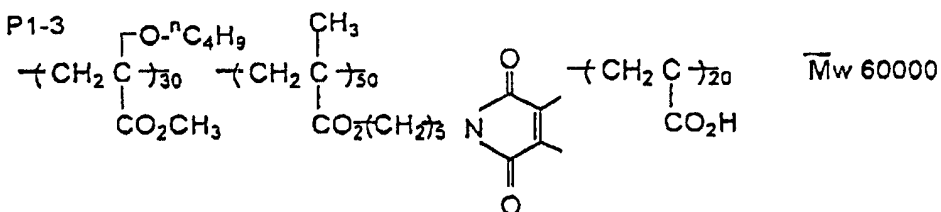
P1-1



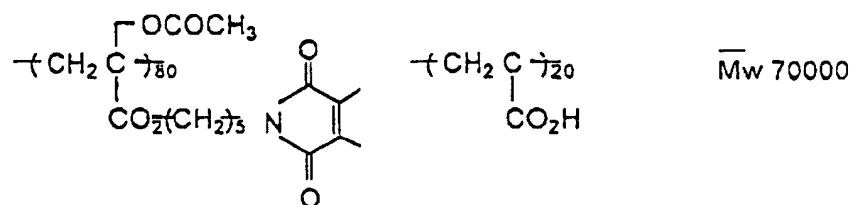
P1-2



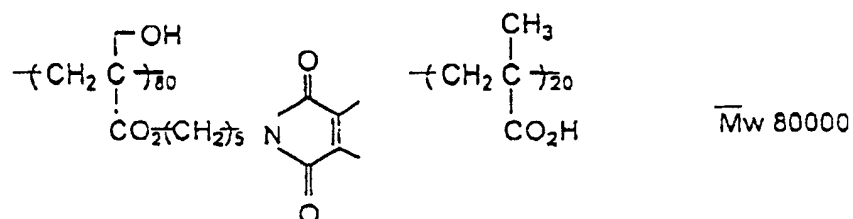
P1-3



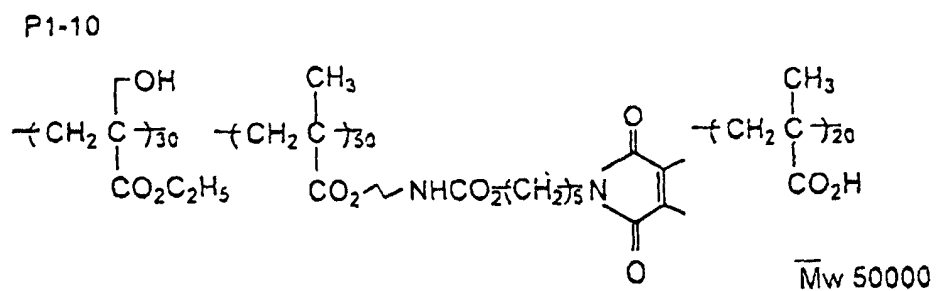
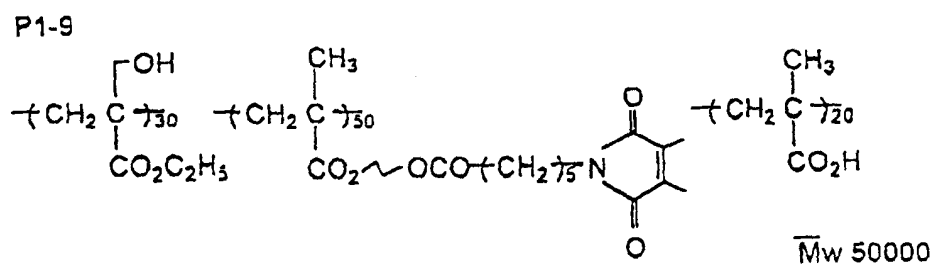
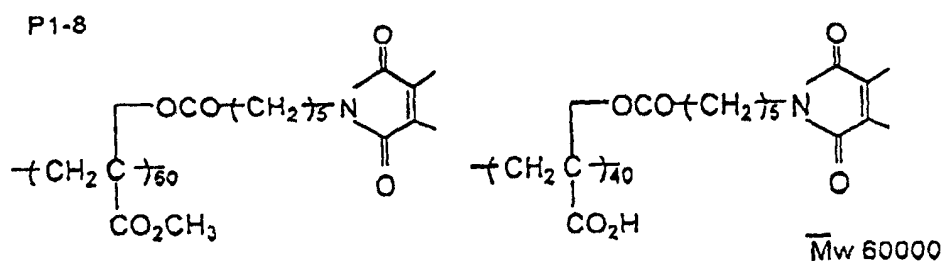
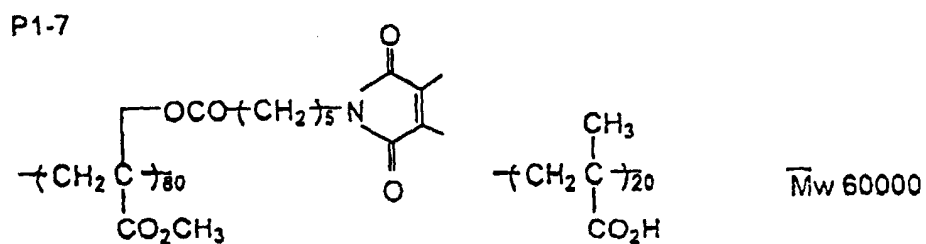
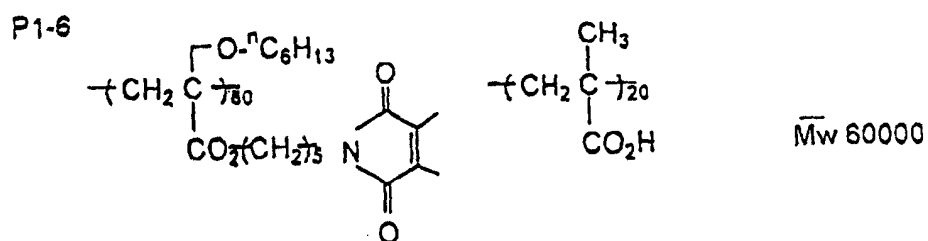
P1-4



P1-5

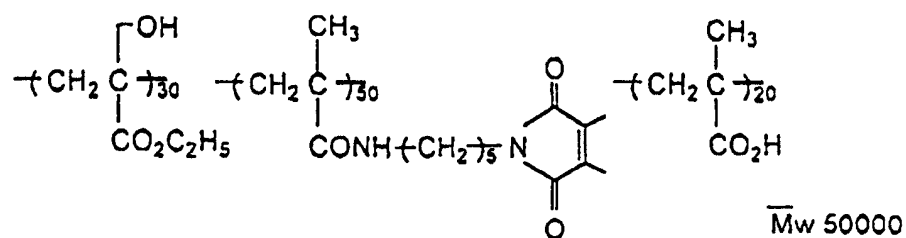


【化8】

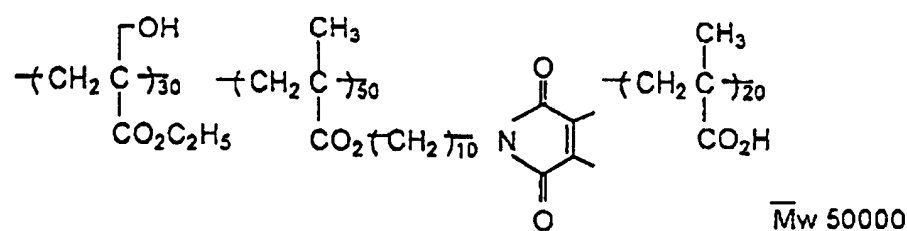


【化9】

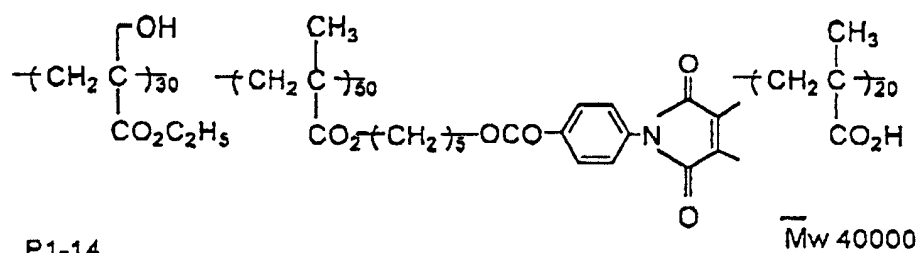
P1-11



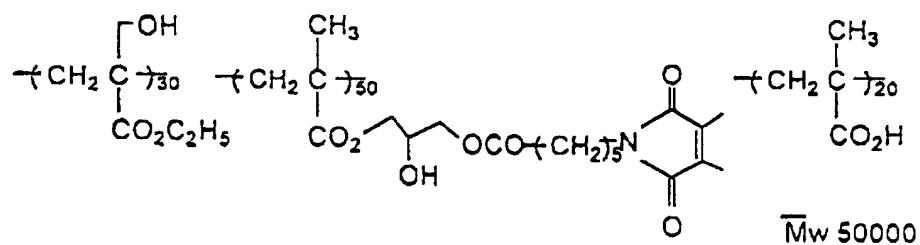
P1-12



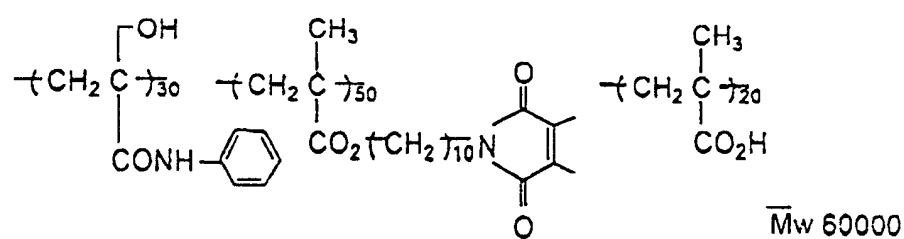
P1-13



P1-14

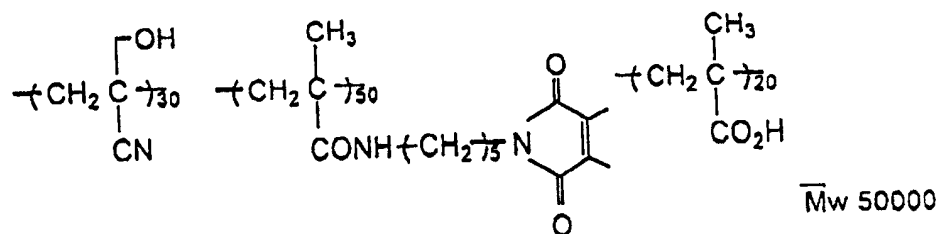


P1-15

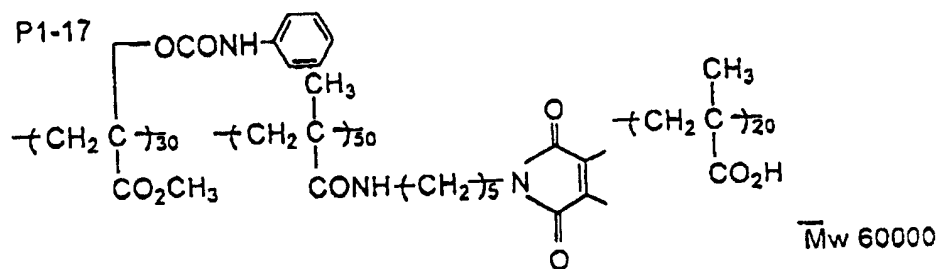


【化10】

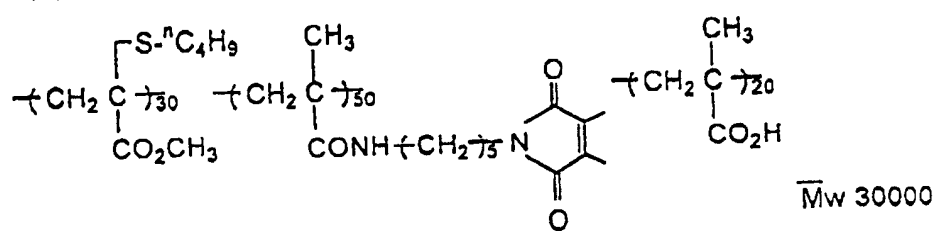
P1-16



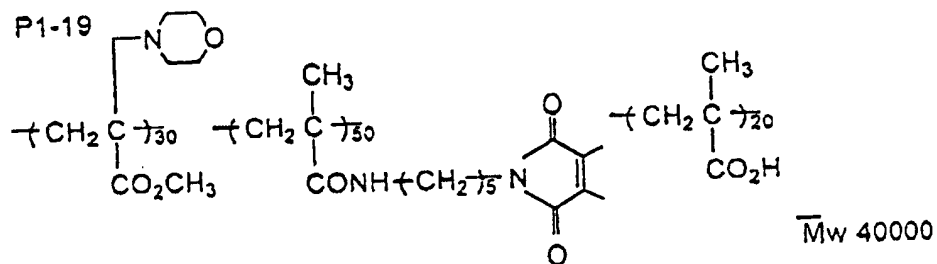
P1-17



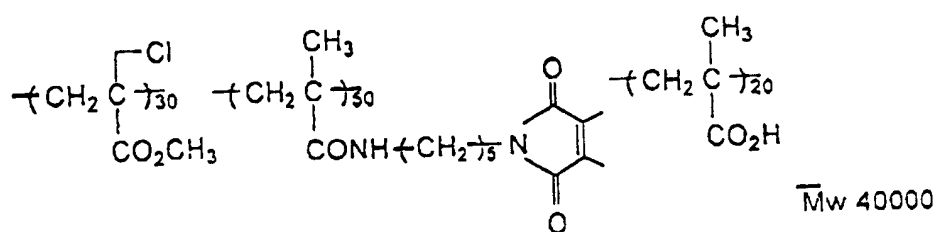
P1-18



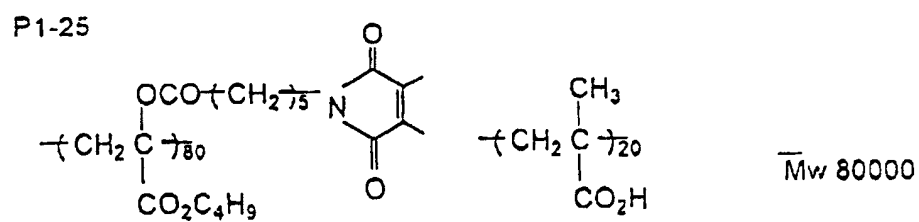
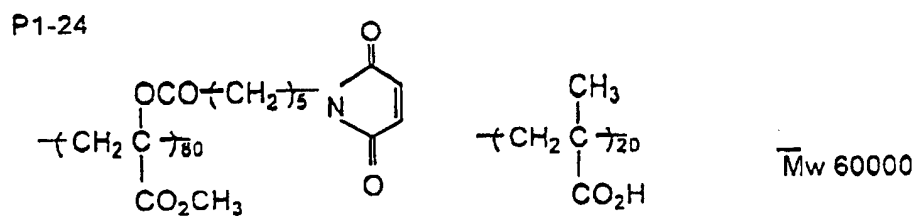
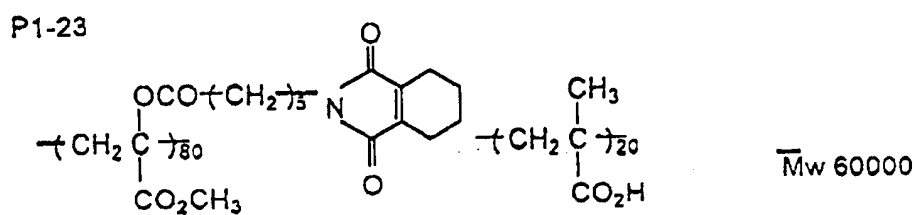
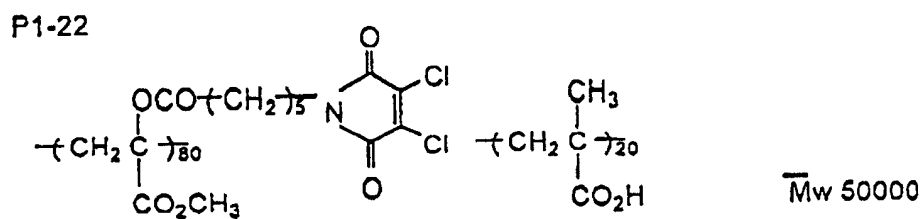
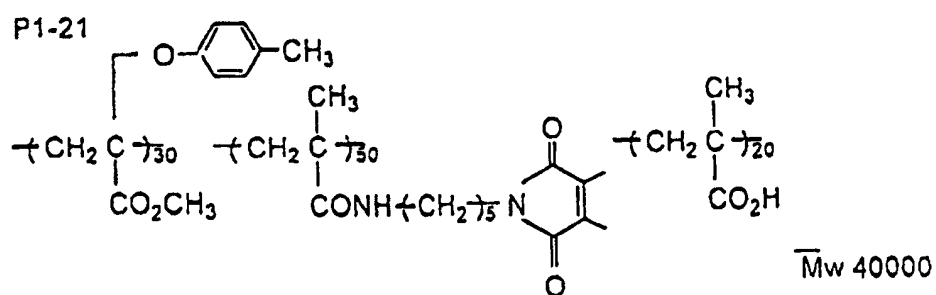
P1-19



P1-20

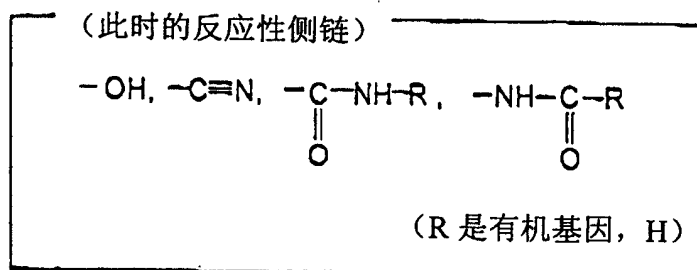


【化 1 1】

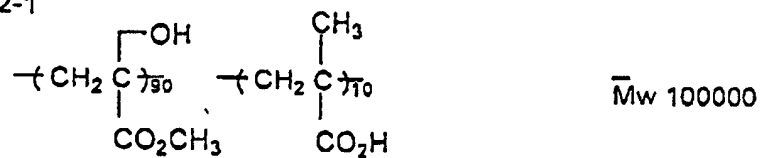


【化 1 2】

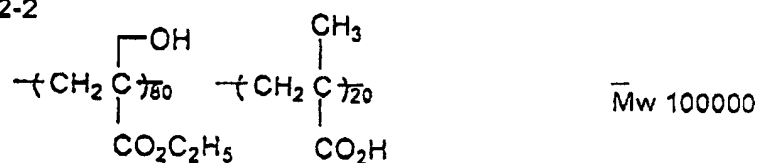
ii) 重氮树脂和具有光交联反应性侧链的高分子



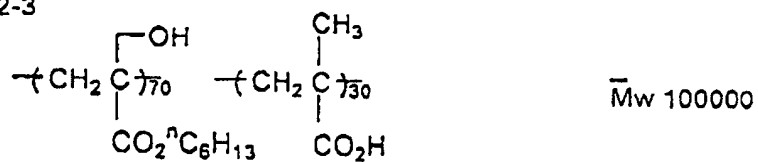
P2-1



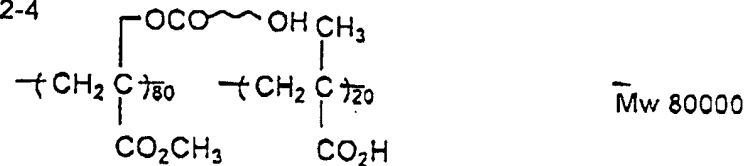
P2-2



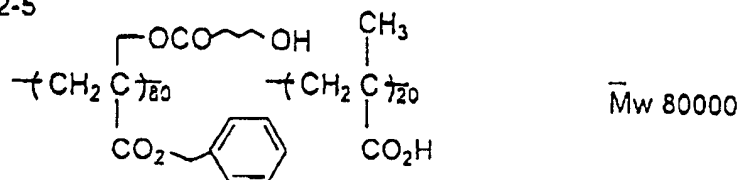
P2-3



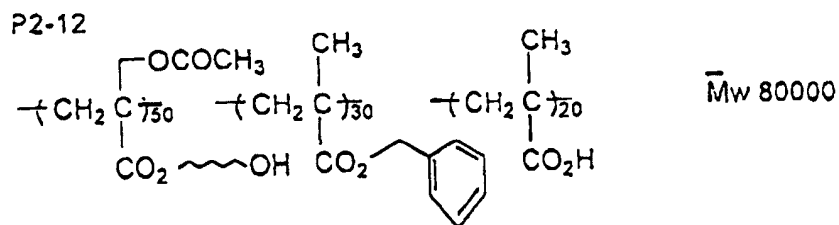
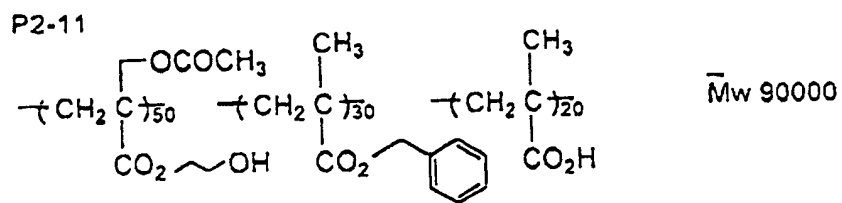
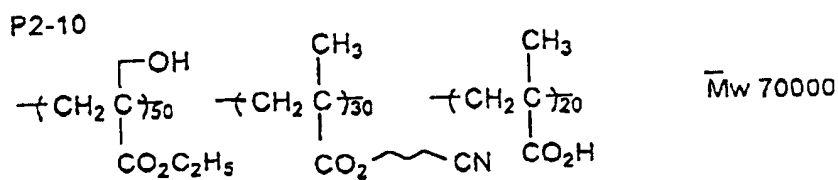
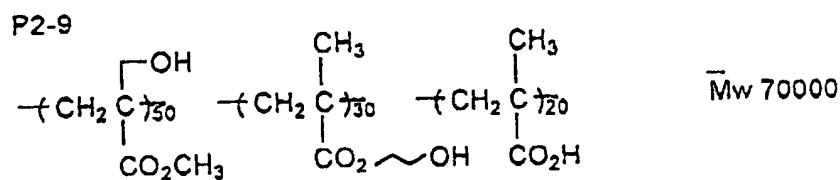
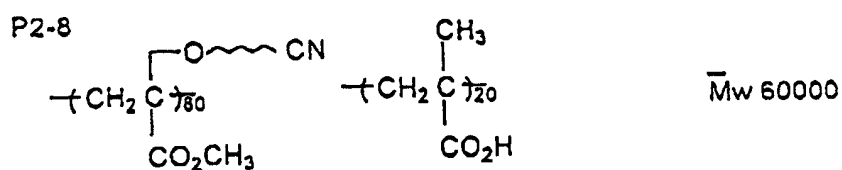
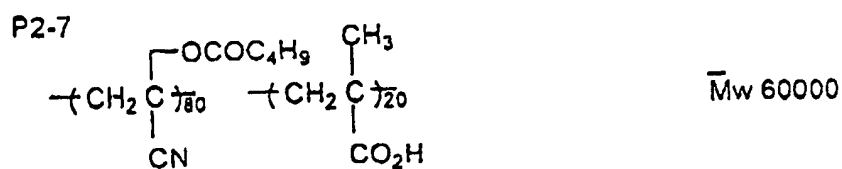
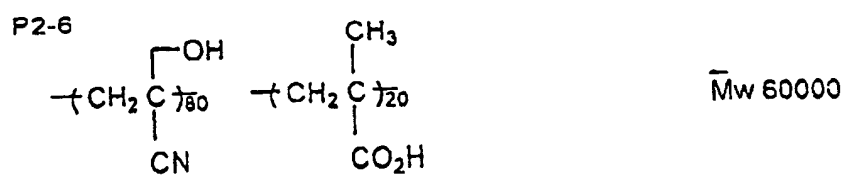
P2-4



