

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007 年 1 月 18 日 (18.01.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/007601 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/313368

(22) 国際出願日: 2006 年 7 月 5 日 (05.07.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-201387 2005 年 7 月 11 日 (11.07.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニ
カミノルタエムジー株式会社 (KONICA MINOLTA
MEDICAL & GRAPHIC, INC.) [JP/JP]; 〒1630512 東
京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): ▲高▼向 保彦
(TAKAMUKI, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒1630512 東京都新
宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号コニカミノルタエム
ジー株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE MATERIAL AND METHOD FOR IMAGE FORMATION

(54) 発明の名称: 平版印刷版材料および画像形成方法

(57) Abstract: This invention provides a lithographic printing plate material characterized by comprising an aluminum support and a photosensitive layer provided on the aluminum support, the photosensitive layer comprising an acid generating agent composition capable of generating an acid upon exposure to a violet laser beam, a compound containing at least one group cationically polymerizable with an acid, and an alkali-soluble polymeric binder, the photosensitive layer being the outermost layer. The lithographic printing plate material is a single-layer material that has high sensitivity, has excellent storage stability under high humidity conditions, and has good reproduction in a highlight part under high-humidity storage conditions. There is also provided a method for image formation using the same.

(57) 要約: 本発明は、アルミニウム支持体上に、バイオレット・レーザ光線の照射により酸を発生し得る酸発生剤組成物、酸でカチオン重合可能な基を少なくとも 1 つ有する化合物及びアルカリ可溶性高分子結合剤を含有する感光層を有し、該感光層が最外層であることを特徴とする平版印刷版材料であり、高感度で、高湿度での保存性に優れた高湿度保存でのハイライト部の再現が良い単層の平版印刷版材料およびそれを用いた画像形成方法が提供できる。



WO 2007/007601 A1

明 細 書

平版印刷版材料および画像形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、コンピュータトウプレートシステム(CTP)に用いられる平版印刷版材料およびそれを用いた画像形成方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、オフセット印刷用の印刷版の作製技術において、画像のデジタルデータをレーザー光源で直接感光性印刷版に記録するCTPが開発され、実用化が進んでいる。

[0003] これらのうち、比較的高い耐刷力を要求される印刷の分野においては、重合可能な化合物を含む画像記録層を有するネガ型の感光層をアルミニウム支持体上に有する印刷版材料を用いることが知られている。なかでも、レーザー光源として安価で、ランニングコストも安く、製版作業も明るい黄色セーフライト下で行えるバイオレットレーザを用いたCTPが普及してきている(例えば、特許文献1参照)。

[0004] しかし上記版材は高感度化のためラジカル重合系が用いられ、酸素遮断層(最外層を形成している)を設ける必要があるがこれにより、製造時のコストアップとなるうえ、現像処理時にこの酸素遮断層を取り除くためプレウォッシュ工程が余分に必要であり、コストアップの要因となっている。このような観点から、酸素遮断層のような余計な層を必要としない平版印刷版材料が望まれている。

[0005] 一方、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸で重合する化合物を含有する最外層としての感光層を有する画像形成材料が知られているが(例えば、特許文献2、3、4参照。)、これらは紫外線硬化や、赤色または赤外レーザによる光熱変換を利用したものであり、バイオレットレーザによる画像形成の記載はない。

[0006] 更に、上記の画像形成材料は、感度がいまだ不十分であり、生版の高湿度での保存性が悪く、ハイライト部の再現が劣化する問題があった。

[0007] 従って、高感度で、かつ平版印刷版材料を高湿度保存してもハイライト部の再現が良い、最外層として感光層を有するCTP用の平版印刷版材料が求められていた。

特許文献1:特開2000-35673号公報

特許文献2:特開平7-128850号公報

特許文献3:特公平7-103171号公報

特許文献4:特開2002-207293号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、本発明の目的は、高感度で、高湿度での保存性に優れ高湿度保存でのハイライト部の再現が良い単層の平版印刷版材料およびそれを用いた画像形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の上記目的は、下記の構成により達成される。

1. アルミニウム支持体上に、バイオレット・レーザ光線の照射により酸を発生し得る酸発生剤組成物、酸でカチオン重合可能な基を少なくとも1つ有する化合物及びアルカリ可溶性高分子結合剤を含有する感光層を有し、該感光層が最外層であることを特徴とする平版印刷版材料。
2. 前記バイオレット・レーザ光線の照射により酸を発生し得る酸発生剤組成物が酸発生剤および350nm～440nmの間に吸収極大を有する色素を含有することを特徴とする1に記載の平版印刷版材料。
3. 前記酸発生剤が鉄アレーン錯体化合物であることを特徴とする1または2に記載の平版印刷版材料。
4. 前記酸発生剤が、下記一般式(1)で表されるハロゲン化合物であることを特徴とする2に記載の平版印刷版材料。

[0010] 一般式(1) $R^1-C(Y)_2-(C=O)-R^2$

(式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基またはシアノ基を表す。 R^2 は、一価の置換基を表す。 R^1 と R^2 が結合して環を形成してもよい。Yはハロゲン原子を表す。)

5. 前記一般式(1)で表されるハロゲン化合物が下記一般式(1')で表されるハロゲン化合物であることを特徴とする4に記載の平版印刷版材料。

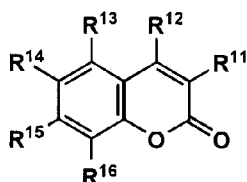
[0011] 一般式(1') $C(Y)_3-(C=O)-X-R^3$

(式中、 R^3 は、一価の置換基を表す。Xは、 $-O-$ または $-NR^4-$ を表す。 R^4 は、水素原子またはアルキル基を表す。 R^3 と R^4 が結合して環を形成してもよい。Yはハロゲン原子を表す。)

6. 前記350～440nmの間に吸収極大を有する色素が下記一般式(2)で表されることを特徴とする2～5のいずれか1項に記載の平版印刷版材料。

[0012] [化1]

一般式(2)

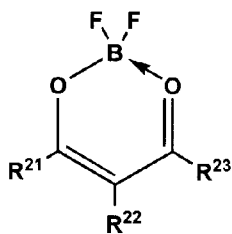


[0013] (式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、カルバモイル基、ウレイド基、スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基またはヒドロキシル基を表す。これらの置換基は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。)

7. 前記350～440nmの間に吸収極大を有する色素が下記一般式(3)で表されることを特徴とする2～5のいずれか1項に記載の平版印刷版材料。

[0014] [化2]

一般式(3)

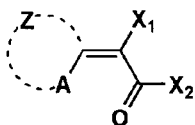


[0015] (式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、少なくとも R^{21} と R^{22} 、もしくは R^{22} と R^{23} が連結し環を形成してもよい。

8. 前記350～440nmの間に吸収極大を有する色素が下記一般式(4)で表されることを特徴とする2～5のいずれか1項に記載の平版印刷版材料。

[0016] [化3]

一般式(4)

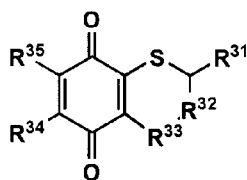


[0017] (式中、AはS原子または NR_1 を表し、 R_1 は置換もしくは非置換のアルキル基または置換もしくは非置換のアリール基を表し、Zは隣接するA及び炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表す。 X_1 、 X_2 はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表し、 X_1 、 X_2 は互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい。)

9. 前記350～440nmの間に吸収極大を有する色素が下記一般式(5)で表されることを特徴とする2～5のいずれか1項に記載の平版印刷版材料。

[0018] [化4]

一般式(5)



[0019] (式中、 R^{31} はアルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、アラルキル基またはヘテロ環基を表す。 R^{32} は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、アラルキル基またはヘテロ環基を表す。 $R^{33} \sim R^{35}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ジアルキルアミノ基またはジアリールアミノ基を表す。 $R^{31} \sim R^{35}$ が表す上記置換基は更に置換基を有してもよい。)

10. 前記感光層が、前記カチオン重合可能な基を少なくとも1つ有する化合物としてエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物またはオキセタン化合物を含有することを特徴とする1～9のいずれか1項に記載の平版印刷版材料。

11. 前記感光層が、前記カチオン重合可能な基を少なくとも1つ有する化合物として、オキセタン化合物並びに、エポキシ化合物およびビニルエーテル化合物の少なくとも一つを含有することを特徴とする10に記載の平版印刷版材料。

12. 前記感光層が、350nm～440nmの間に吸収極大を有する色素を感光層に対して0.1質量%～20質量%、前記カチオン重合可能な基を少なくとも1つ有する化合物を20質量%～80質量%、前記アルカリ可溶性高分子結合剤を15質量%～70質量%含有し、さらに前記酸発生剤を、前記カチオン重合可能な基を少なくとも1つ有する化合物に対して0.1質量%～20質量%含有することを特徴とする2～11のいずれか1項に記載の平版印刷版材料。

13. 1～12のいずれか1項に記載の平版印刷版材料の感光層上にバイオレット・レーザ光線を用いて画像を描画した後、アルカリ性現像液で未露光部を除去する工程を有することを特徴とする画像形成方法。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、高感度で、高湿度での保存性に優れ高湿度保存でのハイライト部の再現が良い単層の平版印刷版材料およびそれを用いた画像形成方法を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下、本発明を実施するための最良の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0022] (酸でカチオン重合可能な基を少なくとも1つ有する化合物)

本発明に用いられる酸でカチオン重合可能な基を少なくとも1つ有する化合物(以下、単に、カチオン重合性モノマーともいう)としては、例えば、特開平6-9714号、特開2001-31892号、特開2001-40068号、特開2001-55507号、特開2001-310938号、特開2001-310937号、特開2001-220526号に例示されているエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、オキセタン化合物などが挙げられる。エポキシ化合物としては、芳香族エポキシド、脂環式エポキシド、脂肪族エポキシドがある。

[0023] 芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジまたはポリグリシジルエーテルであり、例えばビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、ならびにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

[0024] 脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセンまたはシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましい。

[0025] 脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルまたは1,6-ヘキサンジオール、ジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げら

れる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

[0026] これらのエポキシドのうち、高感度化を考慮すると、芳香族エポキシドおよび脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明では、上記エポキシドの1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

[0027] ビニルエーテル化合物としては、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル-*O*-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

[0028] これらのビニルエーテル化合物のうち、ハイライト部の再現性を考慮すると、ジ又はトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では、上記ビニルエーテル化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

[0029] オキセタン化合物は、オキセタン環を有する化合物のことであり、特開2001-220526号、特開2001-310937号に紹介されているような公知のあらゆるオキセタン化合物を使用できる。

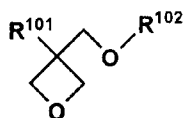
[0030] 本発明で使用するオキセタン化合物は、オキセタン環を1~4個有する化合物が好ましい。オキセタン環を5個以上有する化合物を使用すると、ハイライト部の再現性が十分でなくなってしまう。

[0031] 1個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(101)で示される化合物

等が挙げられる。

[0032] [化5]

一般式(101)

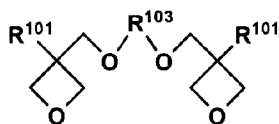


[0033] 一般式(101)において、 R^{101} は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基又はチエニル基である。 R^{102} は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基或いは3-ブテニル基等の炭素数2～6個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メキシベンジル基或いはフェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基或いはブチルカルボニル基等の炭素数2～6個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基或いはブトキシカルボニル基等の炭素数2～6個のアルコキシカルボニル基、又はエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基或いはペンチルカルバモイル基等の炭素数2～6個のN-アルキルカルバモイル基等である。本発明で使用するオキセタン化合物としては、1個のオキセタン環を有する化合物を使用することが、得られる組成物が粘着性に優れ、低粘度で作業性に優れるため、特に好ましい。

[0034] つぎに、2個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(102)で示される化合物等が挙げられる。

[0035] [化6]

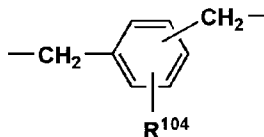
一般式(102)



- [0036] 一般式(102)において、 R^{101} は、前記一般式(101)におけるものと同様の基である。 R^{103} は、例えば、エチレン基、プロピレン基或いはブチレン基等の線状或いは分枝状アルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基或いはポリ(プロピレンオキシ)基等の線状或いは分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基或いはブテニレン基等の線状或いは分枝状不飽和炭化水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシ基を含むアルキレン基、又はカルバモイル基を含むアルキレン基等である。又、 R^{103} は、下記一般式(103)、(104)及び(105)で示される基から選択される2価の基でもある。

[0037] [化7]

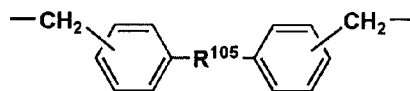
一般式(103)



- [0038] 一般式(103)において、 R^{104} は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基或いはブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、塩素原子或いは臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、又はカルバモイル基である。

[0039] [化8]

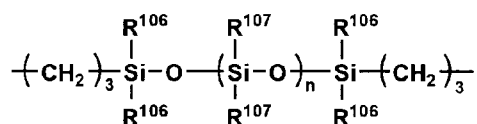
一般式(104)



[0040] 一般式(104)において、 R^{105} は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、SO、 SO_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 又は $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ である。

[0041] [化9]

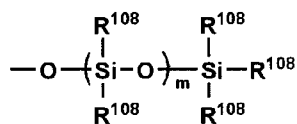
一般式(105)



[0042] 一般式(105)において、 R^{106} は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、又はアリール基である。 n は、0～2000の整数である。 R^{107} はメチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、又はアリール基である。 R^{107} は、下記一般式(106)で示される基でもある。

[0043] [化10]

一般式(106)

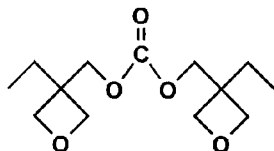


[0044] 一般式(106)において、 R^{108} は、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、又はアリール基である。 m は、0～100の整数である。

[0045] 2個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記オキセタン化合物107、108等が挙げられる。

[0046] [化11]

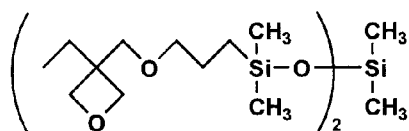
オキセタン化合物107



[0047] オキセタン化合物107は、一般式(102)において、 R^{101} がエチル基、 R^{103} がカルボニル基である化合物である。

[0048] [化12]

オキセタン化合物108

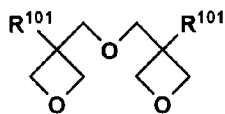


[0049] オキセタン化合物108は、一般式(102)において、 R^{101} がエチル基、 R^{103} が一般式(105)で R^{106} 及び R^{107} がメチル基、 n が1である化合物である。

[0050] 2個のオキセタン環を有する化合物において、上記した化合物以外の好ましい例としては、下記一般式(109)で示される化合物がある。一般式(109)において、 R^{101} は、前記一般式(101)におけるものと同様の基である。

[0051] [化13]

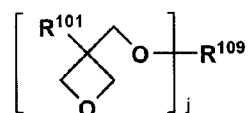
一般式(109)



[0052] 3～4個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(110)で示される化合物等が挙げられる。

[0053] [化14]

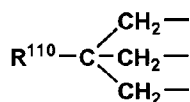
一般式(110)



[0054] 一般式(110)において、 R^{101} は、前記一般式(101)におけるものと同様の基である。 R^{109} は、例えば下記式(111)、(112)、(113)、(114)または(115)で示される3または4価の基等が挙げられる。 j は、3又は4である。

[0055] [化15]

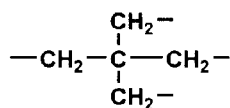
式(111)



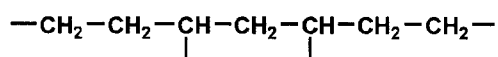
[0056] 式(111)において、 R^{110} はメチル基、エチル基又はプロピル基等の低級アルキル基である。

[0057] [化16]

式(112)

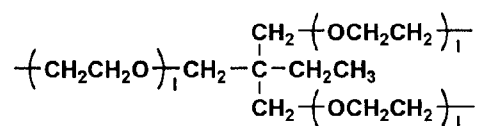


式(113)



