

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3651713号

(P3651713)

(45) 発行日 平成17年5月25日(2005.5.25)

(24) 登録日 平成17年3月4日(2005.3.4)

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

F I

G03F 7/00

G03F 7/00 503

C08F 2/50

C08F 2/50

G03F 7/029

G03F 7/029

請求項の数 4 (全 63 頁)

(21) 出願番号	特願平8-69213	(73) 特許権者	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼2 1 0 番地
(22) 出願日	平成8年2月29日(1996.2.29)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
(65) 公開番号	特開平9-236913	(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
(43) 公開日	平成9年9月9日(1997.9.9)	(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
審査請求日	平成14年8月22日(2002.8.22)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
前置審査		(74) 代理人	100090343 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

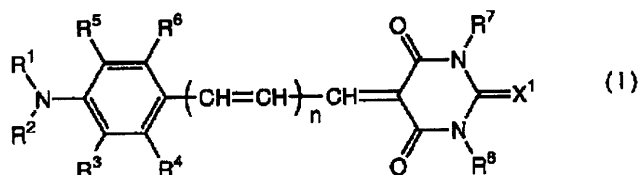
(54) 【発明の名称】 光重合性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム板の支持体上に、i) エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物、ii) 下記式 (I) で表される増感色素および iii) チタノセン化合物を含む光重合性組成物を含む感光層を備えた印刷版。

【化 1】



〔式 (I) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は各々水素原子、アルキル基、アリール基またはアルケニル基を表し、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアルコキシカルボニル基を表す。 $R^1$  と  $R^2$  とは互いに結合して窒素原子とともに環を形成してもよく、 $R^1$  と  $R^5$  および  $R^2$  と  $R^3$  とは各々互いに結合して炭素原子および窒素原子とともに環を形成してもよく、 $R^3$  と  $R^4$  および  $R^5$  と  $R^6$  とは各々互いに結合して 2 個の炭素原子とともに環を形成してもよい。 $X^1$  は酸素原子または硫黄原子を表す。 $n$  は 0、1 または 2 である。〕

## 【請求項 2】

前記支持体が、陽極酸化が行われたアルミニウム板の支持体上である請求項 1 記載の印刷版。

## 【請求項 3】

前記一般式 ( I ) で表される増感色素における  $n$  が 1 または 2 である請求項 1 記載の印刷版。

## 【請求項 4】

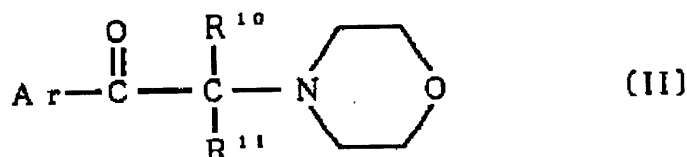
前記光重合性組成物が、さらに下記 ( a ) ~ ( h ) からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を含有する請求項 1 に記載の印刷版。

( a ) 炭素 - ハロゲン結合を有する化合物

10

( b ) 下記式 ( II ) で表されるケトン化合物

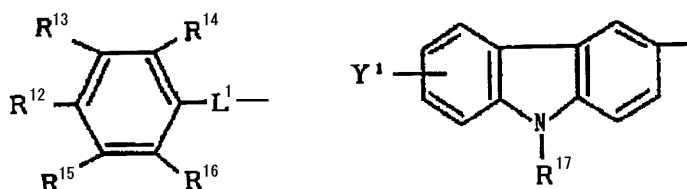
## 【化 6 3】



[ 式 ( II ) において、Ar は下記式で表される芳香族基を表し、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  は各々水素原子またはアルキル基を表し、 $R^{10}$  と  $R^{11}$  は互いに結合して炭素原子とともに環を形成してもよく、 $R^{10}$  と  $R^{11}$  と炭素原子とによって形成される環はカルボニル基とモルホリノ基とを連結する二価基となってもよい。

20

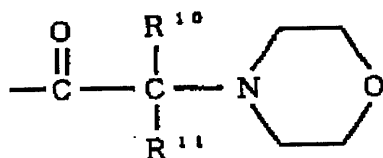
## 【化 6 4】



30

( 式中、 $R^{12}$  ~  $R^{16}$  は互いに同一でも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、水酸基、アルコキシ基、 $-S-R^{18}$ 、 $-SO-R^{18}$  または  $-SO_2-R^{18}$  (ここで  $R^{18}$  は水素原子、アルキル基またはアルケニル基を表す。) を表す。  $L^1$  は単なる結合またはアルキレン基を表す。ただし、 $L^1$  が単なる結合であるとき、 $R^{12}$  ~  $R^{16}$  のうち少なくとも 1 個は  $-S-R^{18}$  または  $-SO-R^{18}$  である。 $R^{17}$  は水素原子、アルキル基またはアシル基を表す。 $Y^1$  は水素原子または下記式で表される置換カルボニル基を表す。

## 【化 6 5】

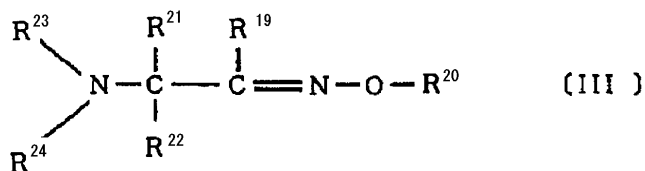


40

式中、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  は各々式 ( II ) におけるものと同義のものである。 ) ]

( c ) 下記式 ( III ) で表されるケトオキシム化合物

## 【化66】



【式(III)において、 $\text{R}^{19}$ および $\text{R}^{20}$ は各々同一であっても異なるものであってもよく、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を表す。 $\text{R}^{21}$ および $\text{R}^{22}$ は各々同一であっても異なるものであってもよく、水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基、ヒドロキシ基、置換オキシ基、メルカプト基または置換チオ基を表す。 $\text{R}^{23}$ および $\text{R}^{24}$ は各々水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または置換カルボニル基を表す。 $\text{R}^{23}$ と $\text{R}^{24}$ とは互いに結合して炭素原子数2~8の環を形成してもよく、環の連結主鎖中には、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^{23}-$  ( $\text{R}^{23}$ は上記と同義)、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ および $-\text{SO}_2-$ のうちの少なくとも1個を含んでいてもよい。】

(d) 有機過酸化物

(e) 下記式(IV)で表されるチオ化合物

## 【化67】



【式(IV)において、 $\text{R}^{25}$ はアルキル基またはアリール基を表し、 $\text{R}^{26}$ は水素原子またはアルキル基を表す。また、 $\text{R}^{25}$ と $\text{R}^{26}$ とは互いに結合して炭素原子および窒素原子とともに縮合環を有していてもよい複素環を完成するのに必要な原子群となってもよい。】

(f) ヘキサアリールピイミダゾール

(g) 芳香族オニウム塩

(h) ケトオキシムエステル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はアルミニウム板の支持体上に光重合性組成物を含む感光層を備えた印刷版に関するものである。特に可視光領域の光線に対して極めて高感度であり、例えば $\text{Ar}^+$ レーザー光、YAG-SHGレーザー光に対しても良好な感応性を示す印刷版に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、光重合系を利用した画像形成法は多数知られており、印刷版、プリント回路、塗料、インキ、ホログラム記録、3次元造形等の広い分野に用いられている。例えば、付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物と光重合開始剤、さらに所望により用いられる有機高分子結合剤、熱重合禁止剤等からなる光重合性組成物を、支持体上に皮膜層として設け、所望画像を像露光して露光部分を重合硬化させ、未露光部分を溶解除去することにより硬化レリーフ画像を形成する方法、少なくとも一方が透明である2枚の支持体間に上述の光重合性組成物の層を設け、透明支持体側より像露光し光による接着強度の変化を誘起させた後、支持体を剥離することにより画像を形成する方法、光重合性組成物およびロイコ色素等の色材料を内容物に有するマイクロカプセル層を設けた感光材料を作成し、この感光材料を画像露光して露光部分のカプセルを光硬化させ、未露光部分のカプセルを加

10

20

30

40

50

圧処理、あるいは加熱処理により破壊し、色材料顕色剤と接触させることにより発色させ、着色画像を形成する方法、その他、光重合性組成物の光によるトナー付着性の変化を利用した画像形成法、光重合性組成物の光による屈折率の変化を利用した画像形成法等が知られている。

#### 【0003】

これらの方法に応用されている光重合組成物の多くは、光重合開始剤として、ベンジル、ベンゾインエーテル、ミヒラーケトン、アントラキノン、アクリジン、フェナジン、ベンゾフェノン等が用いられてきた。しかしながら、これらの光重合開始剤は400nm以下の紫外光に対する光重合開始能力に比較し、400nm以上の可視光に対する光重合開始能力が顕著に低く、その結果その応用範囲が著しく限定されていた。

10

#### 【0004】

近年、画像形成技術の発展に伴い、可視領域の光線に対し高い感応性を有するフォトポリマーが要請されている。それは、例えば非接触型の投影露光製版や可視光レーザー製版等に適合した感光材料である。このような可視光レーザーとしてはAr<sup>+</sup>レーザーの488nm光、YAG-SHGレーザーの532nm光などが、有望視されている。

#### 【0005】

可視光領域の光線に感応することのできる光重合開始系については、従来、多くの提案がなされてきた。例えば、米国特許2,850,445号に記載のある種の感応性染料、染料とアミンの複合開始系(特公昭44-20189号)、ヘキサアリアルピイミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系(特公昭45-37377号)、ヘキサアリアルピイミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系(特公昭47-2528号、特開昭54-155292号)、環状シス-ジカルボニル化合物と染料の系(特開昭48-84183号)、置換トリアジンとメロシアニン色素の系(特開昭54-151024号)、3-ケトクマリンと活性剤の系(特開昭52-112681号、特開昭58-15503号)、ピイミダゾール、スチレン誘導體、チオールの系(特開昭59-140203号)、有機過酸化物と色素の系(特開昭59-140203号、特開昭59-189340号)、ローダニン骨格の色素とラジカル発生剤の系(特開平2-244050号)等が挙げられる。

20

#### 【0006】

また、チタノセンが光重合開始剤として有効であることは、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開昭63-10602号、特開昭63-41484号、特開平3-12403号に記載されており、併用系としての使用例としては、チタノセンと3-ケトクマリン色素の系(特開昭63-221110号)、チタノセンとキサントン色素さらにアミノ基あるいはウレタン基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和化合物を組み合わせた系(特開平4-221958号、特開平4-219756号)、チタノセンと特定のメロシアニン色素の系(特開平6-295061号)等を挙げることができる。

30

#### 【0007】

しかしながら、これらの従来技術は確かに可視光線に対し有効であるが、感度が十分でない等の問題があり、実用に供することができなかつた。

40

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は高感度の光重合性組成物を備えた印刷版を提供することである。特に、400nm以上の可視光線、Ar<sup>+</sup>レーザー、YAG-SHGレーザーの出力に対応する488nm、532nmのような光に対し、感度の高い光重合性組成物を備えた印刷版を提供することにある。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、特定の構造を有する増感色素とこの増感色素との共存下で光照射時に活性ラジカルを発生しうるチタノセン化合物の併用系が、400nm以上の可視光線に対し極めて

50

感度が高くなることを見出し、本発明に到達したものである。

【0010】

すなわち、本発明は下記(1)の特定事項によって達成される。そして、好ましくは下記(2)の特定事項である。

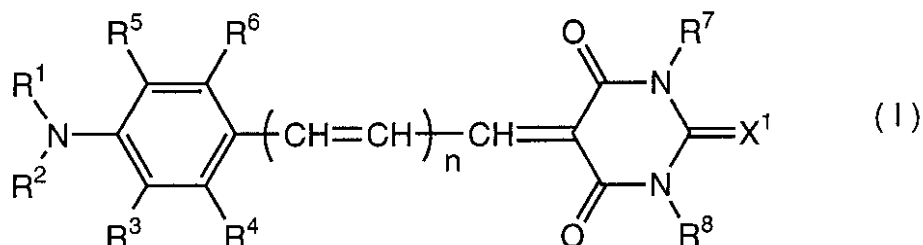
【0011】

(1) アルミニウム板の支持体上に、i) エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物、ii) 下記式(I)で表される増感色素およびiii) チタノセン化合物を含有する光重合性組成物を含む感光層を備えた印刷版。

【0012】

【化2】

10



【0013】

20

[式(I)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は各々水素原子、アルキル基、アリール基またはアルケニル基を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアルコキシカルボニル基を表す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とは互いに結合して窒素原子とともに環を形成してもよく、R<sup>1</sup>とR<sup>5</sup>およびR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とは各々互いに結合して炭素原子および窒素原子とともに環を形成してもよく、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>とは各々互いに結合して2個の炭素原子とともに環を形成してもよい。X<sup>1</sup>は酸素原子または硫黄原子を表す。nは0、1または2である。]

【0014】

(2) 前記ii) 増感色素およびiii) チタノセン化合物を含有する光重合性開始系が、さらに下記(a)~(h)からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有する上記(1)の印刷版。

30

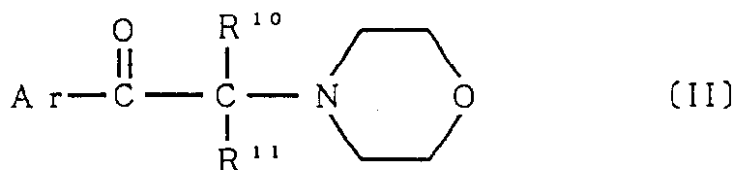
【0015】

(a) 炭素 - ハロゲン結合を有する化合物

(b) 下記式(II)で表されるケトン化合物

【0016】

【化3】



40

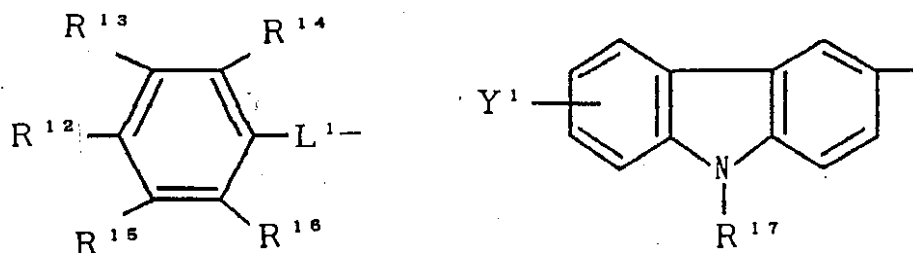
【0017】

[式(II)において、Arは下記式で表される芳香族基を表し、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>は各々水素原子またはアルキル基を表し、R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>は互いに結合して炭素原子とともに環を形成してもよく、R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>と炭素原子とによって形成される環はカルボニル基とモルホリノ基とを連結する二価基となってもよい。]

50

【0018】

【化4】



10

【0019】

(式中、 $R^{12} \sim R^{16}$ は互いに同一でも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、水酸基、アルコキシ基、 $-S-R^{18}$ 、 $-SO-R^{18}$ または $-SO_2-R^{18}$ (ここで $R^{18}$ は水素原子、アルキル基またはアルケニル基を表す。))を表す。 $L^1$ は単なる結合またはアルキレン基を表す。ただし、 $L^1$ が単なる結合であるとき、 $R^{12} \sim R^{16}$ のうち少なくとも1個は $-S-R^{18}$ または $-SO-R^{18}$ である。

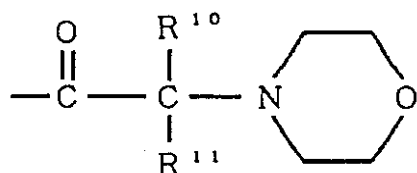
【0020】

$R^{17}$ は水素原子、アルキル基またはアシル基を表す。 $Y^1$ は水素原子または下記式で表される置換カルボニル基を表す。

20

【0021】

【化5】



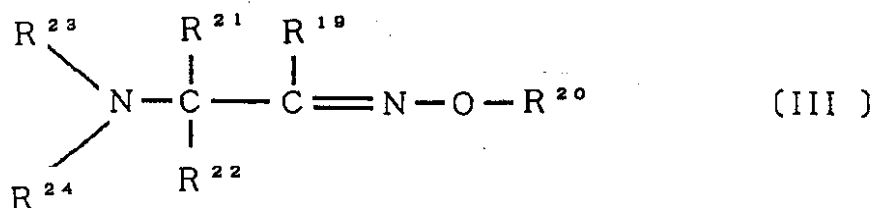
30

【0022】

式中、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は各々式(II)におけるものと同義のものである。) ] (c) 下記式(III)で表されるケトオキシム化合物

【0023】

【化6】



40

【0024】

[式(III)において、 $R^{19}$ および $R^{20}$ は各々同一であっても異なるものであってもよく、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を表す。 $R^{21}$ および $R^{22}$ は各々同一であっても異なるものであってもよく、水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基、ヒドロキシ基、置換オキシ基、メルカプト基または置換チオ基を表す。 $R^{23}$ および $R^{24}$ は各々水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または置換カルボニ

50

ル基を表す。R<sup>23</sup>とR<sup>24</sup>とは互いに結合して炭素原子数2～8の環を形成してもよく、環の連結主鎖中には、-O-、-NR<sup>23</sup>- (R<sup>23</sup>は上記と同義)、-O-CO-、-NH-CO-、-S-および-SO<sub>2</sub>-のうちの少なくとも1個を含んでいてもよい。]

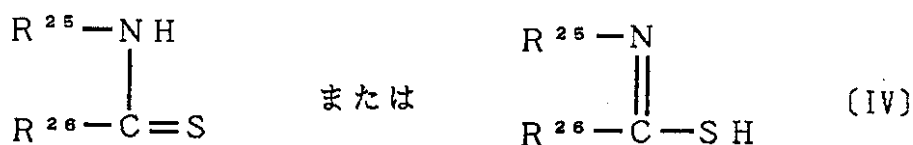
【0025】

(d) 有機過酸化物

(e) 下記式(IV)で表されるチオ化合物

【0026】

【化7】



10

【0027】

[式(IV)において、R<sup>25</sup>はアルキル基またはアール基を表し、R<sup>26</sup>は水素原子またはアルキル基を表す。また、R<sup>25</sup>とR<sup>26</sup>とは互いに結合して炭素原子および窒素原子とともに縮合環を有していてもよい複素環を完成するのに必要な原子群となってもよい。]

【0028】

(f) ヘキサアールピイミダゾール

(g) 芳香族オニウム塩

(h) ケトオキシムエステル

【0029】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の光重合組成物は、i)エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物と、光重合性開始系としてii)式(I)[上記化2に掲載]で表される増感色素およびiii)チタノセン化合物とを含有する。

【0030】

上記i)の付加重合性不飽和結合を有する重合可能な化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものである。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。

【0031】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレ

30

40

50

ート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0032】

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

10

【0033】

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

【0034】

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

20

【0035】

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

【0036】

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

【0037】

さらに、前述のエステルモノマーの混合物も挙げることができる。

【0038】

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

30

【0039】

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

40

【0040】



(ただし、RおよびR'はHあるいはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を示す。)

【0041】

また、特開昭51-37193号に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。さらに日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用するこ