P2-5

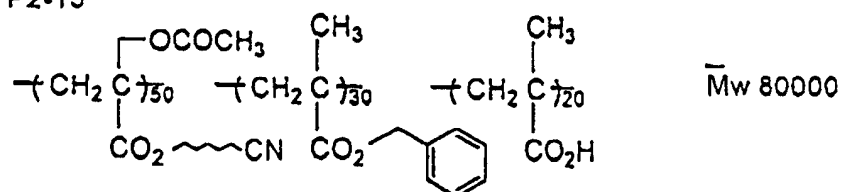


【化13】

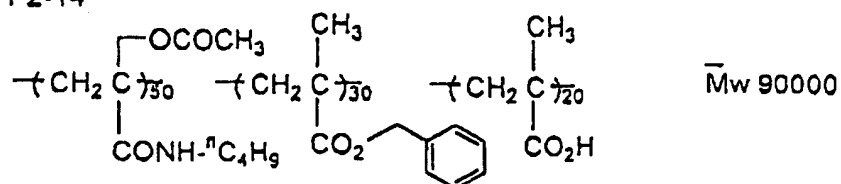


【化14】

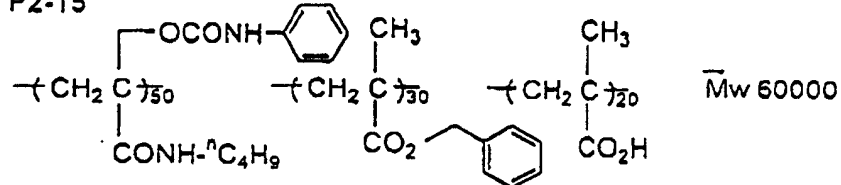
P2-13



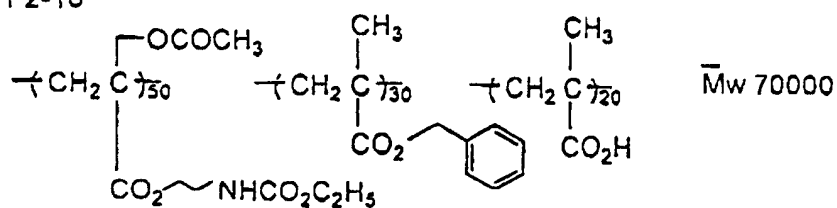
P2-14



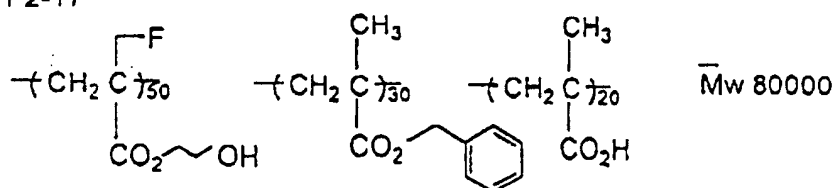
P2-15



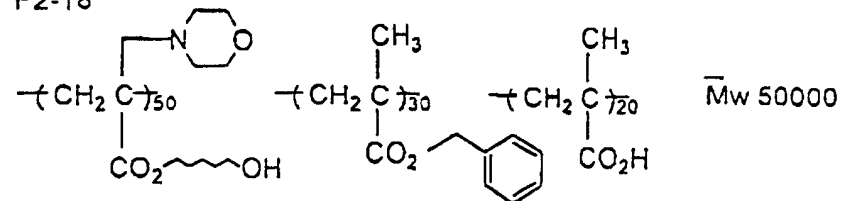
P2-16



P2-17

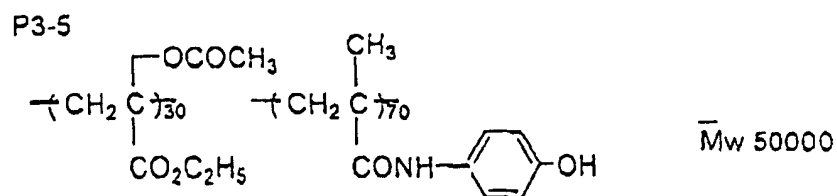
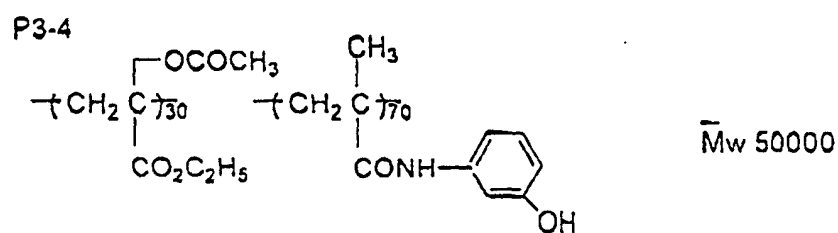
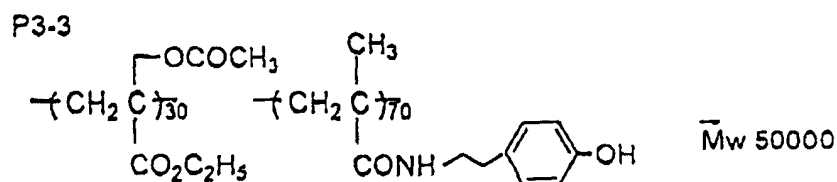
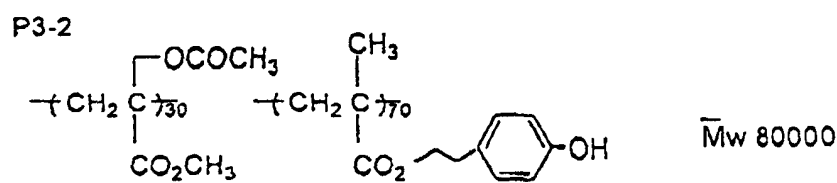
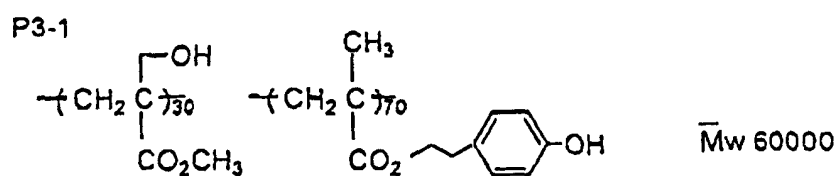
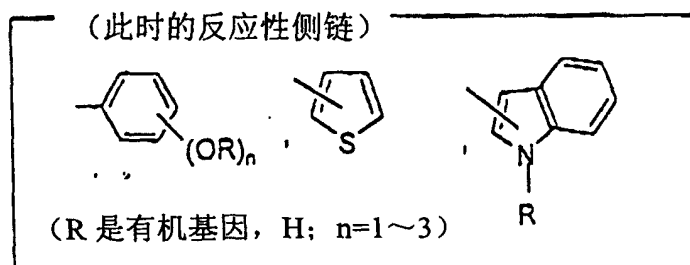


P2-18



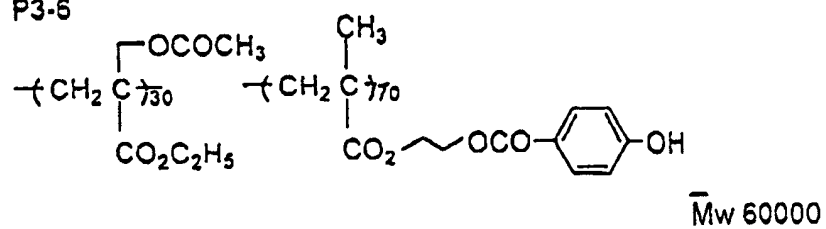
【化 1 5】

iii) 羟甲基类化合物和具有氧交联反应性侧链的高分子：

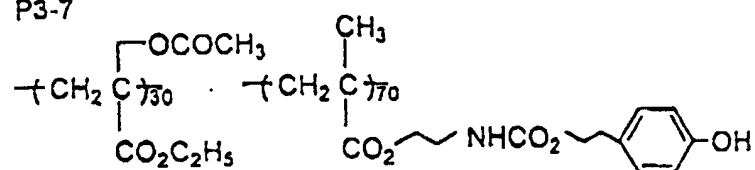


【化 1 6】

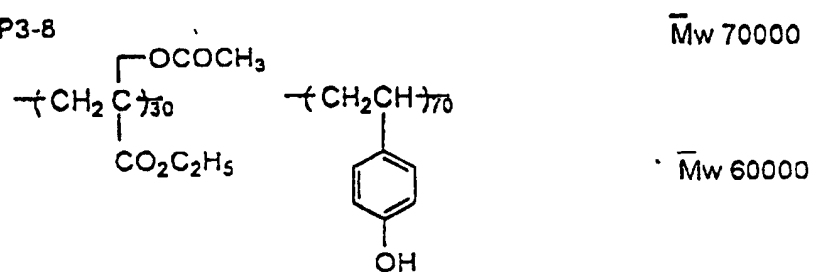
P3-6



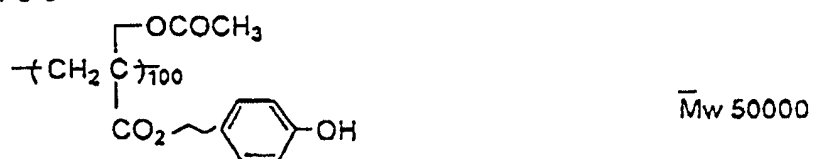
P3-7



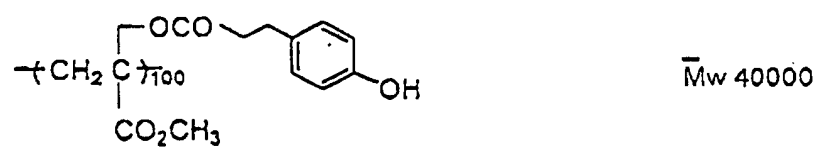
P3-8



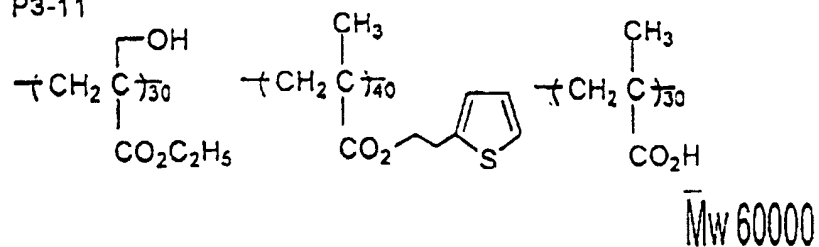
P3-9



P3-10

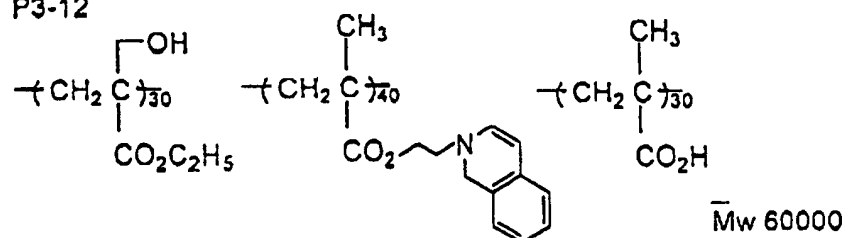


P3-11

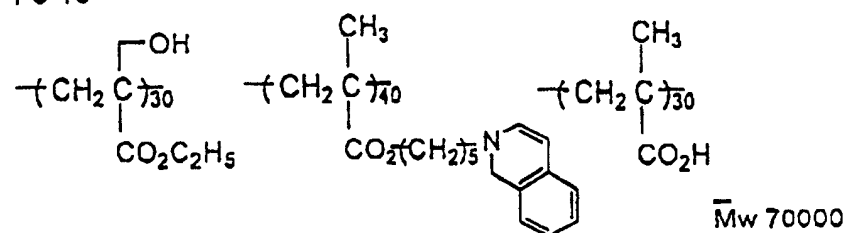


【化 1 7】

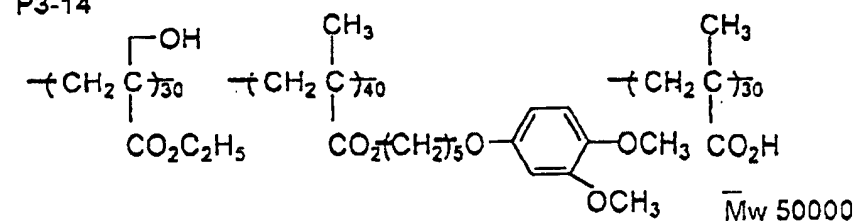
P3-12



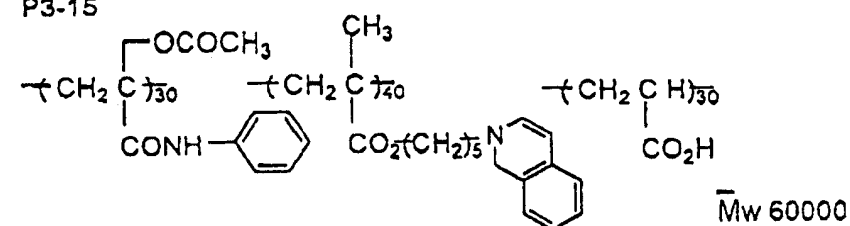
P3-13



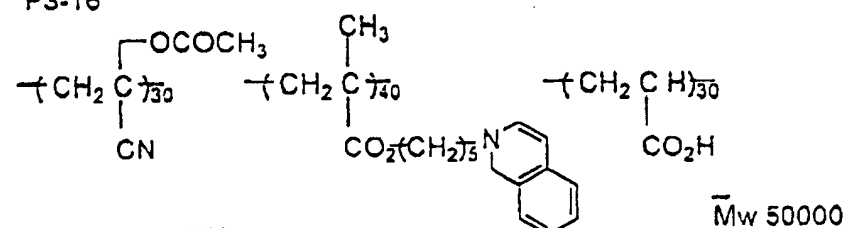
P3-14



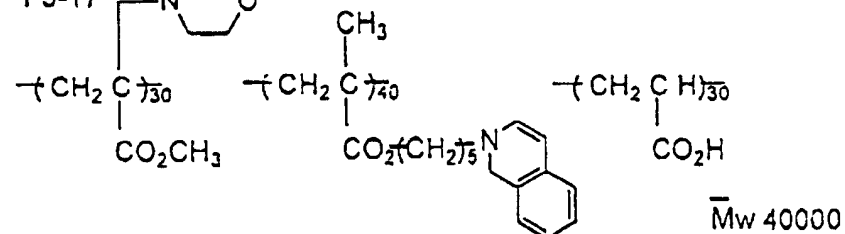
P3-15



P3-16



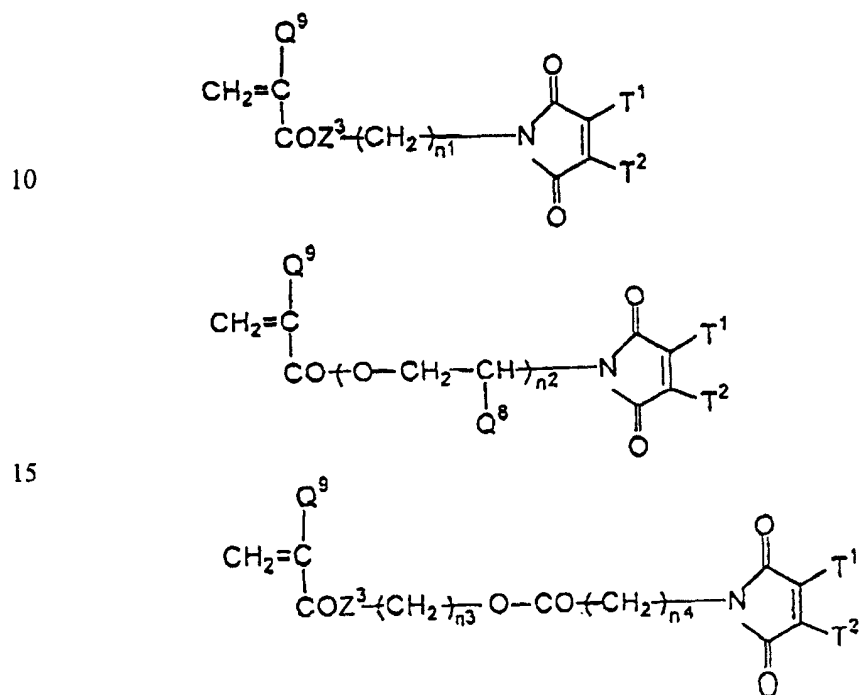
P3-17



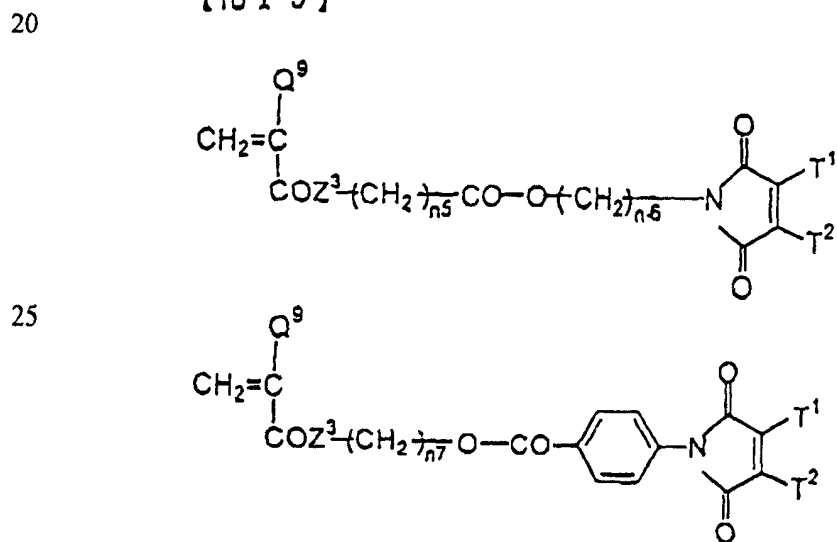
可通过将上述反应单体和自由基热聚合引发剂在适当的溶剂中加热合成。
(光交联性高分子化合物)

可与本发明上述 i) 的高分子一起优选使用的光交联性高分子，优选具有从
下述 A 组所示单体衍生的结构单元的聚合物，也可含有 B 组(1)~(15)中所示的
5 单体作为共聚成分。

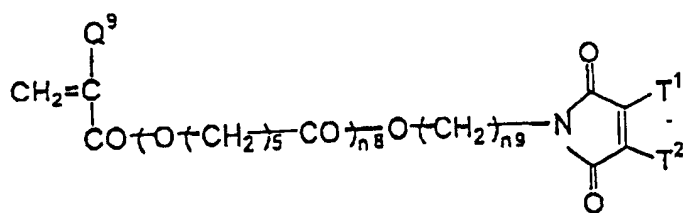
A 组：【化 1 8】



【化 1 9】



30



5

式中, T^1 和 T^2 分别是氢原子、氯原子、溴原子、 $C_1 \sim C_6$ 烷基、可具有取代基的苯基、 T^1 、 T^2 可一起形成环。另外, Q^8 、 Q^9 分别表示氢原子或 $-\text{CH}_3$, Z^3 表示 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$ 。 $n^1 \sim n^9$ 表示 1 以上的整数。