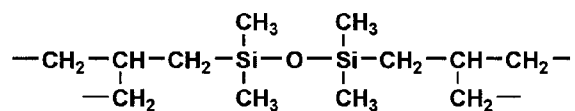
[0058] [化17]

式(114)

[0059] 式(114)において、*l*は1～10の整数である。

[0060] [化18]

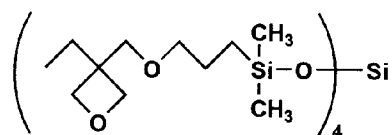
式(115)



[0061] 3～4個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記オキセタン化合物16等が挙げられる。

[0062] [化19]

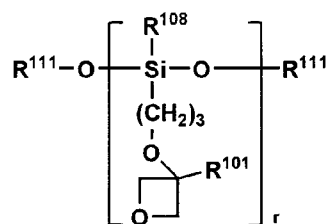
オキセタン化合物116



[0063] さらに、上記した以外の1～4個のオキセタン環を有する化合物の例としては、下記一般式(117)で示される化合物がある。

[0064] [化20]

一般式(117)

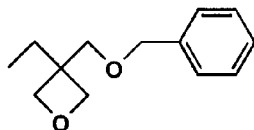


[0065] 一般式(117)において、 R^{108} は式(106)におけるものと同様の基である。 R^{111} はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1～4のアルキル基又はトリアルキルシリル基であり、 R^{101} は式(101)におけるものと同様の基である。 r は1～4である。

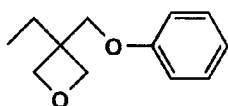
[0066] 本発明で使用するオキセタン化合物の好ましい具体例としては、以下に示すオキセタン化合物118、119、120がある。

[0067] [化21]

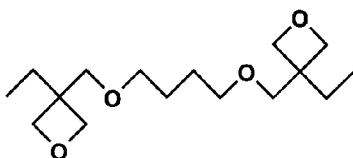
オキセタン化合物118



オキセタン化合物119



オキセタン化合物120



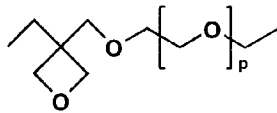
[0068] 上記オキセタン環を有する化合物の製造方法は特に限定されず、従来知られた方法に従えばよく、例えばパティソン(D. B. Pattison, J. Am. Chem. Soc., 3455

, 79(1957))が開示している、ジオールからのオキセタン環合成法等がある。

[0069] 又、これら以外にも、分子量1000～5000程度の高分子量を有する、1～4個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。これらの例として、例えば以下のオキセタン化合物121、122、123が挙げられる。

[0070] [化22]

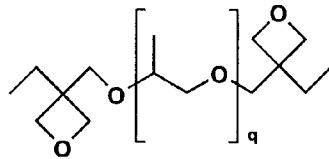
オキセタン化合物121



[0071] ここで、pは20～200である。

[0072] [化23]

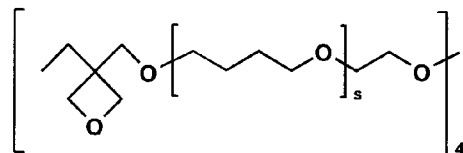
オキセタン化合物122



[0073] ここで、qは15～100である。

[0074] [化24]

オキセタン化合物123



[0075] ここで、sは20～200である。

[0076] 本発明においては、感光層が、カチオン重合性モノマーとして少なくとも1種のオキセタン化合物と、エポキシ化合物及びビニルエーテル化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することが好ましい。

[0077] 感光層中のカチオン重合性モノマーの含有量は、感光層の全重量に対して、好ましくは、20－80質量%、更に好ましくは、40－70質量%である。

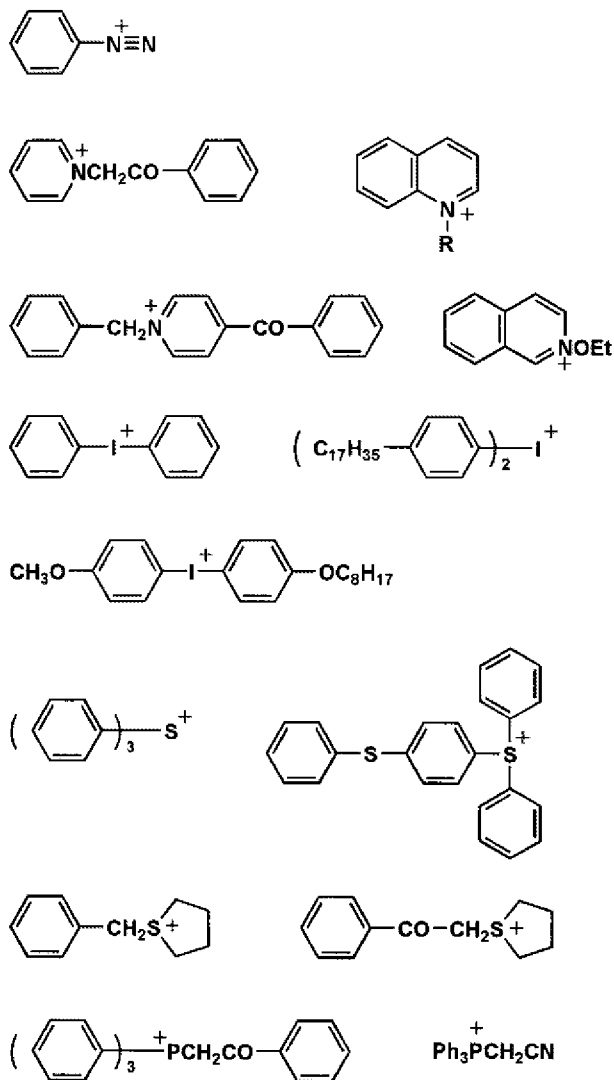
[0078] (酸発生剤組成物)

本発明に係るバイオレット・レーザ光線の照射により酸を発生し得る酸発生剤組成物について説明する。

[0079] 酸発生剤としては、例えば、化学増幅型フォトリソグレイドや光カチオン重合に利用される化合物が用いられる(有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版(1993年)、187～192ページ参照)。本発明に好適な化合物の例を以下に挙げる。

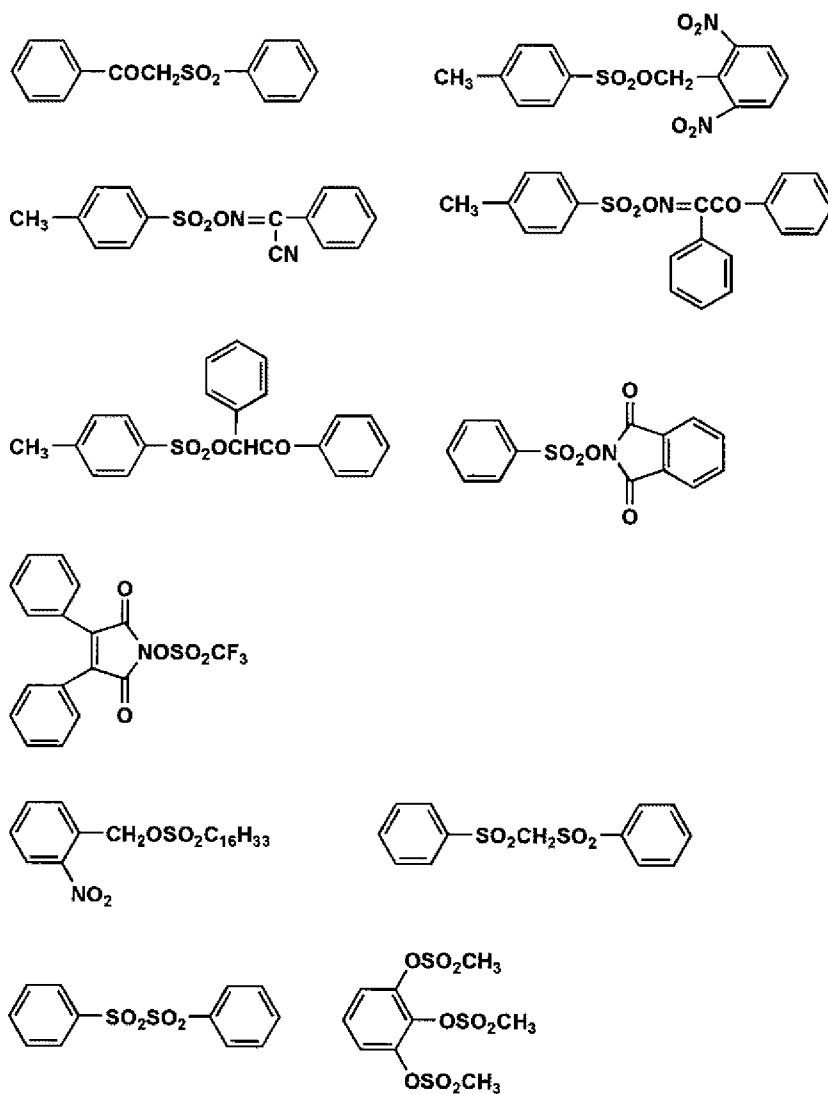
[0080] 第1に、ジアゾニウム、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウムなどの芳香族オニウム化合物の $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , CF_3SO_3^- 塩を挙げることができる。対アニオンとしてボレート化合物をもつものが酸発生能力が高く好ましい。オニウム化合物の具体的な例を以下に示す。

[0081] [化25]



[0082] 第2に、スルホン酸を発生するスルホン化物を挙げることができる。具体的な化合物を以下に例示する。

[0083] [化26]



[0084] 第3に、ハロゲン化水素を光発生するハロゲン化合物も用いることができる。本発明では、このハロゲン化合物が好ましく用いられる。

[0085] 本発明では、ハロゲン化合物として、下記一般式(1)で表されるハロゲン化合物が好ましく用いられる。この中でもさらに、下記一般式(1')で表されるハロゲン化合物が特に、好ましく用いられる。

[0086] 一般式(1) $R^1-C(Y)_2-(C=O)-R^2$

一般式(1)中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基またはシアノ基を表す。 R^2 は、水素または一価の置換基を表す。 R^1 と R^2 が結合して環を形成してもよい。 Y はハロゲン原子

を表す。 R^2 によって表される一価の置換基は、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換の複素環基、置換または未置換のアルコキシ基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアミノ基、あるいは水酸基を表す。

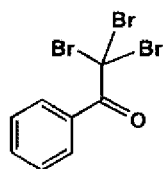
[0087] 一般式(1') $C(Y)_3 - (C=O) - X - R^3$

一般式(1')中、 R^3 は、水素または一価の置換基を表す。 X は、 $-O-$ または $-N$
 R^4- を表す。 R^4 は、水素原子またはアルキル基を表す。 R^3 と R^4 が結合して環を形成してもよい。 Y はハロゲン原子を表す。 R^3 によって表される一価の置換基は、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは、置換または未置換の複素環基を表す。

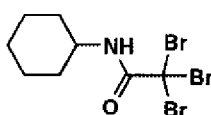
[0088] 一般式(1)で表される構造の具体的として、BR1からBR66の化合物が挙げられる。尚、これらの化合物はハロゲン原子を臭素から塩素に置き換えた化合物も本発明においては好適に用いることができる。

[0089] [化27]

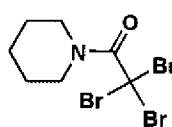
BR1



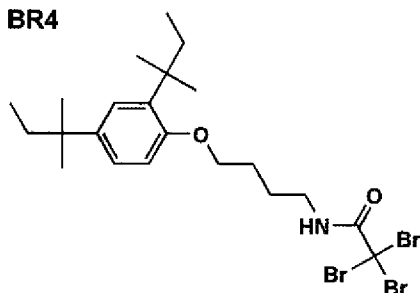
BR2



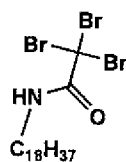
BR3



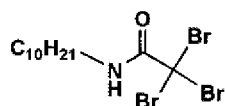
BR4



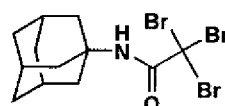
BR5



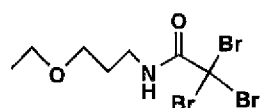
BR6



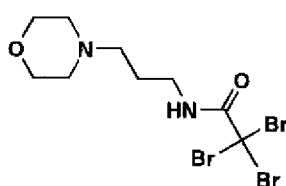
BR7



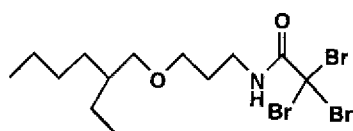
BR8



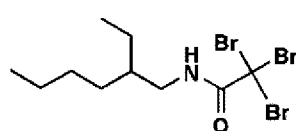
BR9



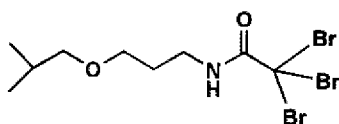
BR10



BR11

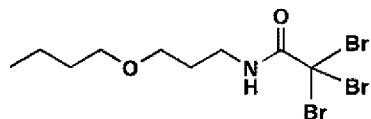


BR12

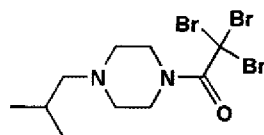


[0090] [化28]

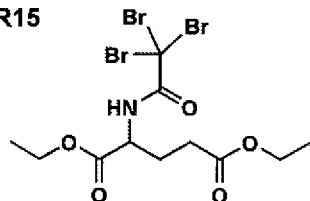
BR13



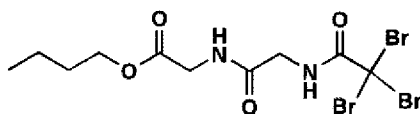
BR14



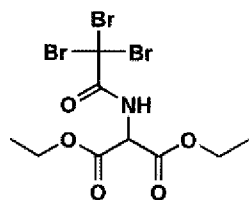
BR15



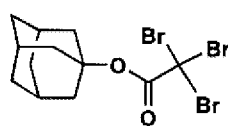
BR16



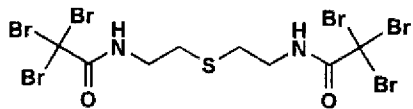
BR17



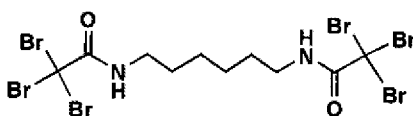
BR18



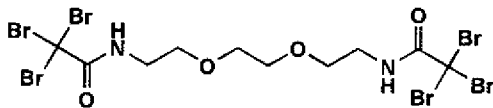
BR19



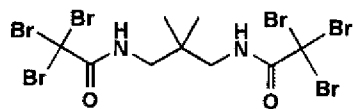
BR20



BR21

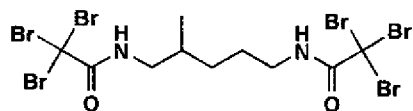


BR22

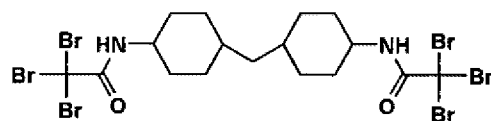


[0091] [化29]

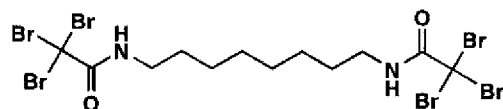
BR23



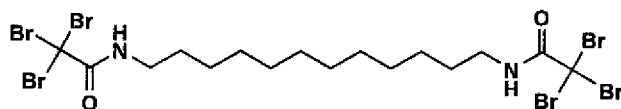
BR24



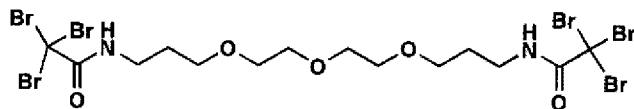
BR25



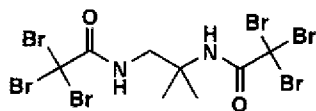
BR26



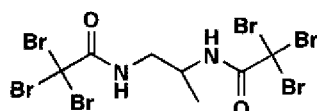
BR27



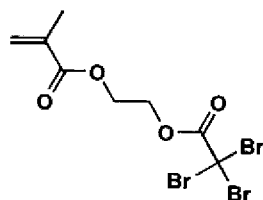
BR28



BR29

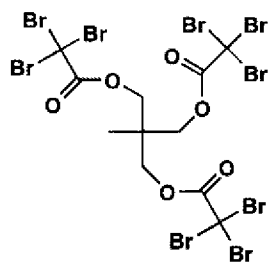


BR30

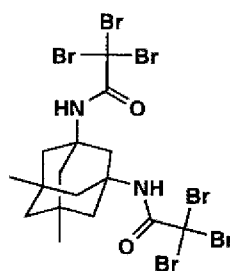


[0092] [化30]