50



とができる。なお、これらの使用量は、全成分に対して5～50重量%、好ましくは10～40重量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。

【0042】

本発明の光重合性組成物に光重合性開始系として含有させるii)増感色素は式(I)[上記化2に掲載]で表されるものである。

【0043】

式(I)について説明すると、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基またはアルケニル基を表す。

【0044】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、炭素原子数1～12であることが好ましい。この場合の置換基としては、炭素原子数1～6のアルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ)、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素)、シアノ基、アミノ基、炭素原子数1～4のアルキル基で置換されたジアルキルアミノ基(例えばジメチルアミノ)、炭素原子数1～4のアルキル基を有するアルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル)、炭素原子数6～10のアリール基(例えばフェニル、p-メトキシフェニル、p-クロロフェニル)、カルボキシ基ないしその塩、スルホ基ないしその塩等が挙げられる。

10

【0045】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  で表されるアルキル基としては例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、フェニルメチル基、クロロエチル基、シアノエチル基等がある。

20

【0046】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  で表されるアリール基は置換基を有していてもよく、炭素原子数1～12であることが好ましい。この場合の置換基としては炭素原子数1～6のアルキル基(例えばメチル、エチル)のほか、上記アルキル基のところであげたアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基ないしその塩、スルホ基ないしその塩等が挙げられる。

【0047】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  で表されるアリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基等がある。

30

【0048】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  で表されるアルケニル基は置換基を有していてもよく、炭素原子数3～10であることが好ましい。この場合の置換基としては上記のアルキル基、アリール基のところと同じものが挙げられる。

【0049】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  で表されるアルケニル基としては例えばアリル基などがある。

【0050】

$R^3$ ～ $R^6$  は各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアルコキシカルボニル基を表す。

【0051】

$R^3$ ～ $R^6$  で表されるハロゲン原子としては、塩素、臭素等が挙げられる。

40

【0052】

$R^3$ ～ $R^6$  で表されるアルキル基、アリール基としては $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  で例示したものと同様のものが挙げられる。

【0053】

$R^3$ ～ $R^6$  で表されるアルコキシ基としては炭素原子数1～7のものが好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

【0054】

$R^3$ ～ $R^6$  で表されるアルコキシカルボニル基としては炭素原子数2～8のものが好ましく、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

50

## 【0055】

また、 $R^1$  と  $R^2$  とは互いに結合して環を形成してもよく、このような環としてはモルホリン環等の複素環が挙げられる。

## 【0056】

$R^1$  と  $R^5$ 、 $R^2$  と  $R^3$  とはそれぞれ互いに結合して炭素原子および窒素原子とともに環を形成してもよく、このような環としてはピペリジン環、インドリン環等の複素環が挙げられる。また、 $R^1$  と  $R^5$  とで完成される環と  $R^2$  と  $R^3$  とで完成される環とは互いに縮合していてもよい。

## 【0057】

$R^5$  と  $R^6$ 、 $R^3$  と  $R^4$  とはそれぞれ互いに結合して2個の炭素原子とともに環を形成してもよく、このような環としてはベンゼン環、ナフタレン環等の芳香族炭化水素環、シクロヘキセン環等の脂肪族炭化水素環、モルホリン環、ピペリジン環、インドリン環、キノリン環等の複素環などが挙げられる。 10

## 【0058】

上記の環はさらに置換基を有していてもよく、置換基としては、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  のところの置換基と同様のものが挙げられる。

## 【0059】

$X^1$  は酸素原子または硫黄原子を表す。

## 【0060】

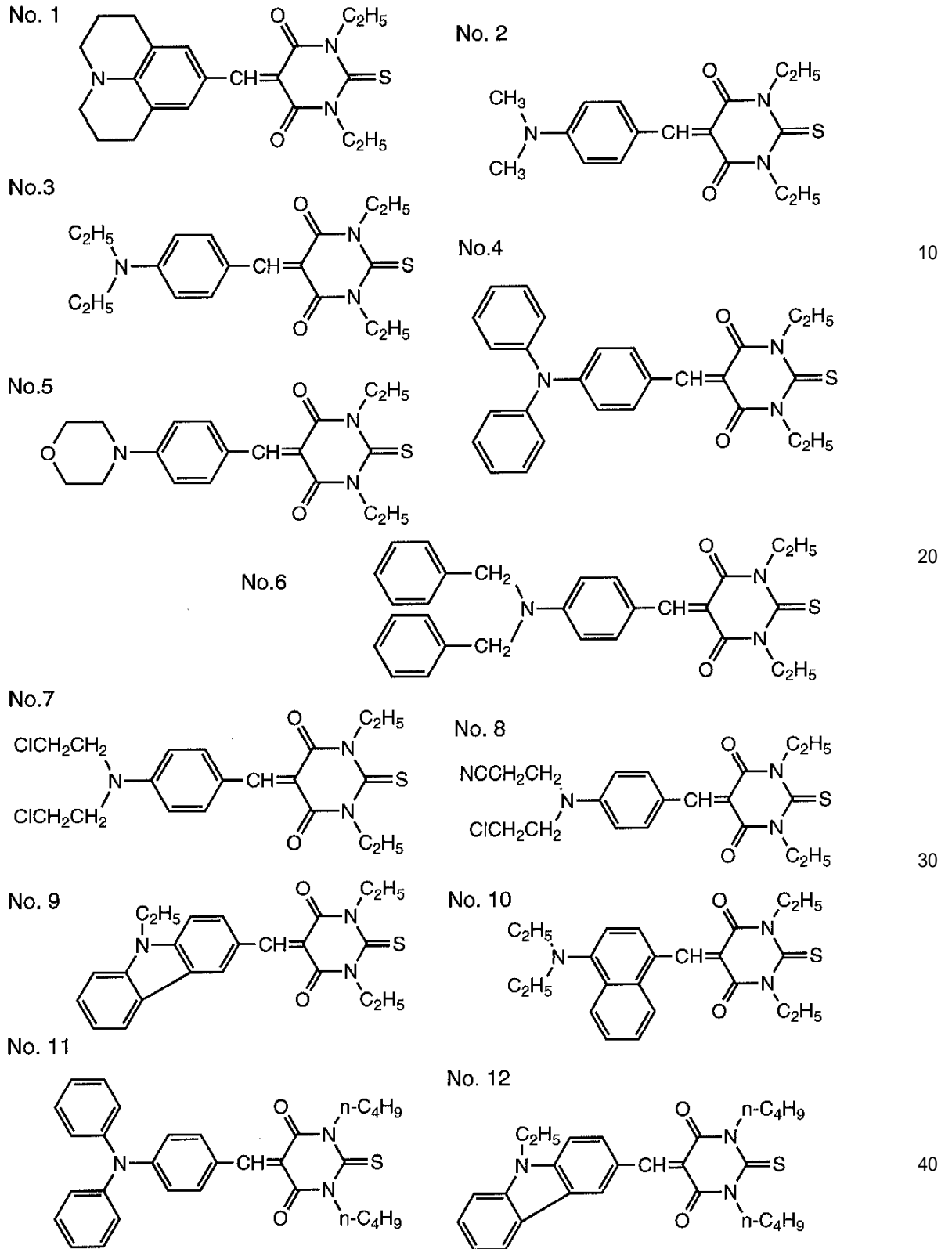
$n$  は0、1または2である。 20

## 【0061】

式(I)で表される増感色素の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0062】

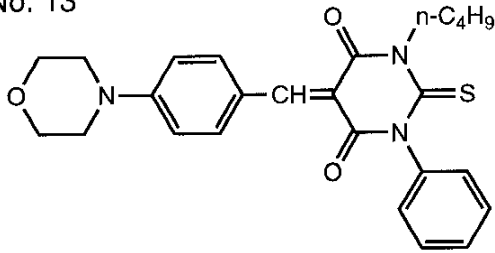
## 【化8】



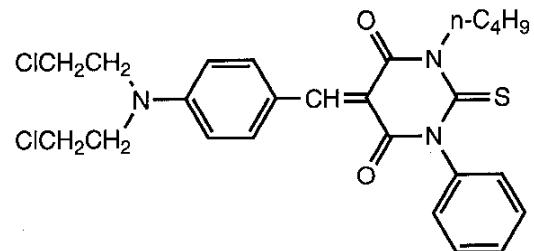
【 0 0 6 3 】

【 化 9 】

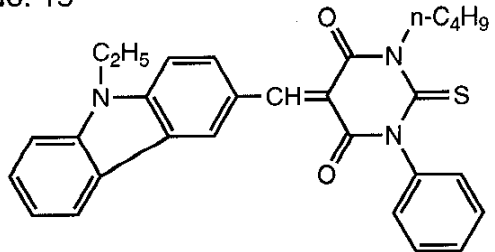
No. 13



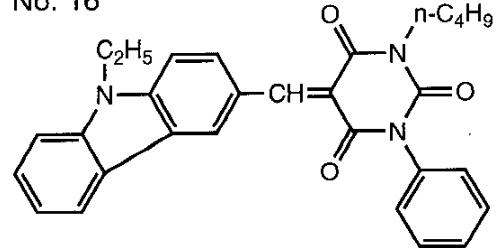
No. 14



No. 15

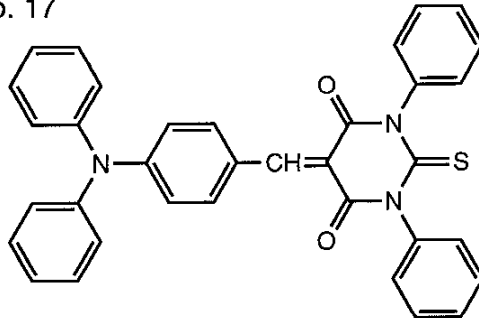


No. 16

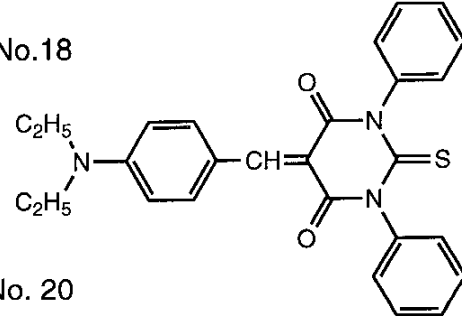


10

No. 17

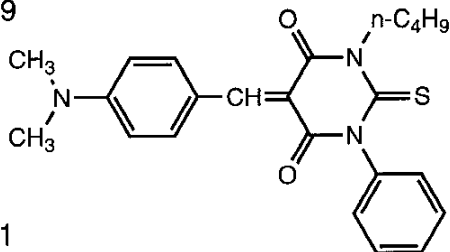


No. 18

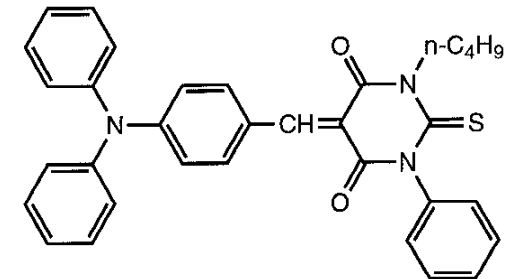


20

No. 19

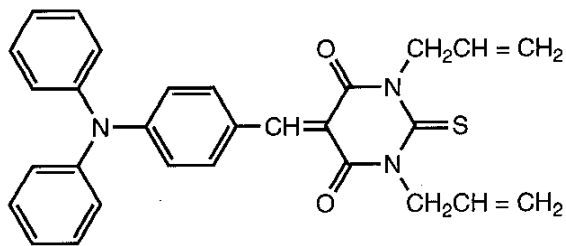


No. 20

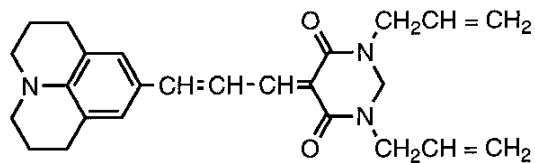


30

No. 21



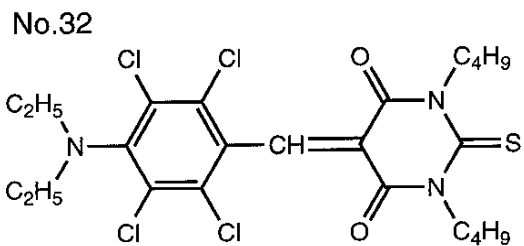
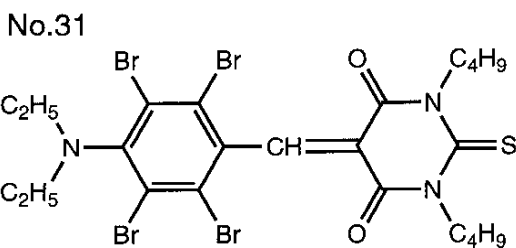
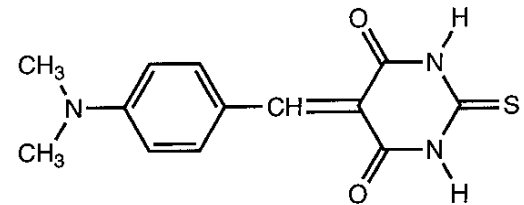
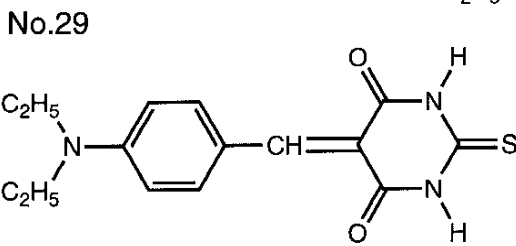
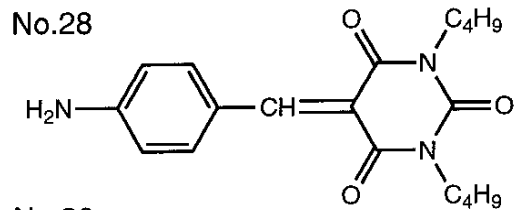
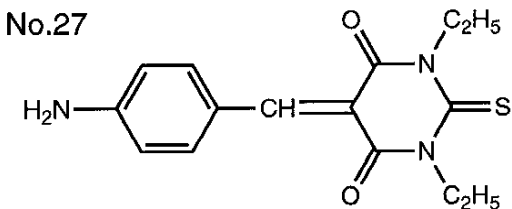
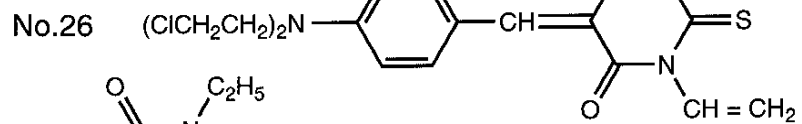
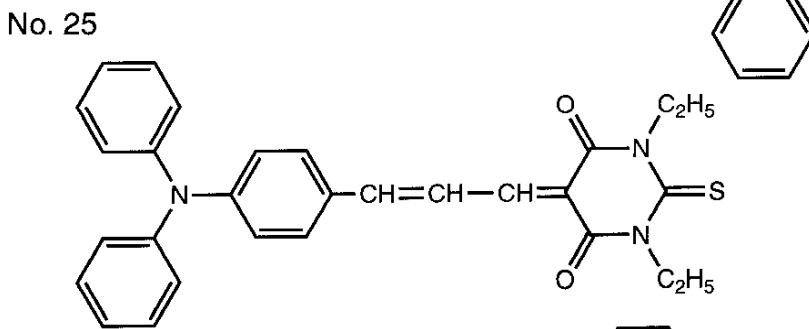
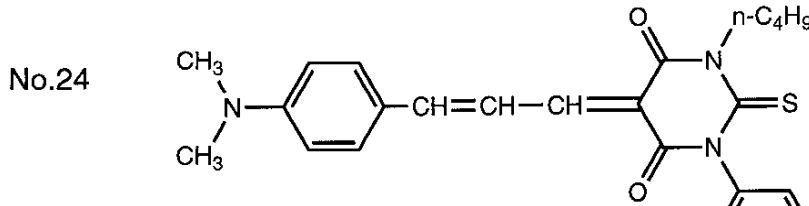
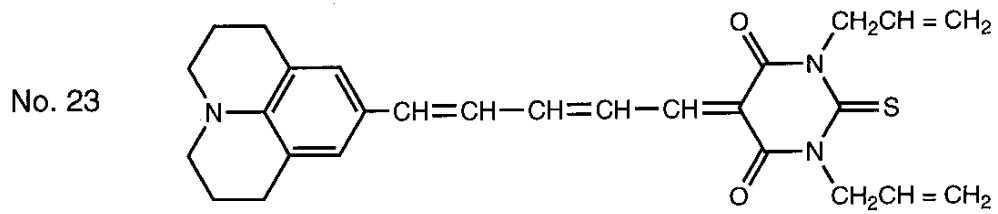
No. 22



40

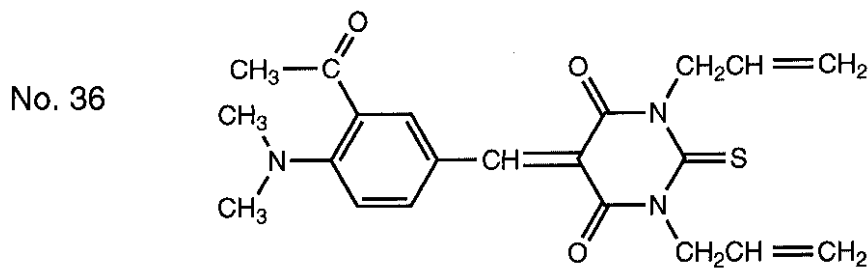
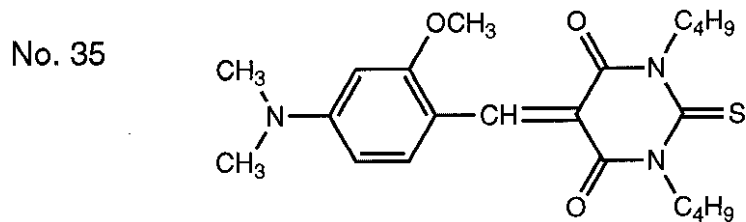
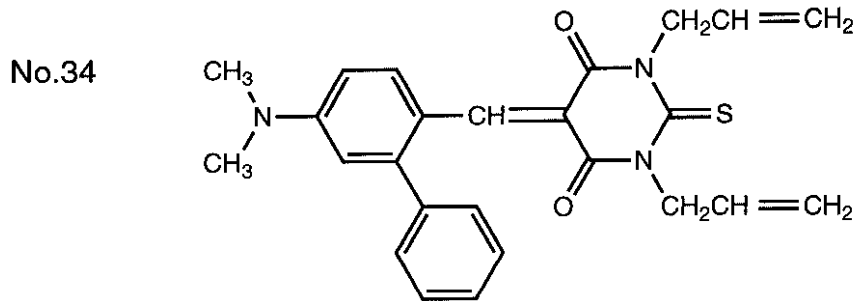
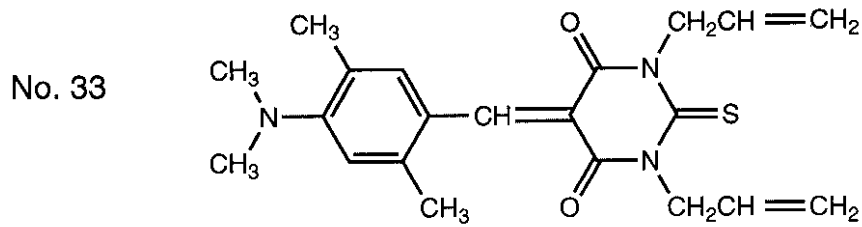
【 0 0 6 4 】