- 另外, 还优选特开昭 52—988 号公报中记载的单体。B 组:(1)具有芳香族羟基的烯丙酰胺类、甲基丙烯酰胺类、丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类和羟基苯乙烯类、例如, N-(4-羟基苯基)丙烯酰胺或 N-(4-羟基苯基)甲基丙烯酰胺, 邻-、间-、对-羟基苯乙烯、邻-、间-、对-羟基苯基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, (2)具有脂肪族羟基的丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类, 例如, 2-羟基乙基丙烯酸酯或 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯、4-羟基丁基甲基丙烯酸酯, (3)丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、衣康酸等不饱和酸, (4)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、丙烯酸环己基酯、丙烯酸辛基酯、丙烯酸苄基酯、丙烯酸-2-氯乙基酯、丙烯酸缩水甘油基酯、N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯等(取代的)丙烯酸烷基酯, (5)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、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸缩水甘油基酯、N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯等(取代的)甲基丙烯酸烷基酯, (6)丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、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、N-乙基-N-苯基丙烯酰胺等丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺类, (7)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、辛基乙烯基醚、苯基乙烯基醚等乙烯基醚类, (8)乙酸乙烯基酯、氯乙酸乙烯基酯、丁酸乙烯基酯、苯甲酸乙烯基酯等乙烯基酯类, (9)苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯等苯乙烯类, (10)甲基乙烯基酮、乙基乙烯基酮、丙基乙烯基酮、苯基乙烯基酮等乙烯基酮类, (11)乙烯、丙烯、异丁烯、丁二烯、异戊二烯等等烯烃类, (12)N-乙基吡咯烷酮、N-乙基吡啶、4-乙基吡

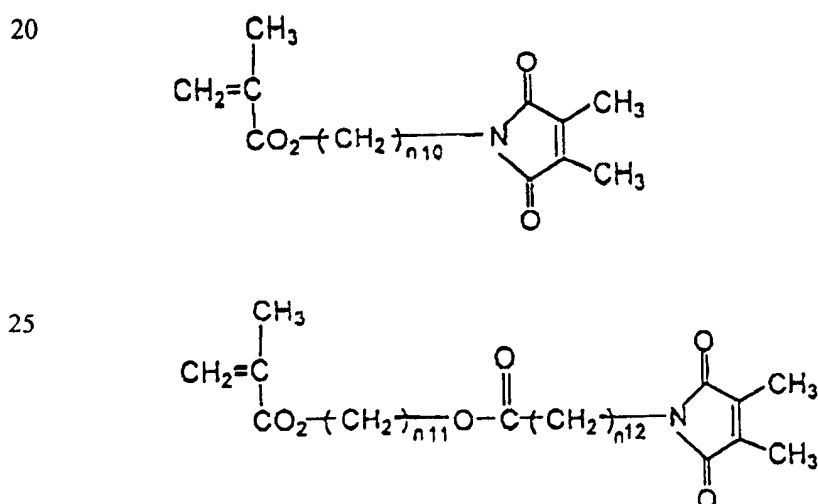
30

啖、丙烯腈、甲基丙烯腈等, (13)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、N-(对-氯苯甲酰基)甲基丙烯酰胺等不饱和亚胺, (14)N-(邻-氨基磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺、N-(间-氨基磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺、N-(对-氨基)磺酰基苯基甲基丙烯酰胺、N-(1-
 5 一(3-氨基磺酰基)萘基)甲基丙烯酰胺、N-(2-氨基磺酰基乙基)甲基丙烯酰胺等甲基丙烯酰胺类, 和上述同样具有取代基的丙烯酰胺类, 或, 邻-氨基磺酰基苯基甲基丙烯酸酯, 间-氨基磺酰基苯基甲基丙烯酸酯, 对-氨基磺酰基苯基甲基丙烯酸酯、1-(3-氨基磺酰基萘基)甲基丙烯酸酯等甲基丙烯酸酯类, 和
 10 上述同样具有取代基的丙烯酸酯类等不饱和磺胺, (15)肉桂酸乙基酯等在侧链中具有交联性基团的不饱和单体。

另外, 可将与上述单体共聚得到的单体进行共聚。上述单体通过共聚得到的共聚体, 包括例如被缩水甘油基甲基丙烯酸酯、缩水甘油基丙烯酸酯等修饰的物质, 但并不限于此。更具体地说, 上述光交联性高分子化合物中优选含 B
 15 组(3)中公开的不饱和羧酸作为共聚成分, 优选共聚物的羧酸价的值为 0~4meq/g, 更优选 0.5~3.5meq/g。

另外, 优选含有下列单体的共聚物: A 组和 B 组(1)~(15)中所示的单体中, 特别是以下所示的单体, 即, 作为上述 A 组中公开的具有光交联性基团的单体,

【化 20】



(式中, n^{10} 、 n^{11} 、 n^{12} 表示 1 以上的整数。)或, 上述 B 组作为单体列举的 B
 30 组(1)、(14)的具有芳香族羟基或磺胺基的单体, 上述 B 组(4)、(5)的单体, 特别

是丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸苄基酯。

上述光交联性高分子化合物，在每分子中，在侧链中平均具有 2 个以上的光交联性基团，且重量平均分子量优选 1000 以上，更优选在 2000~30 万的范围内。另外，数平均分子量优选 800 以上，更优选在 1000~25 万的范围内。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)优选 1 以上，更优选在 1.1~10 的范围。

这些光交联性高分子化合物在感光性组合物的固体成份中通常含有 0~99 重量%，优选 0~70 重量%，更优选 0~50 重量%。

(重氮树脂)

作为可与本发明上述 ii) 的高分子一起优选使用的重氮树脂，优选例如，作为对一重氮二苯基胺和甲醛或乙醛的缩合物与六氟磷酸盐、四氟硼酸盐的有机溶剂可溶的反应生成物重氮树脂无机盐，或美国专利第 3,300,309 号说明书中记载的，前述缩合物与磺酸类，例如，对甲苯磺酸或其盐，次磷酸类例如苯次磷酸或其盐，含羟基的化合物，例如 2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧二苯甲酮-5-磺酸或其盐等的反应生成物，以及特开昭 58-209733 号公报，62-175731 号公报，63-26264 号公报中记载的作为与具有长链烷基的磺酸的反应生成物的有机溶剂可溶性重氮树脂，以及特公昭 49-48001 号公报中记载的与芳香族化合物共聚的重氮树脂等。

另外，也可使用特开平 4-338756，特开平 4-347856 号公报，3-120380 号公报中公开的环氧树脂通过开环反应合成的重氮树脂，和特开昭 58-187925 号公报中记载的烯烃性不饱和化合物引起的反应合成的重氮树脂。在本发明中，优选可使用的其它重氮树脂有，具有至少一个选自羧基、磺酸基、亚磺酸基、磷的氧酸基和羟基的芳香族化合物和含有重氮翁化合物，优选芳香族重氮翁化合物作为结构单元的共聚物。

前述至少具有一个羧基、磺酸基、亚磺酸基、磷的氧酸基和羟基(下面将这些基团都称为“酸基”)的芳香族化合物是在分子中含有至少被一个酸基取代的芳香环的物质，此时，也可在同一芳香环中被 2 个以上上述酸基取代。

因此，作为上述芳香环，优选可列举苯基、萘基。另外，前述酸基可直接与芳香环连接，也可通过连接基团连接。作为连接基团，可列举例如含有醚键的碳原子数 1 以上的基团。

作为前述至少具有一个羧基、磺酸基、亚磺酸基、磷的氧酸基和羟基的芳香族化合物的具体例，可列举，苯甲酸、邻-氯苯甲酸、间-氯苯甲酸、对-氯苯甲酸、苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯基乙酸、苯氧乙酸、对-甲氧苯基乙酸、对-甲氧苯甲酸、2,4-二甲氧苯甲酸、2,4-二甲基苯甲酸、对-苯氧

5 苯甲酸、4-苯胺基苯甲酸、4-(间-甲氧苯胺基)苯甲酸、4-(对-甲氧苯甲酰基)苯甲酸、4-(对-甲基苯胺基)苯甲酸、4-苯基磺酰基苯甲酸、苯酚、(邻、间、对)-甲酚、二甲苯酚、间苯二酚、2-甲基间苯二酚、(邻、间、对)-甲氧苯酚、间-乙氧苯酚、邻苯二酚、氯代亚糖精、对-羟基乙基苯酚、萘酚、焦培酚、对苯二酚、对-羟基苄醇、4-氯间苯二酚、联苯基4,4'-二酚、1,2,

10 4-苯三酚、双酚A、2,4-二羟基二苯甲酮、2,3,4-三羟基二苯甲酮、对-羟基乙酰苯、4,4'-二羟基二苯基醚、4,4'-二羟基二苯基胺、4,4'-二羟基二苯基硫醚枯基苯酚、(邻、间、对)-氯苯酚、(邻、间、对)-溴苯酚、水杨酸、4-甲基水杨酸、6-甲基水杨酸、4-乙基水杨酸、6-丙基水杨酸、6-月桂基水杨酸、6-硬脂酰基水杨酸、4,6-二甲基水杨酸、对-羟基苯甲酸、2-

15 一甲基-4-羟基苯甲酸、6-甲基-4-羟基苯甲酸、2,6-二甲基-4-羟基苯甲酸、2,4-二羟基苯甲酸、2,4-二羟基-6-甲基苯甲酸、2,6-二羟基苯甲酸、2,6-二羟基-4-甲基苯甲酸、4-氯-2,6-二羟基苯甲酸、4-甲氧-2,6-二氧苯甲酸、没食子酸、根皮酚羧酸、2,4,5-三羟基苯甲酸、间-培酰没食子酸、丹宁酸、间-苯甲酰没食子酸、间-(对甲苯酰)没食子酸、原

20 儿茶酰基没食子酸、4,6-二羟基苯二甲酸、(2,4-二羟基苯基)乙酸、(2,6-二羟基苯基)乙酸、(3,4,5-三羟基苯基)乙酸、对-羟基甲基苯甲酸、对-羟基乙基苯甲酸、4-(对-羟基苯基)甲基苯甲酸、4-(邻-羟基苯甲酰基)苯甲酸、4-(2,4-二羟基苯甲酰基)苯甲酸、4-(对-羟基苯氧)苯甲酸、4-(对-羟基苯胺基)苯甲酸、双(3-羧基-4-羟基苯基)胺、4-

25 一(对-羟基苯基磺酰基)苯甲酸、4-(对-羟基苯基硫代)苯甲酸、苯磺酸、对-甲苯磺酸、苯亚磺酸、对-甲苯亚磺酸、苯胺-2-磺酸、4-氨基-间-甲苯磺酸、2,5-二氨基苯磺酸、1-萘磺酸、1-氨基-2-萘磺酸、5-氨基-2-萘磺酸、7-氨基-1,3-萘二磺酸、2-氨基-1,5-萘二磺酸、2-磺基苯甲酸(这些磺酸或亚磺酸，可以是游离的磺酸或亚磺酸，也可以是钠、钾、

30 锂、铯、钙、钡、镁、铝、锌等的金属或取代或无取代铵盐)、苯基磷酸、苯基

亚磷酸、苯基膦酸、苯基亚膦酸、苯基次膦酸、苯基亚次膦酸、苄基膦酸、苄基亚膦酸、苄基膦酸、苄基亚膦酸、苄基次膦酸、苄基亚次膦酸、2-苯基乙基膦酸、2-苯基乙基亚膦酸、1-萘基膦酸、1-萘基亚膦酸、1-萘基膦酸、1-萘基亚膦酸、1-萘基次膦酸、1-萘基亚次膦酸、2-萘基膦酸等。

- 5 这其中特别优选，4-甲氧苯甲酸、3-氯苯甲酸、2,4-二甲氧苯甲酸、对-苯氧苯甲酸、4-苯胺基苯甲酸、苯氧乙酸、苯基乙酸、对-羟基苯甲酸、2,4-二羟基苯甲酸、苯磺酸、对-甲苯亚磺酸、1-萘磺酸、苯基膦酸、苯基膦酸。

- 在构成前述共聚重氮树脂结构单元的芳香族重氮翁化合物中，可使用例如
- 10 特公昭 49-48001 号公报中列举的重氮翁盐，但是特别优选二苯基胺-4-重氮翁盐类。二苯基胺-4-重氮翁盐类可从 4-氨基-二苯基胺类衍生得到，作为这样的 4-氨基-二苯基胺类，可列举 4-氨基-二苯基胺，4-氨基-3-甲氧-二苯基胺，4-氨基-2-甲氧-二苯基胺，4'-氨基-2-甲氧-二苯基胺、4'-氨基-4-甲氧-二苯基胺、4-氨基-3-甲基二苯基胺、4'-氨基-3-乙氧-二苯基胺、4-氨基-3-β-羟基乙氧二苯基胺、4-氨基-二苯基胺-2-磺酸、4-氨基-二苯基胺-2-羧酸、4-氨基-二苯基胺-2'-羧酸等，特别
- 15 优选 3-甲氧-4-氨基二苯基胺、4-氨基-二苯基胺。

- 上述共聚重氮树脂，可通过公知方法，例如，按照 Photo. Sci., Eng. 第 17 卷第 33 页 (1973)，美国专利第 2,063,631 号，第 2,679,498 号各说明书中
- 20 记载的方法，在硫酸或磷酸或盐酸中，使重氮翁盐、具有酸基的芳香族化合物和醛，例如仲甲醛、乙醛、苯甲醛或酮类，例如丙酮、乙酰苯酮聚合得到。另外，也可使用特公昭 49-45322 号公报、49-45323 号公报中记载的方法合成。

- 具有至少一个酸基的芳香族化合物和芳香族重氮化合物的投料摩尔比为 1:0.1~0.1:1，优选 1:0.5~0.2:1，更优选 1:1~0.2:1。另外，此时，具有至少一个
- 25 酸基的芳香族化合物和芳香族重氮化合物的合计量与醛类或酮类的摩尔比通常在 1:0.5~2.0，优选 1:0.7~1.5 投料，在低温短时间，例如通过使之反应 3 小时左右得到共聚重氮树脂。

- 另外，作为与上述具有酸基的芳香族化合物的共聚重氮化合物以外的重氮树脂，也可优选使用特开平 4-185595 号，特开平 3-163551 号，特开平 3-
- 30 253857 号中公开的含有酸基的醛或其乙缩醛化合物缩合得到的重氮树脂。下面

对重氮树脂的平衡阴离子进行说明。

- 平衡阴离子与该重氮树脂形成稳定的盐，且含有使该树脂在有机溶剂中可溶的阴离子。它们包括癸酸和苯甲酸等有机羧酸、苯基磷酸等有机磷酸和磺酸，作为典型的例子可列举，甲磺酸，三氟甲磺酸等三氟烷磺酸，月桂基磺酸、二
- 5 辛基磺基琥珀酸、二环己基磺基琥珀酸、樟脑磺酸、甲苯氧基-3-丙磺酸、壬基苯氧-3-丙磺酸、壬基苯氧-4-丁磺酸、二丁基苯氧-3-丙磺酸、二戊基苯氧-3-丙磺酸、二壬基苯氧-3-丙磺酸、二丁基苯氧-4-丁磺酸、二壬基苯氧-4-丁磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸、1, 3, 5-三甲苯基磺酸、对-氯苯磺酸、2, 5-二氯苯磺酸、磺基水杨酸、2, 5-二甲基苯磺酸、对-乙酰苯磺酸、
- 10 5-硝基-邻甲苯磺酸、2-硝基苯磺酸、3-氯苯磺酸、3-溴苯磺酸、2-氯-5-硝基苯磺酸、丁基苯磺酸、辛基苯磺酸、癸基苯磺酸、十二烷基苯磺酸、丁氧苯磺酸、十二烷基苯磺酸、2-羟基-4-甲氧二苯甲酮-5-磺酸、异丙基萘磺酸、丁基萘磺酸、己基萘磺酸、辛基萘磺酸、丁氧萘磺酸、十二烷基萘磺酸、二丁基萘磺酸、二辛基萘磺酸、三异丙基萘磺酸、三丁基萘磺酸、1-萘酚-5-
- 15 一磺酸、萘-1-磺酸、萘-2-磺酸、1, 8-二硝基-萘-3, 6-二磺酸，二甲基-5-磺基间苯二甲酸酯等脂肪族和芳香族磺酸，2, 2', 4, 4'-四羟基二苯甲酮、1, 2, 3-三羟基二苯甲酮、2, 2', 4-三羟基二苯甲酮等含有羟基的芳香族化合物，六氟磷酸、四氟硼酸等卤代路易斯酸， ClO_4 、 IO_4 等高碘酸等，但是并不限于这些。其中特别优选，丁基萘磺酸、二丁基萘磺酸、六氟磷酸、2-
- 20 一羟基-4-甲氧二苯甲酮-5-磺酸，十二烷基苯磺酸。

在本发明中使用的重氮树脂，通过改变各单体的摩尔比和缩合条件，可得到分子量为任意值的物质，但是为了在本发明目的用途中有效，分子量约为 400 至 100, 000 的物质，优选约 800 至 8, 000 的物质是合适的。另外，上述重氮树脂可单独使用也可 2 种以上混合使用。

- 25 重氮树脂在全体感光性树脂组合物的固形成分中通常含有 1~70 重量%，特别优选含有 3~60 重量%。

(羟甲基类化合物)

- 作为与本发明上述 iii) 的高分子可一起优选使用的羟甲基类化合物，例如，在本发明的感光性树脂组合物为负型时，作为通过酸交联的化合物，优选使用
- 30 特开平 11-133594 号中记载的羟甲基化合物，或烷氧甲基化合物，可溶酚醛树

脂等。

在本发明中，通过这些酸交联的化合物在全体感光性组合物固形成分中以5~70重量%、优选10~50重量%的添加量使用。这里，如果添加量不足5重量%，图像记录时图像部分的膜强度劣化，另外，如果超过70重量%，从贮存稳定性的观点考虑不是优选的。

另外，也可使用其它的在特开2000-66394号公报和特开2000-35669号公报记载的羟甲基化合物。

优选上述i)~iii)的高分子化合物并用，和上述光交联性高分子化合物、重氮树脂、羟甲基化合物混合使用。

10 [其它添加剂] (光增敏剂)

在本发明的感光性组合物中，根据需要，可含有光增敏剂。作为光增敏剂，优选在300nm以上的范围具有极大吸收的可实际充分进行光吸收的三重项增敏剂。作为优选的三重项增敏剂，可列举二苯甲酮衍生物、苯并蒽酮衍生物、醌类、芳香族硝基化合物、萘并噻唑啉衍生物、苯并噻唑啉衍生物、噻吨酮类、萘并噻唑衍生物、香豆满酮化合物、苯并噻唑衍生物、苯并二噻茂衍生物、萘并フラノン化合物、吡喃翁盐、硫杂吡喃翁盐。具体地说可列举，米烯勒酮，N，N'-二乙基氨基二苯甲酮、苯并蒽酮、(3-甲基-1，3-二氮杂-1，9-苯并)蒽酮苦味胺、5-硝基茈、2-氯噻恶烷酮、2-异丙基噻恶烷酮、二甲基噻恶烷酮、甲基噻恶烷酮-1-乙基-羧酸酯、2-硝基茈、2-二苯甲酰基亚甲基-3-甲基萘并噻唑啉、3，3-羰基-双(7-二乙基氨基香豆素)、2，4，6-三苯基硫杂吡喃翁氯、2-(对-氯苯甲酰)萘并噻唑、2-(5-叔丁基-1，3-苯并二噻茂-2-イリデン)-1，3-二乙基硫代巴比土酸等。

另外，也优选特开平3-54566号、特开平2-236552号、特开平2-173646号、特开平2-131236号公报等中记载的化合物。这些增敏剂的添加量占全体组合物的1~20重量%，优选3~10重量%。

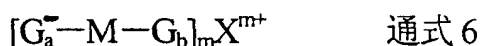
此外，作为增敏色素，优选使用特别是如下的红外线吸收剂(染料或颜料)。

作为优选的前述染料，可列举例如，特开昭58-125246号，特开昭59-84356号公报、特开昭59-202829号公报、特开昭60-78787号公报等中记载的赛安宁染料，英国专利434，875号说明书中记载的赛安宁染料。

另外,也可优选使用美国专利 5, 156, 938 号说明书中记载的近红外线吸收增敏剂,另外,还可优选使用,美国专利第 3, 881, 924 号说明书中记载的取代的芳基苯并(硫杂)吡喃翁盐、特开昭 57-142645 号(美国专利第 4, 327, 169 号)公报中记载的丙撑硫杂吡喃翁盐、特开昭 58-181051 号、58-220143 号、5 59-41363 号、59-84248 号、59-84249 号、59-146063 号、59-146061 号公报中记载的吡喃翁盐化合物,特开昭 59-216146 号公报中记载的赛安宁染料、美国专利第 4, 283, 475 号说明书中记载的戊撑硫杂吡喃翁盐等,或特公平 5-13514 号、5-19702 号公报中记载的吡喃翁盐化合物。

另外,作为优选的染料也可列举,美国专利第 4, 756, 993 号说明书中作为式(I)、(II)被记载的近红外吸收染料, EP916513A2 号说明书中记载的酞菁类染料。

另外,也可优选使用特开平 11-338131 号公报中记载的阴离子性红外吸收剂。阴离子性红外吸收剂是指,在实际吸收红外线的染料母核中不是阳离子结构,而是具有阴离子结构。例如,(c1)阴离子性金属配合物,(c2)阴离子性炭黑, 15 (c3)阴离子性酞菁,以及(c4)下述通式 6 所示的化合物等。相对于这些阴离子性红外吸收剂的阳离子是含有质子的—价阳离子或多价阳离子。



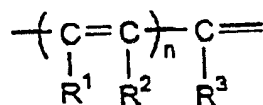
这里,(c1)阴离子性金属配合物是表示实际吸收光的配合物部分中心金属和配位子在总体上形成阴离子的物质。

(c2)阴离子性炭黑,可列举与作为取代基的磺酸、羧酸、磷酸基等阴离子性基团结合的炭黑。将这些基团导入炭黑的方法,可以是炭黑手册第三版(炭黑学会编、1995 年 4 月 5 日、炭黑学会发行)第 12 页中记载的那样,用指定的酸将炭黑氧化等方法。

(c3)阴离子性酞菁是表示,在酞菁骨架中,作为取代基先与(c2)说明中列举的阳离子基团结合,作为整体形成阴离子的物质。

下面,对前述(c4)通式 6 所示化合物进行详细说明。前述通式 6 中, G_a^- 表示阴离子性取代基, G_b 表示中性取代基。 X^{m+} 表示含有质子的 1~m 价的阳离子,m 表示 1~6 的整数。M 表示共轭键,该共轭键 M 可具有取代基或环结构。共轭键 M 可用下式表示。