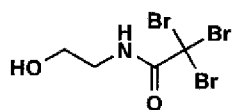
BR31



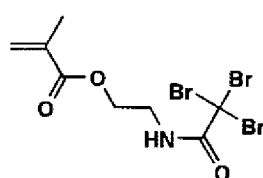
BR32



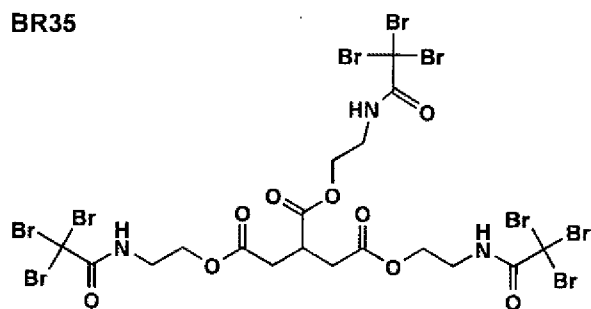
BR33



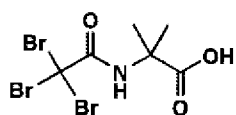
BR34



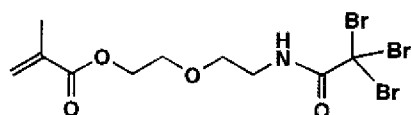
BR35



BR36

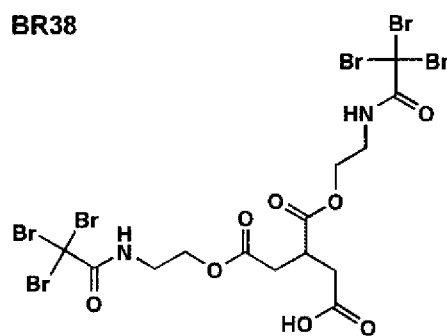


BR37

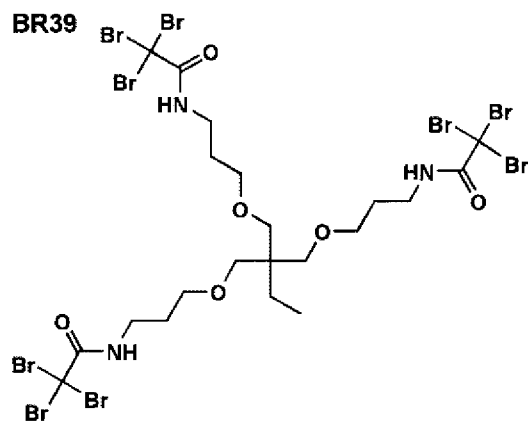


[0093] [化31]

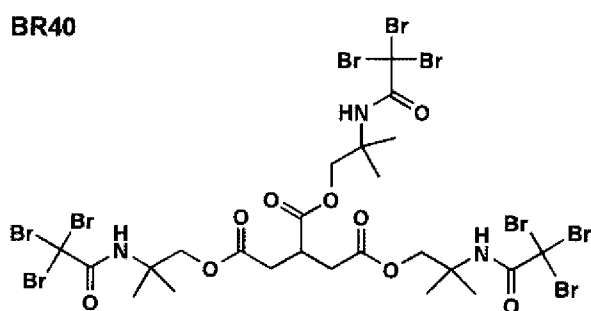
BR38



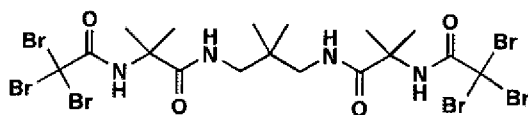
BR39



BR40

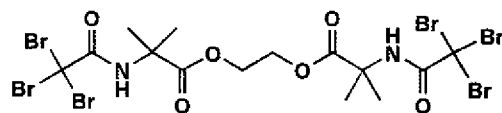


BR41

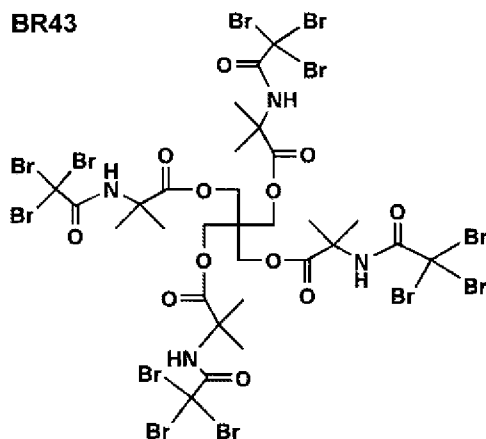


[0094] [化32]

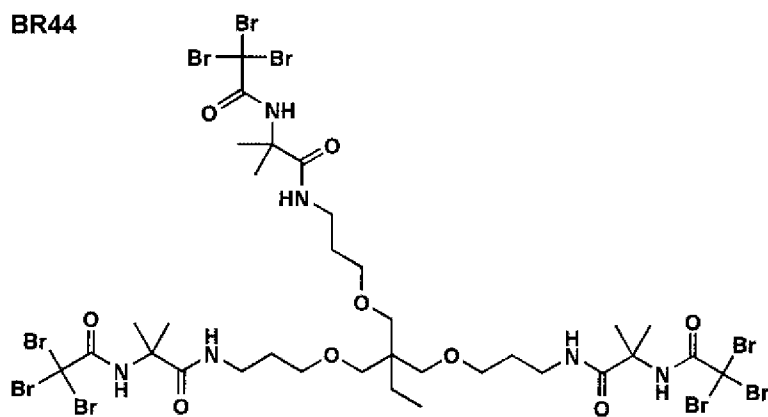
BR42



BR43

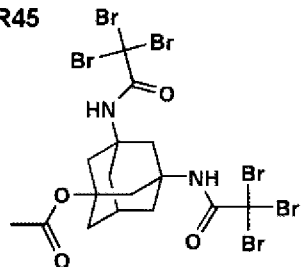


BR44

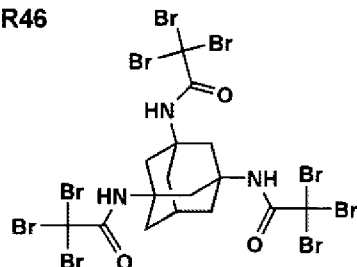


[0095] [化33]

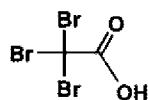
BR45



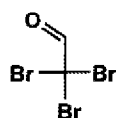
BR46



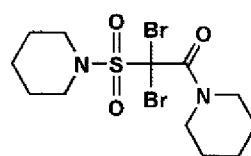
BR47



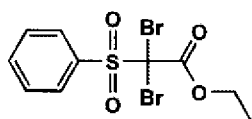
BR48



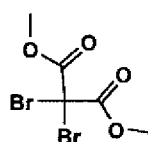
BR49



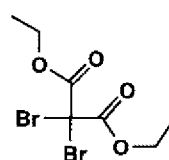
BR50



BR51



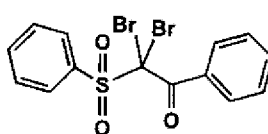
BR52



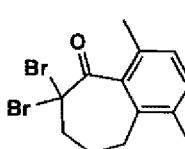
BR53



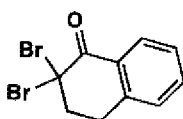
BR54



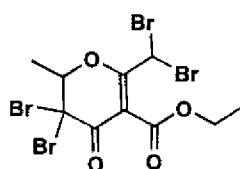
BR55



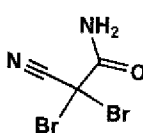
BR56



BR57

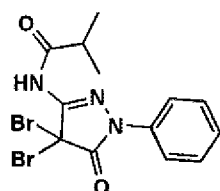


BR58

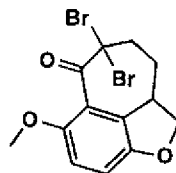


[0096] [化34]

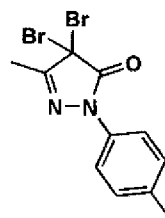
BR59



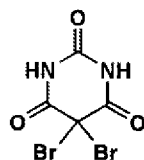
BR60



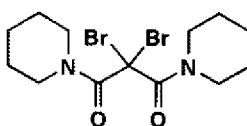
BR61



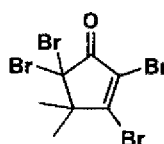
BR62



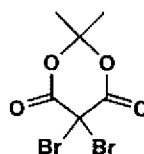
BR63



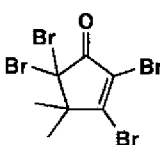
BR64



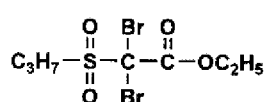
BR65



BR66

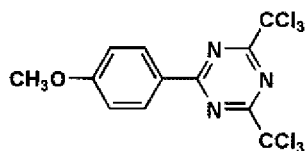
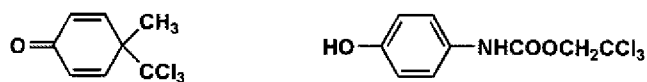
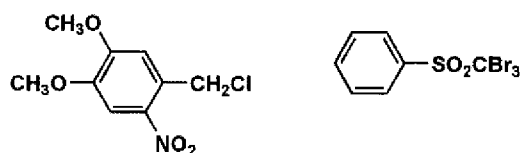
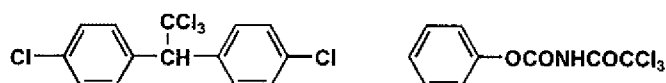


BR67



[0097] 以下にその他の具体的な化合物を例示する。

[0098] [化35]



[0099] 第4に、鉄-アレーン錯体を挙げることができる。本発明では、この鉄アレーン錯体化合物が特に好ましく用いられる。

[0100] 本発明に用いられる、鉄アレーン錯体化合物は、下記一般式(a)で表される化合物が好ましい。

[0101] 一般式(a) $[A-Fe-B]^+X^-$

式中Aは、シクロペンタジエニル基、アルキル置換シクロペンタジエニル基を表す。

式中Bはアレーンを表す。式中 X^- はアニオンを表す。

[0102] アレーンは芳香族環を有する化合物を表し、具体例としてはベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、ナフタレン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、ビフェニル、フルオレン等が挙げられる。 X^- としては、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AlF_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等が挙げられる。

[0103] 鉄アレーン錯体化合物としては、特開昭59-219307に記載される化合物等挙げられるが、更に好ましい具体例としては、 η -ベンゼン- (η -シクロペンタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート、 η -クメン- (η -シクロペンタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート、 η -フルオレン- (η -シクロペンタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート、 η -ナフタレン- (η -シクロペンタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート、 η -キシレン- (η -シクロペンタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート、 η -ベンゼン- (η -シクロペンタジエニル)鉄テトラフルオロボレート等が挙げられる。感光層中の酸発生剤の含有量は、カチオン重合性モノマーに対して好ましくは、0.1~20質量%であり、より好ましくは0.1~10質量%である。

[0104] (350nm~440nmの間に吸収極大を有する色素)

本発明に係る350~440nmの間に吸収極大を有する色素としては、前記一般式(2)で表される化合物が用いられる。

[0105] 式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ は水素原子、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、ヘテロアリール基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、イミダゾリル基、ピラ

ゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キナゾリル基、フタラジル基等)、ヘテロ環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル

基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基等が挙げられる。これらの置換基は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0106] この中で、特に好ましいのは R^{15} にアミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基を有するクマリンである。この場合、アミノ基に置換したアルキル基が R^{14} 、 R^{16} の置換基と環を形成しているものも好ましく用いることができる。

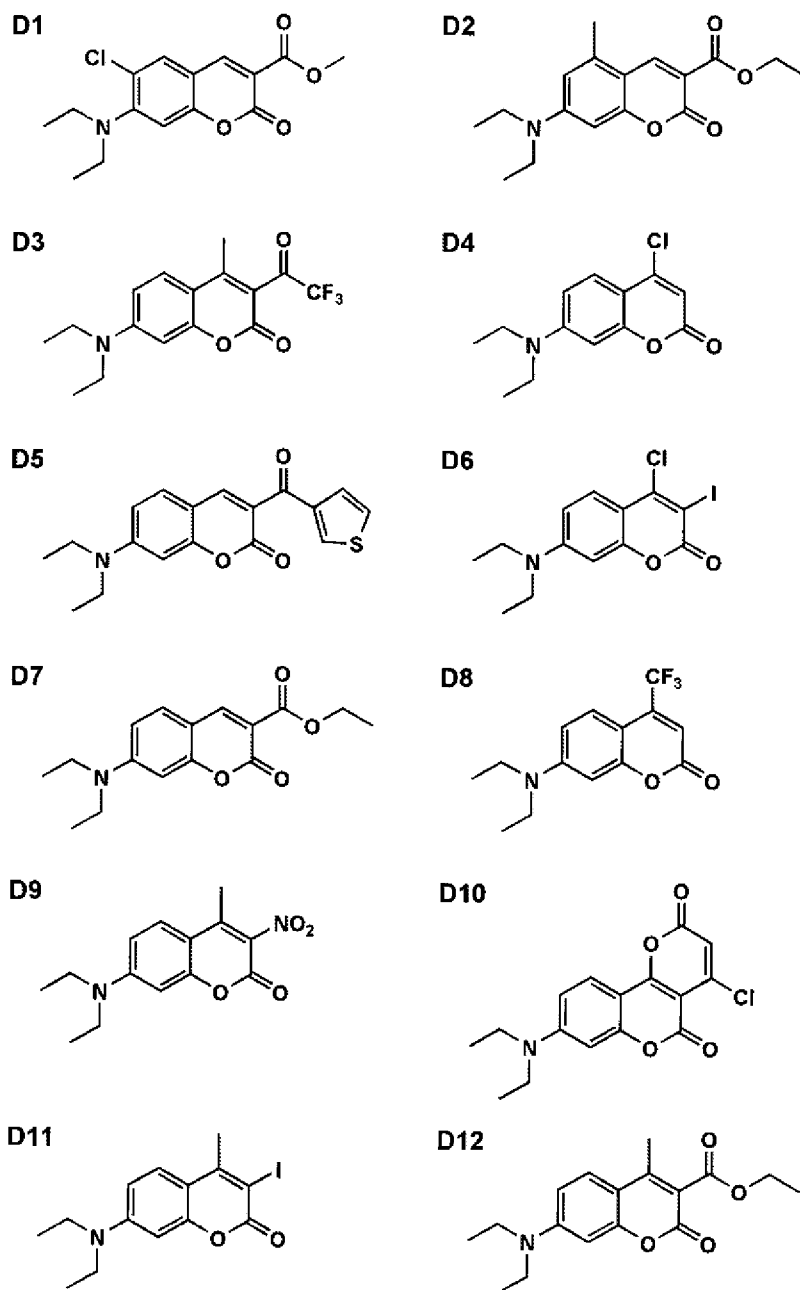
[0107] 更に R^{11} 、 R^{12} のいずれか、あるいは両方がアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、ヘテロアリー

ル基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジ
ル基、トリアジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基
、ベンゾオキサゾリル基、キナゾリル基、フタラジル基等)、ヘテロ環基(例えば、ピロリ
ジル基、イミダゾリジル基、モルホルル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシカルボニ
ル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキ
シカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、
アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキ
シカルボニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピル
カルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカル
ボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカル
ボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例え
ば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オ
クチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキ
シ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、
ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニ
ル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキ
シルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、
ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、スルフィニル基(
例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シク
ロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニ
ル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基
等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブ
チルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基
、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、
ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素
原子、塩素原子、臭素原子等)、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン化アルキル基(例えば、
トリフルオロメチル基、トリブロモメチル基、トリクロロメチル基等)であると更に好ましい
。