【 化 1 0 】



【 0 0 6 5 】

【 化 1 1 】

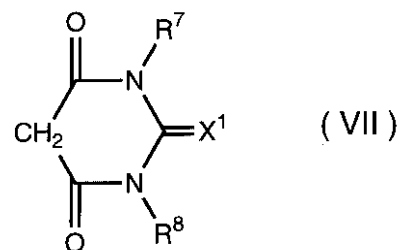
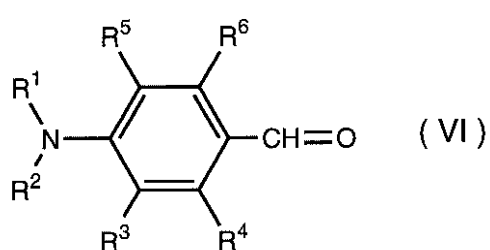


【 0 0 6 6 】

式 ( I ) で表される増感色素は、下記式 ( VI ) および ( VII ) で表される化合物から容易に合成できる。

【 0 0 6 7 】

【 化 1 2 】



【 0 0 6 8 】

式 ( VI )、( VII ) 中の  $R^1 \sim R^8$  および  $X^1$  は式 ( I ) 中のものと同義のものである。

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

50

これらの増感色素は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの増感色素の使用量は、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物100重量部に対し、0.05～30重量部、好ましくは0.1～20重量部、さらに好ましくは0.2～10重量部の範囲である。

【0070】

本発明において光重合性開始系として用いられるチタノセン化合物は、前記した増感色素との共存下で照射した場合、活性ラジカルを発生し得るチタノセン化合物であればいずれであってもよく、例えば、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号公報に記載されている公知の化合物を適宜に選択して用いることができる。

【0071】

さらに具体的には、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジ-クロライド、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル(以下「A-1」ともいう。)、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル(以下「A-2」ともいう。)、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウム(以下「A-3」ともいう。)等を挙げることができる。

【0072】

本発明の光重合性組成物に用いられるチタノセン化合物は単独でまたは2種以上併用して用いることができる。

【0073】

チタノセン化合物の使用量はエチレン性不飽和二重結合を有する化合物100重量部に対し、0.5～100重量部、好ましくは1～80重量部、さらに好ましくは2～50重量部の範囲で用いることができる。

【0074】

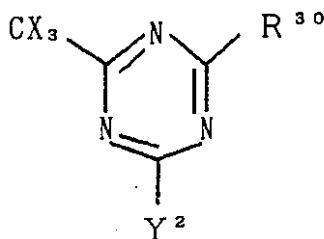
本発明の光重合性組成物には、前記の増感色素とチタノセン化合物の他に、感度向上の目的で以下に説明する(a)～(h)の化合物を添加することができる。

【0075】

(a)炭素-ハロゲン結合を有する化合物としては、まず下記式(VIII)で表される化合物が好ましいものとして挙げられる。

【0076】

【化13】



(VIII)

【0077】

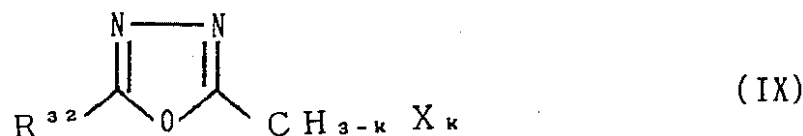
式 (VIII) 中、X はハロゲン原子を表す。Y<sup>2</sup> は -CX<sub>3</sub>、-NH<sub>2</sub>、-NHR<sup>31</sup>、-NR<sup>31</sup><sub>2</sub>、-OR<sup>31</sup> を表す。ここで R<sup>31</sup> はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表す。また R<sup>30</sup> は -CX<sub>3</sub>、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基を表す。

【0078】

また、炭素 - ハロゲン結合を有する化合物としては、下記式 (IX) で表される化合物も好ましい。

【0079】

【化14】



10

【0080】

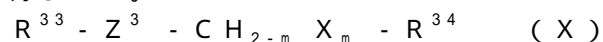
式 (IX) 中、R<sup>32</sup> は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、ニトロ基またはシアノ基であり、

20

X はハロゲン原子であり、

k は 1 ~ 3 の整数である。

さらに、炭素 - ハロゲン結合を有する化合物としては、下記式 (X) で表される化合物も好ましい。

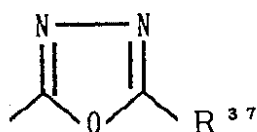


【0081】

式 (X) 中、R<sup>33</sup> は、アリール基または置換アリール基であり、R<sup>34</sup> は -CO-NR<sup>35</sup>R<sup>36</sup>、下記のオキサジアゾリル基

【0082】

【化15】



30

【0083】

またはハロゲン原子であり、Z<sup>3</sup> は -CO-、-CS- または -SO<sub>2</sub>- であり、R<sup>35</sup>、R<sup>36</sup> はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基または置換アリール基であり、R<sup>37</sup> は式 (IX) 中の R<sup>32</sup> と同じであり、m は 1 または 2 である。

40

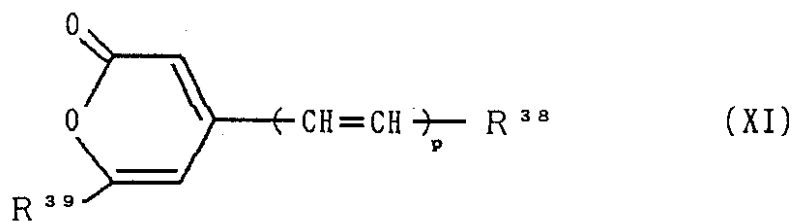
【0084】

また、炭素 - ハロゲン結合を有する化合物としては、下記式 (XI) で表される化合物も好ましい。

【0085】

【化16】





## 【0086】

10

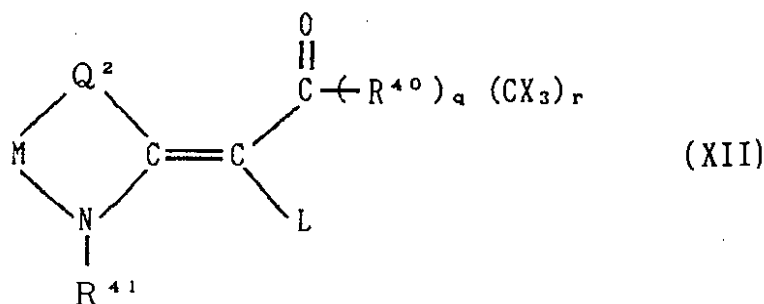
式 (XI) 中、 $R^{38}$  は置換されていてもよいアリール基または複素環基であり、 $R^{39}$  は炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基またはアルケニル基を有するトリハロアルキル基またはトリハロアルケニル基であり、 $p$  は 1、2 または 3 である。

## 【0087】

また、炭素 - ハロゲン結合を有する化合物としては、下記式 (XII) で表されるトリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物も好ましい。

## 【0088】

## 【化17】



20

## 【0089】

30

式 (XII) 中、 $L$  は水素原子または式： $\text{CO}-(R^{40})_q (\text{CX}_3)_r$  の置換基であり、 $M$  は置換または非置換のアルキレン基またはアリーレン基であり、 $Q^2$  はイオウ、セレンまたは酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン - 1, 2 - イレン基、1, 2 - フェニレン基または  $N-R^{41}$  基であり、

## 【0090】

$M + Q^2$  は一緒になって炭素原子および窒素原子とともに 5 もしくは 6 員環を形成し、

$R^{40}$  は炭素環式または複素環式の芳香族基であり、

$R^{41}$  はアルキル基、アラルキル基またはアルコキシアルキル基であり、

$X$  は塩素、臭素またはヨウ素のハロゲン原子であり、

$q = 0$  および  $r = 1$  の組合せであるかまたは  $q = 1$  および  $r = 1$  または 2 の組合せである

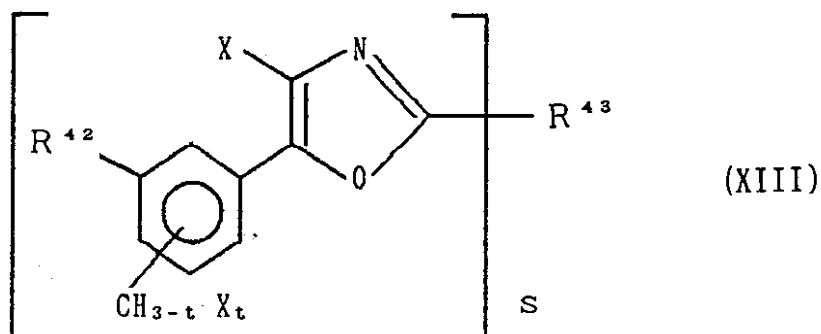
40

## 【0091】

また、炭素 - ハロゲン結合を有する化合物としては、下記式 (XIII) で表される 4 - ハロゲノ - 5 - (ハロゲノメチル - フェニル) - オキサゾール誘導体も好ましい。

## 【0092】

## 【化18】



10

## 【0093】

式 (XIII) 中、X はハロゲン原子であり、t は 1 ~ 3 の整数であり、s は 1 ~ 4 の整数であり、R<sup>42</sup> は水素原子または CH<sub>3-t</sub> X<sub>t</sub> 基であり、R<sup>43</sup> は s 個の置換されていてもよい不飽和有機基である。

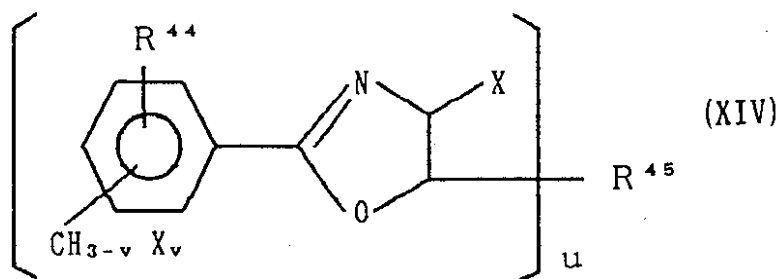
## 【0094】

また、炭素 - ハロゲン結合を有する化合物としては、下記式 (XIV) で表される 2 - (ハロゲノメチル - フェニル) - 4 - ハロゲノ - オキサゾール誘導体も好ましい。

20

## 【0095】

## 【化19】



30

## 【0096】

式 (XIV) 中、X はハロゲン原子であり、v は 1 ~ 3 の整数であり、u は 1 ~ 4 の整数であり、R<sup>44</sup> は水素原子または CH<sub>3-v</sub> X<sub>v</sub> 基であり、R<sup>45</sup> は u 個の置換されていてもよい不飽和有機基である。

## 【0097】

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

40

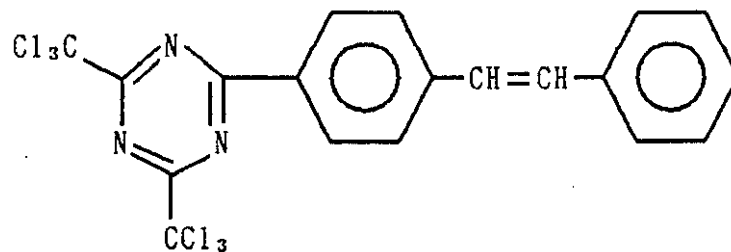
50

, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メチルスチリル) - 4 ,  
 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4 ,  
 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4 -  
 アミノ - 6 - トリクロルメチル - S - トリアジン等、特開昭53 - 133428号記載の  
 化合物、例えば、2 - (4 - メトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4 , 6 - ビス - トリクロル  
 メチル - S - トリアジン、2 - (4 - エトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4 , 6 - ビス - トリ  
 クロルメチル - S - トリアジン、2 - [4 - (2 - エトキシエチル) - ナフト - 1 - イ  
 ル] - 4 , 6 - ビス - トリクロルメチル - S - トリアジン、2 - (4 , 7 - ジメトキシ -  
 ナフト - 1 - イル) - 4 , 6 - ビス - トリクロルメチル - S - トリアジン、2 - (アセナ  
 フト - 5 - イル) - 4 , 6 - ビス - トリクロルメチル - S - トリアジン等、独国特許第33 10  
 37024 号明細書記載の化合物、例えば下記の化合物を挙げることができる。

【0098】

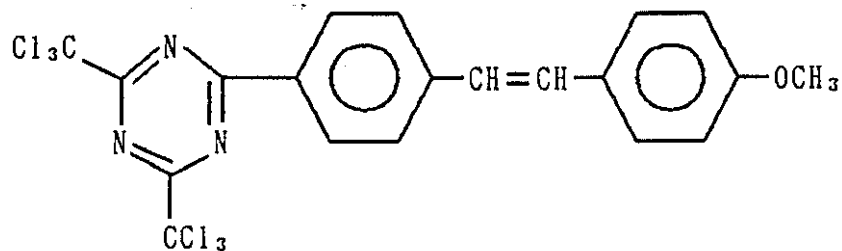
【化20】

a-1



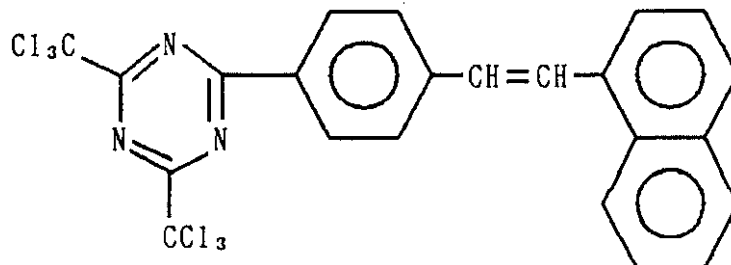
20

a-2



30

a-3

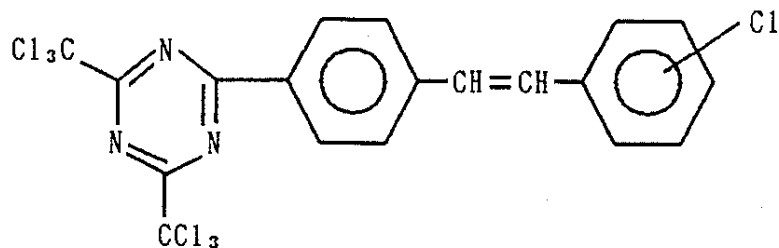


40

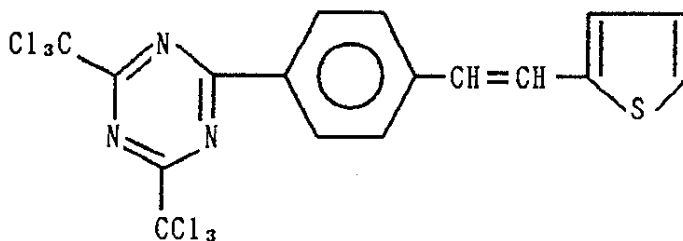
【0099】

【化21】

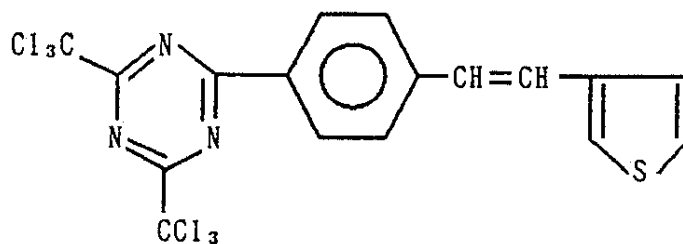
a-4



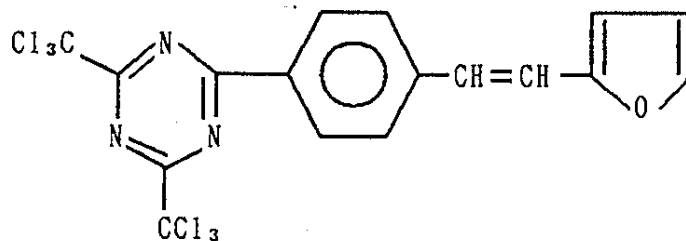
a-5



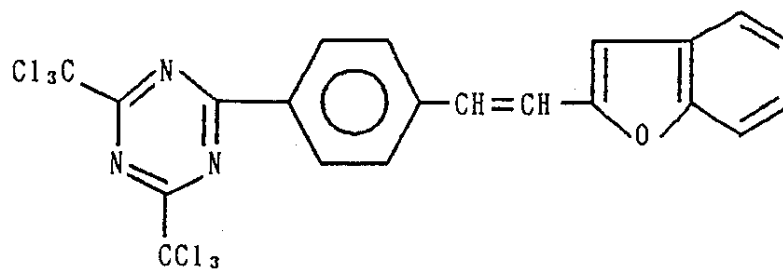
a-6



a-7



a-8



## 【0100】

また、F. C. Schaefer等による J. Org. Chem., 29, 1527 (1964) 記載の化合物、例えば 2 - メチル - 4, 6 - ビス (トリブロムメチル) - S - トリアジン、2, 4, 6 - トリス (トリブロムメチル) - S - トリアジン、2, 4, 6 - トリス (ジブロムメチル) - S - トリアジン、2 - アミノ - 4 - メチル - 6 - トリブロムメチル - S - トリアジン、2 - メトキシ - 4 - メチル - 6 - トリクロロメチル - S - トリアジン等を挙げる事ができる。