【化22】



5

前述式中， R^1 ， R^2 ， R^3 分别独立地表示氢原子、卤原子、氰基、烷基、芳基、链烯基、炔基、羰基、硫代基、磺酰基、亚磺酰基、氧代基、氨基，这些可相互连接形成环结构。 n 表示 1~8 的整数。

另外，也可优选使用阳离子性红外线吸收剂、非离子性红外线吸收剂。

10 作为其它的染料，可利用市售的染料和例如“染料手册”（有机合成化学协会编辑，昭和 45 年刊）等文献中记载的公知的染料。具体可列举，偶氮染料，金属络合物偶氮染料，吡唑啉酮偶氮染料，萘醌染料，蒽醌染料，酞菁染料，阳碳离子染料，醌亚胺染料，次甲基染料，ジインモニウム染料，铵翁染料，スクワリリウム染料，金属硫羟酸盐络合物等染料。

15 另外，作为增敏染料，其他的颜料，可利用市售的颜料和颜料索引（C.I.）手册，《最新颜料手册》（日本颜料技术协会编，1977 年刊），《最新颜料应用技术》（CMC 出版，1986 年刊），《印刷油墨技术》（CMC 出版，1984 年刊）中记载的颜料。例如，作为颜料的种类，可列举黑色颜料、黄色颜料、橙色颜料、褐色颜料、红色颜料、紫色颜料、蓝色颜料、绿色颜料、荧光颜料、金属粉颜料、以及聚合物结合染料。具体地说，可使用不溶性偶氮染料、偶氮色淀颜料、缩合偶氮颜料、螯合偶氮颜料、酞菁类颜料、蒽醌类颜料、二萘嵌苯及ペリノン类颜料、硫靛类颜料、喹吖酮类颜料、二恶嗪类颜料、异吲哚满酮类颜料、奎酞酮类颜料、着色色淀颜料、吖嗪颜料、硝酸灵颜料、硝基颜料、天然颜料、荧光颜料、无机颜料、碳黑等。这些颜料中优选的是碳黑。

25 这些颜料可以不进行表面处理使用，也可以进行表面处理使用。

表面处理的方法有用树脂或蜡进行表面涂层的方法、附着表面活性剂的方法、将反应性物质（例如有机硅烷偶合剂、环氧化物、聚异氰酸酯等）结合于颜料表面的方法等。所述的表面处理方法在《金属石鹼の性质と应用》（辛书房）、

《印刷インキ技术》（CMC 出版，1984 年刊）以及《最新颜料应用技术》（CMC 出版，1986 年刊）中有记载。

30

颜料的粒径优选 $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ ，更优选 $0.05\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ ，尤其优选 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 。如果颜料的粒径小于 $0.01\mu\text{m}$ ，则分散物在图像形成层涂布液中的稳定性不好，如果超过 $10\mu\text{m}$ ，则图像形成层的均匀性不好。

分散颜料的方法可以使用用于墨水制造或调色剂制造等的公知的分散技术。

- 5 分散机使用超声波分散器、混砂机、アトライター、条混机、球混机、叶轮、分散器、KD 混机、胶体混机、ダイナトロン、三辊混合机、加压捏合机等。在《最新颜料应用技术》(CMC 出版、1986 年刊)中有详细记载。

- 本发明中增感色素的更优选的例子可以举例有，上述特开平 5-88372 号公报中优选的色素及特开平 11-209001 号公报中记载的红外线吸收剂。本发明中的增感色素适合于单独或两种以上并用使用。

增感色素的使用量是，在感光性组成物的固态组分中通常含有 0~30 重量%，优选 0~20 重量%，更优选 0~10 重量%。

(通过热生成酸的化合物)

- 本发明的感光性组成物中可以并用加热时生成酸的化合物(酸生成剂)。该酸生成剂是指通过 100°C 以上的加热分解并生成酸的化合物。生成的酸优选磺酸、盐酸等 pKa 在 2 以下的强酸。

- 本发明中适用的酸生成剂举例有碘翁盐、铈盐、磷盐、重氮盐等翁盐。具体来讲可以举例有，美国专利 4,708,925 号或特开平 7-20629 号中记载的化合物。尤其优选把磺酸根离子作为对离子的碘翁盐、铈盐、重氮盐。重氮翁盐也优选美国专利第 3,867,147 号记载的重氮化合物、美国专利第 2,632,703 号说明书记载的重氮化合物或特开平 1-102456 号及特开平 1-102457 号的各公报中记载的重氮树脂。还有，美国专利 5,135,838 号或美国专利 5,200,544 号中记载的苄基磺酸盐类也适用。并且特开平 2-100054 号、特开平 2-100055 号及特开平 9-197671 号中记载的活性磺酸酯或二磺酰化合物类也适用。此外，特开平 7-271029 号中记载的卤代烷基取代 S-三嗪类也适用。

这些酸生成剂可以在感光性组成物中添加相对于感光性组成物全体固态组分的 0.01~50 重量%，优选 0.1~40 重量%，更优选 0.5~30 重量%的范围。该添加量如果不到 0.01 重量%，得不到效果，如果超过 50 重量%，印刷时在非图像区产生污点。

- 30 上述的酸生成剂可以单独使用，也可以两种以上组合使用。还有，这里举例

的酸生成剂因通过紫外线照射也能够分解，所以本发明的感光性组成物可以通过不只是红外线，而通过紫外线也可以进行图像记录。

线形有机聚合物

本发明的感光性组成物中优选含有与含有相当于具有前面所述通式(I)表示结构单体的重复单元的树脂不同的线形有机聚合物作为胶粘剂。这种“线形有机聚合物”只要是与能够光聚合的具有不饱和双键的聚合性化合物有相溶性的线形有机高分子聚合物，可以使用任意一种。优选的是选择能够水显影或弱碱水显影的水或弱碱水可溶性或膨润性的线形有机聚合物。线形有机聚合物可以用作该组成物的皮膜形成剂，但根据水、弱碱水或有机溶剂中的哪一种作为显影剂使用的情况适宜选择使用。例如，如果使用水溶性有机聚合物则能够水显影。这种线形有机聚合物有，在侧链上具有羧酸基的加成聚合物，例如特开昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特开昭54-92723号、特开昭59-53836号、特开昭59-71048号中记载的聚合物，即甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸共聚物、衣康酸共聚物、巴豆酸共聚物、马来酸共聚物、部分酯化马来酸共聚物等。还有同样在侧链上具有羧酸基的酸性纤维素衍生物。此外，在具有羟基的加成聚合物上加成环状酸酐的聚合物等也有用。其中尤其适用的是[苄基(甲基)丙烯酸酯/(甲基)丙烯酸/根据需要其他加成可聚乙烯基单体]共聚物及[烯丙基(甲基)丙烯酸酯/(甲基)丙烯酸/根据需要其他加成可聚乙烯基单体]共聚物。此外，作为水溶性线形有机高分子有用的是聚乙炔吡咯烷酮或聚环氧乙烷等。还有为了提高固化皮膜的强度，乙醇可溶性聚酰胺或2,2-双-(4-羟苯基)-丙烷和环氧氯丙烷的聚醚等也有用。

这些线形有机聚合物可以在全体组成物中混合任意量。但是如果对于组成物全体成分重量超过90重量%，在所形成的图像强度等方面得不到好的结果。优选30~85%。还有后述的具有不饱和双键的聚合性化合物和线形有机聚合物优选重量比1/9~9/1的范围。更优选的范围是3/7~7/3。

含有聚合具有通式(I)表示结构的单体得到的聚合物的全体聚合物的使用量是，相对于感光性组成物全体成分重量，通常使用1~99.99%，优选5~90.0%、更优选10~70%的量。(这里说的%为重量%。)

但是在全体聚合物中含有的聚合具有通式(I)表示结构的单体得到的聚合物的含有量为5~100重量%，优选10~100重量%，更优选30~100重量%，如

果该量小于5,则有可能发挥不了本发明的效果。

<具有不饱和双键的聚合性化合物>

本发明的感光性组成物含有具有不饱和双键的聚合性化合物,这种聚合性化合物可以举例有现有公知的化合物。

- 5 现有公知的具有不饱和双键的聚合性化合物可以举例有,如不饱和羧酸(如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等)和脂肪族多元醇化合物的酯、上述不饱和羧酸和脂肪族多元胺的酰胺等。

- 脂肪族多元醇化合物和不饱和羧酸的酯的单体的具体例有,丙烯酸酯有甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、四甲撑二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、
10 三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧基丙基)醚、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、1,4-环己二醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四丙烯酸酯、山梨糖醇
15 五丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)聚异氰酸酯、聚酯丙烯酸酯低聚物等。

- 甲基丙烯酸酯有,四甲撑二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、甘醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二甲基
20 丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、山梨糖醇三甲基丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯、双[对(3-甲基丙烯氧基-2-羟基丙氧基)苯基]二甲基甲烷、双[对(甲基丙烯氧基乙氧基)苯基]二甲基甲烷等。衣康酸酯有,甘醇二衣康酸酯、丙二醇二衣康酸酯、1,3-丁二醇二衣康酸
25 酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、四甲撑二醇二衣康酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、山梨糖醇四衣康酸酯等。

- 巴豆酸酯有,甘醇二巴豆酸酯、四甲撑二醇二巴豆酸酯、季戊四醇二巴豆酸酯、山梨糖醇四巴豆酸酯等。异巴豆酸酯有,甘醇二异巴豆酸酯、季戊四醇二异巴豆酸酯、山梨糖醇四异衣康酸酯等。马来酸酯有,甘醇二马来酸酯、三甘
30 醇二马来酸酯、季戊四醇二马来酸酯、山梨糖醇四马来酸酯等。并且也可以举

例所述的酯单体的混合物。还有，脂肪族多元胺化合物和不饱和羧酸的酰胺的
单体的具体例有，甲撑双丙烯酰胺、甲撑双甲基丙烯酰胺、1,6-六甲撑双丙烯酰
胺、1,6-六甲撑双甲基丙烯酰胺、二乙烯三胺三丙烯酰胺、苯二甲基双丙烯酰
胺、苯二甲基双甲基丙烯酰胺等。

- 5 其他例子有特公昭 48-41708 号公报中记载的在一个分子内具有两个以上异
氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物上含有加成下述通式(A)表示的含有羟基的乙烯
基单体的一个分子中含有两个以上聚合性乙烯基的乙烯尿烷化合物等。



(这里，R 及 R' 表示 H 或 CH₃。)

- 10 还可以举例有，特开昭 51-37193 号记载的尿烷丙烯酸酯类、特开昭 48-64183
号、特公昭 49-43191 号、特公昭 52-30490 号公报中记载的聚酯丙烯酸酯类、环
氧树脂和(甲基)丙烯酸反应生成的环氧丙烯酸酯类等多官能丙烯酸酯或甲基
丙烯酸酯。并且日本接着协会志 vol.20, No.7, 300~308 页(1984 年)中作为光
固化性单体及低聚物介绍的化合物。本发明中，这些单体使用预聚体，即二聚
15 物、三聚物及低聚物，或者它们的混合物及它们的共聚物等化学形态。

具有不饱和双键的聚合性化合物的使用量为，相对于感光性组成物的全体成
分重量，通常使用 1~99.99%，优选 5~90.0%，更优选 10~90.0% 的量。(这里
说的%为重量%)

还有，本发明中为了高感光度化感光性组成物，最好含有光聚合引发剂。

- 20 优选的光聚合引发剂举例有，(a) 芳香族酮类、(b) 芳香族翁盐化合物、
(c) 有机过氧化物、(d) 硫代化合物、(e) 六芳基联二咪唑化合物、(f) 酮
肟酯化合物、(g) 硼酸酯化合物、(h) アジニウム化合物、(i) 金属茂化合
物、(j) 活性酯化合物、(k) 具有碳卤键的化合物等。

- 作为(a) 芳香族酮类的优选例子有，“RADIATION CURING IN POLYMER
25 SCIENCE AND TECHNOLOGY” J.P.FOUASSIER J.F.RABEK (1993)、p77~117
中记载的具有二苯甲酮骨架或噻吨酮骨架的化合物，尤其优选的作为(a) 芳香
族酮类的例子有，特公昭 47-6416 中记载的 α-硫代二苯甲酮化合物、特公昭
47-3981 记载的苯偶姻醚化合物、特公昭 47-22326 中记载的 α-取代苯偶姻化合
物、特公昭 47-23664 中记载的苯偶姻化合物、特开昭 57-30704 记载的芳酰基膦
30 酸酯、特公昭 60-26483 记载的二烷氧基苯偶姻、特公昭 60-26403、特开昭

62-81345 记载苯偶姻醚类、特公平 1-34242、美国专利第 4,318,791 号、欧洲专利 0284561A1 号记载的 α -氨基苯偶姻醚类、特开平 2-211452 记载的对二(二甲基氨基苯酰)苯、特开昭 61-194062 记载的硫取代芳香族酮、特公平 2-9597 记载的酰基膦硫化物、特公平 2-9596 记载的酰基膦、特公昭 63-61950 记载的噻吨酮类、特公昭 59-42864 记载的香豆素类等。

还有,作为另一例子的(b)芳香族翁盐包括,元素周期表的第 V、VI 以及 VII 族的元素、具体来讲有 N、P、As、Sb、Bi、O、S、Se、Te 或 I 的芳香族翁盐。作为这种芳香族翁盐的例子可以举例有,特公昭 52-14277 号、特公昭 52-14278 号、特公昭 52-14279 号所示的化合物。

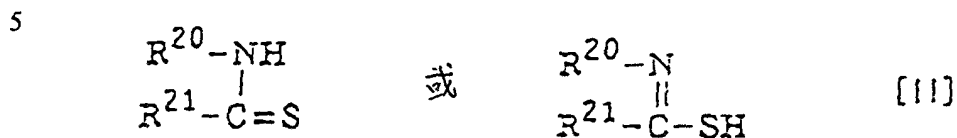
10 作为可用于本发明的光聚合引发剂的其他例子的(c)“有机过氧化物”可以包括在分子中具有一个以上氧-氧键的几乎所有的有机化合物,其例子有,甲基乙基酮过氧化物、环己酮过氧化物、3,3,5-三甲基环己酮过氧化物、甲基环己酮过氧化物、乙酰丙酮过氧化物、1,1-双(ターシャリイ丁基过氧基)3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(ターシャリイ丁基过氧基)环己烷、2,2-双(ターシャリイ丁基过氧基)丁烷、ターシャリイ丁基氢过氧化物、枯烯氢过氧化物、二异丙基苯基氢过氧化物、对甲烷氢过氧化物、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物、二ターシャリイ丁基过氧化物、ターシャリイ丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、双(ターシャリイ丁基过氧化异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(ターシャリイ丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基苯酰过氧化物、过氧化琥珀酸、过氧化苯酰、2,4-二氯苯酰过氧化物、甲基-甲苯酰基过氧化物、二异丙基过氧化二碳酸酯、二-2-乙基己基过氧化二碳酸酯、二-2-乙氧基乙基过氧化二碳酸酯、二甲氧基异丙基过氧化二碳酸酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基)过氧化二碳酸酯、ターシャリイ丁基过氧化醋酸酯、ターシャリイ丁基过氧化三甲基乙酸酯、ターシャリイ丁基过氧化新癸酸酯、ターシャリイ丁基过氧化辛酸酯、ターシャリイ丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、ターシャリイ丁基过氧化月桂酸酯、ターシャリイ丁基碳酸酯、3,3',4,4'-四-(叔丁基过氧化羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四-(叔戊基过氧化羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四-(叔己基过氧化羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四-(叔辛基过氧化羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四-(枯基过氧化羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四-(对异丙基枯基过氧化羰基)二苯甲酮、羰基二(叔丁基过氧化二氢二邻苯二甲酸酯)、羰基二(叔

己基过氧化二氢二邻苯二甲酸酯)等。

其中,优选过氧化酯类。

作为可以在本发明使用的光聚合引发剂(d)硫代化合物示于下述通式[II]。

【化1 1'】



(这里, R^{20} 表示烷基、芳基或取代芳基; R^{21} 表示氢原子或烷基。还有, R^{20} 和 R^{21} 表示互相结合形成可以含有选自氧、硫及氮原子的杂原子的五元环至七元环所必须的非金属原子群。)

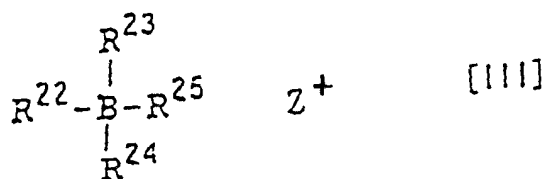
上述通式[II]中的烷基优选碳原子数1~4的烷基。还有芳基优选如苯基、萘基等碳原子数6~10的芳基;取代芳基包括在上述芳基上取代有如氯原子等卤原子、甲基等烷基、甲氧基、乙氧基等烷氧基的取代芳基。 R^{21} 优选碳原子数1~4的烷基。

作为可以在本发明使用的光聚合引发剂的另一例子(e)六芳基联二咪唑举例有,特公昭45-37377号、特公昭44-86516号中记载的洛芬碱二聚物类等。

作为可以在本发明使用的光聚合引发剂另一例子的(f)酮肟酯举例有,3-苯酰氧基亚氨基丁-2-酮、3-乙酰氧基亚氨基丁-2-酮、3-丙酰氧基亚氨基丁-2-酮、2-乙酰氧基亚氨基戊-3-酮、2-乙酰氧基亚氨基-1-苯基丙-1-酮、2-苯酰氧基亚氨基-1-苯基丙-1-酮、3-对甲苯磺酰氧基亚氨基丁-2-酮、2-乙氧基羰基氧基亚氨基-1-苯基丙-1-酮等。

作为可以在本发明使用的光聚合引发剂的另一例子(g)硼酸酯化合物举例有如下通式[III]表示的化合物。

【化1 2'】

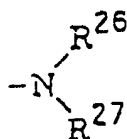


(这里, R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及 R^{25} 可以互相一样或不同,各自表示取代或非取代

- 烷基、取代或非取代芳基、取代或非取代链烯基、取代或非取代炔基、或取代或非取代杂环基； R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及 R^{25} 也可以其中的两个以上基团结合形成环状结构。但是， R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及 R^{25} 中至少一个为取代或非取代烷基。 Z^+ 表示碱金属阳离子或季铵盐阳离子。)上述 $R^{22}\sim R^{25}$ 的烷基包括直链、支链、环状的烷基，
- 5 优选碳原子数 1~18 的烷基。具体来说包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基、己基、辛基、硬脂基、环丁基、环戊基、环己基等。还有取代烷基包括在上述烷基上用卤原子(如-Cl、-Br等)、氰基、硝基、芳基(优选苯基)、羟基、

【化 1 3'】

10



- (这里 R^{26} 、 R^{27} 独立表示氢原子、碳原子数 1~14 的烷基、或芳基。)、
- 15 -COOR²⁸ (这里 R^{28} 表示氢原子、碳原子数 1~14 的烷基、或芳基。)、-OCOR²⁹ 或-OR³⁰ (这里 R^{29} 、 R^{30} 表示碳原子数 1~14 的烷基、或芳基。)作为取代基的烷基。上述 $R^{22}\sim R^{25}$ 的芳基包括苯基、萘基等 1~3 环的芳基；取代芳基包括在如上述芳基上具有前面所述的取代烷基的取代基或碳原子数 1~14 的烷基的。上述 $R^{22}\sim R^{25}$ 的链烯基包括碳原子数 2~18 的直链、支链、环状的。取代链烯
- 20 基的取代基包括前面所述的作为取代烷基的取代基举例的。上述 $R^{22}\sim R^{25}$ 的炔基包括碳原子数 2~28 的直链或支链的；取代炔基的取代基包括前面所述的作为取代烷基的取代基举例的。还有，上述 $R^{22}\sim R^{25}$ 的杂环基包括含有 N、S 及 O 中至少一个的五元环以上，优选 5~7 元环的杂环基，在这些杂环基上可以含有稠环。并且可以具有取代基如在前面所述的作为取代芳基的取代基举例的。通
- 25 式[III]表示的化合物具体举例有，美国专利 3,567,453 号、同 4,343,891 号、欧洲专利 109,772 号、同 109,773 号中记载的化合物等。

作为光聚合引发剂的另一例子(h)アジニウム化合物举例有，特开昭 63-138345 号、特开昭 63-142345 号、特开昭 63-142346 号、特开昭 63-143537 号以及特公昭 46-42363 号中记载的具有 N-O 键的化合物群。

- 30 作为可以在本发明使用的光聚合引发剂另一例子的(i)金属茂化合物举例有，

特开昭 59-152396 号、特开昭 61-151197 号、特开昭 63-41484 号、特开平 2-249 号、特开平 2-4705 号中记载的芳环烯钛化合物以及特开平 1-304453 号、特开平 1-152109 号中记载的铁-芳烃络合物。

上述芳环烯钛化合物的具体例举例有，二-环戊二烯基-Ti-二-氯化物、二-环戊
 5 二烯基-Ti-双-苯基、二-环戊二烯基-Ti-双-2,3,4,5,6-五氟苯-1-基、二-环戊二烯
 基-Ti-双-2,3,5,6-四氟苯-1-基、二-环戊二烯基-Ti-双-2,4,6-三氟苯-1-基、二-
 环戊二烯基-Ti-2,6-二氟苯-1-基、二-环戊二烯基-Ti-双-2,4-二氟苯-1-基
 、二-甲基环戊二烯基-Ti-双-2,3,4,5,6-五氟苯-1-基、二-甲基环戊二烯基-Ti-双-
 2,3,5,6-四氟苯-1-基、二-甲基环戊二烯基-Ti-双-2,4-二氟苯-1-基、双(环
 10 戊二烯基)-双(2,6-二氟-3-(吡啶-1-基)苯基)钛、双(环戊二烯基)双[2,6-
 二氟-3-(甲基磺胺)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-丁基三甲基
 乙酰基-氨基)苯基]钛;