[0108] 好ましい具体例として下記の化合物が挙げられるが、これに限定するものではない

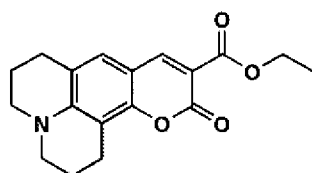
。

[0109] [化36]

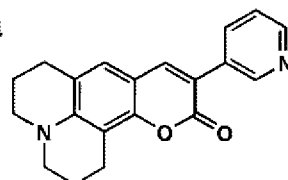


[0110] [化37]

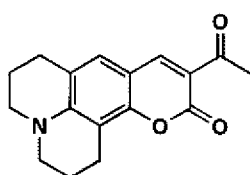
D13



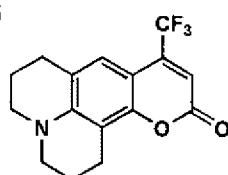
D14



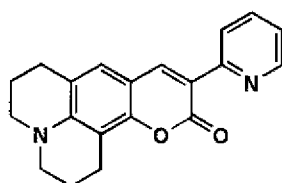
D15



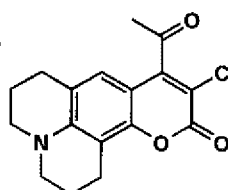
D16



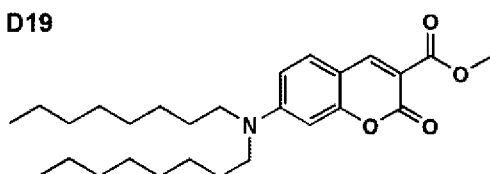
D17



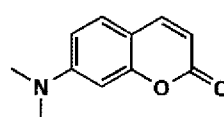
D18



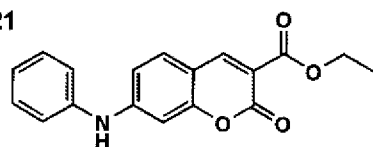
D19



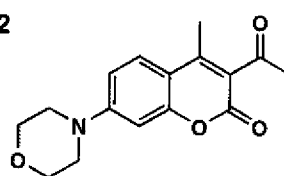
D20



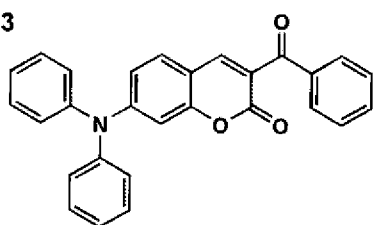
D21



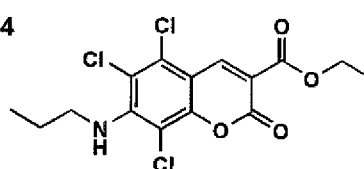
D22



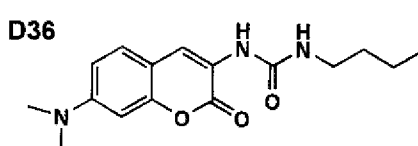
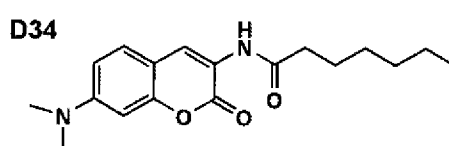
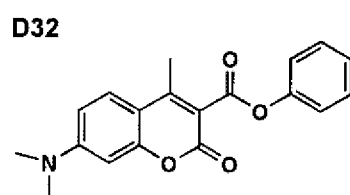
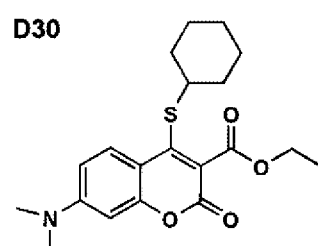
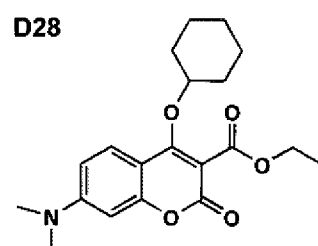
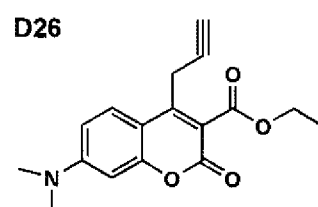
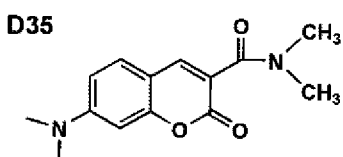
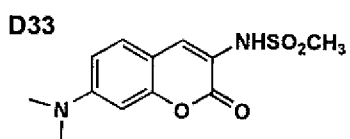
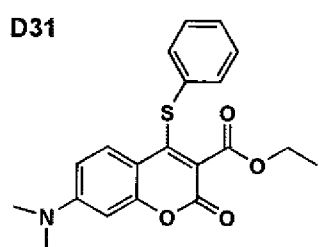
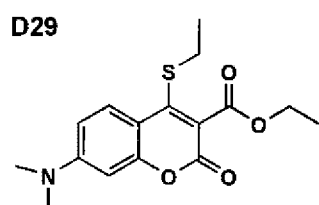
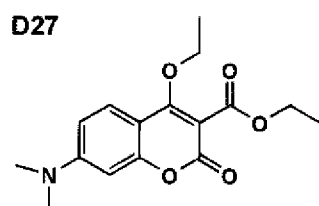
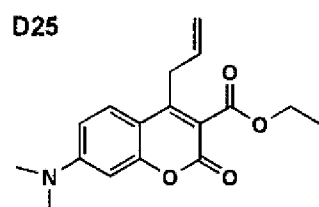
D23



D24

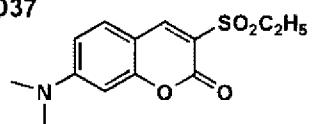


[0111] [化38]

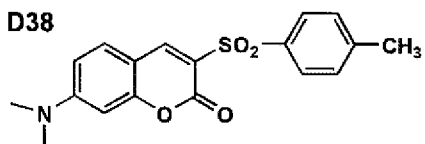


[0112] [化39]

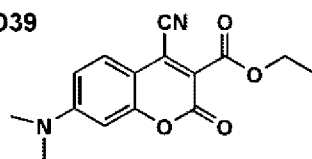
D37



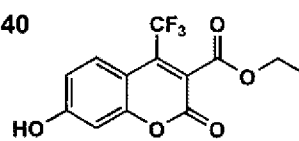
D38



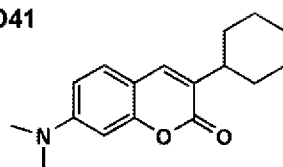
D39



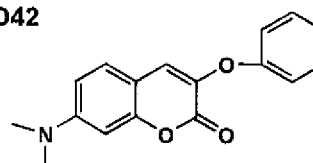
D40



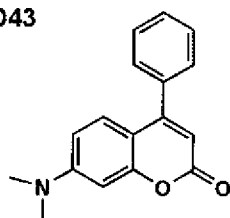
D41



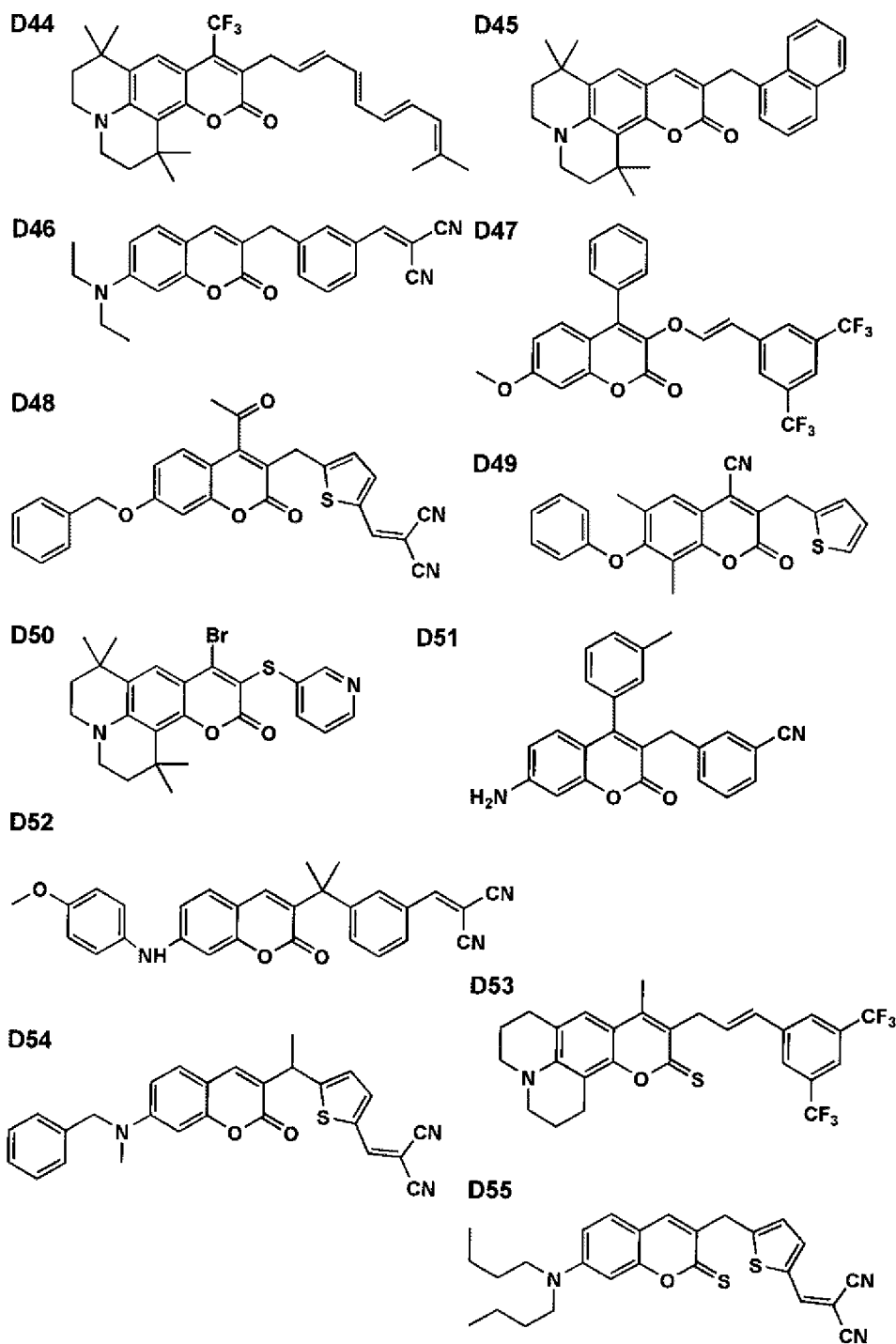
D42



D43



[0113] [化40]



[0114] 上記具体例の他に、特開平8-129258号公報のB-1からB-22のクマリン誘導体、特開2003-21901号公報のD-1からD-32のクマリン誘導体、特開2002-363206号公報の1から21のクマリン誘導体、特開2002-363207号公報の1から40のクマリン誘導体、特開2002-363208号公報の1から34のクマリン誘導体、特

開2002-363209号公報の1から56のクマリン誘導体等も好ましく使用可能である。

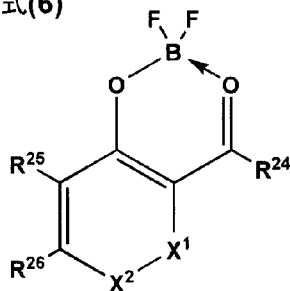
[0115] 本発明に係る前記一般式(2)で表される、350～440nmの間に吸収極大を有する色素の感光層中への添加量は、記録光源波長における版面の反射濃度が、0.1から1.2の範囲となる量であることが好ましい。

[0116] 前記一般式(3)で表される、350～440nmの間に吸収極大を有する色素において、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、少なくとも R^{21} と R^{22} 、もしくは R^{22} と R^{23} が連結し環を形成してもよい。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} によって表される置換基は、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアルケニル基、置換または未置換のアリール基、または置換または未置換の複素環基を表す。置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアルケニル基、置換または未置換のアリール基、または置換または未置換の複素環基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、*t*-ブチル基、ビニル基、2-プロペニル基、3-ブテニル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ピロール環基、イミダゾール環基、ピラゾール環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、オキサジアゾール環基、チアジアゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ピリジン環基、フラン環基、チオフェン環基、クマロン環基、クマリン環基、ピロリドン環基、ピペリジン環基、モルフォリン環基、スルフォラン環基、テトラヒドロフラン環基、テトラヒドロピラン環基等が挙げられる。

更には一般式(6)の構造で表される化合物がより好ましい。

[0117] [化41]

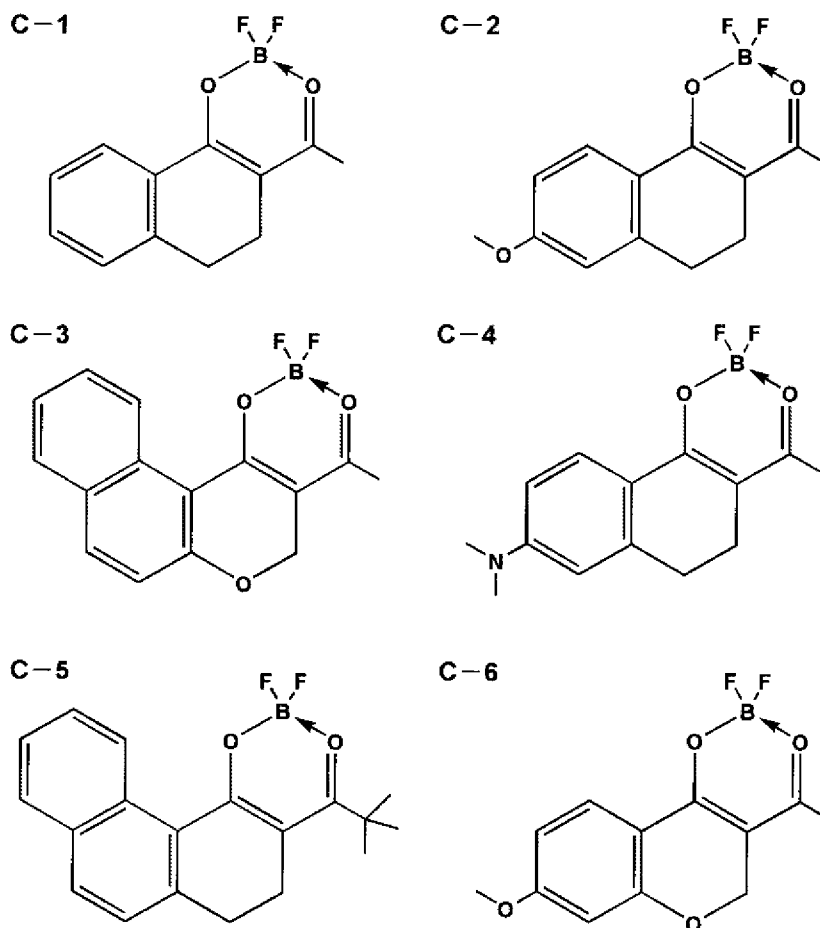
一般式(6)



[0118] 式中、 R^{24} は水素原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換アルケニル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換の複素環基を表す。 R^{25} 、 R^{26} は連結し環を形成する置換基を表す。 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に $-CR^{27}R^{28}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{29}-$ を表す。 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} はそれぞれ独立に水素原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換アルケニル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換の複素環基を表す。置換または未置換のアルキル基、置換または未置換アルケニル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換の複素環基を表す。 R^{25} 、 R^{26} は連結し環を形成する置換基を表す。 R^{24} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} によって表される置換または未置換のアルキル基、置換または未置換アルケニル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換の複素環基の具体例としては、上記 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} において述べたものと同じものが挙げられる。

[0119] 上記一般式(3)、(6)で表される色素の代表例を以下に示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。

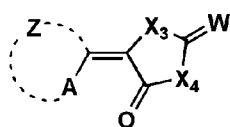
[0120] [化42]