## 【0101】

さらに特開昭 62 - 58241 号記載の化合物、例えば下記の化合物を挙げる事ができる。

10

20

30

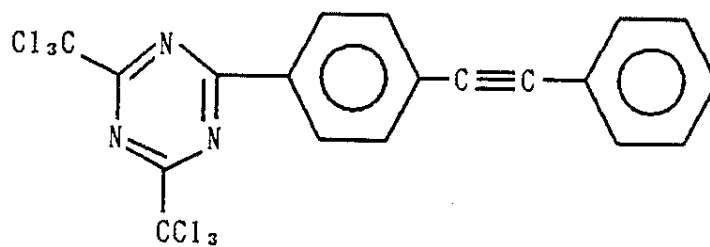
40

50

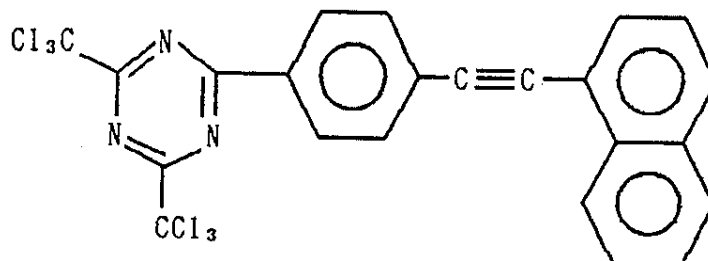
【 0 1 0 2 】

【 化 2 2 】

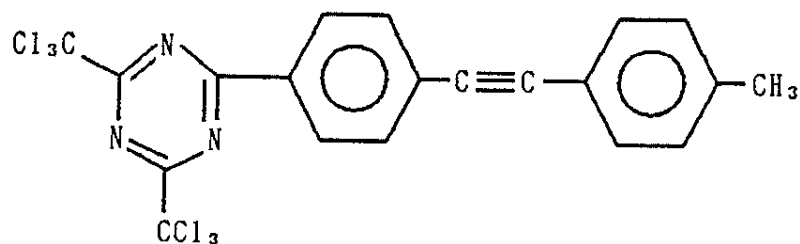
a-9



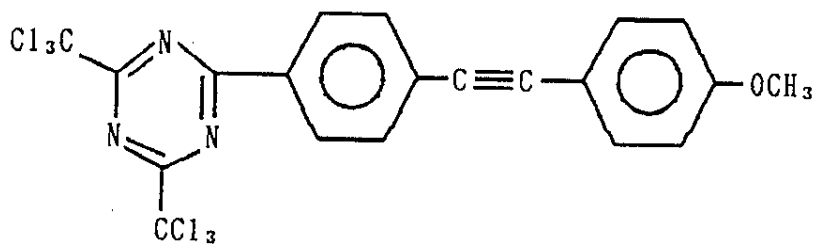
a-10



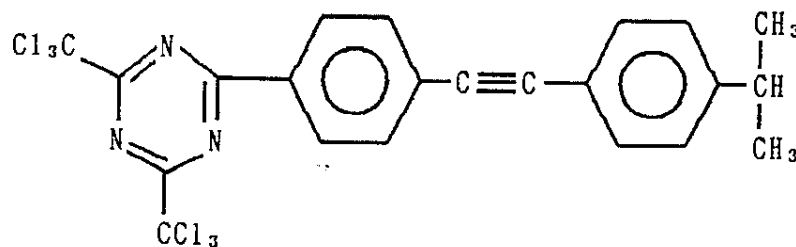
a-11



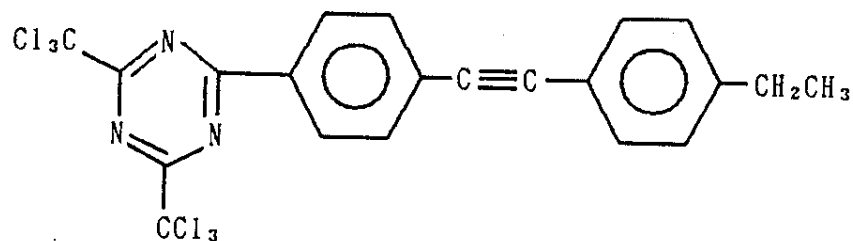
a-12



a-13



a-14



10

20

30

40

【 0 1 0 3 】

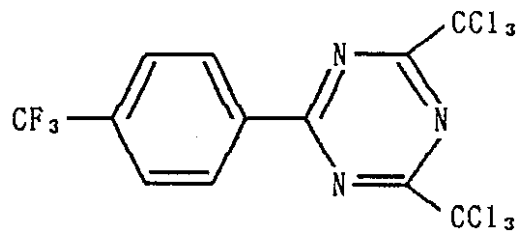
さらに特開平5 - 281728号記載の化合物、例えばの下記の化合物を挙げることができる。

【 0 1 0 4 】

50

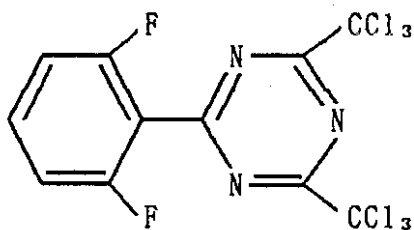
## 【化23】

a-15



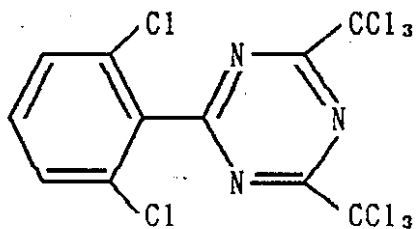
10

a-16



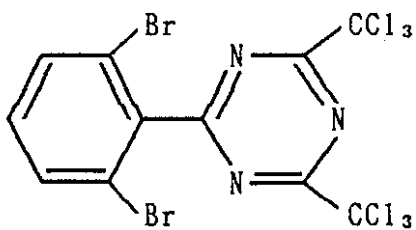
20

a-17



30

a-18



40

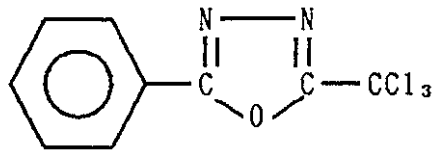
## 【0105】

あるいはさらに M. P. Hutt, E. F. Elslager および L. M. Werbel 著 Journal of Heterocyclic chemistry, 第7巻 (No. 3), 第511頁以降 (1970年) に記載されている合成方法に準じて当業者が容易に合成することができる次のような化合物群を挙げることができる。