双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-乙基乙酰氨基)苯基]钛、双(环戊二烯
 基)双[2,6-二氟-3-(N-甲基乙酰氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-
 15 3-(N-乙基丙酰氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-乙基-(2,2-
 二甲基丁酰)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-丁基-(2,2-
 二甲基丁酰)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-戊基-(2,2-
 二甲基丁酰)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-己基)-(2,2-
 二甲基丁酰)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-甲基丁酰氨基)苯
 20 基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-甲基戊酰氨基)苯基]钛;

双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-乙基环己基羰基氨基)苯基]钛、双(环
 戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-乙基异丁酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)
 双[2,6-二氟-3-(N-乙基乙酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-
 (2,2,5,5-四甲基-1,2,5-氮杂二シラザニー-1-イル)苯基]钛、双(环戊二烯基)
 25 双[2,6-二氟-3-(辛基磺胺)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(4-甲苯
 基磺胺)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(4-十二烷基苯基磺酰胺)苯
 基]钛;

双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(4-(1-戊基庚基)苯基磺酰胺)苯基]钛、
 双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(乙基磺酰胺)苯基]钛、双(环戊二烯基)双
 30 [2,6-二氟-3-((4-溴苯基)磺酰胺)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-

(2-蔡基磺酰胺)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(十六烷基磺酰胺)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-甲基-(4-十二烷基苯基)磺酰胺)苯基]钛;

双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-甲基-4-(1-戊基庚基)苯基磺酰胺)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-己基-(4-甲苯基)磺酰胺)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(吡咯烷-2,5-ジオニー1-イル)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(3,4-二甲基-3-吡咯烷-2,5-ジオニー1-イル)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(酞酰亚胺基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(异丁氧基羰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(乙氧基羰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-((2-氯乙氧基)-羰基氨基)苯基]钛;

双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(苯氧基羰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(3-苯基硫代脲基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(3-丁基硫代脲基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(3-苯基脲基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(3-丁基脲基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N,N-二乙酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(3,3-二甲基脲基)苯基]钛;

双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(乙酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(丁酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(癸酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(十八酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(异丁酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(2-乙基己酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(2-甲基丁酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(三甲基乙酰基氨基)苯基]钛;

双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(2,2-二甲基丁酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(2-乙基-2-甲基丁酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(环己基羰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(2,2-二甲基-3-氯丙酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(3-苯基丙酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(2-氯甲基-2-甲基-3-氯丙酰基氨基)苯基]钛;

双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(3,4-二甲苯酰氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(4-乙基苯酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(2,4,6-三甲苯基羰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(苯酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(3-苯丙基)苯酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(3-乙基庚基)-2,2-二甲基戊酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-异丁基-(4-甲苯酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-异丁基苯酰基氨基)苯基]钛;

双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-环己基甲基三甲基乙酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(オキサゾリニ-2-イル甲基)苯酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(3-乙基庚基)-2,2-二甲基丁酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(3-苯基丙基)-(4-甲苯酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(呋喃(オクソラニ)-2-基甲基)-(4-甲苯酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(4-甲苯酰基甲基)苯酰基氨基)苯基]钛;

双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(4-甲苯酰基甲基)-(4-甲苯酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-丁基苯酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-丁基-(4-甲苯酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-己基-(4-甲苯酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(2,4-二甲基戊基)-2,2-二甲基丁酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(2,4-二甲基戊基)-2,2-二甲基戊酰基氨基)苯基]钛;

双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-((4-甲苯酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(2,2-二甲基戊酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(2,2-二甲基-3-乙氧基丙酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(2,2-二甲基-3-烯丙氧基丙酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-烯丙基乙酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(2-乙基丁酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-环己基甲基苯酰基氨基)苯基]钛;

双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-环己基甲基-(4-甲苯酰基)氨基)苯基]

钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(2-乙基己基)苯酰基氨基)苯基]钛、双
 (环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-异丙基苯酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯
 基)双[2,6-二氟-3-(N-(3-苯基丙基)-2,2-二甲基戊酰基氨基)苯基]钛、双(环
 戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-己基苯酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双
 5 [2,6-二氟-3-(N-环己基甲基-2,2-二甲基戊酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)
 双[2,6-二氟-3-(N-丁基苯酰基氨基)苯基]钛;

双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(2-乙基己基)-2,2-二甲基戊酰基氨基)
 苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-己基-2,2-二甲基戊酰基氨基)苯
 基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-异丙基-2,2-二甲基戊酰基氨基)苯
 10 基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(3-苯基丙基)三甲基乙酰基氨基)
 苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-丁基-2,2-二甲基戊酰基氨基)苯
 基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(2-甲氧基乙基)苯酰基氨基)苯
 基]钛;

双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-苄基苯酰基氨基)苯基]钛、双(环戊
 15 二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-苄基-(4-甲苯酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯
 基)双[2,6-二氟-3-(N-(2-甲氧基乙基)-(4-甲苯酰基)氨基)苯基]钛、双(环
 戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(4-甲基苯基甲基)-2,2-二甲基戊酰基氨基)
 苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(2-甲氧基乙基)-2,2-二
 甲基戊酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-环己基己基甲
 20 基-(2-乙基-2-甲基庚酰基)氨基)苯基]钛;

双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-丁基-(4-氯苯酰基)氨基)苯基]钛、
 双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-己基-(2-乙基-2-甲基丁酰基)氨基)苯基]
 钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-环己基-2,2-二甲基戊酰基氨基)苯基]
 钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(呋喃-2-基甲基)-2,2-二甲基戊酰
 25 基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-环己基-(4-氯苯酰基)
 氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-环己基-(2-氯苯酰基)氨
 基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(3,3-二甲基-2-β-丙内酰胺(ア
 ゼチジノニ)-1-基)苯基]钛;

双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-异氰酸酯基苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,
 30 6-二氟-3-(N-乙基-(4-甲苯基磺酰)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-

二氟-3-(N-己基-(4-甲苯基磺酰)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2, 6-二氟-3-(N-丁基-(4-甲苯基磺酰)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2, 6-二氟-3-(N-异丁基-(4-甲苯基磺酰)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2, 6-二氟-3-(N-丁基-(2,2-二甲基-3-氯丙酰基)氨基)苯基]钛;

5 双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(3-苯基丙酰基)-(2,2-二甲基-3-氯丙酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-环己基甲基-(2,2-二甲基-3-氯丙酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-异丁基-(2,2-二甲基-3-氯丙酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-丁基-(2-氯甲基-2-甲基-3-氯丙酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双
10 [2,6-二氟-3-(丁基硫代羰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(苯基硫代羰基氨基)苯基]钛;

双(环戊二烯基)双[2, 6-二氟-3-异氰酸酯基苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2, 6-二氟-3-(N-乙基-(4-甲苯基磺酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2, 6-二氟-3-(N-己基-(4-甲苯基磺酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2, 6-二氟-3-(N-丁基-(4-甲苯基磺酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2, 6-二氟-3-(N-异丁基-(4-甲苯基磺酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2, 6-二氟-3-(N-丁基-(2,2-二甲基-3-氯丙酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2, 6-二氟-3-(N-(3-苯基丙酰基)-(2,2-二甲基-3-氯丙酰基)氨基)苯基]钛;

20 双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-环己基甲基-(2,2-二甲基-3-氯丙酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-异丁基-(2,2-二甲基-3-氯丙酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-丁基-(2-氯甲基-2-甲基-3-氯丙酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(丁基硫代羰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(苯基硫代羰基氨基)苯基]钛、双(甲基环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-己基-2,2-二甲基丁酰基)氨基苯基]钛;

双(甲基环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-己基-2,2-二甲基戊酰基氨基)苯基]钛、双(甲基环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-乙基乙酰基氨基)苯基]钛、双(甲基环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-乙基丙酰基氨基)苯基]钛、双(甲基环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-丁基-2,2-二甲基丙酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯

基)双[2,6-二氟-3-(N-(2-甲氧基乙基)-三甲基甲硅烷基氨基)苯基]钛、
 双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-丁基己基二甲基甲硅烷基氨基)苯基]钛、
 双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-乙基-(1,1,2-三甲基丙基)二甲基硅甲烷
 基氨基)苯基]钛;

- 5 双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(3-乙氧基甲基-3-甲基-2-β-丙内酰胺-1-
 一基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(3-烯丙氧基甲基-3-甲基-2-
 β-丙内酰胺-1-基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(3-氯甲基-3-
 甲基-2-β-丙内酰胺-1-基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-
 苯基-2,2-二甲基丙酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(5,5-
 10 二甲基-2-吡咯烷酮-1-基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(6,6-
 二苯基-2-吡咯烷酮-1-基)苯基]钛;

- 双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(2,3-二氢-1,2-ベンジソチアゾロ-3-酮
 (1,1-二氧化)-2-基)苯基)钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-己基-(4-
 氯苯酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-己基-(2-氯苯
 15 酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-异丙基-(4-氯苯酰
 基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(4-甲基苯基甲基)
 -(4-氯苯酰基)氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(4-甲基
 苯基甲基)-(2-氯苯酰基)氨基)苯基]钛;

- 双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-丁基-(4-氯苯酰基)氨基)苯基]钛、
 20 双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-苯基-2,2-二甲基戊酰基氨基)苯基]钛、双
 (环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(2-乙基己基)-(4-甲苯基-磺酰基)氨基)
 苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(3-氧杂庚基)苯酰基氨基)苯
 基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-(3,6-二氧杂癸基)苯酰基氨基)
 苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(三氟代甲基磺酰基氨基)苯基]钛、双
 25 (环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(三氟代乙酰基氨基)苯基]钛;

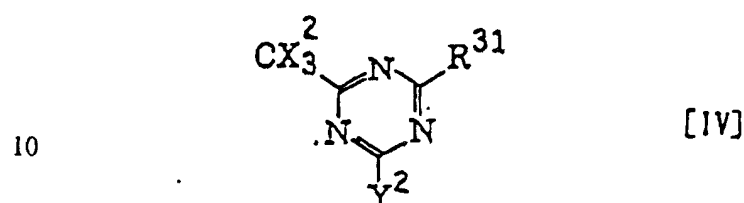
- 双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(2-氯苯酰基)氨基苯基]钛、双(环戊二烯
 基)双[2,6-二氟-3-(4-氯苯酰基)氨基苯基]钛、双(环戊二烯基)双[2,6-二氟
 -3-(N-(3,6-二氧杂癸基)-2,2-二甲基戊酰基氨基)苯基]钛、双(环戊二烯基)
 双[2,6-二氟-3-(N-(3,7-二甲基-7-甲氧基辛基)苯酰基氨基)苯基]钛、双(环
 30 戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(N-环己基苯酰基氨基)苯基]钛等。

作为可用于本发明的光聚合引发剂的其他例子的(j)活性酯化合物的例子举
例有, 特公昭 62-6223 记载的亚氨磺酸酯化合物、特公昭 63-14340 号、特开昭
59-174831 号记载的活性磺酯盐类。

作为光聚合引发剂例子的(k)具有碳卤键的化合物的优选的例子有如下在
5 通式[IV]至[X]的化合物。

[化学式 14]

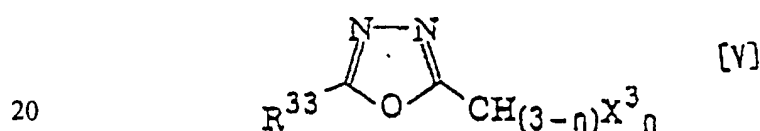
通式[IV]



(式中, X^2 表示卤原子。 Y^2 表示 $-C(X^2)_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{32}$ 、 $-N(R^{32})_2$ 、
- OR^{32} 。这里 R^{32} 表示烷基、取代烷基、芳基、取代芳基。还有, R^{31} 表示 $-C(X^2)$
15 $_3$ 、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、取代链烯基。) 用其表示的化合物。

[化学式 15]

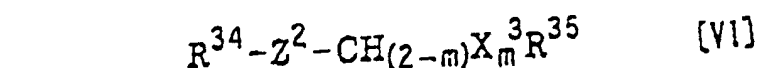
通式[V]



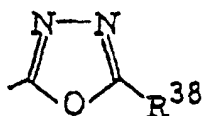
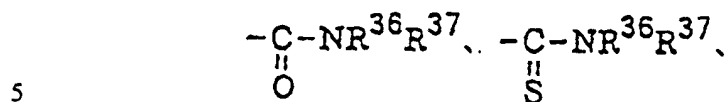
(其中 R^{33} 表示烷基、取代烷基、链烯基、取代链烯基、芳基、取代芳基、
卤原子、烷氧基、取代烷氧基、硝基或氰基, X^3 为卤原子, n 为 1~3 的整数。)
25 用其表示的化合物。

[化学式 16]

通式[VI]



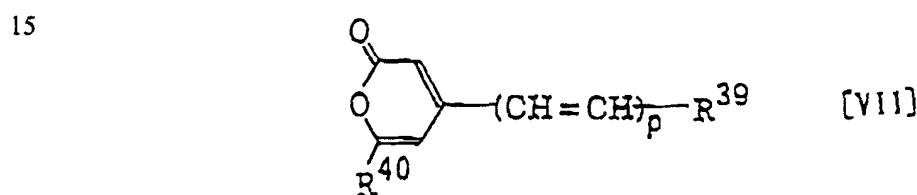
(其中 R^{34} 为芳基或取代芳基, R^{35} 为
[化学式 17])



10 或卤原子, Z^2 为 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{S})-$ 或 $-\text{SO}_2-$, R^{36} 、 R^{37} 为烷基、取代烷基、链烯基、取代链烯基、芳基或取代芳基, R^{38} 为与通式[IV]中 R^{32} 相同的, X^3 为卤原子, m 为 1 或 2。) 用其表示的化合物。

[化学式 18]

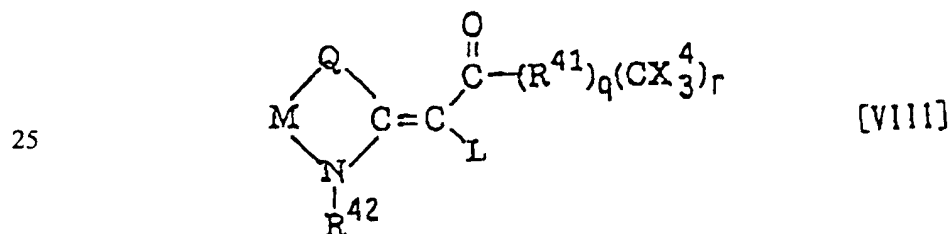
通式[VII]



只是, 式中, R^{39} 为也可以被取代的芳基或稠环基, R^{40} 为具有 1~3 个碳原子
20 数的三卤代烷基或三卤代链烯基, p 为 1、2 或 3。

[化学式 19]

通式[VIII]

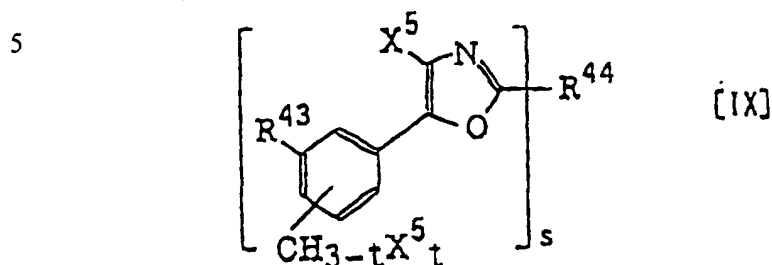


(其中 L 为氢原子或式: $\text{CO}-(\text{R}^{41})_q (\text{C}(\text{X}^4)_3)_r$ 的取代基, Q 为硫、硒
或氧原子、二烷基亚甲基、1,2-亚烯基、1,2-亚苯基或 N-R 基, M 为取代或
30 非取代的亚烷基或亚烯基或 1,2-亚芳基, R^{42} 为烷基、芳烷基或烷氧基烷基, R^{41}

为碳环或稠环的 2 价芳香族基, X^4 为氯、溴或碘原子, $q=0$ 及 $r=1$ 或 $q=1$ 及 $r=1$ 或 2。) 用其表示的, 具有三卤代甲基的羰基甲撑稠环化合物。

[化学式 20]

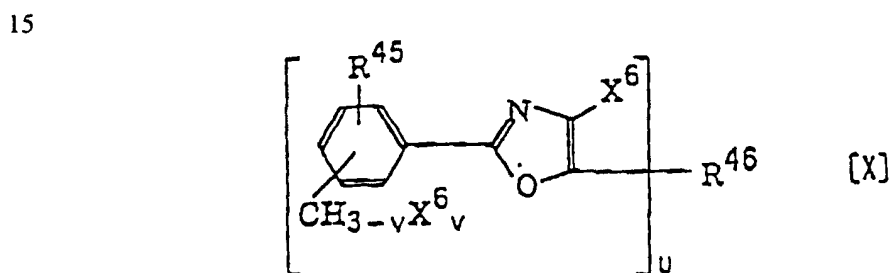
通式[IX]



- 10 (其中, X^5 为卤原子, t 为 1~3 的整数, s 为 1~4 的整数, R^{43} 为氢原子或 $CH_3-tX^5_t$ 基, R^{44} 为 s 价的也可以被取代的不饱和有机基。) 用其表示的, 4-卤代-5-(卤代甲基-苯基)-恶唑衍生物。

[化学式 21]

通式[X]



- 20 (其中, X^6 为卤原子, v 为 1~3 的整数, u 为 1~4 的整数, R^{45} 为氢原子或 $CH_3-vX^6_v$ 基, R^{46} 为 u 价的也可以被取代的不饱和有机基。) 用其表示的, 2-(卤代甲基-苯基)-4-卤代-恶唑衍生物。

- 具有这种碳-卤键的化合物的具体例有如, 若林等著, Bull. Chem. Soc. Japan, 25 42, 2924 (1969) 中记载的化合物, 此外, 英国专利 1388492 号说明书中记载的化合物, 特开昭 53-133428 号记载的化合物, 德国专利 3337024 号说明书中记载的化合物等。还有, F.C.Schaefer 等的 J. Org. Chem. 29, 1527 (1964) 记载的化合物。并且还有特开昭 62-58241 号中记载的化合物等。或者按照 M. P. Hutt, E. F. Elslager 及 L. M. Herbel 著, 《Journal of Heterocyclic chemistry》第七卷 (No.3)、第 30 511 页以后 (1970) 中记载的合成方法, 操作者能够容易合成得到的化合物群,

或者如德国专利第 2641100 号记载的化合物, 和德国专利第 3333450 号记载的化合物, 或者德国专利第 3021590 号记载的化合物群, 或者德国专利第 3021599 记载的化合物群等。

可用于本发明的光聚合引发剂的优选例子为, 通过 300nm~1200nm 波长的
5 激光产生自由基的光聚合引发剂。

可用于本发明的光聚合引发剂的更优选例子为, 上述的 (a) 芳香族酮类、
(b) 芳香族翁盐、(c) 有机过氧化物、(e) 六芳基联二咪唑化合物、(i) 金属茂化合物、(k) 具有碳卤键的化合物等, 但其中最优选的例子为, 芳香族碘
10 翁盐、芳香族重氮盐、芳环烯钛化合物、用通式[IV]表示的三卤代甲基-S-三吡
嗪化合物。

可用于本发明的光聚合引发剂可以单独或并用两种以上适宜使用。

接着, 作为本发明感光性组成物中一成分的增感色素可以举例有, 分光增感
色素、吸收光源的光与光聚合引发剂相互作用的染料或颜料。

优选的分光增感色素或染料为, 多核芳香族类(如苝、二萘嵌苯、三苯撑);
15 氧杂蒽类(如荧光素、曙红、红霉素、若丹明 B、孟加拉玫红); 青色素类(如
硫杂喹啉蓝色素、氧杂喹啉蓝色素); 部花青类(如部花青、喹啉部花青); 噻
嗪类(如硫堇、甲基蓝、甲苯胺蓝); 吡啶类(如吡啶橙、氯黄素、吡啶黄);
酞菁类(如酞菁、金属酞菁); 卟啉类(如四苯基卟啉、中心金属取代卟啉);
叶绿素类(如叶绿素、叶绿酸、中心金属取代叶绿素); 金属络合物; 蒽醌类(如
20 蒽醌); 角鲨翁类(如角鲨翁)等。

更优选的分光增感色素或染料的例子举例有, 特公平 37-13034 号记载的苯乙
烯基类色素; 特开昭 62-143044 号记载的阳离子染料; 特公昭 59-24147 号记载
的喹喔啉翁盐; 特开昭 64-33104 号记载的新亚甲基蓝化合物; 特开昭 64-56767
号记载的蒽醌类; 特开平 2-1714 号记载的苯并氧杂蒽染料。特开平 2-226148 号
25 及特开平 2-226149 号记载的吡啶类; 特公昭 40-28499 号记载的吡喃翁盐类; 特
公昭 46-42363 号记载的青色素类; 特开平 2-63053 记载的苯并呋喃色素; 特开
平 2-85858 号、特开平 2-216154 号的共轭酮色素; 特开昭 57-10605 号记载的色
素。特公平 2-30321 号记载的偶氮肉桂叉衍生物; 特开平 1-287105 号记载的青
色素类色素; 特开昭 62-31844 号、特开昭 62-31848 号、特开昭 62-143043 号记
30 载的氧杂蒽类色素; 特公昭 59-28325 号记载的氨基苯乙烯酮; 特公昭 61-9621

号记载的部花青色素；特开平 2-179643 号记载的色素。特开平 2-244050 号记载的部花青色素；特公昭 59-28326 号记载的部花青色素；特开昭 59-89303 号记载的部花青色素；特开平 8-129257 号记载的部花青色素；特开平 8-334897 号记载的苯并吡喃类色素等。