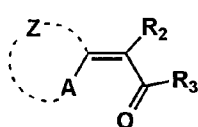
[0121] 前記一般式(4)で表される、350～440nmの間に吸収極大を有する色素は、更に一般式(4-1)、(4-2)または(4-3)で表される色素がより好ましい。

[0122] [化43]

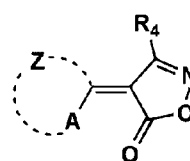
一般式(4-1)



一般式(4-2)



一般式(4-3)



[0123] 一般式(4-1)、(4-2)、(4-3)中、A及びZは一般式(4)中と同義であり、 X_3 、 X_4 、Wはそれぞれ独立にO原子、S原子または NR_5 を表し、 R_5 は置換もしくは非置換のアルキル基または置換もしくは非置換のアリール基を表し、 R_2 は水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換

のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のアリールカルボニル基、置換もしくは非置換のアリールチオカルボニル基、置換もしくは非置換のアルキルチオ基、置換もしくは非置換のアリールチオ基、置換もしくは非置換のアルキルアミノ基または置換もしくは非置換のアリールアミノ基を表し、 R_3 は水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のアルキルチオ基、置換もしくは非置換のアリールチオ基、置換もしくは非置換のアルキルアミノ基または置換もしくは非置換のアリールアミノ基を表し、 R_4 は水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のヘテロアリール基を表す。

[0124] 一般式(4)、(4-1)、(4-2)、(4-3)について更に詳しく説明する。

[0125] AはS原子または NR_1 を表し、 R_1 は置換もしくは非置換のアルキル基または置換もしくは非置換のアリール基を表し、ZはAと共同して塩基性核を形成する非金属原子団を表す。次に R_1 の好ましい例について具体的に述べる。

[0126] 好ましいアルキル基の例としては、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、及び環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニルを挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、並びに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

[0127] 置換アルキル基の置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミ

ノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N', N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基($-\text{SO}_3\text{H}$)及びその共役塩基基(以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、

N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基($-\text{PO}_3\text{H}_2$)及びその共役塩基基(以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基($-\text{PO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスフォノ基($-\text{PO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスフォノ基($-\text{PO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスフォノ基($-\text{PO}_3\text{H}(\text{alkyl})$)及びその共役塩基基(以後、アルキルホスフォナト基と称す)、モノアリールホスフォノ基($-\text{PO}_3\text{H}(\text{aryl})$)及びその共役塩基基(以後、アリールホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基($-\text{OPO}_3\text{H}_2$)及びその共役塩基基(以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスフォノオキシ基($-\text{OPO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスフォノオキシ基($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスフォノオキシ基($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$)及びその共役塩基基(以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリールホスフォノオキシ基($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$)及びその共役塩基基(以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

[0128] これらの置換基におけるアルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。ヘテロアリール基としては、窒素、酸素、硫黄原子の少なくとも一つを含有する単環、もしくは多環芳香族環が用いられ、好ましくはフラン、ピロール、ピリジン等の5員または6員環芳香族置換基が使用できる。

[0129] またアルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シ

シナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アシル基(G_1 CO-)における G_1 としては、水素、並びに上記のアルキル基、アリール基を挙げることができる。これら置換基の内、更により好ましいものとしてはハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、スルホ基、スルホナト基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基、ホスフォナト基、ジアルキルホスフォノ基、ジアリールホスフォノ基、モノアルキルホスフォノ基、アルキルホスフォナト基、モノアリールホスフォノ基、アリールホスフォナト基、ホスフォノオキシ基、ホスフォナトオキシ基、アリール基、アルケニル基が挙げられる。

[0130] 一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては、前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができる。好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状並びに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。

[0131] 置換基とアルキレン基を組み合わせる事により得られる R_1 として好ましい置換アルキル基の具体例としては、クロロメチル基、ブロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミ

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

[0132] R_1 として好ましいアリール基の具体例としては、1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができ、具体例としてはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基を挙げることができ、これらの中ではフェニル基、ナフチル基がより好ましい。

[0133] R_1 として好ましい置換アリール基の具体例としては、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びに先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げることができる。このような置換アリール基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メキシフェニル基、メキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチ

ルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N, N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N-エチルスルファモイルフェニル基、N, N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチル-N-(ホスフォノフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナトフェニル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基等を挙げることができる。

[0134] 次に一般式(4)におけるZについて説明する。Zは上述のAと共同して複素環を形成するのに必要な非金属原子団を表す。この様な複素環としては5、6、7員の含窒素、あるいは含硫黄複素環が挙げられ、好ましくは5、6員の複素環がよい。

[0135] 含窒素複素環の例としては、例えば、L. G. Brooker et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 5326-5358(1951)及び参考文献に記載されるメロシアニン色素類を構成している塩基性核を挙げることができる。

[0136] 具体例としては、チアゾール類(例えば、チアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、5-メチルチアゾール、5-フェニルチアゾール、4, 5-ジメチルチアゾール、4, 5-ジフェニルチアゾール、4, 5-ジ(p-メトキシフェニル)チアゾール)、4-(2-チエニル)チアゾール等)、ベンゾチアゾール類(例えば、ベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチ

アゾール、7-クロロベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-ブロモベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4-メトキシベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、6-ヨードベンゾチアゾール、4-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5, 6-ジメトキシベンゾチアゾール、5, 6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ジメチルアミノベンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール等)、ナフトチアゾール類(例えば、ナフト[1, 2]チアゾール、ナフト[2, 1]チアゾール、5-メトキシナフト[2, 1]チアゾール、5-エトキシナフト[2, 1]チアゾール、8-メトキシナフト[1, 2]チアゾール、7-メトキシナフト[1, 2]チアゾール、等)、チアナフテノ-7' , 6' , 4, 5-チアゾール類(例えば、4' -メトキシチアナフテノ-7' , 6' , 4, 5-チアゾール等)、オキサゾール類(例えば、4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4, 5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4, 5-ジメチルオキサゾール、5-フェニルオキサゾール等)、ベンゾオキサゾール類(例えば、ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、4, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、4-エトキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール等)、ナフトオキサゾール類(例えば、ナフト[1, 2]オキサゾール、ナフト[2, 1]オキサゾール等)、セレナゾール類(例えば、4-メチルセレナゾール、4-フェニルセレナゾール等)、ベンゾセレナゾール類(例えば、ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、テトラヒドロベンゾセレナゾール等)、ナフトセレナゾール類(例えば、ナフト[1, 2]セレナゾール、ナフト[2, 1]セレナゾール等)、チアゾリン類(例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン等)、2-キノリン類(例えば、キノリン、3-メチルキノリン、5

ーメチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、6-クロロキノリン、8-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン等)、4-キノリン類(例えば、キノリン、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン等)、1-イソキノリン類(例えば、イソキノリン、3, 4-ジヒドロイソキノリン等)、3-イソキノリン類(例えば、イソキノリン等)、ベンズイミダゾール類(例えば、1, 3-ジエチルベンズイミダゾール、1-エチル-3-フェニルベンズイミダゾール等)、3, 3-ジアルキルインドレニン類(例えば、3, 3-ジメチルインドレニン、3, 3, 5-トリメチルインドレニン、3, 3, 7-トリメチルインドレニン等)、2-ピリジン類(例えば、ピリジン、5-メチルピリジン等)、4-ピリジン(例えば、ピリジン等)等を挙げることができる。

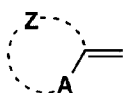
[0137] また含硫黄複素環の例としては、例えば、特開平3-296759号公報記載の色素類におけるジチオール部分構造を挙げることができる。具体例としては、ベンゾジチオール類(例えば、ベンゾジチオール、5-*t*-ブチルベンゾジチオール、5-メチルベンゾジチオール等)、ナフトジチオール類(例えば、ナフト[1, 2]ジチオール、ナフト[2, 1]ジチオール等)、ジチオール類(例えば、4, 5-ジメチルジチオール類、4-フェニルジチオール類、4-メトキシカルボニルジチオール類、4, 5-ジメトキシカルボニルベンゾジチオール類、4, 5-ジトリフルオロメチルジチオール、4, 5-ジシアノジチオール、4-メトキシカルボニルメチルジチオール、4-カルボキシメチルジチオール等)等を挙げることができる。

[0138] 以上に述べた一般式(4)、(4-1)、(4-2)、(4-3)における、下記部分構造式(I)で表される、ZがAと共同して形成する含窒素あるいは含硫黄複素環として、下記部分構造式(I-A)で表される複素環を有する色素は、高い増感能を有する上、保存安定性にも非常に優れた光重合性組成物を与えるため特に好ましい。

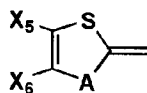
部分構造式(I)

[0139] [化44]

部分構造式(I)



部分構造式(I-A)



[0140] 部分構造式(I-A)中、Aは一般式(4)中と同義であり、 X_5 、 X_6 はそれぞれ独立に置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のヘテロアリール基を表し、 X_5 、 X_6 が互いに結合して5、6もしくは7員環を形成してもよい。 X_5 、 X_6 の具体例としては、先に R_1 の例として挙げた、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基の例が挙げられる。

[0141] 次に一般式(4)における X_1 及び X_2 について具体的に説明する。

[0142] X_1 及び X_2 はそれぞれ独立して一価の非金属原子団、例えば、水素原子、ハロゲン原子(−F、−Br、−Cl、−I)、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N−アルキルアミノ基、N、N−ジアルキルアミノ基、N−アリールアミノ基、N、N−ジアリールアミノ基、N−アルキル−N−アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N−アルキルカルバモイルオキシ基、N−アリールカルバモイルオキシ基、N、N−ジアルキルカルバモイルオキシ基、N、N−ジアリールカルバモイルオキシ基、N−アルキル−N−アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N−アルキルアシルアミノ基、N−アリールアシルアミノ基、ウレイド基、 N' −アルキルウレイド基、 N' 、 N' −ジアルキルウレイド基、 N' −アリールウレイド基、 N' 、 N' −ジアリールウレイド基、 N' −アルキル− N' −アリールウレイド基、N−アルキルウレイド基、N−アリールウレイド基、 N' −アルキル−N−アルキルウレイド基、 N' −アルキル−N−アリールウレイド基、 N' 、 N' −ジアルキル−N−アルキルウレイド基、 N' 、 N' −

ジアルキル-N-アリールウレイド基、N-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N' , N' -ジアリール-N-アルキルウレイド基、N' , N' -ジアリール-N-アリールウレイド基、N' -アルキル-N' -アリール-N-アルキルウレイド基、N' -アルキル-N' -アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基($-\text{SO}_3\text{H}$)及びその共役塩基基(以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基($-\text{PO}_3\text{H}_2$)及びその共役塩基基(以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基($-\text{PO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスフォノ基($-\text{PO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスフォノ基($-\text{PO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスフォノ基($-\text{PO}_3\text{H}(\text{alkyl})$)及びその共役塩基基(以後、アルキルホスフォナト基と称す)、モノアリールホスフォノ基($-\text{PO}_3\text{H}(\text{aryl})$)及びその共役塩基基(以後、アリールホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基($-\text{OPO}_3\text{H}_2$)及びその共役塩基基(以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスフォノオキシ基($-\text{OPO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスフォノオキシ基($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスフォノオキシ基($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$)及びその共役塩基基(以後、アルキルホスフォ

ナトオキシ基と称す)、モノアリールホスフォノオキシ基($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$)及びその共役塩基基(以後、アリールフォスホナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは非置換のアリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられ、これらのより具体的な例は先の R_1 に関して説明したものである。

[0143] また X_1 と X_2 は互いに結合して、先述のL. G. Brooker et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 5326-5358(1951)及び参考文献に記載されるメロシアニン色素類における酸性核を構成してもよい。

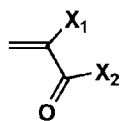
[0144] 酸性核の具体例としては、1, 3-ジカルボニル核(例えば、1, 3-インダンジオン、1, 3-シクロヘキサンジオン、5, 5-ジメチルシクロヘキサンジオン、1, 3-ジオキサノン-4, 6-ジオン等)、ピラゾリノン核(例えば、3-メチル-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-(2-ベンゾチアゾリル)-3-メチル-2-ピラゾリン-5-オン等)、イソオキサゾリノン核(例えば、3-フェニル-2-イソオキサゾリン-5-オン、3-メチル-2-イソオキサゾリン-5-オン等)、オキシインドール核(例えば、1-アルキル-2, 3-ジヒドロ-2-オキシインドール等)、2, 4, 6-トリオキソヘキサヒドロピリミジン核(例えば、バルビツル酸または2-チオバルビツル酸及びそのN置換誘導体、例えば、1, 3-ジエチルバルビツル酸、1, 3-ジエチル-2-チオバルビツル酸、1, 3-ジブチルバルビツル酸、1, 3-ジブチル-2-チオバルビツル酸、1, 3-ジフェニルバルビツル酸、1, 3-ジフェニル-2-チオバルビツル酸、1, 3-ジメトキシカルボニルメチルバルビツル酸、1, 3-ジメトキシカルボニルメチル-2-チオバルビツル酸等)、2-チオ-2, 4-チアゾリジンジオン核(例えば、ローダニン及びそのN置換誘導体、例えば、3-メチルローダニン、3-エチルローダニン、3-フェニルローダニン、3-アリルローダニン、3-ベンジルローダニン、3-カルボキシメチルローダニン、3-カルボキシエチルローダニン、3-メトキシカルボニルメチルローダニン、3-ヒドロキシエチルローダニン、3-モルフォリノエチルローダニン等)、2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン核(即ち、2-チオ-2, 4-(3H, 4H)-オキサゾールジオン核、例えば、2-エチル-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン等)、チアナフテノン核(例えば、3(2H)-チアナフテノン、3(2H)-チアナフテノン-1, 1-ジオキサイド等)、2-チオ-2, 5-チアゾ

リジンジオン核(例えば、3-エチル-2-チオ2, 5-チアゾリジンジオン等)、2, 4-チアゾリジンジオン核(例えば、2, 4-チアゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-チアゾリジンジオン、3-フェニル-2, 4-チアゾリジンジオン等)、チアゾリジノン核(例えば、4-チアゾリジノン、3-エチル-4-チアゾリジノン、2-エチルメルカプト-4-チゾリジノン、2-メチルフェニルアミノ-4-チゾリジノン等)、2-イミノ-2-オキサゾリン-4-オン核(即ち、擬ヒダントイン核)、2, 4-イミダゾリジンジオン核(即ち、ヒダントイン核、例えば、2, 4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-イミダゾリジンジオン、1, 3-ジエチル-2, 4-イミダゾリジンジオン等)、2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン核(即ち、チオヒダントイン核、例えば、2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン、1, 3-ジエチル-2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン等)、イミダゾリン-5-オン核(例えば、2-プロピルメルカプト-2-イミダゾリン-5-オン等)、フラン-5-オン核、4-ヒドロキシ-2(1H)-ピリジノン核(例えば、N-メチル-4-ヒドロキシ-2(1H)-ピリジノン、N-メチル-4-ヒドロキシ-2(1H)-キノリノン、N-ブチル-4-ヒドロキシ-2(1H)-キノリノン等)、4-ヒドロキシ-2H-ピラン-2-オン核(例えば、4-ヒドロキシクマリン等)、チオインドキシル核(例えば、5-メチルチオインドキシル等)等が挙げられ、これらの酸性核は更に置換基を有してもよい。

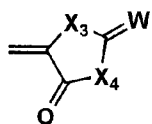
[0145] 前記一般式(4)において、下記部分構造式(II)として、下記部分構造式(II-B)、(II-C)、または(II-D)を有する色素は、特に好ましい。

[0146] [化45]

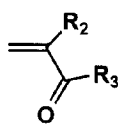
部分構造式(II)



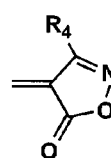
部分構造式(II-B)



部分構造式(II-C)



部分構造式(II-D)