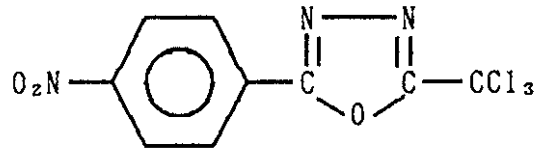
## 【0106】

## 【化24】

a-19

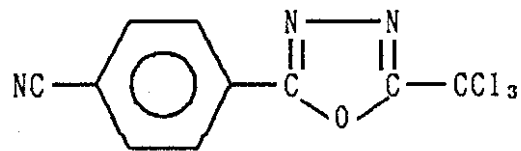


a-20



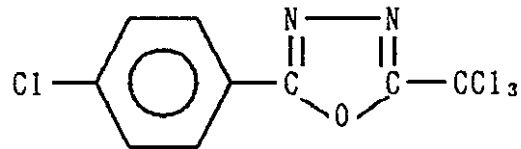
10

a-21

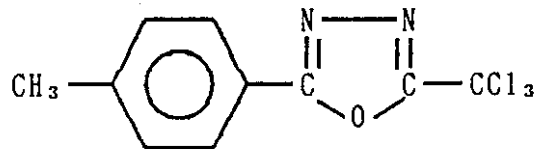


20

a-22

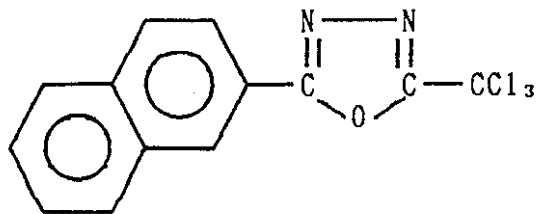


a-23



30

a-24

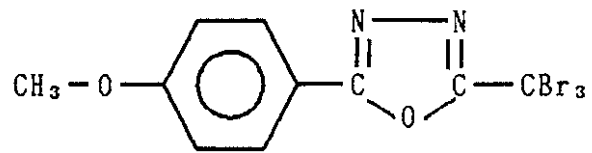


40

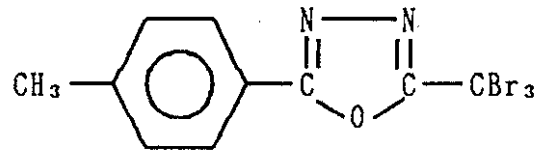
【0107】

【化25】

a-25

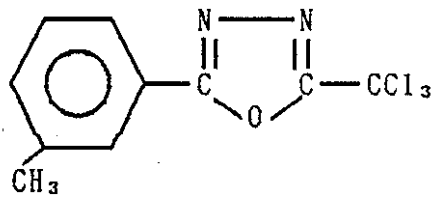


a-26



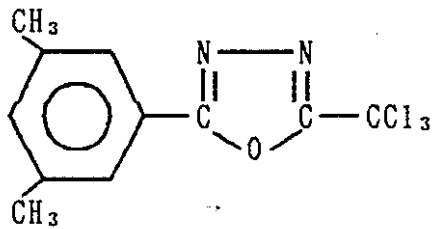
10

a-27

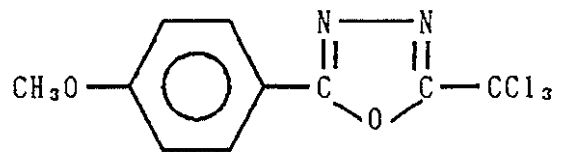


20

a-28

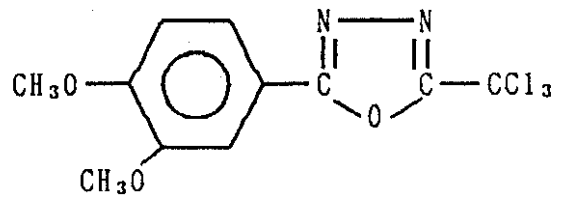


a-29



30

a-30



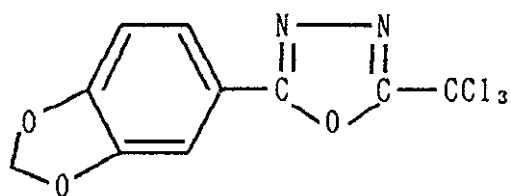
40

【 0 1 0 8 】

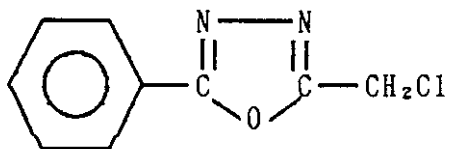
【 化 2 6 】



a-31

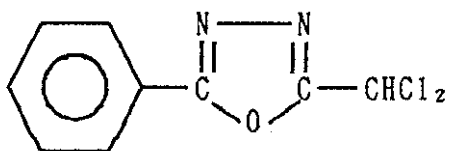


a-32

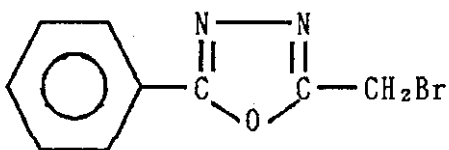


10

a-33

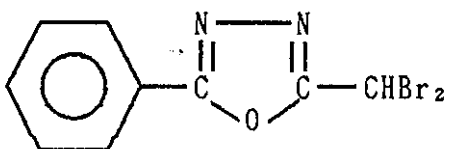


a-34

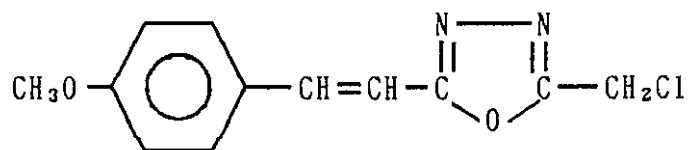


20

a-35

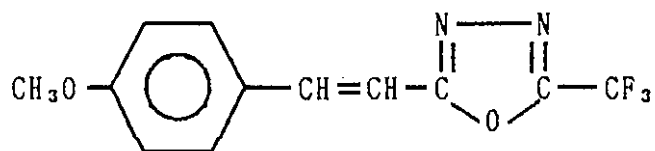


a-36



30

a-37

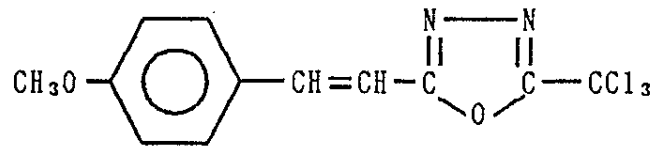


40

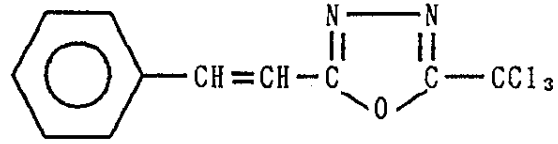
【0109】

【化27】

a-38

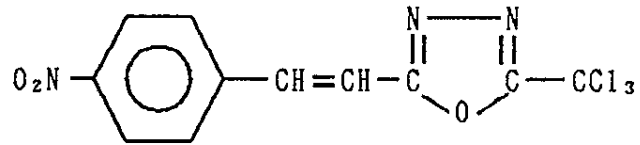


a-39

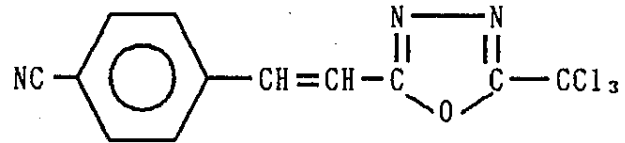


10

a-40

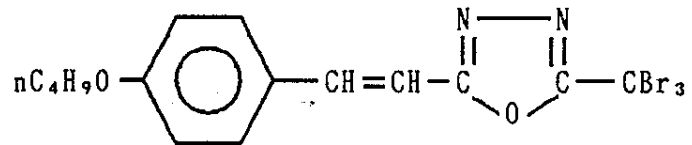


a-41

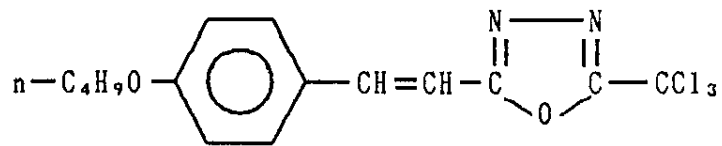


20

a-42

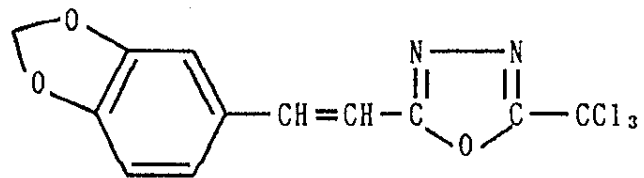


a-43



30

a-44

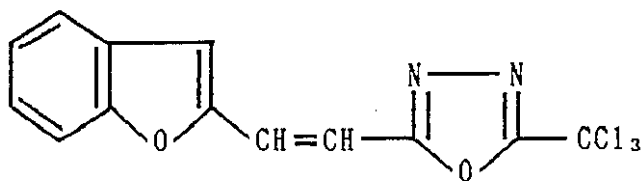


【 0 1 1 0 】

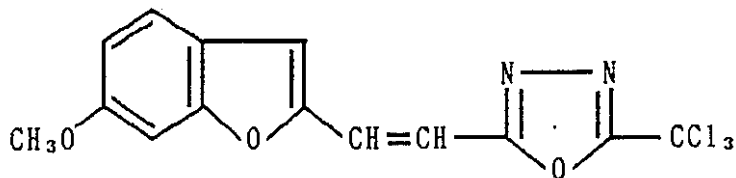
【 化 2 8 】

40

a-45

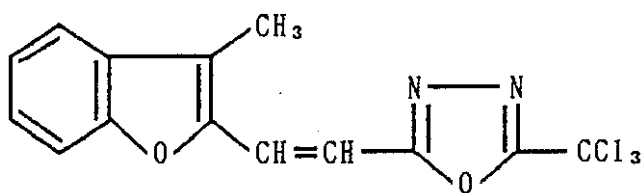


a-46



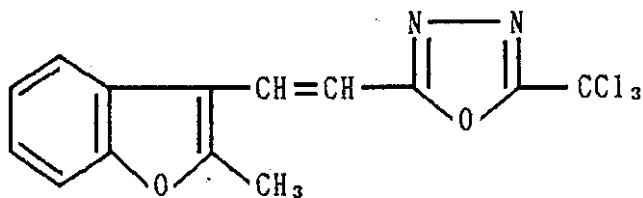
10

a-47

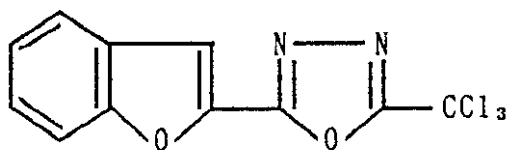


20

a-48

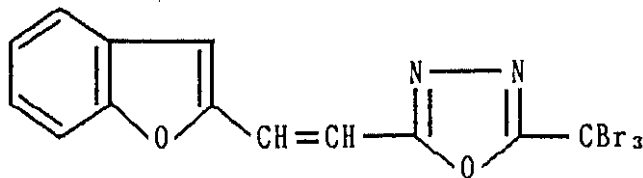


a-49



30

a-50

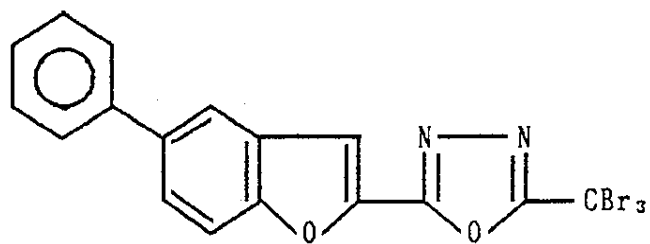


40

【 0 1 1 1 】

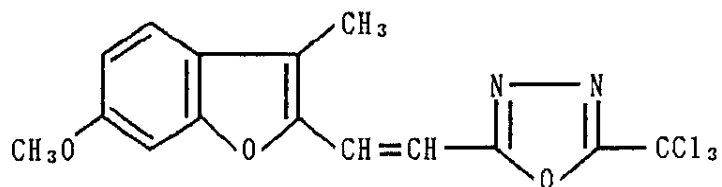
【 化 2 9 】

a-51

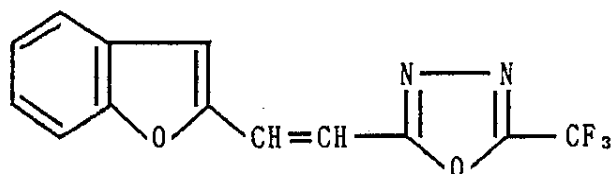


10

a-52

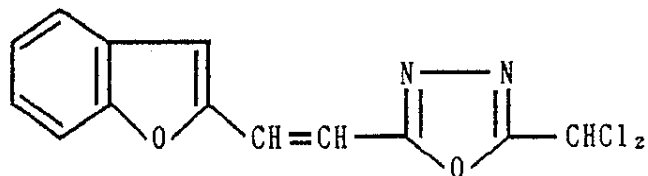


a-53

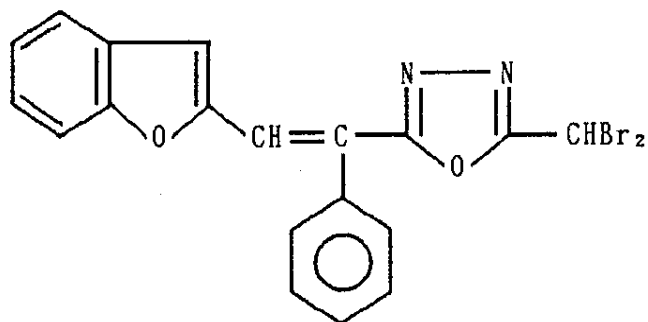


20

a-54



a-55

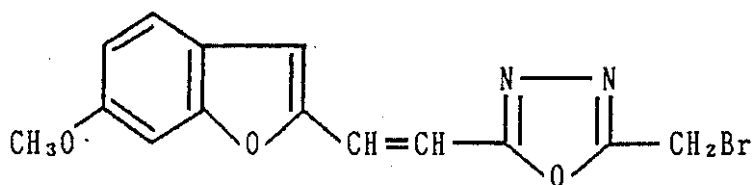


30

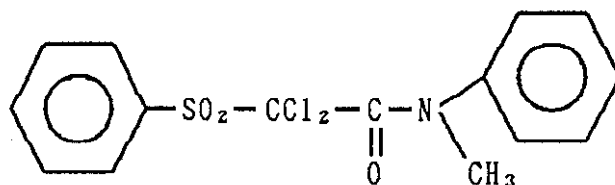
【 0 1 1 2 】  
【 化 3 0 】

40

a-56

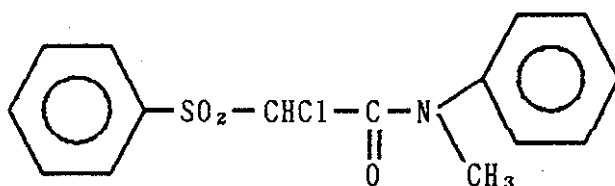


a-57



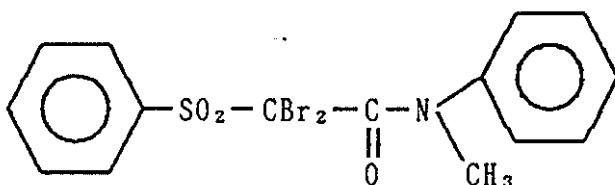
10

a-58



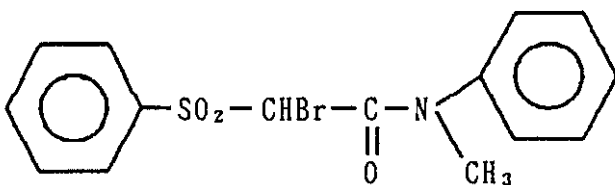
20

a-59



30

a-60

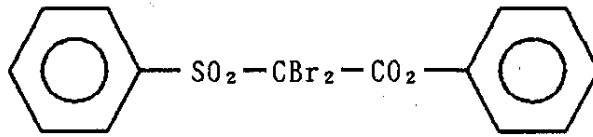


40

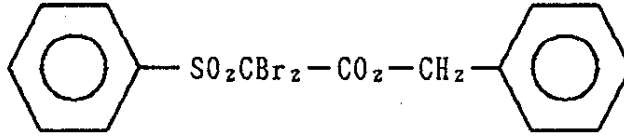
【 0 1 1 3 】

【 化 3 1 】

a-61

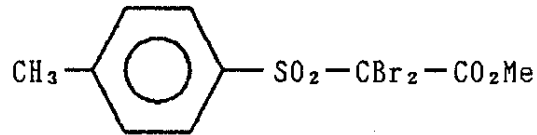


a-62

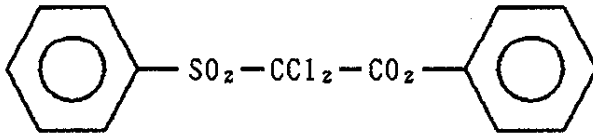


10

a-63

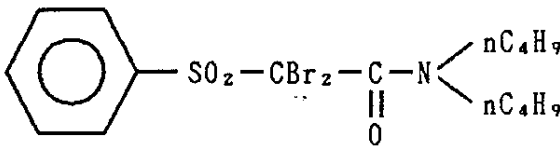


a-64

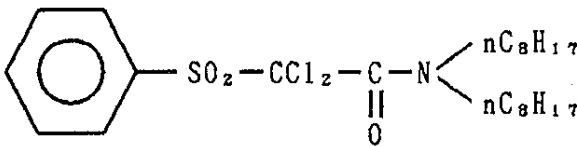


20

a-65

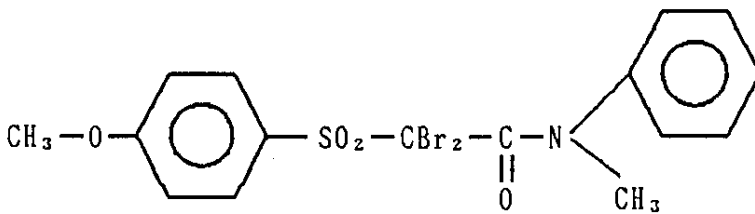


a-66



30

a-67

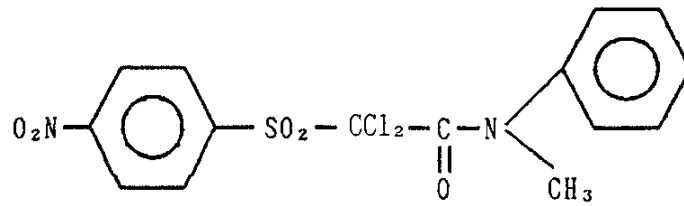


【 0 1 1 4 】

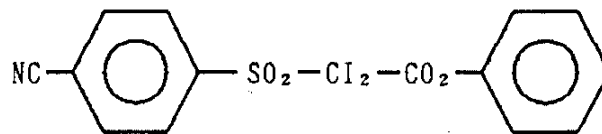
【 化 3 2 】

40

a-68

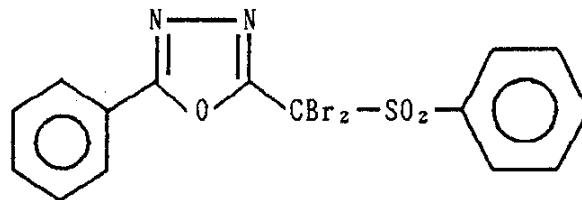


a-69



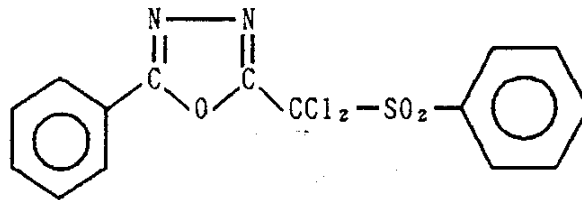
10

a-70

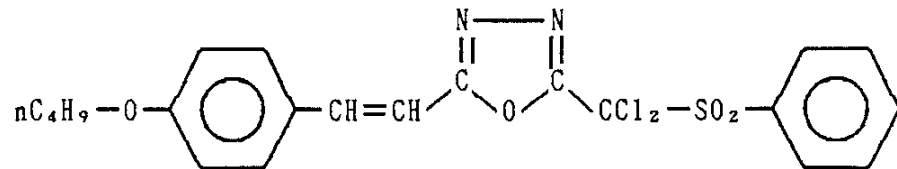


20

a-71

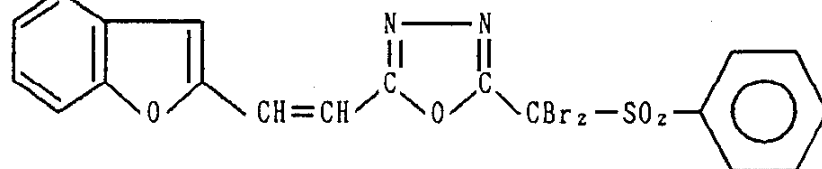


a-72



30

a-73



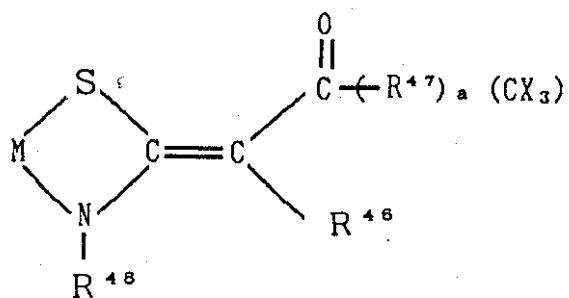
## 【0115】

あるいは、ドイツ特許第2641100号に記載されているような化合物、例えば、4-(4-メトキシ-スチリル)-6-(3,3,3-トリクロルプロペニル)-2-ピロンおよび4-(3,4,5-トリメトキシ-スチリル)-6-トリクロルメチル-2-ピロン、あるいはドイツ特許第3333450号に記載されている化合物、例えば下記の化合物を挙げることができる。

40

## 【0116】

【化33】



$R^{47}$  = ベンゼン環

$a$  : 0 または 1

10

	$R^{48}$	M	$R^{46}$	$a$	$CX_3$
a-74	$C_2H_5$	1,2-フェニレン	H	1	4- $CCl_3$
a-75	$CH_2C_6H_5$	1,2-フェニレン	H	1	4- $CCl_3$
a-76	$C_2H_5$	1,2-フェニレン	H	1	3- $CCl_3$
a-77	$C_2H_5$	1,2-フェニレン	H	1	4- $CF_3$
a-78	$C_2H_5$	5- $CH_3$ -1,2-フェニレン	H	0	$CCl_3$
a-79	$CH_2C_6H_5$	1,2-フェニレン	H	0	$CCl_3$
a-80	$C_2H_4OCH_3$	1,2-フェニレン	H	1	4- $CCl_3$

20

30

【0117】

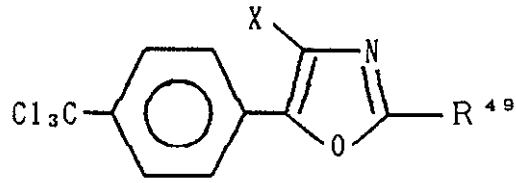
またドイツ特許第3021590号に記載の化合物群のなかから下記の化合物を例示することができる。

【0118】

【化34】

40



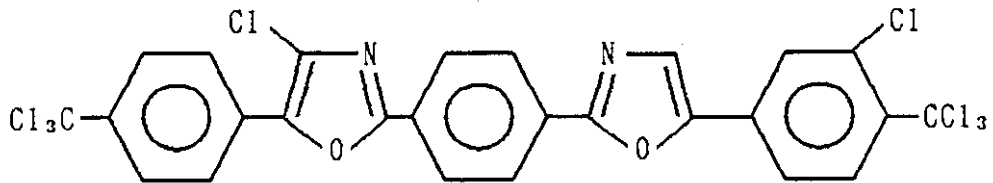


	R <sup>49</sup>	X
a-81		Cl
a-82		Cl
a-83		Cl

10

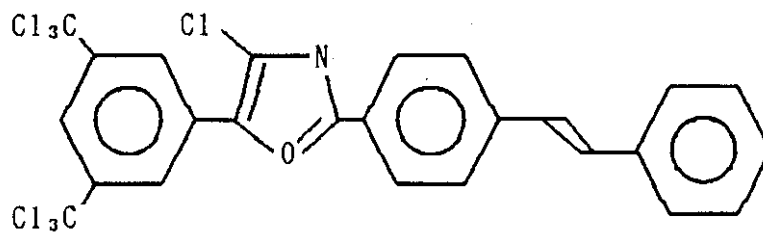
20

a-84



30

a-85



40

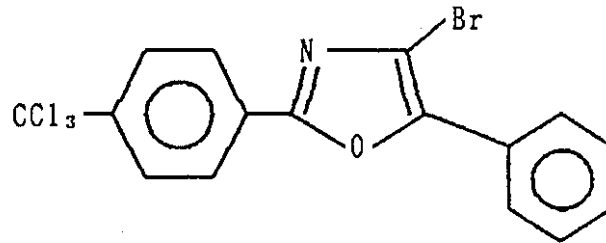
【0119】

さらにはドイツ特許第3021599号に記載の化合物群のなかから、例えば下記の化合物を挙げることができる。

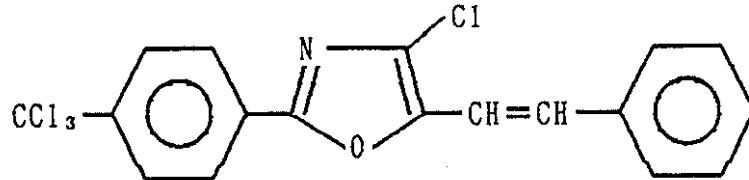
【0120】

【化35】

a-86

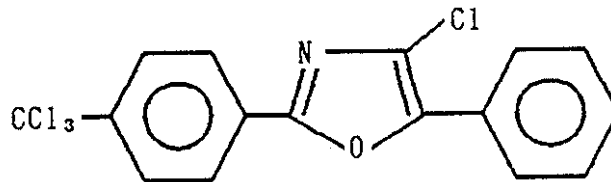


a-87

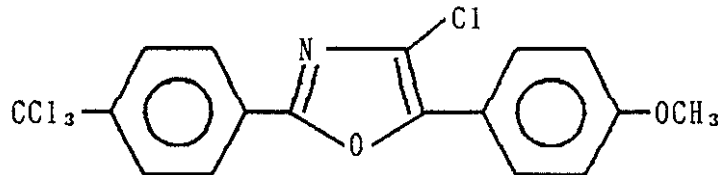


10

a-88



a-89



20

## 【0121】

次に本発明で使用する成分 (b) の式 (II) [前記化3に掲載] で表されるケトン化合物について説明する。ここで、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  は水素原子または炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基を表す。また  $R^{10}$  と  $R^{11}$  とは互いに結合して炭素原子とともに環を形成してもよく、このような環としてはシクロヘキサノン等が挙げられる。また  $R^{10}$  と  $R^{11}$  と炭素原子とによって形成される環はカルボニル基とホルホル基とを連結する二価基となってもよく、このような二価基としては p-フェニレン基等が挙げられる。

30

## 【0122】

$Ar$  は前記式 [化4に掲載] で表される芳香族基であるが、 $R^{12}$  ~  $R^{16}$  は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素原子数 3 ~ 12 のアルケニル基、アリール基、炭素原子数 1 ~ 12 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、 $-S-R^{18}$ 、 $-SO-R^{18}$ 、 $-SO_2-R^{18}$  を表し、 $R^{18}$  は水素原子、アルキル基またはアルケニル基である。

## 【0123】

また  $R^{17}$  は水素原子または炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基、または炭素原子数 2 ~ 13 のアシル基を表す。

40

## 【0124】

これらのアルキル基、アリール基、アルケニル基、アシル基はさらに炭素原子数 1 ~ 6 の置換基で置換されてもよい。

## 【0125】

$L^1$  は単なる結合またはアルキレン基 (エチレン基、エチル-ジメチルアミノエチレン基等) を表す。 $L^1$  が単なる結合であるとき、 $R^{12}$  ~  $R^{16}$  のうちの少なくとも 1 個は  $-S-R^{18}$ 、 $-SO-R^{18}$  である。

## 【0126】

$Y^1$  は水素原子または前記式 [化5に掲載] で表される置換カルボニル基を表し、式中  $R^{10}$  および  $R^{11}$  は上記と同義のものである。

50

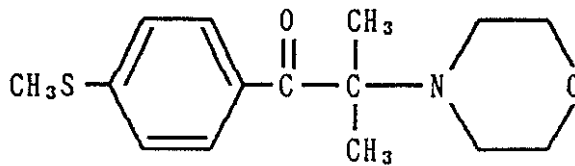
【 0 1 2 7 】

具体例としては、米国特許 4 3 1 8 7 9 1 号、欧州特許 0 2 8 4 5 6 1 A 号に記載の下記化合物を挙げることができる。

【 0 1 2 8 】

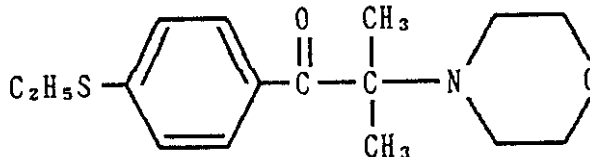
【 化 3 6 】

b-1

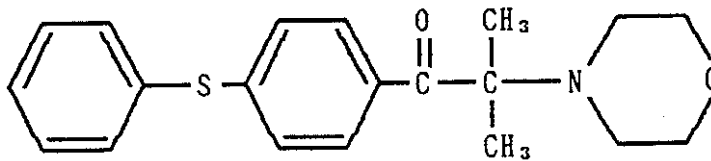


10

b-2

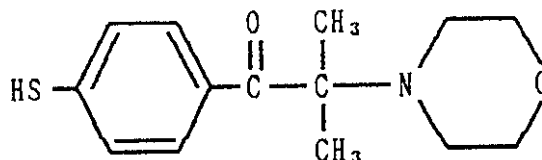


b-3



20

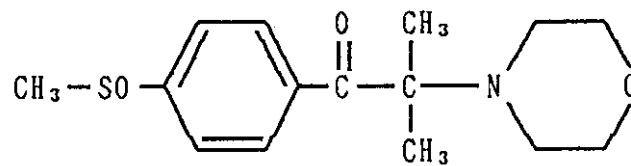
b-4



【 0 1 2 9 】

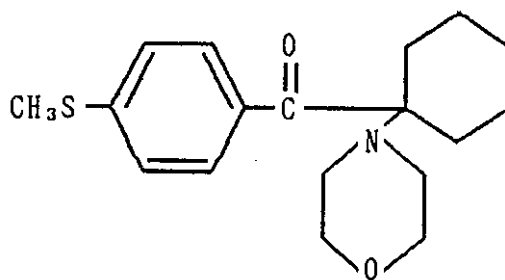
【 化 3 7 】

b-5



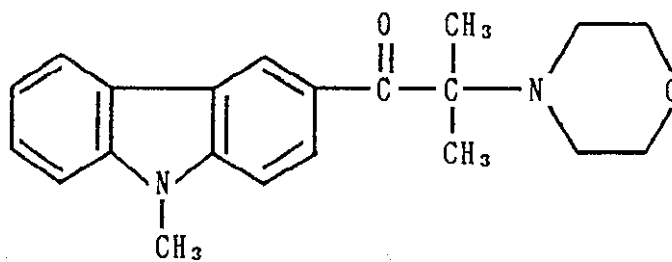
10

b-6



20

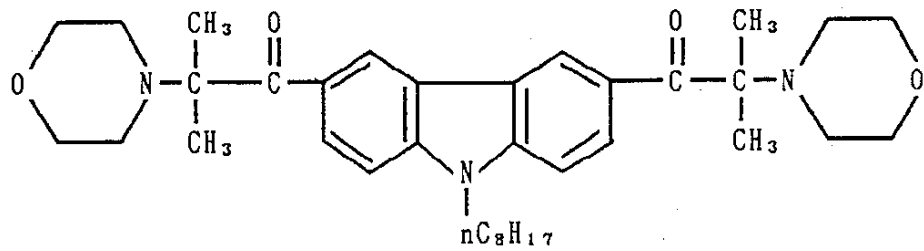
b-7



30

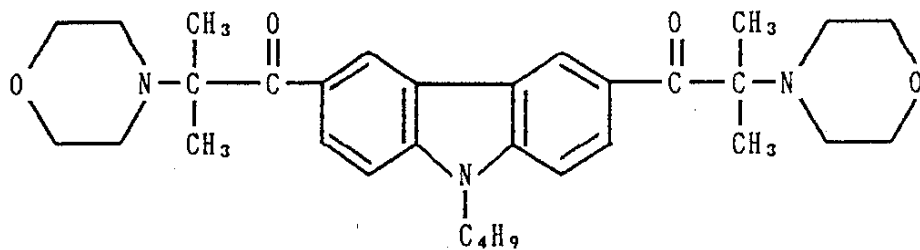
【 0 1 3 0 】  
【 化 3 8 】

b-8



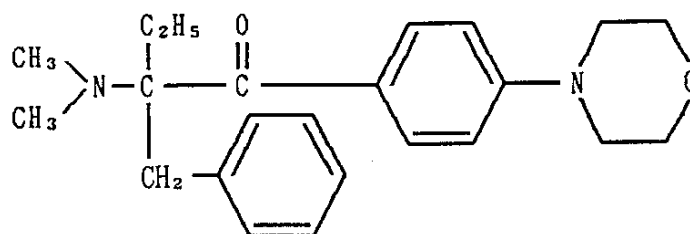
10

b-9



20

b-10



30

## 【0131】

次に本発明で使用される成分(c)の式(III) [前記化6に掲載]で表されるケトオキシム化合物について説明する。

## 【0132】

式(III)中、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ は同一または異なるものであってもよく、置換基を有していてもよく不飽和結合を含んでいても良い脂肪族ないし芳香族炭化水素基、あるいは複素環基を表す。 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ の具体例としては、アリル基、フェニルメチル基、*n*-ブチル基、*n*-ドデシル基、2-メトキシエトキシエチル基、4-メトキシカルボニルフェニルメチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、4-メトキシカルボニルブチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、3-メトキシカルボニルアリル基、ベンジ