5 此外，在前面记载的红外线吸收剂（染料或颜料）也适合用作增感色素。

本发明中增感色素的更优选的例子举例有，上述特公昭 61-9621 号记载的部花青色素；特开平 2-179643 号记载的部花青色素；特开平 2-244050 号记载的部花青色素；特公昭 59-28326 号记载的部花青色素；特开昭 59-89303 号记载的部花青色素；特开平 8-129257 号记载的部花青色素和特开平 8-334897 号记载的苯并吡喃类色素。

以及可以举例特开平 11-209001 号记载的紫外线吸收剂。

本发明中增感色素可以单独或并用两种以上适当使用。并且在本发明的感光性组成物中可以添加具有进一步提高灵敏度或者抑制氧引起的阻聚等作用的公知化合物作为共增感剂。

15 这种共增感剂举例有，胺类，如 M. R. Sander 等著，《Journal of Polymer Society》第十卷 3173 页（1972），特公昭 44-20189 号、特开昭 51-82102 号、特开昭 52-134692 号、特开昭 59-138205 号、特开昭 60-84305 号、特开昭 62-18537 号、特开昭 64-33104 号、Research Disclosure 33825 号记载的化合物等，具体举例有，三乙醇胺、对二甲基氨基安息香酸乙酯、对甲酰二甲基苯胺、对甲基硫代二甲基苯胺等。

20 作为共增感剂另一例的硫醇及硫醚类，如特开昭 53-702 号、特公昭 55-50806 号、特开昭 5-142772 号记载的硫醇化合物，特开昭 56-75643 号的二硫醚化合物等，具体举例有 2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并恶唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基-4-(3H)-喹唑啉、 β -巯基萘等。

25 其他例子还有氨基酸化合物（如 N-苯基甘氨酸等）、特公昭 48-42965 号记载的有机金属化合物（如三丁基锡醋酸盐等）、特公昭 55-34414 号记载的氢给予体、特开平 6-308727 号记载的硫化物（如三聚甲硫醛）、特开平 6-250389 号记载的磷化物（二乙基磷酸酯等）、Si-H、Ge-H 化合物等。

30 本发明中组成物中的光聚合引发剂的使用量对于感光性组成物全体成分的重量优选 0.01~60 重量%，更优选 0.05~30 重量%。

还有,本发明中使用增感色素时,感光性组成物中光聚合引发剂和增感色素的摩尔比优选 99: 1~1: 99,更优选 90: 10~10: 90,最优选 80: 20~20: 80。

使用上述共增感剂时,对于光聚合引发剂 1 重量份优选使用 0.01~50 重量份,更优选 0.02~20 重量份,最优选 0.05~10 重量份。

5 (稳定剂)

还有,本发明中除了以上基本成分之外,为了阻止在感光性组成物制造中或保存中可聚合的具有不饱和双键的聚合性化合物的不必要的热聚合,应该添加少量热聚合防止剂。适当的热聚合防止剂可以举例有氢醌、对甲氧基苯酚、二叔丁基-对甲酚、焦棓酚、叔丁基邻苯二酚、苯醌、4,4'-硫基-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-甲撑双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、N-亚硝基苯基羟胺亚铈盐等。热聚合防止剂的添加量优选为对于全体组成物重量约 0.01 重量%~约 5 重量%。还有,可以根据需要,为了防止因氧引起的聚合阻碍,添加如二十二酸或二十二酸酰胺的高级脂肪酸衍生物等,在涂布后的干燥过程中偏向感光层表面也可。高级脂肪酸衍生物的添加量优选为全体组成物的约 0.5 重量%~约 10 重量%。

15 着色剂等

并且,以感光层的着色为目的,可以添加染料或颜料。根据此,可以提高作为印刷版的制版后的可视性或叫做图像浓度测定机适性的所谓的检板性。作为着色剂,许多染料会降低光聚合类感光层灵敏度,所以作为着色剂尤其优选使用颜料。具体例有酞菁类颜料、偶氮类颜料、碳黑、氧化钛等颜料、乙基紫、结晶紫、偶氮类染料、蒽醌类染料、青色素类染料等染料。染料及颜料的添加量优选全体组成物的约 0.5 重量%~约 5 重量%。

其他添加剂

还可以添加为了改善固化皮膜物性的无机填充剂,其他增塑剂、能够提高感光层表面墨水附着性的感脂化剂等公知的添加剂。

25 作为增塑剂有邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二月桂酯、三甘醇二辛酸酯、二甲基乙醇辛酯、磷酸三甲苯酚酯、己二酸二辛酯、癸二酸二丁酯、甘油三乙酸酯等,在使用粘结剂时,对于全体感光性组成物重量添加 10 重量%以下。

还有,可以添加以提高膜强度(耐刷性)为目的的,为了强化显影后的加热和曝光效果的 UV 引发剂或热交联剂等。

30 此外,还可以设置用于提高感光层和支持体间粘附性或提高非曝光感光层的

显影除去性的添加剂、中间层。例如，通过添加或涂敷具有重氮翁结构的化合物或磷化物等与基板较强相互作用力的化合物，提高粘附性，提高耐刷性，另一方面，通过添加或涂敷聚丙烯酸或聚磺酸等亲水性聚合物，提高非图像区的显影性和耐污性。

- 5 把本发明的感光性组成物涂布于支持体上时溶解于各种有机溶剂来供于使用。这里使用的溶剂有丙酮、甲基乙基酮、环己烷、乙酸乙酯、二氯化乙烯、四氢呋喃、甲苯、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇二甲基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、乙酰丙酮、环己酮、双丙酮醇、乙二醇单甲基醚醋酸酯、乙二醇单乙基醚醋酸酯、乙二醇单异丙基醚、乙二醇单丁基醚醋酸酯、3-甲氧基丙醇、甲氧基甲氧基乙醇、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、丙二醇单甲基醚醋酸酯、丙二醇单乙基醚醋酸酯、3-甲氧基丙基醋酸酯、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、 γ -丁内酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等。这些溶剂可以单独或混合使用。并且涂布溶液中的固态组分的浓度适宜为2~50重量%。

- 15 感光层支持体覆盖量因影响到感光层的灵敏度、显影性、曝光膜的强度和耐刷性，所以应根据用途适宜选择。如果覆盖量过于少，会使耐刷性不充分。另一方面，如果过于多，灵敏度下降，不仅曝光时间加长，而且显影处理也需要长时间，不适宜。作为本发明主要目的的扫描曝光用平版印刷版，其覆盖量优选干燥后的重量为约 0.1g/m^2 ~约 10g/m^2 的范围。更优选 $0.5\sim 5\text{g/m}^2$ 。

20 支持体

- 为了得到作为本发明主要目的的平版印刷版，最好把上述感光层设置在表面为亲水性的支持体上。亲水性的支持体可以使用现有公知的用于平版印刷版的亲水性支持体，没有特别限制。使用的支持体最好是尺寸稳定的板状物，例如纸、层压塑料（如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等）的纸、金属板（如铝、锌、铜等）、塑料薄膜（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、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚乙烯乙缩醛等）、层压或蒸镀上述金属的纸或塑料薄膜等，也可以对这些表面根据需要进行旨在赋予亲水性或提高强度等的适宜的公知的物理性、化学性处理。

- 30 尤其优选的支持体举例有纸、聚酯薄膜或铝板，其中尤其优选尺寸稳定性

好，比较廉价，根据需要进行表面处理的能够提供亲水性或强度优异的表面的铝板。还有，如特公昭 48-18327 号记载的在聚对苯二甲酸亚乙酯薄膜上结合了铝板的复合薄片也合适。

适用的铝板为纯铝板或以铝为主成分的含有微量其他元素的合金板，或者也可以是层压或蒸镀铝的塑料薄膜。铝合金所含的其他元素有硅、铁、锰、铜、镁、铬、锌、铋、镍、钛等。合金中的其他元素的含量最高也要在 10 重量%以下。本发明中尤其适用的铝为纯铝，但因完全纯的铝在精炼技术制造上有困难，所以也可以含有微量的其他元素。这样，适用于本发明的铝板的组成并不特定，可以适宜使用现有公知公用材料的铝板。用于本发明的铝板厚度为 0.1mm～0.6mm 左右，优选 0.15mm～0.4mm，更优选 0.2mm～0.3mm。

还有，具有金属尤其是铝表面的支持体时，优选进行表面粗糙化（做砂网眼）处理，硅酸钠、氟化锆酸钾、磷酸盐等的水溶液的浸渍处理，或阳极氧化处理等表面处理。

铝板表面粗糙化处理可以用多种方法进行，如机械性表面粗糙化方法、电化学性溶解表面粗糙化方法及化学性选择溶解表面的方法。机械性方法有球研磨法、刷研磨法、喷砂研磨法、抛光研磨法等公知的方法。还有，电化性表面粗糙化法有，在盐酸、硝酸等电解液中通过交流或直流进行的方法。还有，也可以利用如特开昭 54-63902 号公开的组合了两者的方法。还有，在进行铝板表面粗糙化之前，根据需要，为了除去表面的冷轧润滑油，进行如表面活性剂、有机溶剂或碱性水溶液等的脱脂处理。

并且，优选使用表面粗糙化后在硅酸钠水溶液中进行了浸渍处理的铝板。如特公昭 47-5125 号记载的把铝板进行阳极氧化处理后，在碱金属硅酸盐水溶液中进行浸渍处理的铝板适合使用。阳极氧化处理是，在单独或组合两种以上如磷酸、铬酸、硫酸、硼酸等无机酸或草酸、氨基磺酸等有机酸及其盐的水溶液或非水溶液的单独或两种以上组合的电解液中，把铝板作为阳极通电流来实施。

还有，如美国专利第 3658662 号记载的硅酸盐电沉积也有效。

并且，特公昭 46-27481 号、特开昭 52-58602 号、特开昭 52-30503 号公开的实施了电解晶粒的支持体和，组合上述阳极氧化处理及硅酸钠处理的表面处理也有用。

还有，特开昭 56-28893 号公开的依次进行机械性表面粗糙化、化学性刻蚀、

电解晶粒、阳极氧化处理以及硅酸钠处理的也适用。

并且,进行这些处理后,涂敷水溶性树脂,如聚乙烯膦酸、侧链上有磺酸基的聚合物及共聚物、聚丙烯酸、水溶性金属盐(如硼酸锌)或者黄色染料、胺盐等的也适用。

- 5 并且如特开平 7-159983 号公开的共有结合了具有能够通过自由基发生加成反应的官能团的溶胶-凝胶处理基板也适用。

其他优选的例子有在任意支持体上作为表面层设置耐水性的亲水性层的。这种表面层举例有,由如 US3055295 号、特开昭 56-13168 号记载的无机颜料和粘合剂组成的层、由特开平 9-80744 号记载的亲水性膨润层、特表平 8-507727 号
10 记载的氧化钛、聚乙烯醇、硅酸类组成的溶胶凝胶膜等。

这些亲水化处理...为了使支持体表面亲水化而实施以外,还为了防止设置于其上的感光性组成物的有害反应,以及为了提高感光层的粘附性等而设置。

保护层

- 本发明中,对于扫描曝光用平版印刷版,因通常在大气中进行曝光,所以可以
15 在感光性组成物层上进一步设置保护层。保护层防止阻碍在感光层中通过曝光产生的图像形成反应的存在于大气中的碱性物质等低分子化合物向感光层的混入,使其能够在大气中曝光。于是,这种保护层所必须的特性是低分子化合物的透过性要低,并且实质上不阻碍用于曝光的光的透过,与感光层的粘附性优异,而且在曝光后的显影工序容易除去。这种关于保护层的研究一直在进行,
20 在美国专利第 3,458,311 号、特开昭 55-49729 号中详细记载。可用于保护层材料举例有,相对而言,结晶性优异的水溶性高分子化合物,具体来讲已知聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷、酸性纤维素类、明胶、阿拉伯树胶、聚丙烯酸等水溶性聚合物,其中以聚乙烯醇为主成分使用的情况在氧遮断性、显影除去性等基本特性方面具有良好的结果。用于保护层的聚乙烯醇只要是含有为了具有必要的
25 氧遮断性和水溶性的未取代乙烯醇单元,其一部分可以被酯、醚、及乙缩醛取代。还有,一部分同样可以含有其他共聚成分。聚乙烯醇的具体例有,水解 71~100 摩尔%的,分子量以重量平均分子量计算为 300 到 2400 范围的。具体来讲举例有,株式会社クラレ制 PVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、
30 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。

选择保护层的成分（PVA 的选择、添加剂的使用）、涂布量等时除了考虑低分子物质遮断性和显影除去性外，还要考虑连接性和粘附性及耐伤性。一般来说，使用的 PVA 的水解率越高（保护层中的未取代乙烯醇单元含量越高），膜厚越厚，低分子物质遮断性越高，有利于灵敏度。但是，如果一味增加低分子物质遮断性，会在制造时和生保存时产生不必要的聚合反应，或者在图像曝光时，产生不必要的连接、画线变粗等问题。还有，与图像区的粘附性或耐伤性对于版的使用也是极其重要的。即，把由水溶性聚合物构成的亲水性层层积于亲油性的聚合层时，容易产生粘接力不足引起的膜的剥离。对于此，有着旨在改善这两层间的粘接性的多种方案。如美国专利申请第 292501 号、美国专利申请第 44563 号中记载，在主要由聚乙烯醇构成的亲水性聚合物中混合丙烯酸类乳液或非水溶性乙烯吡咯烷-醋酸乙烯酯共聚物等 20~60 重量%，通过层积于聚合层上，得到充分的粘接性。对于本发明中的保护层，可以适用这些公知技术中的任意一种。对于这种保护层的涂布方法，在如美国专利第 3,485,311 号、特开昭 55-49729 号有详细记载。

可以进一步赋予保护层其他功能。如使用激光作为光源时，作为感光性组成物，虽然在该光源波长的感光性优秀，但不希望在其他波长感光。如光源为 750nm 以上的红外区域时，虽然实质上可以在明室使用，但实际上对荧光灯的光等短波光有时也会感光。此时，适合添加对于光源的光透过性优异，并且能够有效吸收 700nm 以下波长光的着色剂（水溶性染料等）。

还有，作为其他例子，如果是光源为 450nm 以下的紫外区域，实质上可以在安全灯下使用。但是实际上，有时会根据 500nm 以上的可见光感光。此时，可以通过添加对于光源的光透过性优异，并且能够有效吸收 500nm 以上光的着色剂（水溶性染料等），在不引起灵敏度下降的情况下，进一步提高安全灯适宜性。

把使用本发明感光性组成物的感光材料作为图像形成材料使用时，通常在图像曝光后，用显影液除去感光层的非曝光区，得到图像。把这些感光性组成物用于平版印刷版制作时的优选显影液举例有，特公昭 57-7427 号记载的显影液，适合使用硅酸钠、硅酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸铵、磷酸氢二铵、偏硅酸钠、碳酸氢钠、氨水等无机碱剂，单乙醇胺或二乙醇胺等有机碱剂的水溶液是合适当。添加至这种碱溶液的浓度为 0.1~

10 重量%，优选 0.5~5 重量%。

还有，这种碱性水溶液中可以根据需要含有少量表面活性剂或苄醇、2-苯氧基醇、2-丁氧基醇等有机溶剂。如美国专利 3375171 号及美国 3615480 号中记载的。

- 5 并且，特开昭 50-26601 号、特开昭 58-54341 号、特公昭 56-39464 号、特公昭 56-42860 号的各公报中记载的显影液也优异。

此外，作为本发明感光组成物的适宜用途的平版印刷版用原版的制版工序中，可以根据需要在曝光前，曝光后，从曝光到显影期间，加热全面。通过这种加热，促进感光层中的图像形成反应，提高灵敏度或耐刷性，有灵敏度稳定的好处。并且，以提高图像强度和耐刷性为目的，对于显影后的图像，全面后
10 加热或者进行全面曝光也有效。通常显影前的加热优选在 150℃以下的温和条件下进行。温度过高，将产生非图像区模糊等问题。显影后的加热使用非常强的条件。通常为 200~500℃的范围。如果温度低，则无法得到充分的图像强化作用，如果过高，则产生支持体的劣质化、图像区的热分解等问题。

- 15 本发明的扫描曝光平版印刷版的曝光方法可以使用公知的方法，不做限定。作为光源优选激光器。例如，作为 350~450nm 波长的能够拿到手的激光器光源可以使用如下的。

气体激光器有，Ar 离子激光器（364nm、351nm、10mW~1W）、Kr 离子激光器（356nm、351nm、10mW~1W）、He-Cd 激光器（441nm、325nm、
20 1mW~100mW）；

固体激光器有，Nd: YAG(YVO₄)和 SHG 结晶×两次的组合(355nm、5mW~1W)、Cr: LiSAF 和 SHG 结晶的组合（430nm、10mW）；

半导体激光器类有 KNbO₃、环共振器（430nm、30mW）、导波型波长变换元件和 AlGaAs、InGaAs 半导体的组合（380nm~450nm、5mW~100mW）、
25 导波型波长变换元件和 AlGaInP、AlGaAs 半导体的组合（300nm~350nm、5mW~100mW）、AlGaInN（350nm~450nm、5mW~30mW）。

此外，作为脉冲激光器有 N₂ 激光器（337nm、脉冲 0.1~10mJ）、XeF（351nm、脉冲 10~250mJ）。

其中，从波长特性和成本角度考虑，尤其优选的是 AlGaInN 半导体激光器（市
30 售 InGaN 类半导体激光器 400~410nm、5~30mW）。

此外, 作为 450nm~700nm 的能够拿到手的光源有 Ar+激光器(488nm)、YAG-SHG 激光器(532nm)、He-Ne 激光器(633nm)、He-Cd 激光器、红色半导体激光器(650~690nm)、以及作为 700nm~1200nm 的能够拿到手的光源有半导体激光器(800~850nm)、Nd-YAG 激光器(1064nm)可适合使用。

- 5 此外, 还可以使用超高压、高压、中压、低压的各水银灯、荧光灯、弧光灯、氙气灯、卤化金属灯、紫外激光灯(ArF 受激准分子激光器、KrF 受激准分子激光器等)、放射线有电子束、X 线、离子束、远红外线等, 但从廉价方面考虑尤其优选上述的 350nm 以上的激光光源。

- 10 还有, 曝光机构可以用内面鼓(トラム)方式、外面鼓方式、平版方式等任何一种。还有, 本发明的感光层成分使用高水溶性物质, 虽然也可以溶于中性水或弱碱性水, 但这种构成的平版印刷版可以装填于印刷机上后, 在机上进行曝光-显影的方式。

- 15 还有, 本发明光可聚组成物的用途除了扫描曝光用平版印刷版外, 还可以广泛地用于作为光固化树脂用途所知的地方, 比如适用于根据需要与阳离子聚合性化合物并用的液状感光性组成物, 可以得到高灵敏度的光造型用材料。还有, 利用伴随光聚合的折射率的变化, 可以用作全息材料。利用伴随光聚合的表面粘着性的变化还可以应用于各种复写材料(剥离感光材料、增色显影感光材料等)。还适用于微胶囊的光固化。也应用于光致抗蚀剂等电子材料制造、墨水或涂料、粘合剂等的光固化树脂材料。

20 具体实施方式

下面根据实施例进一步具体说明本发明, 但本发明的范围并不局限于这些。

<一般合成法>

合成本发明聚合物是, 通过聚合具有通式(I)的结构的单体(单体的合成法在特开 2001-97127 号记载), 或者与现有单体共聚得到。

25 支持体的调制

- 30 把厚度 0.3mm 的铝板浸渍于 60℃的 10 重量%氢氧化钠中 25 秒进行刻蚀后, 用流水水洗后用 20 重量%硝酸中和清洗, 然后水洗。把该板用正弦波交变波形电流在 1 重量%硝酸水溶液中, 用 300 库仑/dm²的阳极电量进行电解表面粗糙化处理。紧接着在 1 重量%氢氧化钠水溶液中用 40℃浸渍 5 秒后浸渍于 30 重量%硫酸水溶液中, 用 60℃进行 40 秒デスマット处理后, 在 20 重量%硫酸水溶

液中,用电流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 进行两分钟阳极氧化处理,以使阳极氧化膜的厚度为 $2.7\text{g}/\text{m}^2$ 。测定其表面厚度的结果,为 $0.3\mu\text{m}$ (根据 JIS B0601 的 Ra 表示)。

在这样处理的基板背面将如下底面涂层涂布液用棒涂机涂布后在 100°C 干燥 1 分钟,制成设置有干燥后的涂布量为 $70\text{mg}/\text{m}^2$ 的底面涂层的支持体。

5 溶胶-凝胶反应液

四乙基硅酸酯	50 重量份
水	20 重量份
甲醇	15 重量份
磷酸	0.05 重量份

10 混合并搅拌上述成分,则在约 5 分钟后开始发热。反应 60 分钟后,加入如下液体,调制底面涂层涂布液。

焦赈酚甲醛缩合树脂 (分子量 2000)	4 重量份
二甲基邻苯二甲酸酯	5 重量份
氟类表面活性剂 (N-丁基全氟辛烷磺胺乙基丙烯酸酯)	0.7 重量份/聚环氧乙烷

15 丙烯酸酯共聚物: 分子量 2 万)

甲醇二氧化硅溶胶 (日产化学工业 (株) 制, 甲醇 30 重量%)	50 重量份
甲醇	800 重量份

感光层的调制

在这样处理的铝板上涂布如下组成的感光性组成物,使其干燥涂布量为 $1.5\text{g}/\text{m}^2$,在 100°C 干燥 1 分钟形成感光层。

感光层形成溶液

下表-A 的本发明或比较的聚合物[X]	2.0g
下表-A 的与上述聚合物交联反应的化合物[Y]	2.0g
下表-A 的增感色素 [Z]	0.2g
25 下表-A 的氧生成剂 [A]	0.2g
下表-A 的着色剂 [B]	0.1g
下表-A 的稳定剂 [C]	0.01g
氟类表面活性剂 (メガファック F-177: 大日本インキ化学工业 (株) 制)	
	0.03g
30 甲基乙基酮	20g