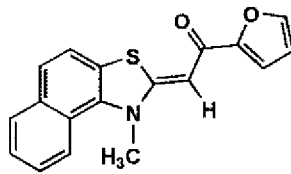


[0147] 部分構造式(II-B)、(II-C)及び(II-D)において、 X_3 、 X_4 、 W 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は、前記一般式(4-1)、(4-2)及び(4-3)の X_3 、 X_4 、 W 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 で述べられたものと同じである。この中でも部分構造式(II-C)を有する色素がより好ましい。

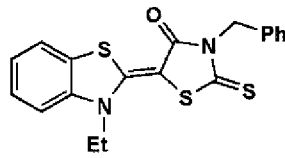
[0148] 以下に本発明に係る色素の例を化学構造式E1～E60で示すが、本発明は以下の化学構造式によって制限を受けるものではない。

[0149] [化46]

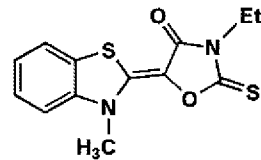
E1



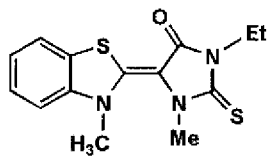
E2



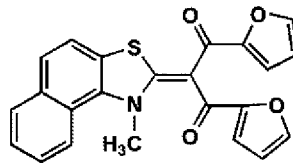
E3



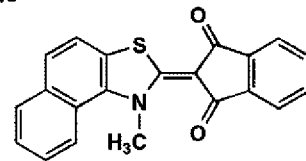
E4



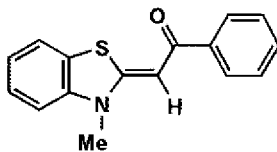
E5



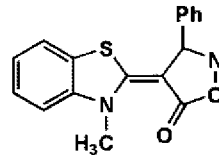
E6



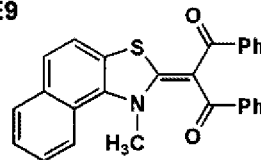
E7



E8

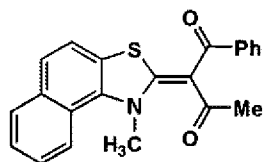


E9

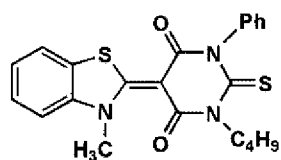


[0150] [化47]

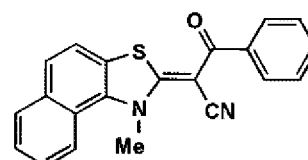
E10



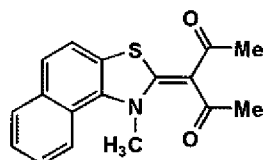
E11



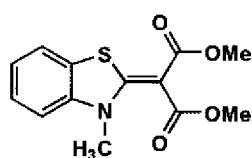
E12



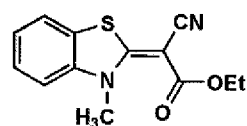
E13



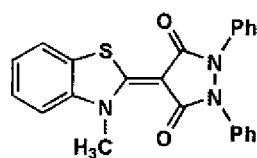
E14



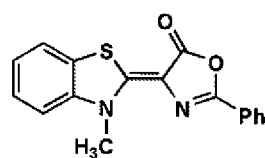
E15



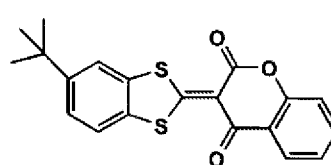
E16



E17

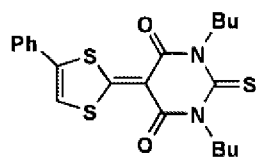


E18

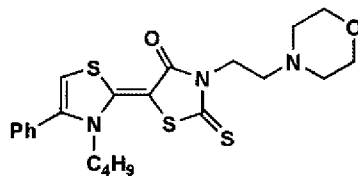


[0151] [化48]

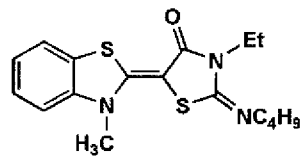
E19



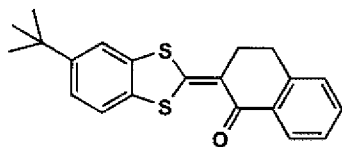
E20



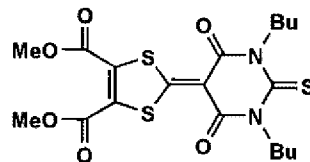
E21



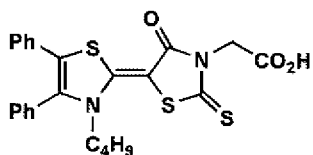
E22



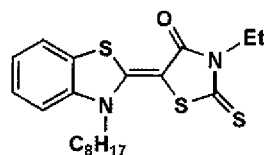
E23



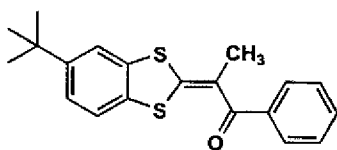
E24



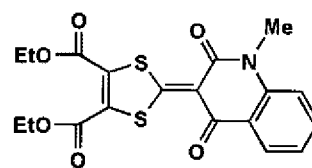
E25



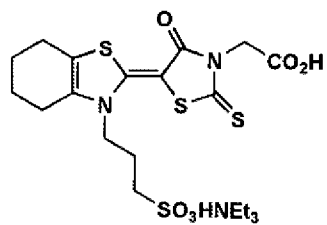
E26



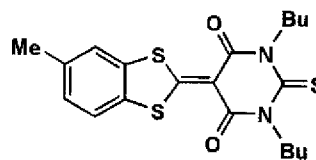
E27



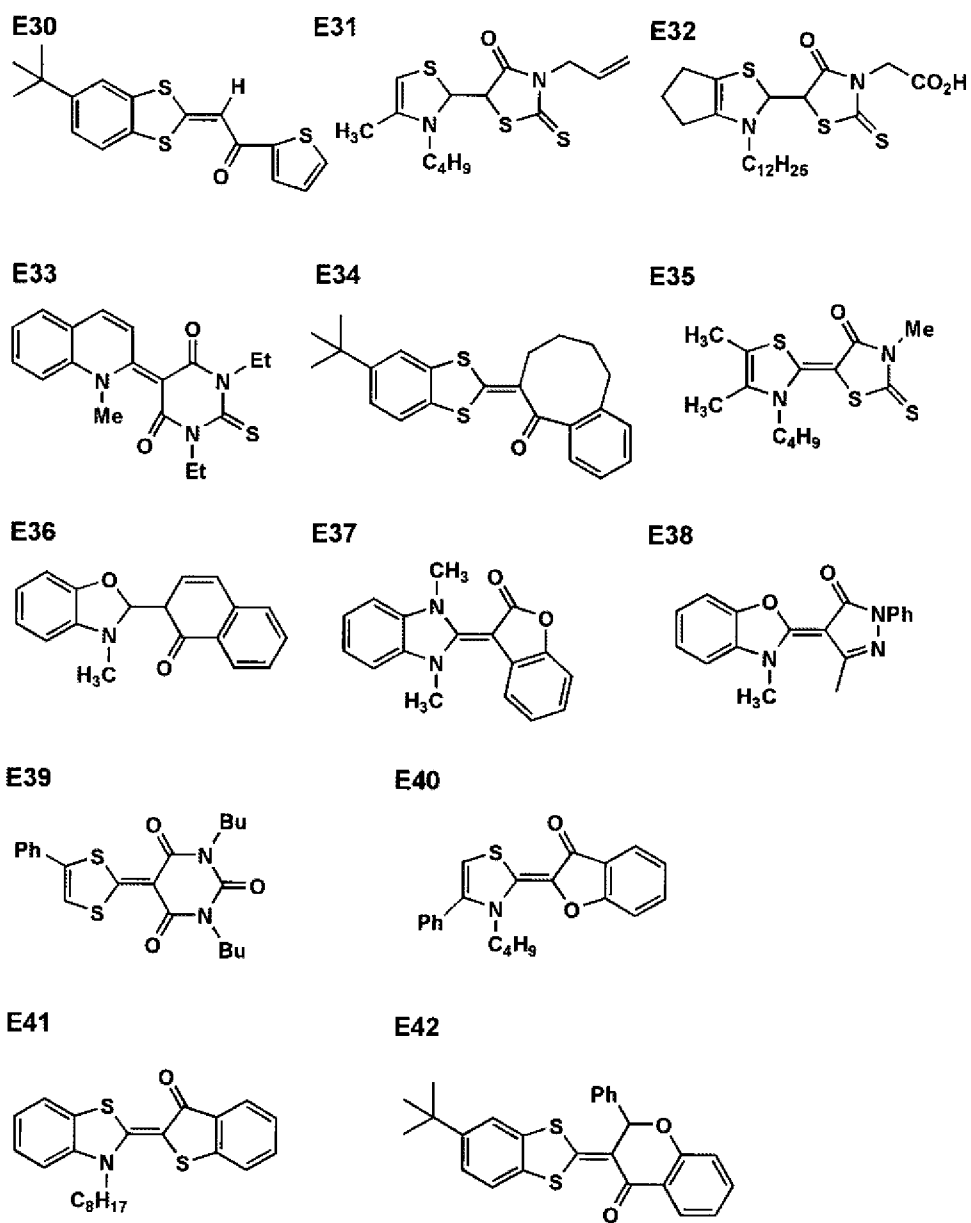
E28



E29

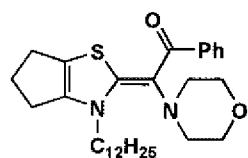


[0152] [化49]

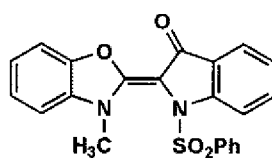


[0153] [化50]

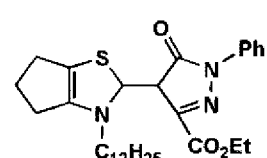
E43



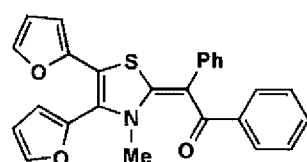
E44



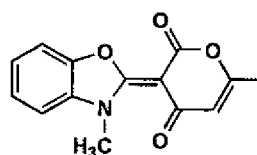
E45



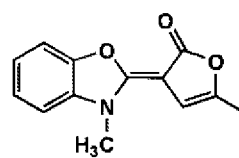
E46



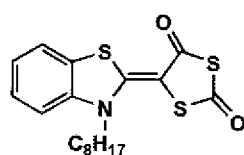
E47



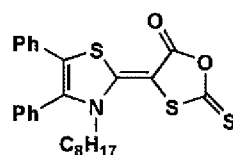
E48



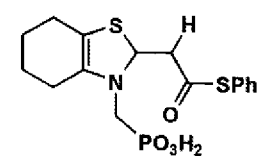
E49



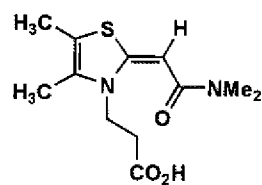
E50



E51

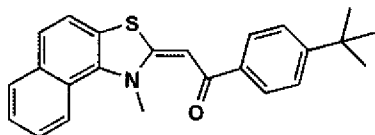


E52

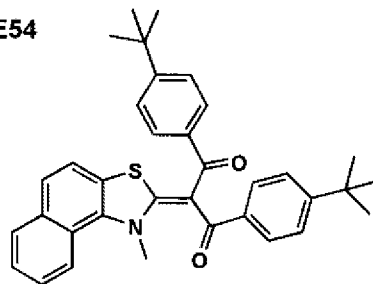


[0154] [化51]

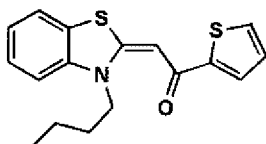
E53



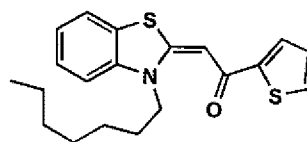
E54



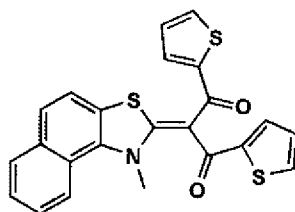
E55



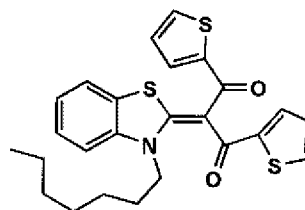
E56



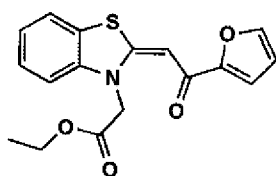
E57



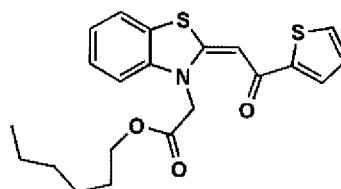
E58



E59



E60

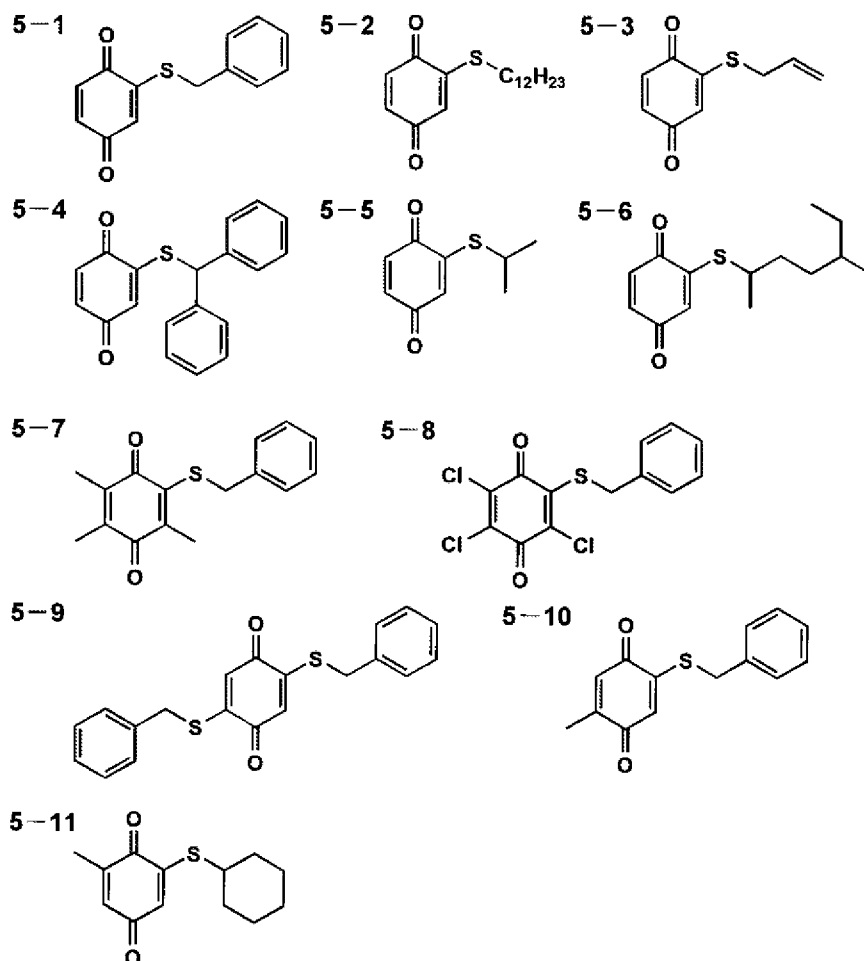


[0155] 本発明に係る一般式(4)、(4-1)、(4-2)、(4-3)で表される色素は、F. M. ヘイマーら著、「ザ・シアニン・ダイズ・アンド・リレイテッド・コンパウンズ」(F. M. Hamer et al., "The Cyanine Dyes and Related Compounds")511~611頁(1964年)に記載された方法、KAI ARNE JENSEN 及びLARS HENRIKSE NらがACTACHEMICA SCANDINAVICA、22巻、1107~1128頁(1968年)に記載した方法などを参照して合成することができる。