40

50

ルオキシカルボニルメチル基、4 - メトキシフェニル基、4 - メチルチオフェニル基、4 - モルホリノフェニル基等がある。

【0133】

R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>は同一または異なるものであってもよく、水素原子、置換基を有していても良く不飽和結合を含んでいても良い脂肪族ないし芳香族炭化水素基、複素環基、ヒドロキシ基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基を表す。R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>の具体例としては、メチル基等がある。

【0134】

R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>は水素原子、置換基を有していても良く不飽和結合を含んでいてもよい脂肪族ないし芳香族炭化水素基、あるいは置換カルボニル基を表す。また、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>は互いに結合して環を形成してもよく、環の連結主鎖中には - O - 、 - NR<sup>23</sup> - 、 - O - CO - 、 - NH - CO - 、 - S - 、および - SO<sub>2</sub> - のうちの少なくとも1個含んでいてもよく、環の炭素原子数は2 ~ 8である。

10

【0135】

R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>の具体例としてはメチル基等があり、これらにより形成される環の具体例としてはモルホリン環等がある。

【0136】

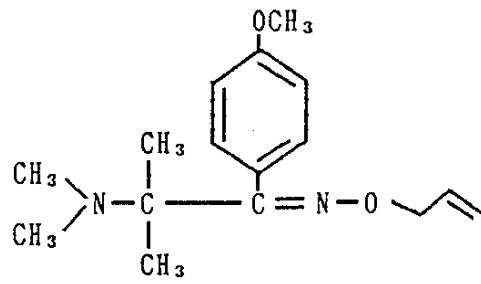
具体的な(c)の化合物として、以下のものを挙げるができるが、これに限定されるものではない。

【0137】

20

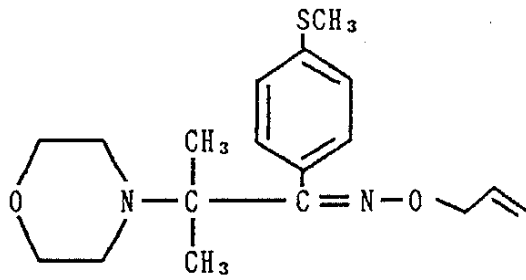
【化39】

c-1



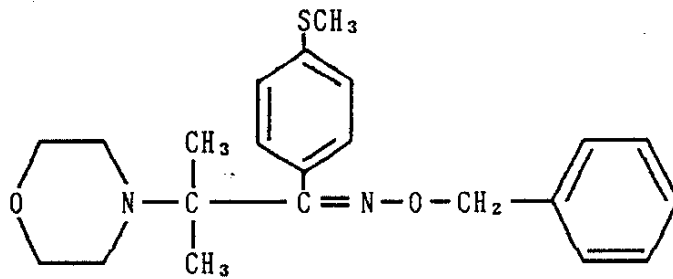
10

c-2



20

c-3

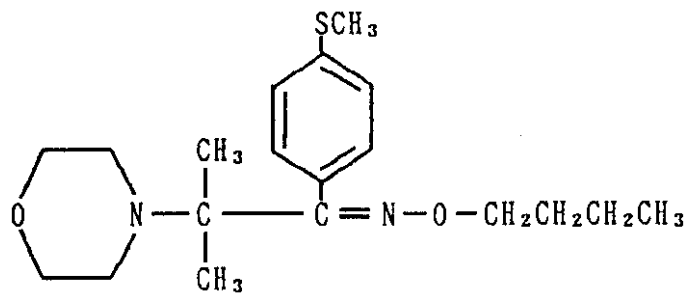


30

【 0 1 3 8 】

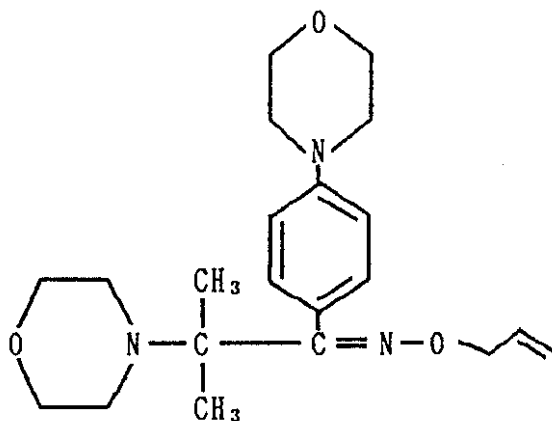
【 化 4 0 】

c-4



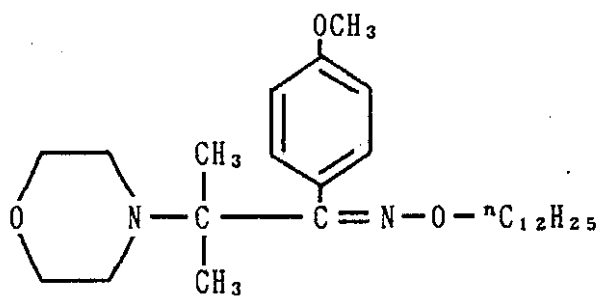
10

c-5



20

c-6



30

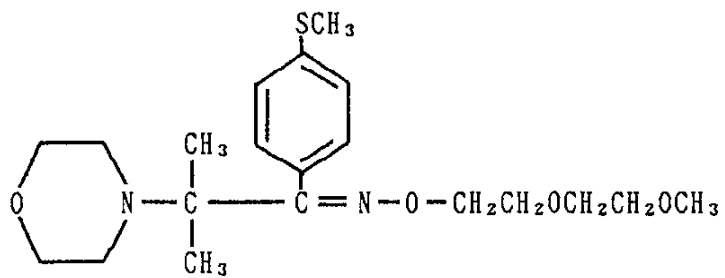
【 0 1 3 9 】

【 化 4 1 】

40

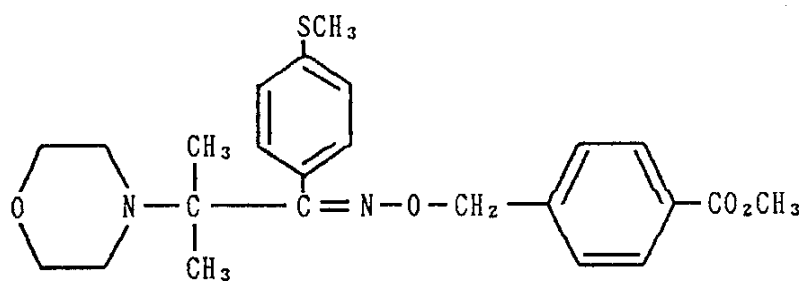


c-7



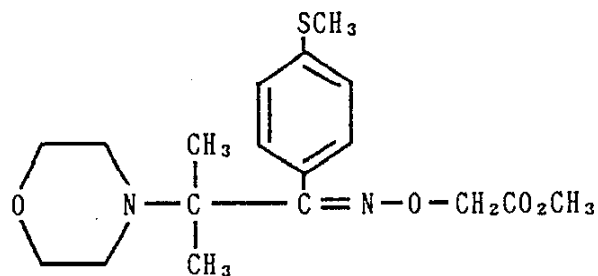
10

c-8



20

c-9

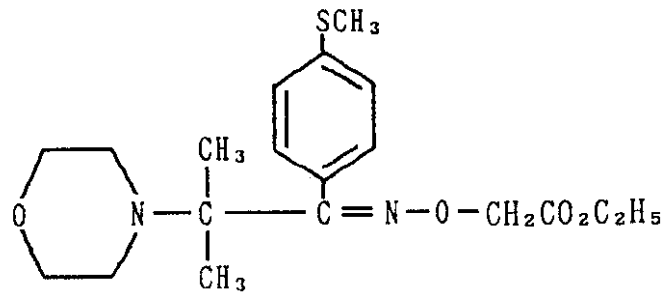


30

【 0 1 4 0 】

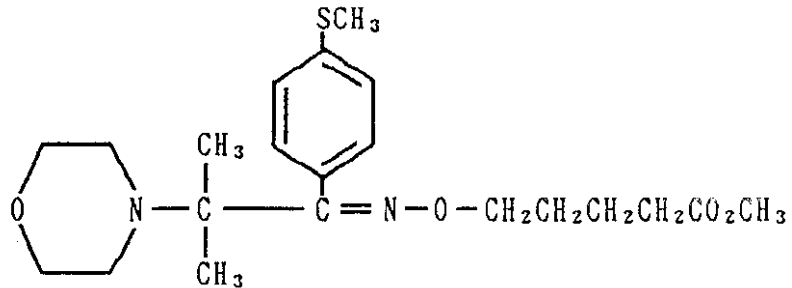
【 化 4 2 】

c-10

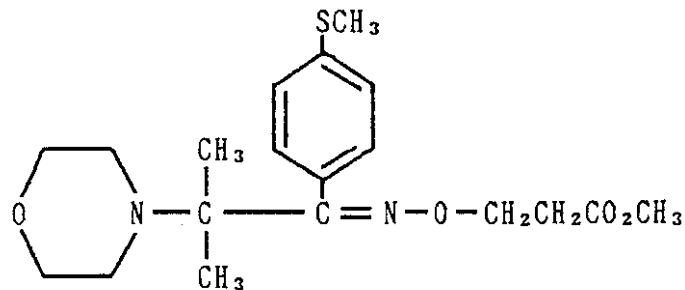


10

c-11



c-12

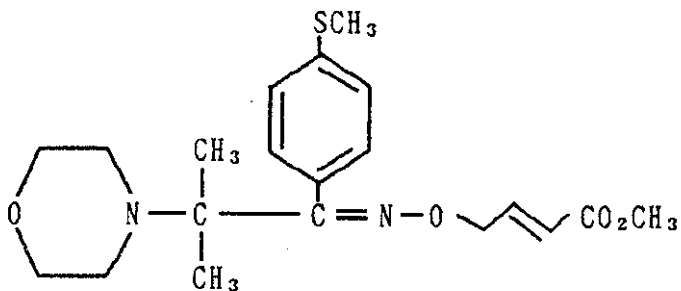


20

【0141】

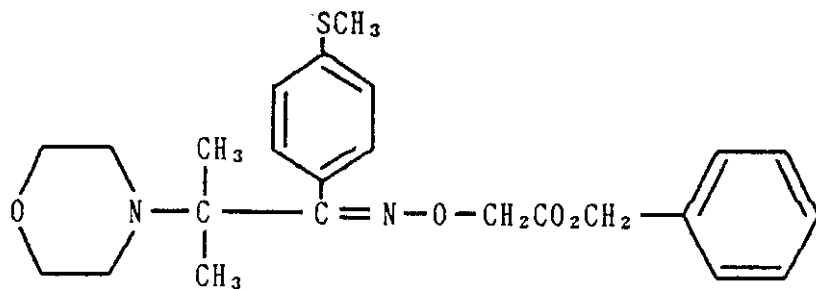
【化43】

c-13



30

c-14



40

【0142】

本発明で使用される成分(d)の有機過酸化物としては、分子中に酸素-酸素結合を有する化合物を挙げることができる。例えばメチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1,1-ビス(

50

t - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス ( t - ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2 - ビス ( t - ブチルパーオキシ) ブタン、t - ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメタンヒドロパーオキシド、2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド、t - ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス ( t - ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ ( t - ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ ( t - ブチルパーオキシ) ヘキシン - 3、アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 5, 5 - トリメチルヘキサノイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、

10

2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシド、メタ - トルオイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ ( 3 - メチル - 3 - メトキシブチル) パーオキシジカーボネート、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシピバレート、t - ブチルパーオキシネオデカノエート、t - ブチルパーオキシオクタノエート、t - ブチルパーオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシラウレート、t - ブチルパーオキシベンゾエート、ジ - t - ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ ( ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、t - ブチル過酸化マレイン酸、t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、3, 3, 4, 4 - テトラ - ( t - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4 - テトラ - ( t - アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4 - テトラ ( t - ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4 - テトラ ( t - オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4 - テトラ ( クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4 - テトラ ( p - イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ ( t - ブチルパーオキシ二水素二フタレート)、カルボニルジ ( t - ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート) 等がある。

20

#### 【 0 1 4 3 】

30

これらの中で、3, 3, 4, 4 - テトラ - ( t - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン (以下「d - 1」ともいう。)、3, 3, 4, 4 - テトラ - ( t - アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4 - テトラ ( t - ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4 - テトラ ( t - オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4 - テトラ ( クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4 - テトラ ( p - イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、ジ - t - ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましい。

#### 【 0 1 4 4 】

本発明に使用される成分 ( e ) としてのチオ化合物は、式 ( IV ) [ 前記化 7 に掲載 ] で表される。

40

#### 【 0 1 4 5 】

式 ( IV ) において、 $R^{25}$  はアルキル基またはアリール基を表し、 $R^{26}$  は水素原子またはアルキル基を表す。 $R^{25}$ 、 $R^{26}$  のアルキル基としては炭素原子数 1 ~ 4 のものが好ましい。また  $R^{25}$  のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基のような炭素原子数 6 ~ 10 のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトキシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。 $R^{25}$  と  $R^{26}$  とは互いに結合して炭素原子および窒素原子とともに縮合環を有していてもよい複素環を完成するのに必要な原子群となってもよい。この場合の縮合環としてはベンゼン環等が挙げられる。

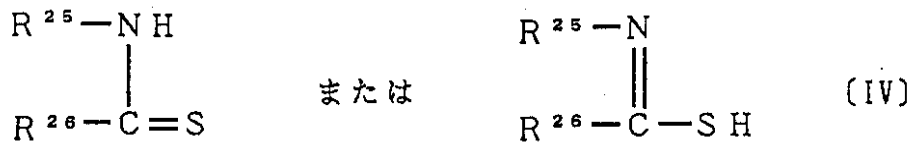
50

【 0 1 4 6 】

式(IV)で表されるチオ化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。以下では式(IV)を再掲し、式(IV)のR<sup>25</sup>等の組合せで示している。

【 0 1 4 7 】

【化44】



10

【 0 1 4 8 】

【化45】

	R <sup>25</sup>	R <sup>26</sup>
e-1	H	H
e-2	H	CH <sub>3</sub>
e-3	CH <sub>3</sub>	H
e-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
e-5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
e-6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
e-7	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	CH <sub>3</sub>
e-8	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
e-9	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
e-10	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
e-11	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
e-12	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
e-13	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
e-14	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
e-15	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
e-16	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S-	
e-17	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -S-	
e-18	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-S-	
e-19	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-	
e-20	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -S-	
e-21	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O-	
e-22	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -O-	
e-23	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	
e-24	-CH=CH-N(CH <sub>3</sub> )-	
e-25	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> S-	
e-26	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-S-	
e-27	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O-	
e-28	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
e-29	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-	
e-30	-N=C(SCH <sub>3</sub> )-S-	
e-31	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH-	