1-甲氧基-2-丙醇 . 20g

耐刷性的评价

- 把上述感光材料用对应于各感光材料的激光器扫描曝光（曝光量 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ ），形成 1% 网点（图象中最亮处），曝光后用热板在 150°C 进行 60 秒
- 5 加热处理，然后用如下显影液显影。得到的印刷版用ハイデル KOR-D 机印刷后，把所刷张数作为耐刷性的指标进行相对比较。（将比较例 1 设为 200）制造上指标越大越好。将其结果示于下表-B。

（显影液的组成）

	DP-4（富士写真フィルム社制）	65.0g
10	水	880.0g
	リボミン LA（20% 水溶液，ライオン（株）社制）	50.0g

（保存稳定性的评价）

- 把激光器曝光前的上述感光材料在高温条件下（ 60°C ）放置 3 日，然后把该保存后的感光材料用与前面所述的同样的激光器曝光，算出记录所需的能量值，
- 15 求出高温保存前后的能量比（高温保存后的能量/高温保存前的能量）。当该能量比在 1.1 以下时在制造上优良，对保存稳定性也好。

将其结果示于下表-B。

【表9】

<表-A: 感光材料>

	X	Y	Z	A	B	C	曝光光源 (nm)
实施例 1	P1-1	无	Z-1	无	B-1	C-1	351
实施例 2	P1-5	无	Z-1	无	B-1	C-1	351
实施例 3	P1-8	Y-1	Z-1	无	B-2	C-1	351
实施例 4	P2-1	Y-2	无	无	B-1	无	351
实施例 5	P2-6	Y-2	无	无	B-2	无	351
实施例 6	P2-10	Y-3	无	无	B-2	无	351
实施例 7	P3-1	Y-4	无	A-1	B-1	无	351
实施例 8	P3-8	Y-5	无	A-2	B-1	无	351
实施例 9	P3-12	Y-6	无	A-1	B-1	无	351
实施例 10	P1-2	无	Z-2	无	B-1	C-1	830
实施例 11	P1-4	无	Z-3	无	B-1	C-1	830
实施例 12	P2-3	Y-2	Z-2	无	B-1	无	830
实施例 13	P2-11	Y-2	Z-3	无	B-2	无	830
实施例 14	P3-2	Y-3	Z-3	A-1	B-1	无	830
实施例 15	P3-5	Y-4	Z-3	A-2	B-2	无	830
实施例 16	P3-9	Y-4	Z-2	A-2	B-1	无	830
实施例 17	P3-10	Y-5	Z-2	A-1	B-2	无	830
比较例 1	X-1	无	Z-1	无	B-1	C-1	351
比较例 2	X-2	无	Z-1	无	B-1	C-1	351
比较例 3	X-3	Y-1	Z-1	无	B-2	C-1	351
比较例 4	X-4	Y-2	无	无	B-1	无	351
比较例 5	X-5	Y-2	无	无	B-2	无	351
比较例 6	X-6	Y-3	无	无	B-2	无	351
比较例 7	X-7	Y-4	无	A-1	B-1	无	351
比较例 8	X-8	Y-5	无	A-2	B-1	无	351
比较例 9	X-9	Y-6	无	A-1	B-1	无	351
比较例 10	X-10	无	Z-2	无	B-1	C-1	830
比较例 11	X-11	无	Z-3	无	B-1	C-1	830
比较例 12	X-12	Y-2	Z-2	无	B-1	无	830
比较例 13	X-13	Y-2	Z-3	无	B-2	无	830
比较例 14	X-14	Y-3	Z-3	A-1	B-1	无	830
比较例 15	X-15	Y-4	Z-3	A-2	B-2	无	830
比较例 16	X-16	Y-4	Z-2	A-2	B-1	无	830
比较例 17	X-17	Y-5	Z-2	A-1	B-2	无	830

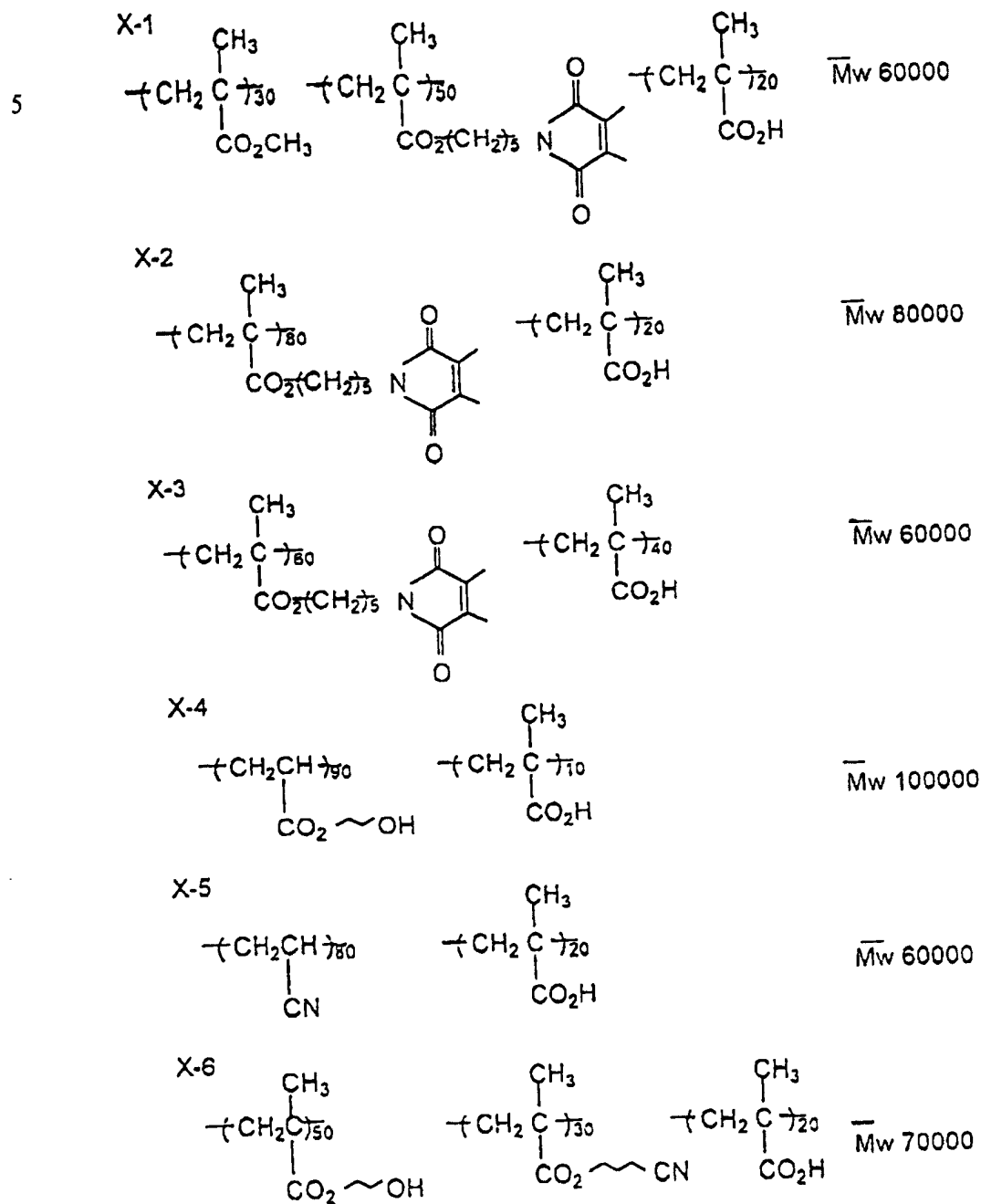
【表 10】

<表 B: 评价结果>

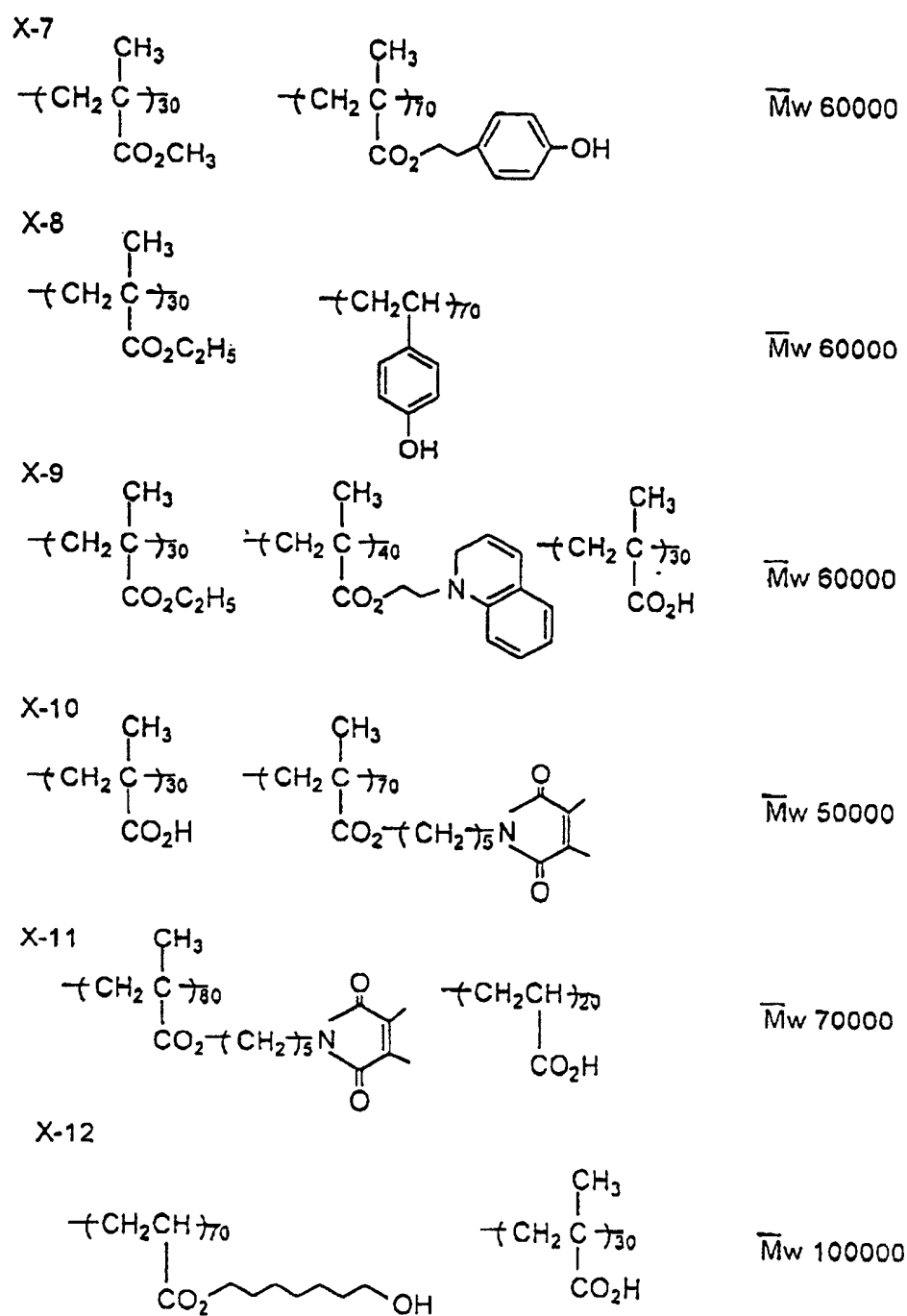
	耐刷指数	保存稳定性
实施例 1	200	1.1
实施例 2	200	1.1
实施例 3	200	1.1
实施例 4	180	1.05
实施例 5	200	1.05
实施例 6	200	1.1
实施例 7	200	1.0
实施例 8	180	1.0
实施例 9	200	1.0
实施例 10	180	1.1
实施例 11	180	1.05
实施例 12	200	1.1
实施例 13	200	1.1
实施例 14	200	1.05
实施例 15	200	1.0
实施例 16	180	1.0
实施例 17	200	1.0
比较例 1	120	1.5
比较例 2	120	1.5
比较例 3	120	1.5
比较例 4	120	2.0
比较例 5	130	1.5
比较例 6	130	1.5
比较例 7	100	1.5
比较例 8	120	1.5
比较例 9	120	1.5
比较例 10	90	1.5
比较例 11	120	1.5
比较例 12	100	1.5
比较例 13	110	2.0
比较例 14	100	2.0
比较例 15	110	1.5
比较例 16	110	1.5
比较例 17	120	1.5

[化学式 23]

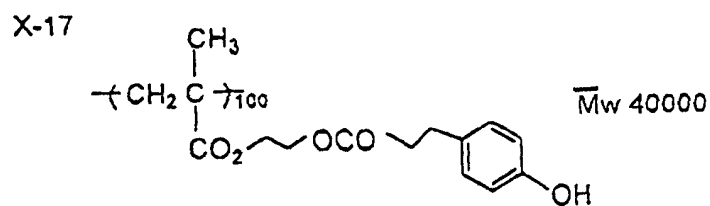
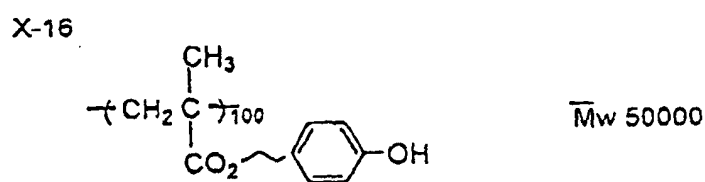
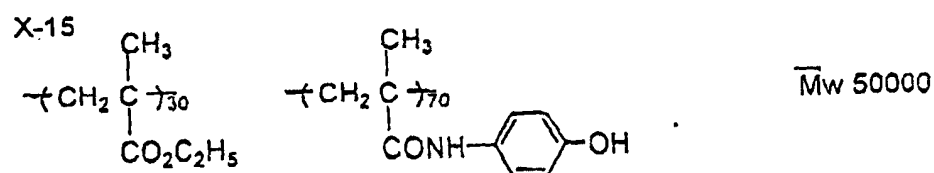
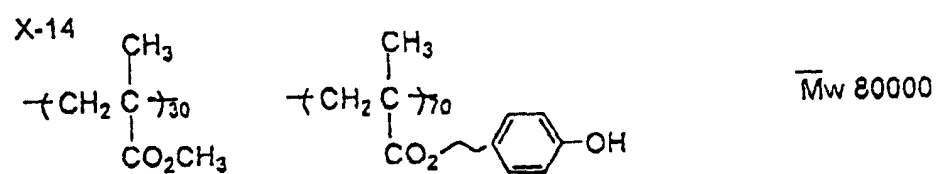
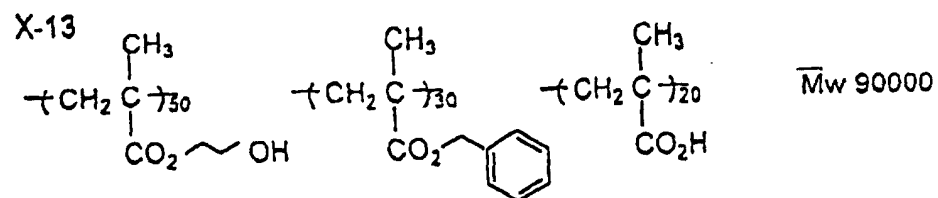
表 A 中的化合物



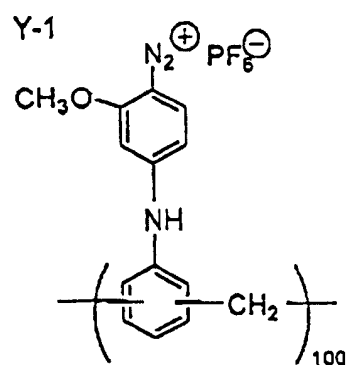
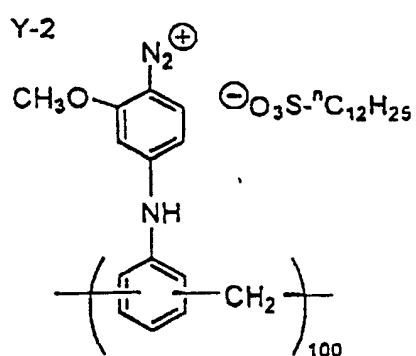
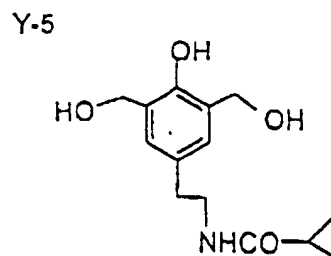
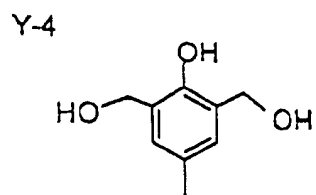
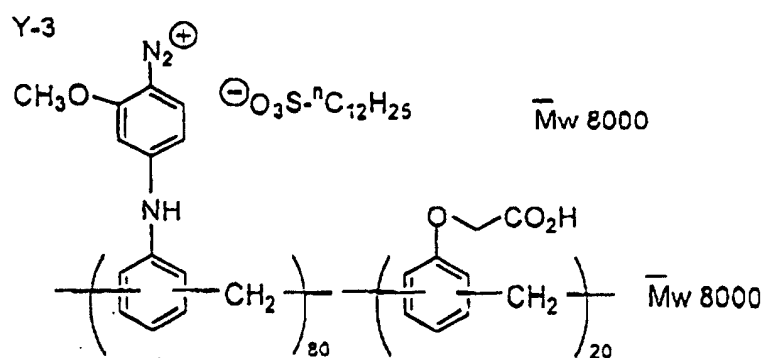
【化 2 4】



【化 25】



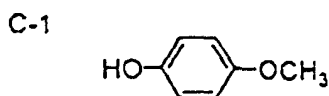
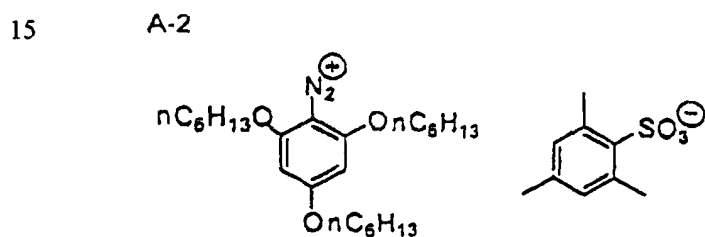
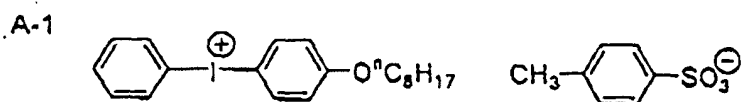
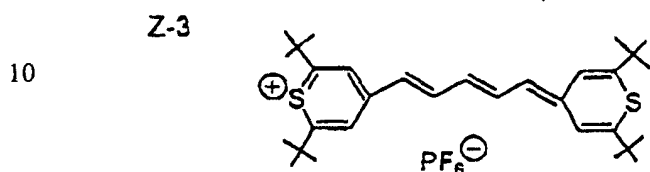
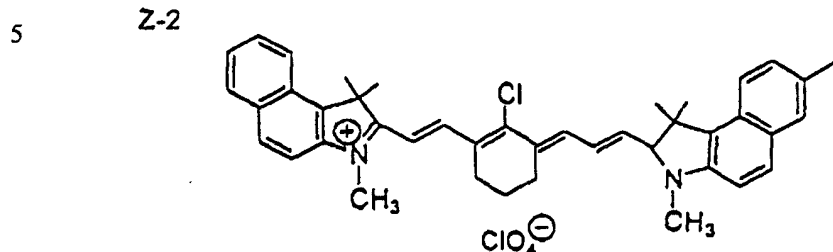
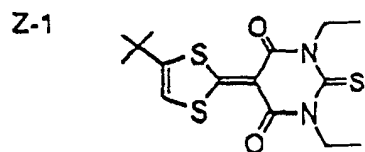
【化 2 6】

 $\bar{M}_w$ 5000 $\bar{M}_w$ 8000

Y-6 甲阶酚醛树脂

 $\bar{M}_w$ 4000

【化 2 7】



从表-B 可知, 本发明的感光材料为高耐刷性, 保存稳定性也好。

25 <具有通式 (I) 所示结构的单体的合成>

上述通式 (I) 的化合物可以用含有相应丙烯酸基的化合物通过日本接着学会发行的《接着の技术》Vol.14 No.4 (1995) 通卷 37 号 p.2 记载的方法容易合成。

<聚合具有通式 (I) 所示结构的单体得到的聚合物的合成>

合成例 1: 化合物 P-1

30 在烧瓶内混合单体 A-1 (0.8mol) 和甲基丙烯酸 (0.2mol)、V-65 (和光纯药

社制, 偶氮类热聚合引发剂) (0.03mol)、N,N-二甲基乙酰胺 (1L), 在 70℃ 搅拌 5 个小时。反应后将反应液边搅拌边缓慢加入到 5L 水中, 析出白色粉末。过滤该粉末, 并干燥, 得到产率收量 90% 的 P-1。该物质的结构用 NMR、IR、GPC 确认。

5 合成例 2: 化合物 P-8

在烧瓶内混合 A-81 (0.6mol) 和丙烯酸 (0.4mol)、V-65 (和光纯药社制, 偶氮类热聚合引发剂) (0.02mol)、N,N-二甲基乙酰胺 (1L), 在 70℃ 搅拌 5 个小时。反应后将反应液边搅拌边缓慢加入到 5L 水中, 析出白色粉末。过滤该粉末, 并干燥, 得到产率 85% 的 P-9。该物质的结构用 NMR、IR、GPC 确认。

10 合成例 3: 化合物 P-16

在烧瓶内混合 A-17 (0.5mol) 和甲基丙烯酸 (0.3mol)、苄基丙烯酸酯 (0.2mol)、V-65 (和光纯药社制, 偶氮类热聚合引发剂) (0.03mol)、N,N-二甲基乙酰胺 (1L), 在 70℃ 搅拌 5 个小时。反应后将反应液边搅拌边缓慢加入到 5L 水中, 析出白色粉末。过滤该粉末, 并干燥, 得到收量 90% 的 P-16。