[0156] 前記一般式(5)で表される350~440nmの間に吸収極大を有する色素において

、 R^{31} はアルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、アラルキル基またはヘテロ環基を表す。 R^{32} は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、アラルキル基またはヘテロ環基を表す。 R^{31} と R^{32} は互いに連結して環を形成してもよい。 $R^{33} \sim R^{35}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ジアルキルアミノ基またはジアリールアミノ基を表す。 $R^{31} \sim R^{35}$ が表す上記置換基は更に置換基を有してもよい。具体的化合物を以下に示す。

[0157] [化52]



[0158] 本発明に係る350～440nmの間に吸収極大を有する色素に関しては、更に感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、色素と付加重合性化合物構造(例えば、アクリロイル基やメタクリロイル基)とを共有結合、イオン結合、水素結合等の方法により結合させることで、露光膜の高強度化や露光後

の膜からの色素の不要な析出抑制を行うことができる。

- [0159] 更にアルカリ水系現像液への処理適性を高めるために、親水性部位(カルボキシル基並びにそのエステル、スルホン酸基並びにそのエステル、エチレンオキサイド基等の酸基もしくは極性基)の導入が有効である。特にエステル型の親水性基は感光層中では比較的疎水的構造を有するため相溶性に優れ、且つ現像液中では加水分解により酸基を生成し、親水性が増大するという特徴を有する。
- [0160] その他、例えば、感光層中での相溶性向上、結晶析出抑制のために適宜置換基を導入することができる。例えば、ある種の感光系ではアリール基やアリル基等の不飽和結合が相溶性向上に非常に有効である場合があり、また分岐アルキル構造導入等の方法により、色素 π 平面間の立体障害を導入することで結晶析出が著しく抑制できる。またホスホン酸基やエポキシ基、トリアルコキシシリル基等の導入により、金属や金属酸化物等の無機物への密着性を向上させることができる。その他、目的に応じ増感色素のポリマー化等の方法も利用できる。
- [0161] これらの色素の使用法に関しても、先述の付加重合性化合物同様、感材の性能設計により任意に設定できる。例えば、色素を2種以上併用することで感光層への相溶性を高めることができる。色素の選択は感光性の他、使用する光源の発光波長でのモル吸光係数が重要な因子である。モル吸光係数の大きな色素を使用することにより、色素の添加量は比較的少なくできるので経済的であり、且つ感光層の膜物性の点からも有利である。感光層の感光性、解像度や、露光膜の物性は光源波長での吸光度に大きな影響を受けるので、これらを考慮して増感色素の添加量を適宜選択する。例えば、吸光度が0.1以下の低い領域では感度が低下する。またハレーションの影響により低解像度となる。但し、例えば、5 μ m以上の厚い膜を硬化せしめる目的に対しては、この様な低い吸光度の方がかえって硬化度を挙げられる場合もある。
- [0162] また吸光度が3以上の様な高い領域では、感光層表面で大部分の光が吸収され、より内部での硬化が阻害され、例えば、印刷版として使用した場合には膜強度、基板密着性の不十分なものとなる。比較的薄い膜厚で使用する平版印刷版としての使用に際しては、色素の添加量は感光層の吸光度が0.1から1.5の範囲、好ましくは0.25から1の範囲となるように設定するのが好ましい。感光層中の色素の含有量は、

感光層の全重量に対して、通常0.05～30質量%、好ましくは、0.1～20質量%、更に好ましくは、0.2～10質量%である。

[0163] (アルカリ可溶性高分子結合剤)

本発明の平版印刷版材料の感光層にはアルカリ可溶性高分子結合剤を用いる。

[0164] 本発明のアルカリ可溶性高分子結合剤としては、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、その他の天然樹脂等が使用出来る。また、これらを2種以上併用してもかまわない。

[0165] 好ましくはアクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合が好ましい。さらに、高分子結合剤の共重合組成として、(a)カルボキシル基含有モノマー、(b)メタクリル酸アルキルエステル、またはアクリル酸アルキルエステルの共重合体であることが好ましい。

[0166] カルボキシル基含有モノマーの具体例としては、 α 、 β -不飽和カルボン酸類、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。その他、フタル酸と2-ヒドロキシメタクリレートのハーフエステル等のカルボン酸も好ましい。

[0167] メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等の無置換アルキルエステルの他、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等の環状アルキルエステルや、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリ

レート等の置換アルキルエステルも挙げられる。

[0168] さらに、本発明の高分子結合剤は、他の共重合モノマーとして、下記1)～14)に記載のモノマー等を用いる事が出来る。

- 1) 芳香族水酸基を有するモノマー、例えばo- (又はp-, m-) ヒドロキシスチレン、o- (又はp-, m-) ヒドロキシフェニルアクリレート等。
- 2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、N- (2-ヒドロキシエチル) アクリルアミド、N- (2-ヒドロキシエチル) メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。
- 3) アミノスルホン基を有するモノマー、例えばm- (又はp-) アミノスルホンフェニルメタクリレート、m- (又はp-) アミノスルホンフェニルアクリレート、N- (p-アミノスルホンフェニル) メタクリルアミド、N- (p-アミノスルホンフェニル) アクリルアミド等。
- 4) スルホンアミド基を有するモノマー、例えばN- (p-トルエンスルホン) アクリルアミド、N- (p-トルエンスルホン) メタクリルアミド等。
- 5) アクリルアミド又はメタクリルアミド類、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N- (4-ニトロフェニル) アクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、N- (4-ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、N- (4-ヒドロキシフェニル) メタクリルアミド等。
- 6) 弗化アルキル基を含有するモノマー、例えばトリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、N-ブチル-N- (2-アクリロキシエチル) ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等。
- 7) ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエー

テル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等。

8) ビニルエステル類、例えばビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等。

9) スチレン類、例えばスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等。

10) ビニルケトン類、例えばメチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等。

11) オレフィン類、例えばエチレン、プロピレン、*i*-ブチレン、ブタジエン、イソプレン等。

12) *N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等。

13) シアノ基を有するモノマー、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、*o*- (又は *m*-, *p*-) シアノスチレン等。

14) アミノ基を有するモノマー、例えば *N*, *N*-ジエチルアミノエチルメタクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、*N*-*i*-プロピルアクリルアミド、*N*, *N*-ジエチルアクリルアミド等。

[0169] さらにこれらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを共重合してもよい。

[0170] 上記ビニル系重合体は、通常の溶液重合により製造することができる。また、塊状重合または懸濁重合等によっても製造することができる。重合開始剤としては、特に限定されないが、アゾビス系のラジカル発生剤が挙げられ、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 等が挙げられる。また、これらの重合開始剤の使用量は、共重合体を形成するのに使用されるモノマー全体100質量部に対し、通常0.05~10.0質量部(好ましくは0.1~5質量部)である。また、溶液重合を行う際に使用される溶媒としては、ケトン系、エステル系、芳香族系の有機溶媒が挙げられ、なかでもトルエン、酢酸エチル、ベンゼン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン等の一般にアクリル

系ポリマーの良溶媒が挙げられ、なかでも沸点60～120℃の溶媒が好ましい。溶液重合の場合、上記溶媒を使用し、反応温度として通常40～120℃（好ましくは60～110℃）、反応時間として通常3～10時間（好ましくは5～8時間）の条件で行うことができる。反応終了後、溶媒を除去して共重合体を得る。また、溶媒を除去せずに引き続き後記の二重結合の導入反応を行うこともできる。

[0171] 得られる共重合体の分子量は、使用される溶媒および反応温度を調整することによって調節することができる。目的とする分子量の共重合体を得るために使用される溶媒および反応温度等は、使用されるモノマーによって適宜決定することができる。また、特定の溶媒を上記溶媒に混合することによっても得られる共重合体の分子量を調節することができる。このような溶媒としては、例えば、メルカプタン系（例えば、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール等）、四塩化炭素系（例えば、四塩化炭素、塩化ブチル、塩化プロピレン等）等が挙げられる。これらの溶媒を上記反応に使用する溶媒に混合する割合は、反応に使用するモノマー、溶媒、反応条件等によって適宜決定することができる。

[0172] さらに、本発明のアルカリ可溶性高分子結合剤は、側鎖にカルボキシル基および重合性二重結合を有するビニル系重合体であることが好ましい。例えば、上記ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシル基に、分子内に（メタ）アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させる事によって得られる、不飽和結合含有ビニル系共重合体も高分子結合剤として好ましい。分子内に不飽和結合とエポキシ基を共に含有する化合物としては、具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、特開平11-271969号に記載のあるエポキシ基含有不飽和化合物等が挙げられる。また、上記ビニル系重合体の分子内に存在する水酸基に、分子内に（メタ）アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物を付加反応させる事によって得られる、不飽和結合含有ビニル系共重合体も高分子結合剤として好ましい。分子内に不飽和結合とイソシアネート基を共に有する化合物としては、ビニルイソシアネート、（メタ）アクリルイソシアネート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、*m*-または*p*-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネートが好ましく、（メタ）アクリルイソシアネート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート等が挙

げられる。

[0173] ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシル基に、分子内に(メタ)アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させる方法は公知の方法で出来る。例えば、反応温度として20～100℃、好ましくは40～80℃、特に好ましくは使用する溶媒の沸点下(還流下)にて、反応時間として2～10時間、好ましくは3～6時間で行うことができる。使用する溶媒としては、上記ビニル系共重合体の重合反応において使用する溶媒が挙げられる。また、重合反応後、溶媒を除去せずにその溶媒をそのまま脂環式エポキシ基含有不飽和化合物の導入反応に使用することができる。また、反応は必要に応じて触媒および重合禁止剤の存在下で行うことができる。ここで、触媒としてはアミン系または塩化アンモニウム系の物質が好ましく、具体的には、アミン系の物質としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、ブチルアミン、アリルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ベンジルアミン等が挙げられ、塩化アンモニウム系の物質としては、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等が挙げられる。これらを触媒として使用する場合、使用する脂環式エポキシ基含有不飽和化合物に対して、0.01～20.0質量%の範囲で添加すればよい。また、重合禁止剤としては、ハイドロキノ、ハイドロキノモノメチルエーテル、2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノ、2,6-ジ-tert-ブチルハイドロキノ、2-メチルハイドロキノ、2-tert-ブチルハイドロキノ等が挙げられ、その使用量は、使用する脂環式エポキシ基含有不飽和化合物に対して、0.01～5.0質量%である。なお、なお、反応の進行状況は反応系の酸価を測定し、所望の酸価になった時点で反応を停止させればよい。

[0174] ビニル系重合体の分子内に存在する水酸基に、分子内に(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物を付加反応させる方法は公知の方法で出来る。例えば、反応温度として通常20～100℃、好ましくは40～80℃、特に好ましくは使用する溶媒の沸点下(還流下)にて、反応時間として通常2～10時間、好ましくは3～6時間で行うことができる。使用する溶媒としては、上記高分子共重合体の重合反応において使用する溶媒が挙げられる。また、重合反応後、溶媒を除去せずにその溶媒を

そのままイソシアネート基含有不飽和化合物の導入反応に使用することができる。また、反応は必要に応じて触媒および重合禁止剤の存在下で行うことができる。ここで、触媒としてはスズ系またはアミン系の物質が好ましく、具体的には、ジブチルスズラウレート、トリエチルアミン等が挙げられる。触媒は使用する二重結合を有する化合物に対して、0.01～20.0質量%の範囲で添加することが好ましい。また、重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、2,6-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン2-メチルハイドロキノン、2-*t*-ブチルハイドロキノンハ等が挙げられ、その使用量は、使用するイソシアネート基含有不飽和化合物に対して、通常0.01～5.0質量%である。なお、反応の進行状況は反応系のイソシアナト基の有無を赤外吸収スペクトル(IR)で判定し、吸収が無くなった時点で反応を停止させればよい。

[0175] 上記した本発明に用いられる側鎖にカルボキシル基および重合性二重結合を有するビニル系重合体は、全高分子結合剤において、50～100質量%であることが好ましく、100質量%であることがより好ましい。

[0176] 感光層として塗布し形成する感光性組成物中における高分子結合剤の含有量は、10～90質量%の範囲が好ましく、15～70質量%の範囲が更に好ましく、20～50質量%の範囲で使用することが感度の面から特に好ましい。

[0177] 本発明において、感光層の膜厚は、好ましくは $0.4\text{--}4.0\text{g/m}^2$ であり、更に好ましくは $1.0\text{--}3.0\text{g/m}^2$ である。

[0178] (アルミニウム支持体)

本発明において、アルミニウム支持体用のアルミニウム材料としては、純アルミニウムまたはアルミニウム合金が用いられる。

[0179] 支持体のアルミニウム合金としては、種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。又アルミニウム支持体は、保水性付与のため、表面を粗面化したものが用いられる。

[0180] 本発明におけるアルミニウム支持体は、好ましくは、アルミニウム板を以下に記載されるような粗面化処理して得られるアルミニウム支持体である。アルミニウム板の粗面

化(砂目立て処理)するに先立って表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。又、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。粗面化の方法としては、例えば、機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。用いられる機械的粗面化法は特に限定されるものではないが、ブラシ研磨法、ホーニング研磨法が好ましい。

[0181] 電気化学的粗面化法も特に限定されるものではないが、酸性電解液中で電気化学的に粗面化を行う方法が好ましい。

[0182] 上記の電気化学的粗面化法で粗面化した後、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。

[0183] 表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。又、アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

[0184] 機械的粗面化処理法、電気化学的粗面化法はそれぞれ単独で用いて粗面化してもよいし、又、機械的粗面化処理法に次いで電気化学的粗面化法を行って粗面化してもよい。

[0185] 粗面化処理の次には、陽極酸化処理を行うことができる。本発明において用いることができる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行うことにより、支持体上には酸化皮膜が形成される。

[0186] 陽極酸化処理された支持体は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処

理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

[0187] 更に、これらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、例えばポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えばホウ酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたものも好適である。更に、特開平5-304358号公報に開示されているようなラジカルによって付加反応を起し得る官能基を共有結合させたゾルーゲル処理基板も好適に用いられる。

[0188] （平版印刷版材料の作製）

本発明の平版印刷版材料は、上記感光層を構成する組成物を含む感光層塗布液を、上記アルミニウム支持体上に塗布、乾燥し、支持体上に感光層を形成することによって得られる。感光層塗布液に用いられる溶媒としては、例えば、アルコール類：sec-ブタノール、イソブタノール、n-ヘキサノール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール等；エーテル類：プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等；ケトン類：ジアセトンアルコール、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等；エステル類：乳酸エチル、乳酸ブチル、シュウ酸ジエチル、安息香酸メチル等；が好ましく挙げられる。

[0189] 調製された感光層塗布液は、従来公知の方法でアルミニウム支持体上に塗布し、乾燥し、平版印刷版材料を作製することができる。塗布液の塗布方法としては、例えばエアドクタコート法、ブレードコート法、ワイヤバー法、ナイフコート法、ディップコート法、リバースロールコート法、グラビヤコート法、キャストコーティング法、カーテンコート法及び押し出しコート法等を挙げることができる。乾燥温度は、好ましくは、60～160℃、より好ましくは、80～140℃、最も好ましくは、90～120℃である。

[0190] （平版印刷版の作製）

本発明の平版印刷版材料は、後述されるように像露光され、現像液を用いて現像され、平版印刷版が作製される。

[0191] (画像露光)

本発明においては、画像露光は、バイオレット・レーザ光線を用いて行われる。

[0192] (バイオレット・レーザ光線)

本発明に用いられるバイオレット・レーザ光線は、350nm～440nmの波長を有するレーザ光線を用いることが望ましい。350～440nmに発光波長を有する入手可能なレーザ光源としては例えば、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ(380nm～440nm)、AlGaInN(350nm～440nm)、その他にパルスレーザとしてXeF(351nm、パルス10～250mJ)等が挙げられるが、半導体レーザが好ましく用いられる。