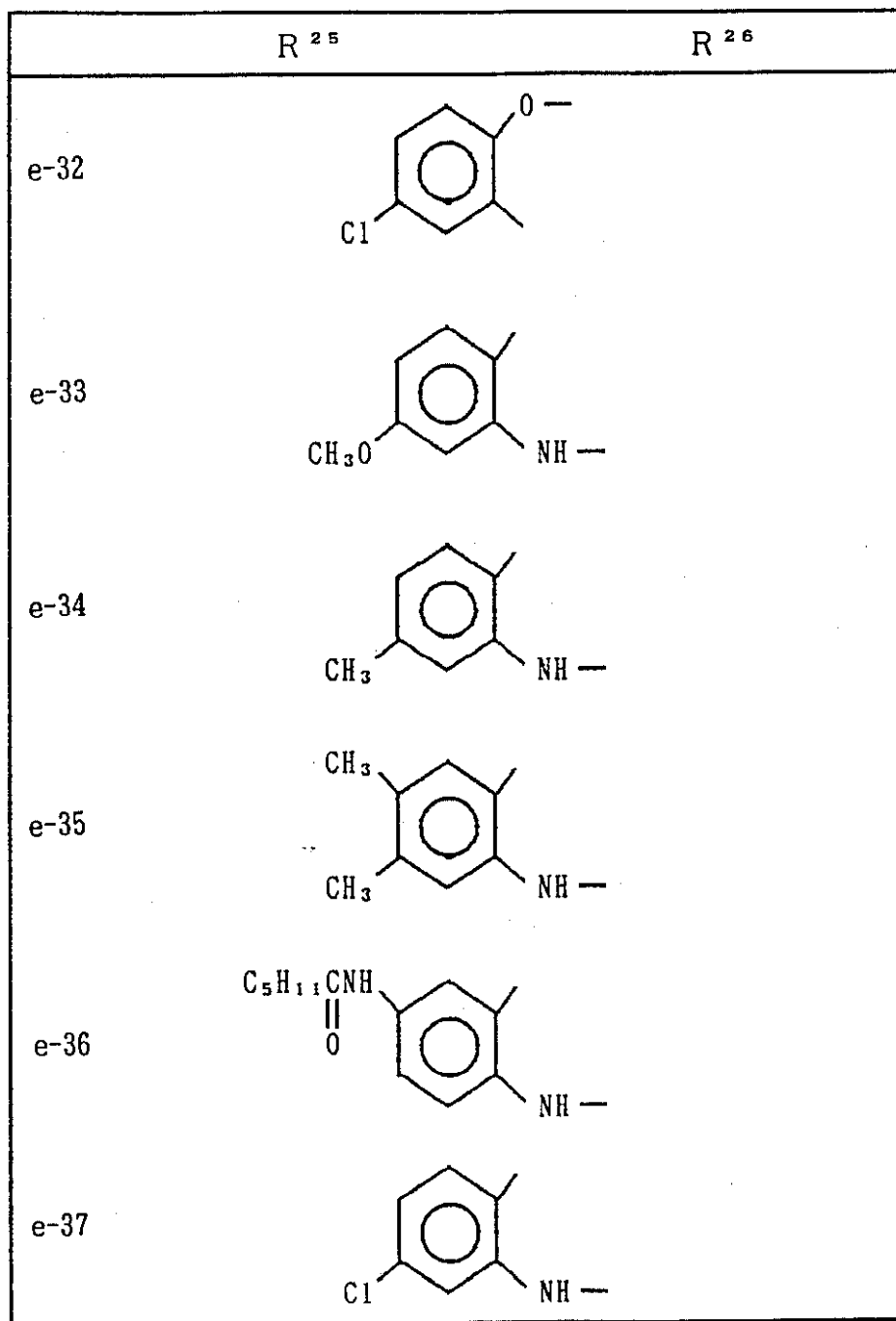
20

30

40

【 0 1 4 9 】

【化46】



10

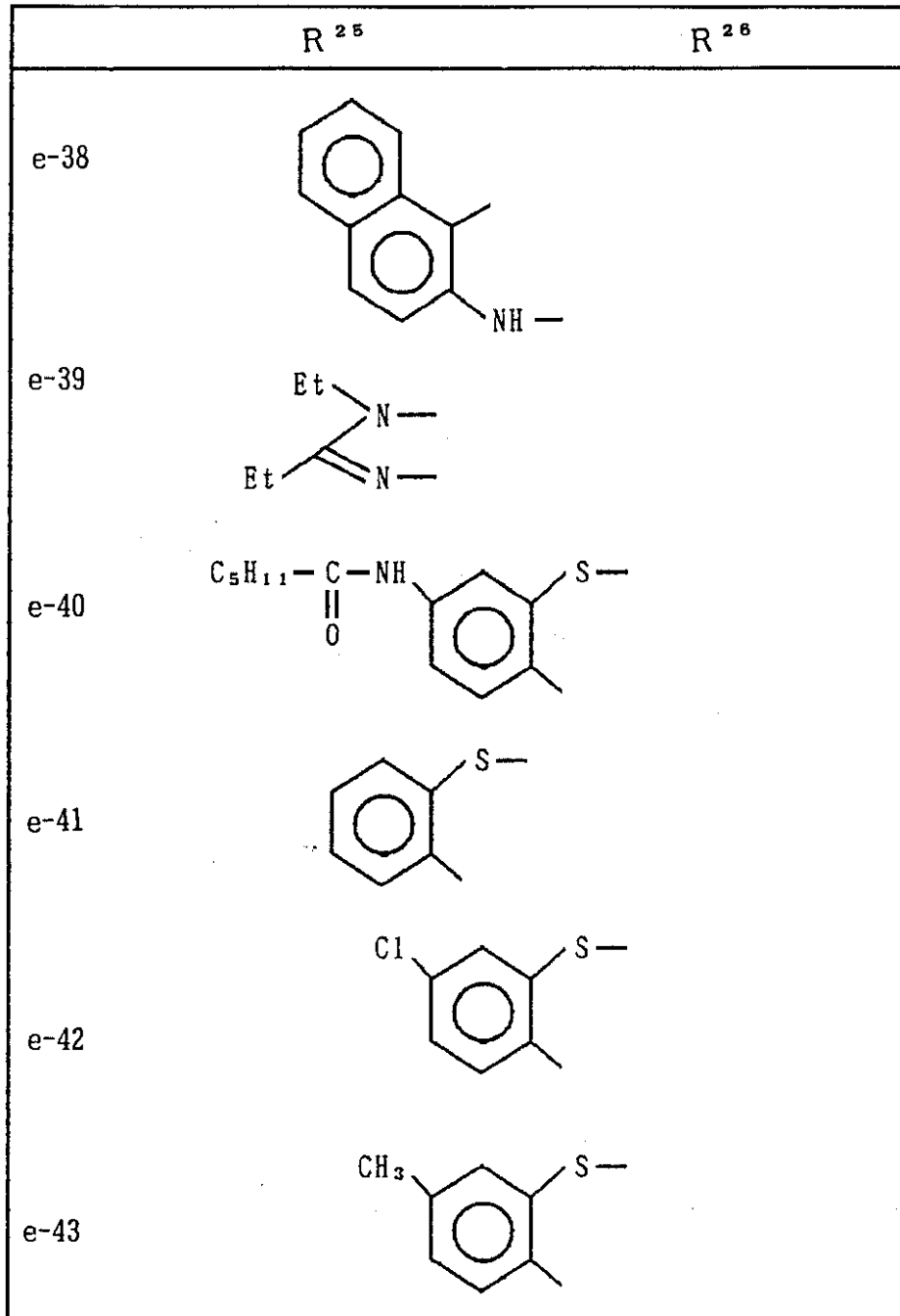
20

30

【 0 1 5 0 】

【 化 4 7 】

40



10

20

30

## 【 0 1 5 1 】

本発明に使用される成分 ( f ) のヘキサアリアルバイミダゾールとしては、2, 2 - ビス ( o - クロロフェニル ) - 4, 4 , 5, 5 - テトラフェニルバイミダゾール [ 以下「 f - 1 」ともいう。 ]、2, 2 - ビス ( o - プロモフェニル ) - 4, 4 , 5, 5 - テトラフェニルバイミダゾール、2, 2 - ビス ( o , p - ジクロロフェニル ) - 4, 4 , 5, 5 - テトラフェニルバイミダゾール、2, 2 - ビス ( o - クロロフェニル ) - 4, 4 , 5, 5 - テトラ ( m - メトキシフェニル ) バイミダゾール、2, 2 - ビス ( o , o - ジクロロフェニル ) - 4, 4 , 5, 5 - テトラフェニルバイミダゾール、2, 2 - ビス ( o - ニトロフェニル ) - 4, 4 , 5, 5 - テトラフェニルバイミダゾール、2, 2 - ビス ( o - メチルフェニル ) - 4, 4 , 5, 5 - テトラフェニルバイミダゾール、2, 2 - ビス ( o - トリフルオロメチルフェニル ) - 4, 4

40

50

, 5, 5 - テトラフェニルピイミダゾール等が挙げられる。ケトオキシムエステルとしては、3 - ベンゾイロキシイミノブタン - 2 - オン、3 - アセトキシイミノブタン - 2 - オン、3 - プロピオニルオキシイミノブタン - 2 - オン、2 - アセトキシイミノペンタン - 3 - オン、2 - アセトキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、2 - ベンゾイロキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、3 - p - トルエンシルホニルオキシイミノブタン - 2 - オン、2 - エトキシカルボニルオキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン等が挙げられる。

## 【0152】

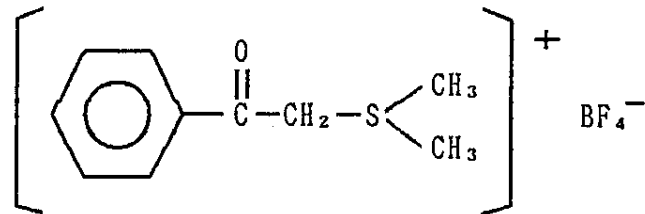
また、本発明に使用される成分 (g) の芳香族オニウム塩としては、周期表の 15 (5B)、16 (6B)、17 (7B) 族の元素、具体的には N、P、As、Sb、Bi、O、S、Se、Te または I の芳香族オニウム塩が含まれる。このような芳香族オニウム塩は、特公昭 52 - 14277 号、特公昭 52 - 14278 号、特公昭 52 - 14279 号に示されている化合物を挙げることができ、具体的には、以下の化合物を挙げることができ

10

## 【0153】

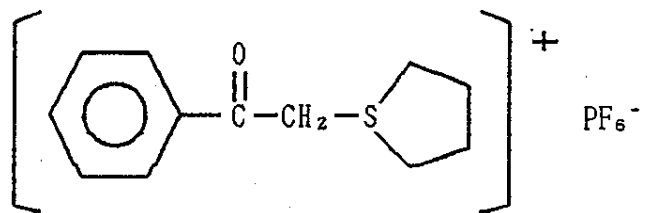
## 【化48】

g-1



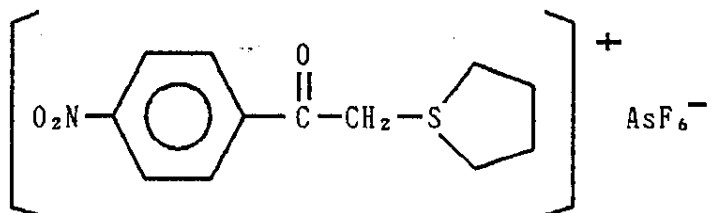
20

g-2



30

g-3



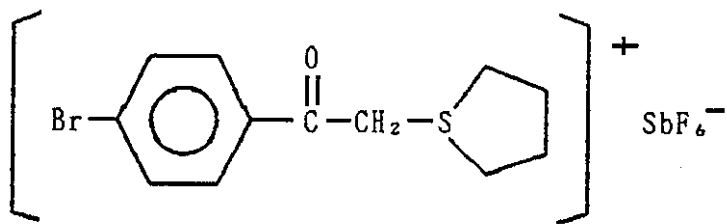
40

## 【0154】

50

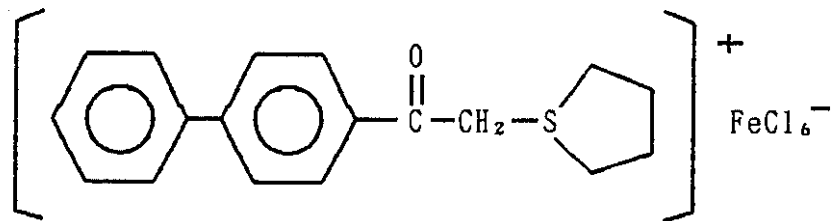
【化49】

g-4

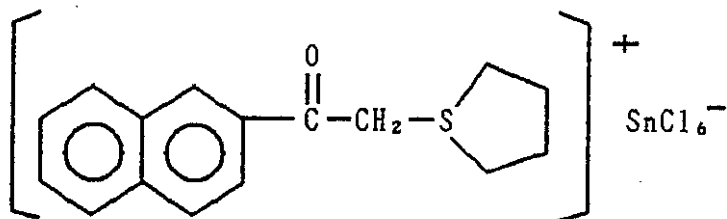


10

g-5

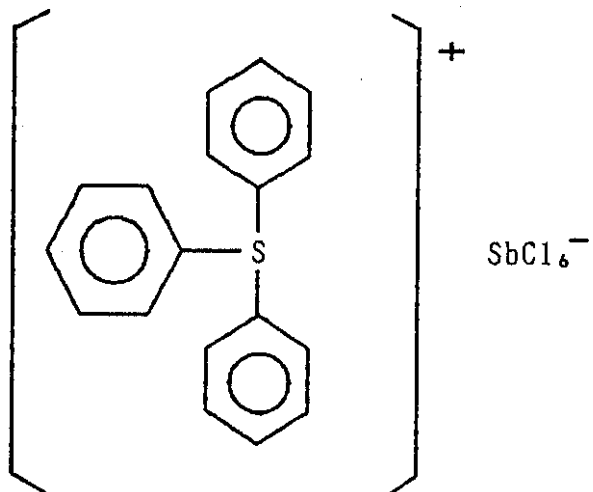


g-6



20

g-7



30

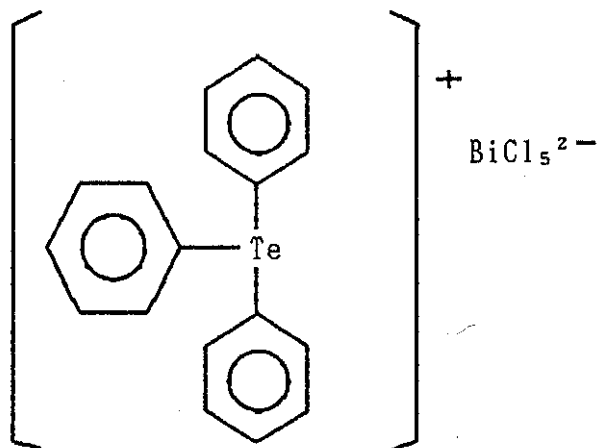
40

【0155】

【化50】

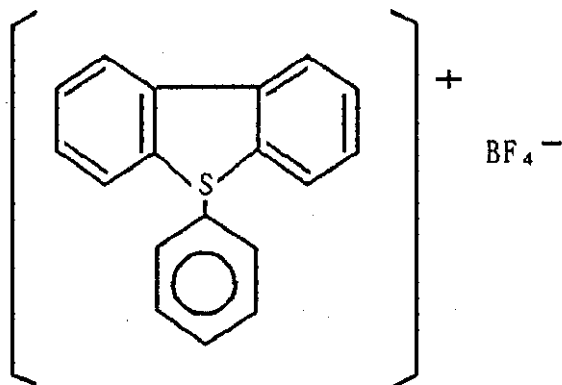


g-8



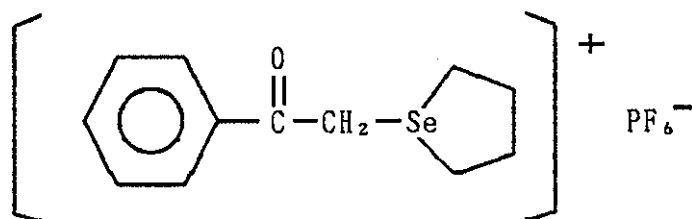
10

g-9



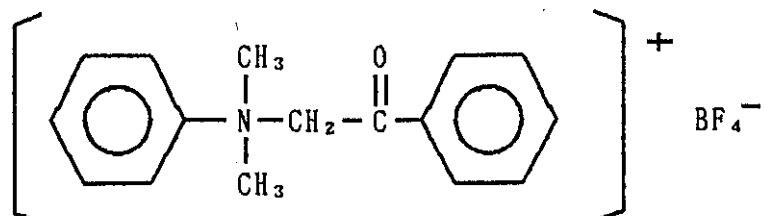
20

g-10



30

g-11

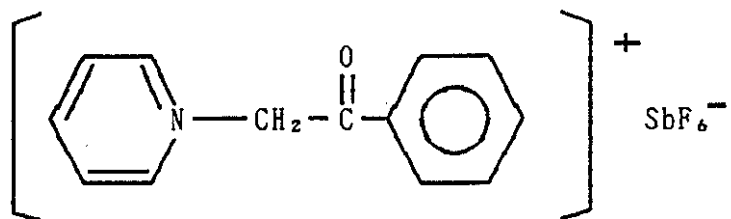


40

【 0 1 5 6 】

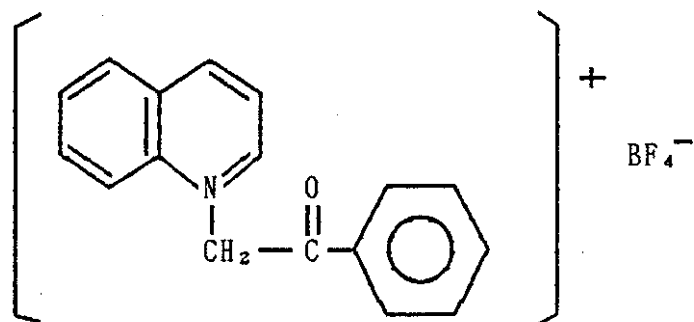
【 化 5 1 】

g-12



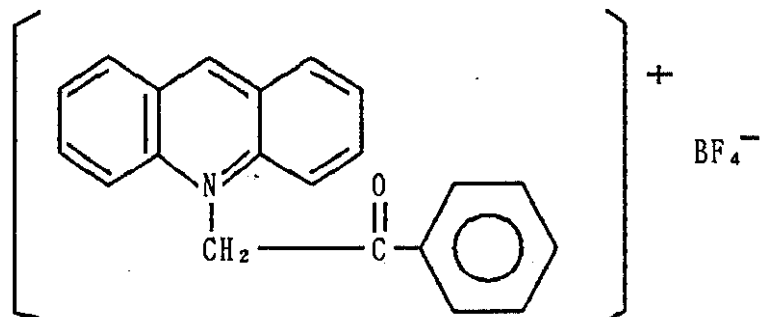
10

g-13



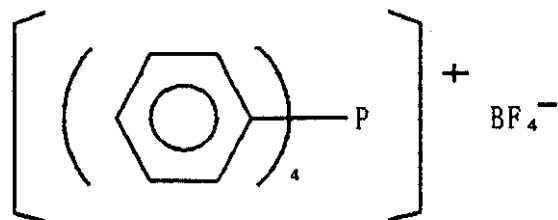
20

g-14



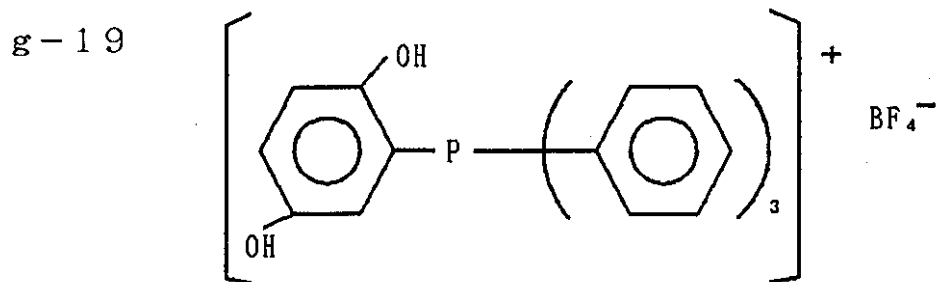
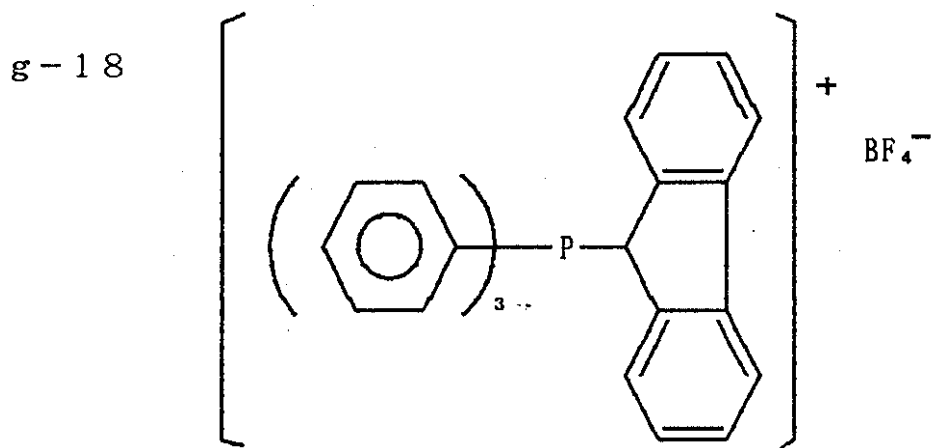
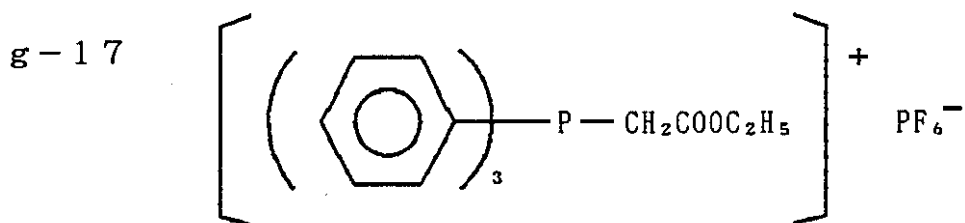
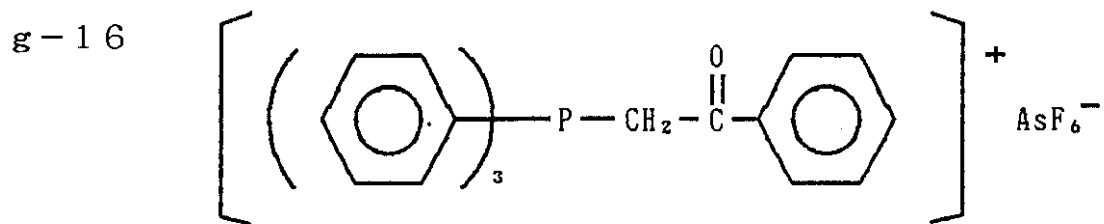
30