15 该物质的结构用 NMR、IR、GPC 确认。

如上所述, 可以合成具体例所示的全部聚合物。

实施例 101~125 及比较例 101~125

支持体的调制

把厚度 0.3mm 的铝板浸渍于 60℃ 的 10 重量%氢氧化钠中 25 秒进行刻蚀后, 20 用流水水洗后用 20 重量%硝酸中和清洗, 接着水洗。把该板用正弦波交变波形电流在 1 重量%硝酸水溶液中, 用 300 库仑/dm² 的阳极电量进行电解表面粗糙化处理。紧接着在 1 重量%氢氧化钠水溶液中用 40℃ 浸渍 5 秒后浸渍于 30 重量%硫酸水溶液中, 用 60℃ 进行 40 秒デスマット处理后, 在 20 重量%硫酸水溶液中, 用电流密度 2A/dm² 进行两分钟阳极氧化处理, 以使阳极氧化膜的厚度为 25 2.7g/m²。测定其表面厚度的结果, 为 0.3μm (根据 JIS B0601 的 Ra 表示)。

在这样处理的基板背面将如下底面涂层涂布液用棒涂机涂布后在 100℃ 干燥 1 分钟, 制成设置有干燥后的涂布量为 70mg/m² 的底面涂层层的支持体。

溶胶-凝胶反应液

四乙基硅酸盐	50 重量份
30 水	20 重量份

	甲醇	15 重量份
	磷酸	0.05 重量份
	混合并搅拌上述成分, 则在约 5 分钟后开始发热。反应 60 分钟后, 加入如下液体, 调制底面涂层涂布液。	
5	焦赈酚甲醛缩合树脂(分子量 2000)	4 重量份
	二甲基邻苯二甲酸酯	5 重量份
	氟类表面活性剂(N-丁基全氟辛烷磺胺乙基丙烯酸酯0.7 重量份/聚环氧乙烷丙烯酸酯共聚物: 分子量 2 万)	
	甲醇二氧化硅溶胶(日产化学工业(株)制, 甲醇 30 重量%)	50 重量份
10	甲醇	800 重量份
	(感光层的调制)	
	在这样处理的铝板上涂布如下组成的感光性组成物, 使其干燥涂布量为 1.5g/m ² , 在 100℃干燥 1 分钟形成感光层。	
	(感光层形成溶液)	
15	下表-C 的本发明或比较的聚合物[X]	2.0g
	下表-C 的光聚合引发剂[Y]	0.3g
	下表-C 的聚合性化合物[R]	2.5g
	下表-C 的添加剂[S]	0.4g
	氟类表面活性剂(メガファック F-177:	
20	大日本インキ化学工业(株)制)	0.03g
	(光聚合禁止剂)	
	N-亚硝基苯基羟胺铝盐	0.01g
	颜料分散物	2.0g
	颜料分散物的组成	
25	组成: Pigment Blue 15: 6	15 重量份
	烯丙基甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸聚合物	10 重量份
	(共聚物摩尔比 83/17)	
	环己酮	15 重量份
	甲氧基丙基醋酸酯	20 重量份
30	丙二醇单甲基醚	40 重量份

甲基乙基酮	20g
-------	-----

丙二醇单甲基醚	20g
---------	-----

(保护层的调整)

在上述感光层的一部分(示于下表-C), 在其感光层上涂布聚乙烯醇(皂化度 98 摩尔%, 聚合度 550) 3 重量%的水溶液, 使其干燥涂布重量为 2g/m^2 , 在 100°C 干燥 2 分钟。

(耐刷性的评价)

把上述感光材料用对应于各感光材料的激光器扫描曝光, 形成 1%网点(图像中最亮处), 曝光后用热板在 120°C 进行 20 秒加热处理, 然后用如下显影液显影。这时得到的感光材料作为印刷版, 用ハイデル KOR-D 机印刷后, 把所刷张数作为耐刷性的指标进行相对比较。(将比较例 101 设为 100) 制造上指标越大越好。将其结果示于下表-D。

显影液的组成

DP-4 (富士写真フィルム社制)	65.0g
15 水	880.0g
リボミン LA (20%水溶液, ライオン(株)社制)	50.0g

保存稳定性的评价

把激光器曝光前的上述感光材料在高温条件下(60°C)放置 3 日, 然后把该保存后的感光材料用与前面所述的同样的激光器曝光, 算出记录所需的能量值, 求出高温保存前后的能量比(高温保存后的能量/高温保存前的能量)。当该能量比在 1.1 以下时在制造上优良, 对保存稳定性也好。

将其结果示于下表-D。

[表 9]

<表-C：感光材料>

		X	Y	R	S	保护层的有无	光源(nm)
实施例	101	P-1	Y-1	R-1	无	有	400
实施例	102	P-4	Y-1	R-1	无	有	400
实施例	103	P-6	Y-2	R-2	S-1	有	400
实施例	104	P-8	Y-2	R-2	无	有	400
实施例	105	P-9	Y-1	R-3	S-3	有	400
实施例	106	P-14	Y-2	R-3	S-4	有	400
实施例	107	P-17	Y-2	R-1	S-2	有	400
实施例	108	P-20	Y-2	R-1	无	有	400
实施例	109	P-21	Y-1	R-2	S-1	有	400
比较例	101	XP-1	Y-1	R-1	无	有	400
比较例	102	XP-4	Y-1	R-1	无	有	400
比较例	103	XP-6	Y-2	R-2	S-1	有	400
比较例	104	XP-8	Y-2	R-2	无	有	400
比较例	105	XP-9	Y-1	R-3	S-3	有	400
比较例	106	XP-14	Y-2	R-3	S-4	有	400
比较例	107	XP-17	Y-2	R-1	S-2	有	400
比较例	108	XP-20	Y-2	R-1	无	有	400
比较例	109	XP-21	Y-1	R-2	S-1	有	400
实施例	110	P-1	Y-3	R-1	无	有	532
实施例	111	P-4	Y-3	R-1	无	有	532
实施例	112	P-6	Y-4	R-1	S-1	有	532
实施例	113	P-8	Y-4	R-3	S-2	有	532
实施例	114	P-9	Y-5	R-3	S-3	有	532
实施例	115	P-14	Y-4	R-3	S-4	有	532
实施例	116	P-17	Y-4	R-2	S-2	有	532
实施例	117	P-21	Y-3	R-2	无	有	532
比较例	110	XP-1	Y-3	R-1	无	有	532
比较例	111	XP-4	Y-3	R-1	无	有	532
比较例	112	XP-6	Y-4	R-1	S-1	有	532
比较例	113	XP-8	Y-4	R-3	S-2	有	532
比较例	114	XP-9	Y-5	R-3	S-3	有	532
比较例	115	XP-14	Y-4	R-3	S-4	有	532
比较例	116	XP-17	Y-4	R-2	S-2	有	532
比较例	117	XP-21	Y-3	R-2	无	有	532
实施例	118	P-1	Y-5	R-2	无	无	830
实施例	119	P-4	Y-6	R-2	无	无	830
实施例	120	P-6	Y-6	R-1	S-5	无	830
实施例	121	P-8	Y-7	R-2	S-5	无	830
实施例	122	P-9	Y-7	R-2	S-6	无	830
实施例	123	P-14	Y-8	R-1	S-7	无	830
实施例	124	P-17	Y-8	R-2	无	无	830
实施例	125	P-21	Y-9	R-2	无	无	830
比较例	118	XP-1	Y-5	R-2	无	无	830
比较例	119	XP-4	Y-6	R-2	无	无	830
比较例	120	XP-6	Y-6	R-1	S-5	无	830
比较例	121	XP-8	Y-7	R-2	S-5	无	830
比较例	122	XP-9	Y-7	R-2	S-6	无	830
比较例	123	XP-14	Y-8	R-1	S-7	无	830
比较例	124	XP-17	Y-8	R-2	无	无	830
比较例	125	XP-21	Y-9	R-2	无	无	830

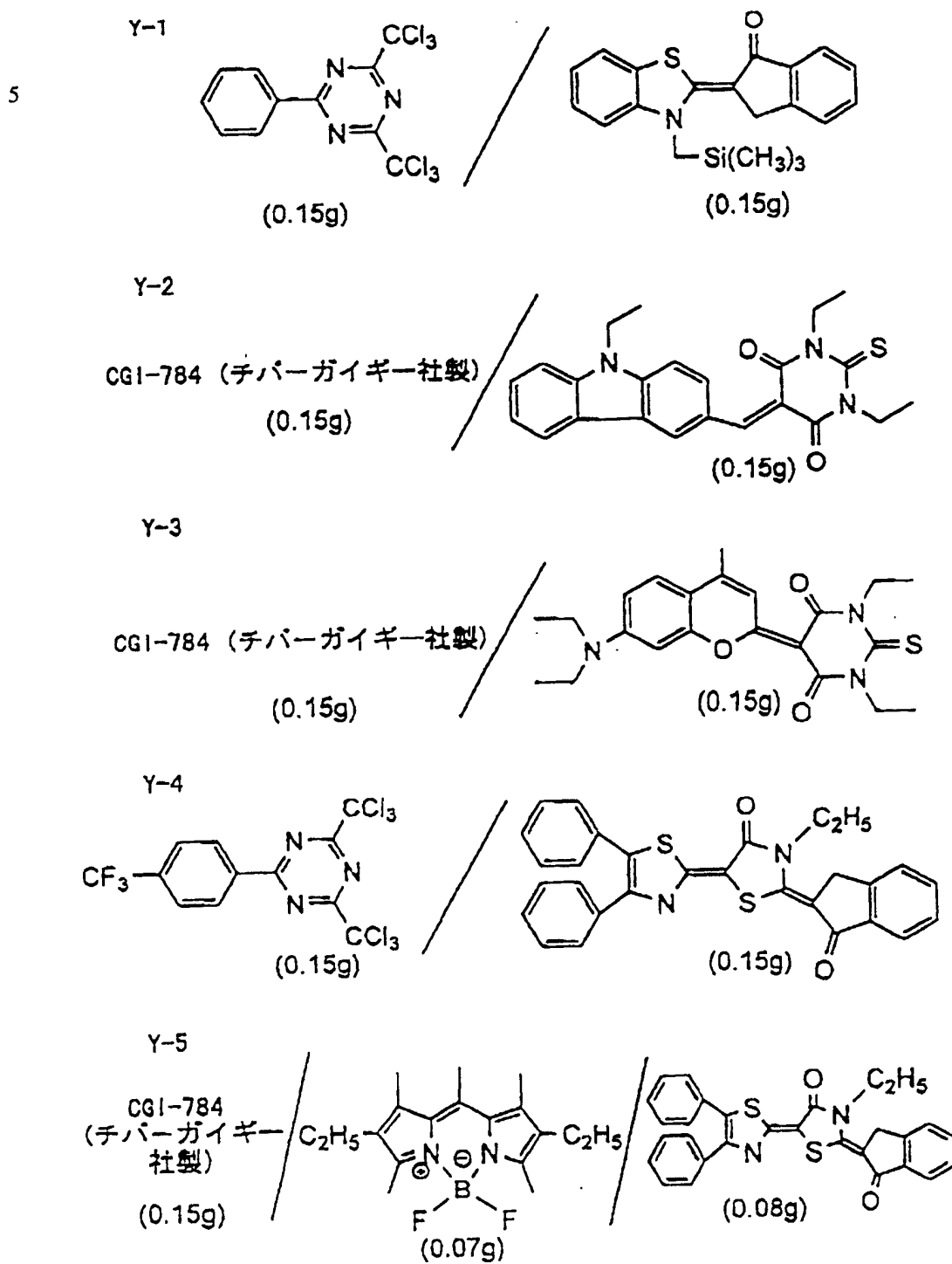
[表 10]

<表-D： 评价结果>

	耐刷指数	保存稳定性
实施例 101	200	1.1
实施例 102	200	1.1
实施例 103	200	1.1
实施例 104	250	1.1
实施例 105	250	1.1
实施例 106	200	1.1
实施例 107	200	1.1
实施例 108	200	1.1
实施例 109	250	1.1
比较例 101	100	3.0
比较例 102	120	2.0
比较例 103	100	3.5
比较例 104	120	2.0
比较例 105	110	1.5
比较例 106	130	3.5
比较例 107	130	2.0
比较例 108	120	3.5
比较例 109	120	4.5
实施例 110	180	1.1
实施例 111	180	1.05
实施例 112	200	1.1
实施例 113	200	1.1
实施例 114	200	1.05
实施例 115	190	1.1
实施例 116	180	1.1
实施例 117	200	1.1
比较例 110	90	3.0
比较例 111	100	2.5
比较例 112	100	3.5
比较例 113	100	2.0
比较例 114	100	2.5
比较例 115	110	3.0
比较例 116	100	2.0
比较例 117	120	4.5
实施例 118	150	1.1
实施例 119	160	1.05
实施例 120	180	1.1
实施例 121	150	1.1
实施例 122	180	1.05
实施例 123	160	1.1
实施例 124	170	1.1
实施例 125	160	1.1
比较例 118	70	2.0
比较例 119	80	3.0
比较例 120	90	3.0
比较例 121	100	2.0
比较例 122	100	1.5
比较例 123	70	3.5
比较例 124	80	1.5
比较例 125	90	2.0

[化学式 24']

实施例中的化合物



[化学式 25']

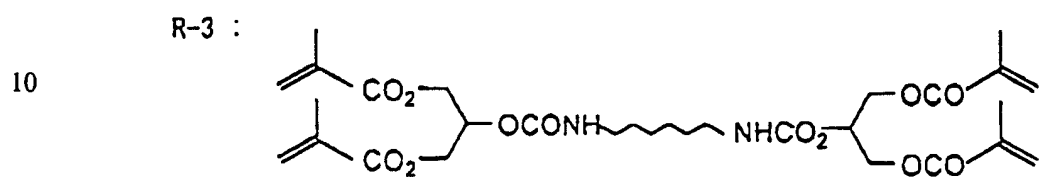
R-1

季戊四醇四丙烯酸酯 (ATMMT)

R-2

5 二季戊四醇六丙烯酸酯 (DPHA)

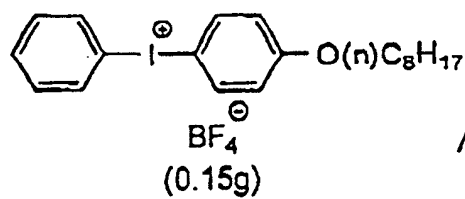
[化学式 26']



【化 28】

5

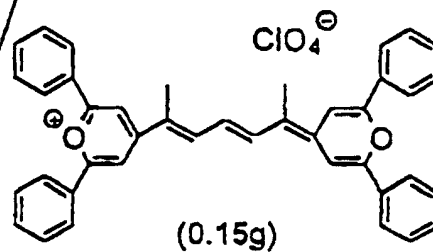
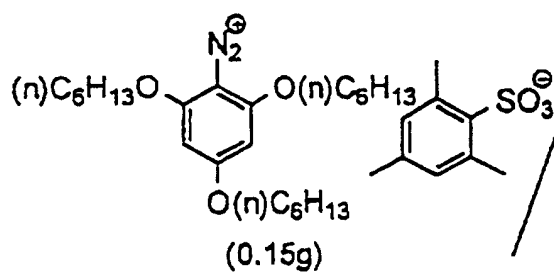
Y-7



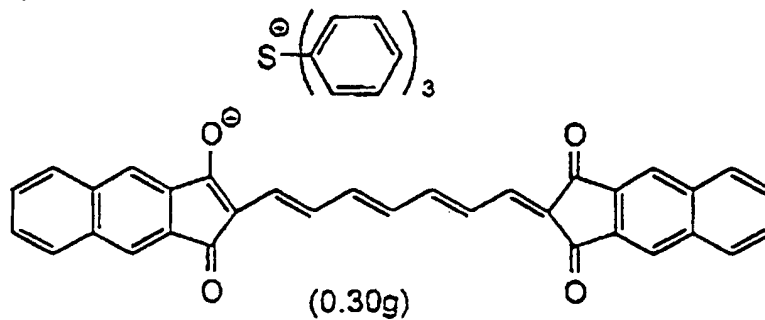
カーボンブラック 7000

(0.15g)

Y-8



Y-9

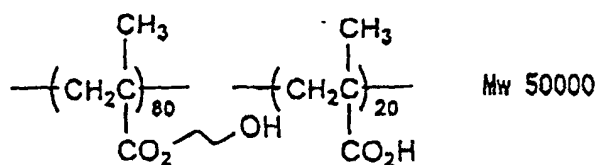


[化学式 29]

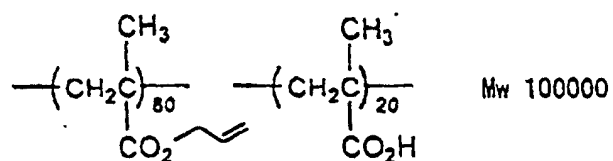
比较例的聚合物

5

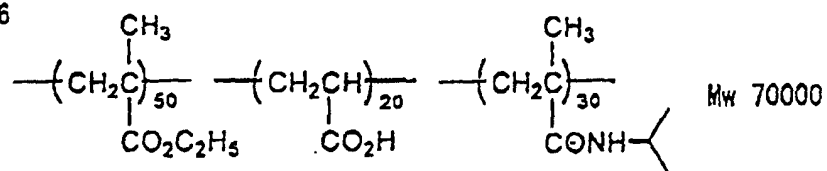
XP-1



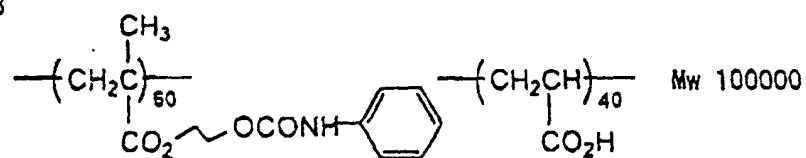
XP-4



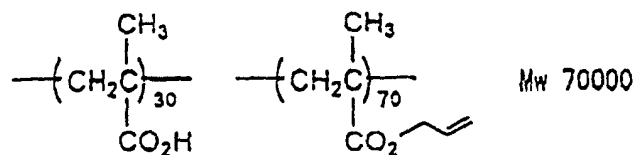
XP-6



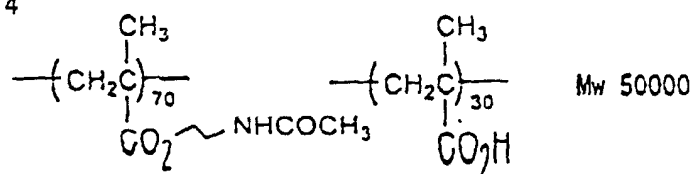
XP-8



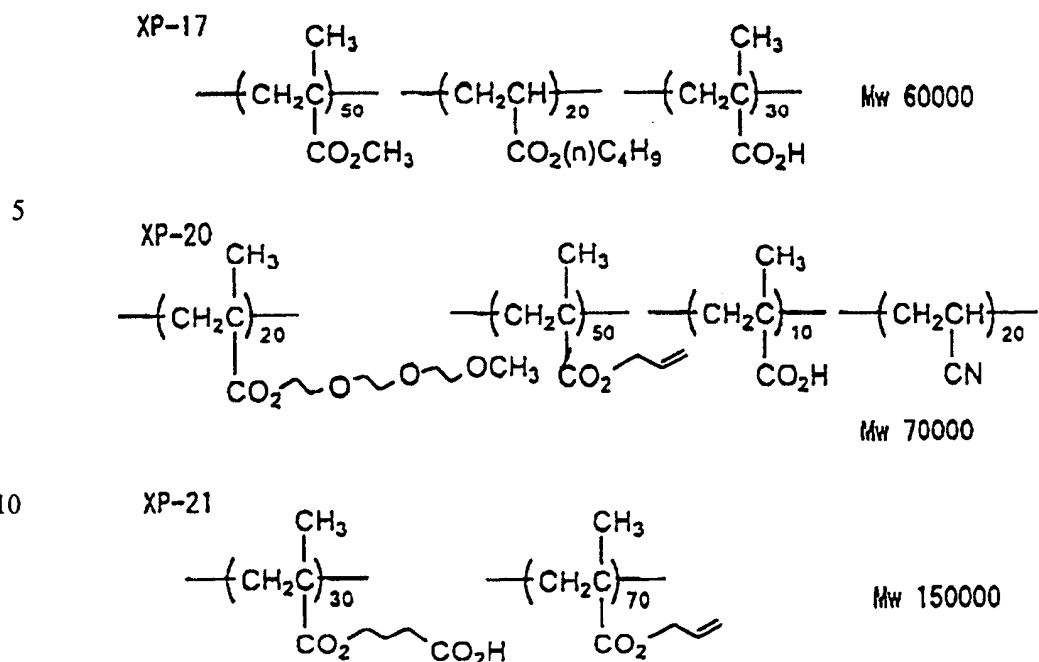
XP-9



XP-14



【化 3 0】



从表-D 可知，本发明的感光材料为高耐刷性，保存稳定性也好。

15 发明效果

本发明的感光性组成物作为粘合剂，通过使用在分子主链侧接 α -杂甲基的高分子，提高了感光性组成物的相溶性、曝光时的交联反应的有效率、涂膜强度。具有由该感光性组成物构成的感光层的负型平版印刷版，通过用放射紫外线、可见光及红外线的激光进行记录，可适合作为从计算机等数字化数据能够直接制版的平版印刷用版材，能够得到感光层的图像区的膜强度良好，耐刷性及保存稳定性优异的平版印刷版，具有极其高的实用性。

还有，根据本发明，尤其对于在图像形成技术中也有望具有最高灵敏度的光自由基聚合类组成物，可以提供感光层的膜强度和保存稳定性优异的感光性组成物。特别是通过用放射紫外线、可见光及红外线的固体激光器及半导体激光器的光进行记录，可提供适合作为从计算机等数字化数据能够直接制版的平版印刷用版材的感光性组成物，并且能够制成感光层的耐刷性及保存稳定性优异的平版印刷版的感光性组成物。