[0193] レーザ照射における走査方法としては、円筒外面走査、円筒内面走査、平面走査などがある。円筒外面走査では、記録材料を外面に巻き付けたドラムを回転させながらレーザ露光を行い、ドラムの回転を主走査としレーザ光の移動を副走査とする。円筒内面走査では、ドラムの内面に記録材料を固定し、レーザビームを内側から照射し、光学系の一部又は全部を回転させることにより円周方向に主走査を行い、光学系の一部又は全部をドラムの軸に平行に直線移動させることにより軸方向に副走査を行う。平面走査では、ポリゴンミラーやガルバノミラーとfθレンズ等を組み合わせてレーザ光の主走査を行い、記録媒体の移動により副走査を行う。円筒外面走査及び円筒内面走査の方が光学系の精度を高め易く、高密度記録には適している。

[0194] (アルカリ現像)

プレヒート

本発明においては、平版印刷版に画像を露光した後、現像処理する前または現像処理しながら感光性平版印刷版材料を加熱処理することが好ましい。この様に加熱処理することで、感光層と支持体の接着性が向上し、本発明に係る発明の効果を向上させることができる。

[0195] 本発明においてプレヒートは、例えば、感光性平版印刷版材料を現像処理する自動現像装置において現像処理時に搬走される感光性平版印刷版を現像前に、電気ヒーター等で所定の温度範囲にした温風を循環させたプレヒート室を設けて通過させる方法や、所定の温度範囲に加熱するプレヒートローラにより加熱する方法を挙げる

ことができる。例えば、プレヒートローラは、内部に加熱手段を有する少なくとも1つのローラを含む1対のローラからなり、加熱手段を有するローラとしては、熱伝導率の高い金属(例えば、アルミニウム、鉄等)からなる中空パイプの内部に発熱体としてニクロム線等を埋設し、該金属パイプの外側面をポリエチレン、ポリスチレン、テフロン(登録商標)等のプラスチックシートで被覆したものを使用することができる。また、こうしたプレヒートローラの詳細については、特開昭64-80962号公報を参照することができる。

[0196] 本発明における当該プレヒートは、70～180℃で、3～120秒程度行うことが好ましい。

[0197] 現像液

画像露光した感光層は露光部が硬化する。これを本発明に係るアルカリ性現像液で現像処理することにより、未露光部が除去され画像形成が可能となる。このようなアルカリ性現像液としては、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えばケイ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム;第二リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム;重炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム;炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム;炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム;ホウ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム;水酸化ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム及び同リチウム等の無機アルカリ剤を使用するアルカリ性現像液が挙げられる。

[0198] また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノ*i*-プロピルアミン、ジ*i*-プロピルアミン、トリ*i*-プロピルアミン、ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノ*i*-プロパノールアミン、ジ*i*-プロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いることができる。

[0199] これらのアルカリ剤は、単独または2種以上組合せて用いられる。また、該現像液には、必要に応じてアニオン性界面活性剤、両性活性剤やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

[0200] 本発明に係るアルカリ性現像液は、基本的に、 SiO_2 換算でのケイ酸濃度が1.0質量%で、pH8.5～12.5の範囲である水溶液が好ましく、該水溶液は、他の添加剤

を含有していてもよい。また、当該水溶液に、更に界面活性剤を0.1質量%以上5.0質量%以下の範囲で含有する水溶液がより好ましい。また、該水溶液は、上記する現像液の成分を含有することも好ましい。

実施例

[0201] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、実施例中の“部”は、特に断りのない限り、質量部を表す。

[0202] 実施例1

[平版印刷版材料の作製]

《支持体の作製》

厚さ0.3mmのアルミニウム板(材質1050, 調質H16)を65℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1分間の脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂アルミニウム板を、25℃に保たれた10%硫酸水溶液中に1分間浸漬して中和した後、水洗した。次いで、このアルミニウム板を、塩酸濃度11g/L、温度25℃、周波数50 Hz、50A/dm²の交流電流において20秒間電解粗面化処理を行った。電解粗面化を行った後、水洗し、50℃に保たれた1%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間のデスマット処理を行い、水洗し、50℃に保たれた30%硫酸中で30秒間中和処理を行い、水洗した。次いで、30%硫酸溶液中で、25℃、電流密度30A/dm²、電圧25Vの条件下に30秒間陽極酸化処理を行い、水洗した。更に、0.44%のポリビニルホスホン酸水溶液に、75℃、30秒間ディップ処理を行い、次いで蒸留水で水洗し、25℃の冷風で乾燥し、平版印刷版材料用支持体を得た。この時、表面の中心線平均粗さ(Ra)は0.50 μmであった。

[0203] 前記支持体の下記組成の感光性塗布液を乾燥後の膜厚が2.0g/m²になるように塗布し、95℃で1分間乾燥し、平版印刷版材料1～8を得た。

[0204] 《感光性塗布液》

高分子結合剤B-1(※1)	30部
酸重合性化合物	
1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル	40部
オキセタン化合物(例示化合物18)	20部

酸発生剤(表1に記載)	6部
色素(表1に記載)	3部
クリスタルバイオレット	0.5部
シリコン系界面活性剤(エダプランLA411)	0.5部
PGM(プロピレングリコールモノメチルエーテル)	700部
MEK(メチルエチルケトン)	200部

※1:高分子結合剤B-1は以下のようにして合成した。

[0205] (高分子結合剤B-1の合成)

窒素気流下の三ツロフラスコに、メチルメタクリレート125部、エチルメタクリレート12部、メタクリル酸63部、シクロヘキサノン240部、イソプロピルアルコール160部及び α, α' -アゾビスイソブチロニトリル5部を入れ、窒素気流中80℃のオイルバスで6時間反応させて高分子重合体を得た。その後、該重合体に、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド4部及びグリシジルメタクリレート52部を加えて、温度25℃で3時間反応させて高分子結合剤B-1を得た。質量平均分子量は約55,000(GPC:ポリスチレン換算)であった。

[0206] [露光、現像]

得られた平版印刷版材料を2つに折半し、一方は23℃55%RHの環境下、残りは40℃80%RHの環境下でそれぞれ3日間保存後、以下に示す方法で画像を形成した。

[0207] 出力200mWの波長405nmバイオレットレーザを搭載したレーザ露光機を用いて、感光層に画像様に露光を行った。なお比較例は出力500mWで波長830nm赤外半導体レーザを搭載したレーザ露光機を用いた。露光した画像はベタ露光部と1～99%の網点画像とを含むものである。

[0208] 現像は以下の組成の現像液にて30℃20秒処理した。

A珪酸カリ	116部
KOH水溶液(45質量%)	27部
水	715部

その際、非画像部に相当する未露光部は、現像処理によって溶解され、明瞭な画

像が得られた。

[0210] ハイライト部の網点％は、1～99％の網点出力画像部をCenterflux社製ccDotメーターにて網点％を測定し、測定値が2％となる最小網点％部で示した。数値が小さく保存での変動が小さいほど再現性が良いことを示す。

[0211] 結果を表1に示す。

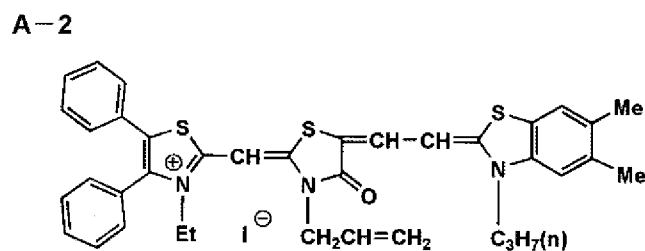
[0212] [表1]

平版 印刷版 材料	酸発生剤			色素	ハイライト部の再現性(%)		備考
	種類	種類	質量比		23℃ 55%RH	40℃ 80%RH	
1	光酸発生剤B	—	—	A-2	4	15	比較
2	光酸発生剤B	—	—	D12	3	5	本発明
3	光酸発生剤A	—	—	D12	2	3	本発明
4	—	BR43	—	D12	2	3	本発明
5	光酸発生剤A	BR22	60/40	D12	2	2	本発明
6	光酸発生剤A	BR22	60/40	C-3	2	2	本発明
7	光酸発生剤A	BR22	60/40	E56	2	2	本発明
8	光酸発生剤A	BR22	60/40	5-1	2	2	本発明

[0213] 光酸発生剤A: η -クメン- (η -シクロペンタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート

光酸発生剤B: ジフェニルヨードニウムクロライド

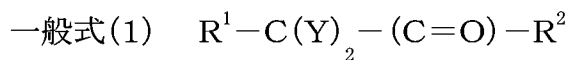
[0214] [化53]



[0215] 表1から、本発明の平版印刷版材料は高湿度での保存性に優れ、高湿度保存でのハイライト部の再現が優れていることがわかる。

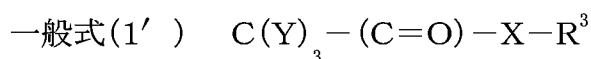
請求の範囲

- [1] アルミニウム支持体上に、バイオレット・レーザ光線の照射により酸を発生し得る酸発生剤組成物、酸でカチオン重合可能な基を少なくとも1つ有する化合物及びアルカリ可溶性高分子結合剤を含有する感光層を有し、該感光層が最外層であることを特徴とする平版印刷版材料。
- [2] 前記バイオレット・レーザ光線の照射により酸を発生し得る酸発生剤組成物が酸発生剤および350nm～440nmの間に吸収極大を有する色素を含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の平版印刷版材料。
- [3] 前記酸発生剤が鉄アレーン錯体化合物であることを特徴とする請求の範囲第1または2項に記載の平版印刷版材料。
- [4] 前記酸発生剤が、下記一般式(1)で表されるハロゲン化合物であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の平版印刷版材料。



(式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基またはシアノ基を表す。 R^2 は、一価の置換基を表す。 R^1 と R^2 が結合して環を形成してもよい。 Y はハロゲン原子を表す。)

- [5] 前記一般式(1)で表されるハロゲン化合物が下記一般式(1')で表されるハロゲン化合物であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の平版印刷版材料。

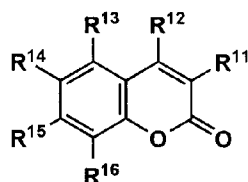


(式中、 R^3 は、一価の置換基を表す。 X は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NR}^4-$ を表す。 R^4 は、水素原子またはアルキル基を表す。 R^3 と R^4 が結合して環を形成してもよい。 Y はハロゲン原子を表す。)

- [6] 前記350～440nmの間に吸収極大を有する色素が下記一般式(2)で表されることを特徴とする請求の範囲第2～5項のいずれか1項に記載の平版印刷版材料。

[化1]

一般式(2)

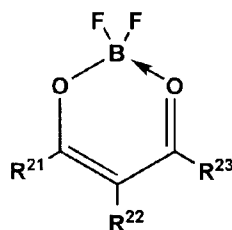


(式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、カルバモイル基、ウレイド基、スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基またはヒドロキシル基を表す。これらの置換基は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。)

- [7] 前記350～440nmの間に吸収極大を有する色素が下記一般式(3)で表されることを特徴とする請求の範囲第2～5項のいずれか1項に記載の平版印刷版材料。

[化2]

一般式(3)

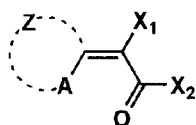


(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、少なくとも R^{21} と R^{22} 、もしくは R^{22} と R^{23} が連結し環を形成してもよい。

- [8] 前記350～440nmの間に吸収極大を有する色素が下記一般式(4)で表されることを特徴とする請求の範囲第2～5項のいずれか1項に記載の平版印刷版材料。

[化3]

一般式(4)

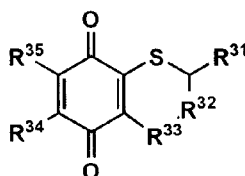


(式中、AはS原子またはNR₁を表し、R₁は置換もしくは非置換のアルキル基または置換もしくは非置換のアリール基を表し、Zは隣接するA及び炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表す。X₁、X₂はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表し、X₁、X₂は互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい。)

- [9] 前記350～440nmの間に吸収極大を有する色素が下記一般式(5)で表されることを特徴とする請求の範囲第2～5項のいずれか1項に記載の平版印刷版材料。

[化4]

一般式(5)



(式中、R³¹はアルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、アラルキル基またはヘテロ環基を表す。R³²は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、アラルキル基またはヘテロ環基を表す。R³³～R³⁵はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ジアルキルアミノ基またはジアリールアミノ基を表す。R³¹～R³⁵が表す上記置換基は更に置換基を有してもよい。)

- [10] 前記感光層が、前記カチオン重合可能な基を少なくとも1つ有する化合物としてエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物またはオキセタン化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1～9項のいずれか1項に記載の平版印刷版材料。
- [11] 前記感光層が、前記カチオン重合可能な基を少なくとも1つ有する化合物として、オキセタン化合物並びに、エポキシ化合物およびビニルエーテル化合物の少なくとも

一つを含有することを特徴とする請求の範囲第10項に記載の平版印刷版材料。

- [12] 前記感光層が、350nm～440nmの間に吸収極大を有する色素を感光層に対して0.1質量%～20質量%、前記カチオン重合可能な基を少なくとも1つ有する化合物を20質量%～80質量%、前記アルカリ可溶性高分子結合剤を15質量%～70質量%含有し、さらに前記酸発生剤を、前記カチオン重合可能な基を少なくとも1つ有する化合物に対して0.1質量%～20質量%含有することを特徴とする請求の範囲第2～11項のいずれか1項に記載の平版印刷版材料。
- [13] 請求の範囲第1～12項のいずれか1項に記載の平版印刷版材料の感光層上にバイオレット・レーザ光線を用いて画像を描画した後、アルカリ性現像液で未露光部を除去する工程を有することを特徴とする画像形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01) i, G03F7/00(2006.01) i, G03F7/027(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004, G03F7/00, G03F7/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-197668 A (Konica Corp.), 31 July, 1997 (31.07.97), Full text (Family: none)	1, 2, 10-13 1-7, 10-13
Y	JP 2005-18012 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 20 January, 2005 (20.01.05), Full text & EP 1630603 A1	1-7, 10-13
Y	JP 2004-361911 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 24 December, 2004 (24.12.04), Full text & US 2005/37286 A1	1-7, 10-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 July, 2006 (27.07.06)

Date of mailing of the international search report
08 August, 2006 (08.08.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313368

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-315990 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 November, 2003 (06.11.03), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 2003-330185 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 November, 2003 (19.11.03), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 2003-233181 A (Konica Corp.), 22 August, 2003 (22.08.03), Full text & EP 1335247 A2 & US 2003/194649 A1	1-13
A	JP 2001-133968 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 May, 2001 (18.05.01), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 2000-147763 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Full text & EP 985683 A1 & US 6468711 B1	1-13
A	JP 4-181944 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 29 June, 1992 (29.06.92), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 2005-24950 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 27 January, 2005 (27.01.05), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 2004-325876 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 18 November, 2004 (18.11.04), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 2005-141130 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 02 June, 2005 (02.06.05), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 2004-163918 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 10 June, 2004 (10.06.04), Full text & EP 1413925 A2 & US 2004/91816 A1	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G03F7/004, G03F7/00, G03F7/027			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	J P 9-197668 A（コニカ株式会社）1997.07.31, 全文（ファミリーなし）	1, 2, 10-13	
Y		1-7, 10-13	
Y	J P 2005-18012 A（コニカミノルタエムジー株式会社）2005.01.20, 全文 & E P 1630603 A 1	1-7, 10-13	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 27.07.2006		国際調査報告の発送日 08.08.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 中澤 俊彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 9221

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-361911 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2004. 12. 24, 全文 & US 2005/37286 A1	1-7, 10-13
A	JP 2003-315990 A (三菱化学株式会社) 2003. 11. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2003-330185 A (三菱化学株式会社) 2003. 11. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2003-233181 A (コニカ株式会社) 2003. 08. 22, 全文 & EP 1335247 A2 & US 2003/194649 A1	1-13
A	JP 2001-133968 A (富士写真フイルム株式会社) 2001. 05. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2000-147763 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 05. 26, 全文 & EP 985683 A1 & US 6468711 B1	1-13
A	JP 4-181944 A (東洋インキ製造株式会社) 1992. 06. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2005-24950 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2005. 01. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2004-325876 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2004. 11. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2005-141130 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2005. 06. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2004-163918 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004. 06. 10, 全文 & EP 1413925 A2 & US 2004/91816 A1	1-13