g-15



40

【 0 1 5 7 】  
【 化 5 2 】



【0158】  
【化53】

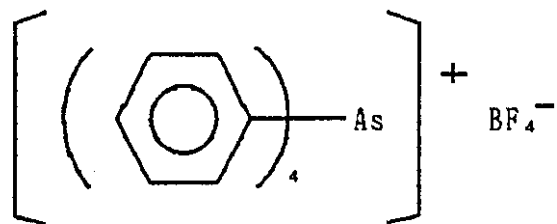
10

20

30

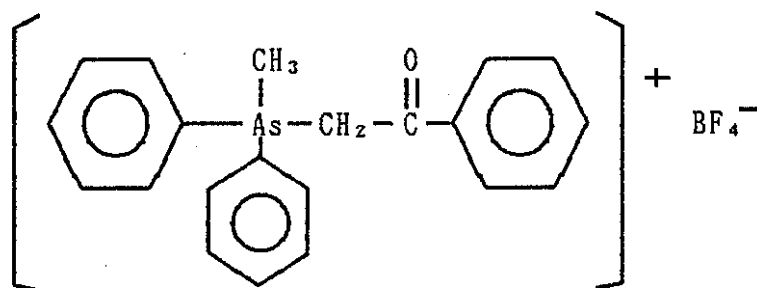
40

g-20



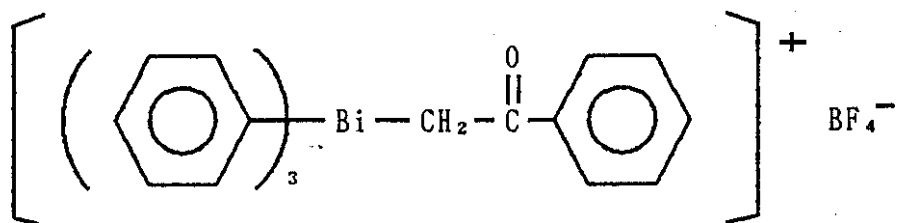
10

g-21



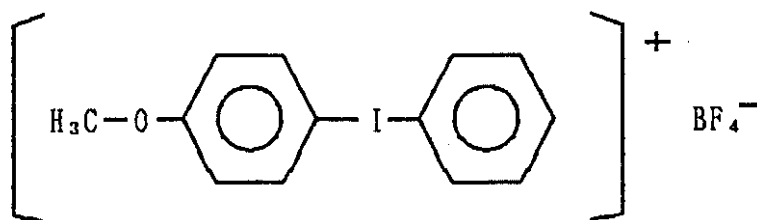
20

g-22



30

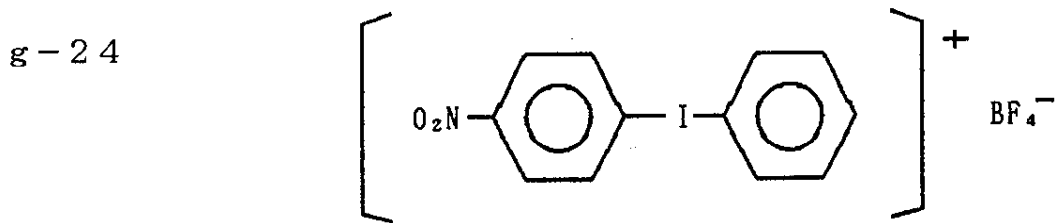
g-23



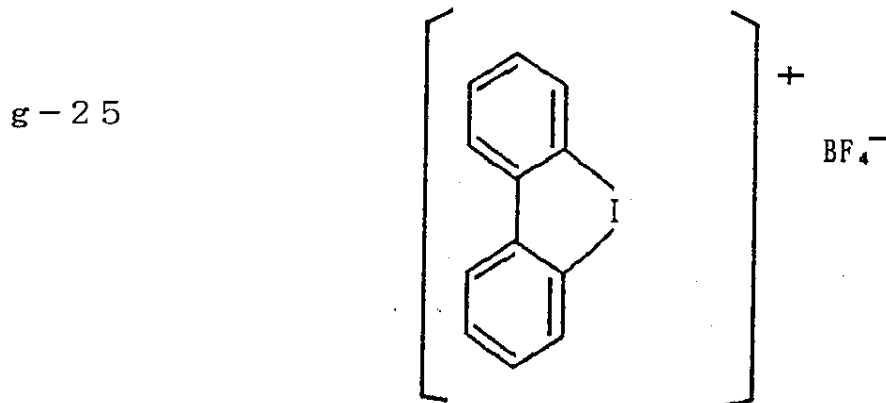
40

【0159】

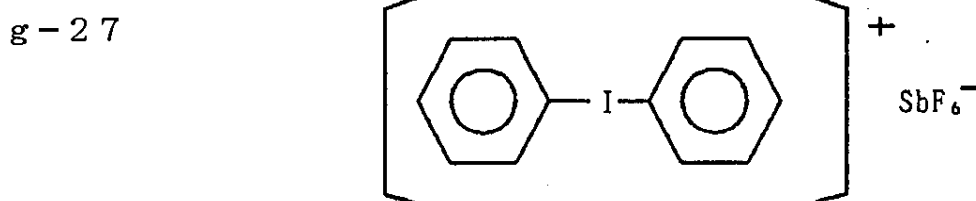
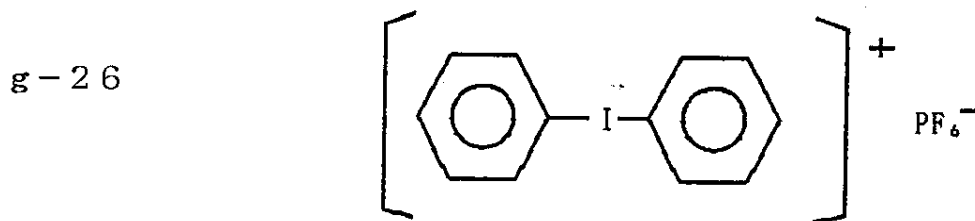
【化54】



10



20



30

## 【0160】

これらの中で好ましいものは、 $\text{BF}_4^-$  塩または  $\text{PF}_6^-$  塩の化合物、さらに好ましくは芳香族ヨードニウム塩の  $\text{BF}_4^-$  塩または  $\text{PF}_6^-$  塩である。

## 【0161】

本発明に使用される成分(h)のケトオキシムエステルとしては3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン[以下「h-1」ともいう。]、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンホルニルオキシイミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

## 【0162】

これらの(a)~(h)の添加剤は、単独でまたは2種以上併用して用いることができる。使用量はエチレン性不飽和二重結合を有する化合物100重量部に対し0.05~10

50

0重量部、好ましくは1～80重量部、さらに好ましくは3～50重量部の範囲が適当である。

【0163】

本発明の組成物中のこれらの光重合開始剤系の含有濃度は通常わずかなものである。また、不適当に多い場合には有効光線の遮断等好ましくない結果を生じる。本発明における光重合開始剤系の量は、光重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と必要に応じて添加される線状有機高分子重合体との合計に対して0.01重量%から60重量%の範囲で使用するのが好ましい。より好ましくは、1重量%から30重量%で良好な結果を得る。

【0164】

本発明の光重合性組成物には、バインダーとしての線状有機高分子重合体を含有させることが好ましい。このような「線状有機高分子重合体」としては、光重合可能なエチレン性不飽和化合物と相溶性を有している線状有機高分子重合体である限り、どれを使用しても構わない。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とする水あるいは弱アルカリ水可溶性または膨潤性である線状有機高分子重合体を選択される。線状有機高分子重合体は、組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【0165】

特にこれらの中で〔ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体および〔アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体が好適である。さらにこの他に水溶性線状有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。これらの線状有機高分子重合体は全組成物中に任意な量を混和させることができる。しかし90重量%を超える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは30～85重量%である。また光重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と線状有機高分子重合体は、重量比で1/9～7/3の範囲とするのが好ましい。より好ましい範囲は3/7～5/5である。

【0166】

また、本発明においては以上の基本成分の他に感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%～約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5重量%～約10重量%が好ましい。

【0167】

さらに、感光層の着色を目的として染料もしくは顔料を添加してもよい。着色剤としては例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料などの染料がある。染料および顔料の添加量は全組成物の約0.5重量%～約5重量%が好ましい。加えて、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他可塑剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

**【0168】**

可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、結合剤を使用した場合、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物と結合剤との合計重量に対し10重量%以下添加することができる。

10

**【0169】**

本発明の光重合性組成物を支持体上に塗布する際には種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50重量%が適当である。

20

**【0170】**

その被覆量は乾燥後の重量で約0.1g/m<sup>2</sup>～約10g/m<sup>2</sup>の範囲が適当である。より好ましくは0.5～5g/m<sup>2</sup>である。

30

**【0171】**

上記支持体としては、寸度的に安定な板状物が用いられる。寸度的に安定な板状物としては、紙、プラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、また、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含む。）、亜鉛、銅などのような金属の板、さらに、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記のような金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが挙げられる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸度的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。さらに、特公昭48-18327号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

40

**【0172】**

また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、燐酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。

**【0173】**

さらに、砂目立てしたのちに珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板が好

50

ましく使用できる。特公昭47-5125号に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理したのちに、アルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものが好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、燐酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、もしくは稼酸、スルファミン酸等の有機酸またはそれらの塩の水溶液または非水溶液の単独または二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

【0174】

また、米国特許第3658662号に記載されているようなシリケート電着も有効である。

【0175】

さらに、特公昭46-27481号、特開昭52-58602号、特開昭52-30503号に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理および珪酸ソーダ処理を組合せた表面処理も有用である。

【0176】

また、特開昭56-28893号に開示されているような機械的粗面化、化学的エッチング、電解グレイン、陽極酸化処理さらに珪酸ソーダ処理を順に行ったものも好適である。

【0177】

さらに、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（例えば硼酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたのも好適である。

【0178】

さらに特願平5-304358号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こし得る官能基を共有結合させたゾル-ゲル処理基板も好適に用いられる。

【0179】

これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とするために施される以外に、その上に設けられる光重合性組成物の有害な反応を防ぐため、かつ感光層の密着性の向上等のために施されるものである。

【0180】

支持体上に設けられた光重合性組成物の層の上には、空気中の酸素による重合禁止作用を防止するため、例えばポリビニルアルコール、特にケン化度99%以上のポリビニルアルコール、酸性セルロース類などのような酸素遮断性に優れたポリマーよりなる保護層を設けてもよい。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。

【0181】

また本発明の光重合性組成物は通常の光重合反応に使用できる。さらに、印刷版、プリント基板等作成の際のフォトレジスト等多方面に適用することが可能である。特に本発明の光重合性組成物の特徴である高感度性と可視光領域までの幅広い分光感度特性により、Ar<sup>+</sup>レーザー、YAG-SHGレーザー等の可視光レーザー用の感光材料に適用すると良好な効果が得られる。

【0182】

本発明の光重合性組成物を用いた感光材料は、画像露光したのち、現像液で感光層の未露光部を除去し、画像を得る。これらの光重合性組成物を平版印刷版の作成に使用する際の好ましい現像液としては、特公昭57-7427号に記載されているような現像液が挙げられ、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタケイ酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤やモノエタノールアミンまたはジエタノールアミンなどのような有機アルカリ剤の水溶液が適当である。このようなアルカリ溶液の濃度が0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%になるように添加される。

【0183】

10

20

30

40

50



また、このようなアルカリ性水溶液には、必要に応じて界面活性剤やベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-ブトキシエタノールのような有機溶媒を少量含むことができる。例えば、米国特許第3375171号および同第3615480号に記載されているものを挙げるることができる。

【0184】

さらに、特開昭50-26601号、同58-54341号、特公昭56-39464号、同56-42860号の各公報に記載されている現像液も優れている。

【0185】

本発明に用いられる活性光線は紫外光から可視光の幅広い領域のものであってよく、光源としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視および紫外の各種レーザーランプ、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等が使用できる。

10

【0186】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0187】

実施例1

厚さ0.3mmのアルミニウム板を10重量%水酸化ナトリウムに60で25秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20重量%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これを正弦波の交番波形電流を用いて1重量%硝酸水溶液中で300クーロン/dm<sup>2</sup>の陽極時電流量で電解粗面化処理を行った。引き続き1重量%水酸化ナトリウム水溶液中に40で5秒間浸漬後30重量%の硫酸水溶液中に浸漬し、60で40秒間デスマット処理した後、20重量%硫酸水溶液中、電流密度2A/dm<sup>2</sup>において、陽極酸化皮膜の厚さが2.7g/m<sup>2</sup>になるように、2分間陽極酸化処理した。その表面粗さを測定したところ、0.3μm(JIS B0601によるRa表示)であった。

20

【0188】

このように処理された基板の裏面に下記のゾル-ゲル反応液をバーコーターで塗布し100で1分間乾燥し、乾燥後の塗布量が70mg/m<sup>2</sup>のバックコート層を設けた支持体を作成した。

30

【0189】

ゾル-ゲル反応液

テトラエチルシリケート	50重量部
水	20重量部
メタノール	15重量部
リン酸	0.05重量部

【0190】

上記成分を混合、攪拌すると約5分で発熱が開始した。60分間反応させた後、以下に示す液を加えることによりバックコート塗布液を調製した。

40

【0191】

ピロガロールホルムアルデヒド縮合樹脂 (分子量2000)	4重量部	
ジメチルフタレート	5重量部	
フッ素系界面活性剤 (N-ブチルペルフルオロオクタン	0.7重量部	
スルホンアミドエチルアクリレート/ポリオキシエチレンアクリレート共重 合体: 分子量2万)		
メタノールシリカゾル (日産化学工業 (株) 製, メタノール30重量%)	50重量部	10
メタノール	800重量部	

## 【0192】

このように処理されたアルミニウム板上に、下記組成の光重合性組成物を乾燥塗布量が  $1.4 \text{ g/m}^2$  となるように塗布し、80 2分間乾燥させ感光層を形成させた。

## 【0193】

ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.5 g	
アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (共重合モル比80/20)	2.0 g	
増感色素 (表1)	$3.0 \times 10^{-4}$ モル	20
チタノセン化合物 (表1) (a) ~ (h) の化合物 (表1)	$3.0 \times 10^{-4}$ モル	
フッ素系ノニオン界面活性剤 (F-177P)	0.03 g	
熱重合禁止剤 N-ニトロソフェニルヒドロキシル アミンアルミニウム塩	0.01 g	
顔料分散物	2.0 g	
顔料分散物の組成		
組成: Pigment Blue 15:6	30重量部	
アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (共重合モル比83/17)	20重量部	30
シクロヘキサノン	35重量部	
メトキシプロピルアセテート	35重量部	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	80重量部	
メチルエチルケトン	20 g	
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20 g	

## 【0194】

この感光層上にポリビニルアルコール (ケン化度98モル%、重合度550) の3重量%の水溶液を乾燥塗布重量が  $2 \text{ g/m}^2$  となるように塗布し、100 で2分間乾燥した。

## 【0195】

このようにして、本発明の光重合性組成物を用いた感光材料No. 1 ~ No. 33 (表1) を作成した。 40

## 【0196】

上記の光重合性組成物において増感色素、チタノセン化合物および (a) ~ (h) の化合物を表2に示すように変更するほかは同様にして光重合性組成物を得、これらの光重合性組成物を各々用いて、上記と同様にして比較例の感光材料No. 51 ~ No. 56を作成した。

## 【0197】

このようにして作成した感光材料上に富士写真フイルム (株) 製の富士PSステップガイド (D=0.15で不連続に透過濃度が変化するグレースケール) を密着させ、その上から露光した。 50

## 【 0 1 9 8 】

光源には、キセノンランプを用い、ケンコー光学フィルター B P - 4 9 を通した光を 0 . 0 1 3 2 mW/cm<sup>2</sup> で 8 0 秒間照射した。

## 【 0 1 9 9 】

露光した感光材料は 1 2 0 にて 2 0 秒間加熱を行った後に現像した。感度は現像後の P S ステップガイドのクリアー段数で示した。この段数の値が大きいほど感度が高い。なお、現像は下記の現像液に 2 5 の条件下、1 0 秒間浸漬して行った。

## 【 0 2 0 0 】

D P - 4 ( 富士写真フイルム ( 株 ) 製 )	6 6 . 5 g
水	8 8 1 . 4 g
リポミン L A ( 2 0 重量 % 水溶液 )	5 2 . 1 g

10

## 【 0 2 0 1 】

結果を表 1、表 2 に示す。なお、比較色素 S D - 1 は以下に示すものであり、また ( a ) ~ ( h ) の化合物のうち、d - 1、e - 4 1、f - 1、h - 1 の構造式は以下のとおりである。

## 【 0 2 0 2 】

## 【 表 1 】

表 1

感光材料 No.	増感色素	チリシ 化合物	(a)~(h) の化合物 [添加量/g]	グレースケール 段数(クリアー)	
1 (本発明)	No. 8	A-3	—	4.5	
2 (本発明)	No. 11	A-3	—	4	
3 (本発明)	No. 19	A-3	—	6	
4 (本発明)	No. 22	A-3	—	4.5	10
5 (本発明)	No. 26	A-3	—	5	
6 (本発明)	No. 19	A-2	—	6	
7 (本発明)	No. 26	A-2	—	5	
8 (本発明)	No. 19	A-1	—	6	
9 (本発明)	No. 26	A-1	—	5	
10 (本発明)	No. 8	A-3	a-19 [0.1]	6	
11 (本発明)	No. 8	A-3	b- 1 [0.2]	7	
12 (本発明)	No. 8	A-3	c- 9 [0.2]	7	20
13 (本発明)	No. 8	A-3	d- 1 [0.3]	8	
14 (本発明)	No. 8	A-3	e-41 [0.4]	7	
15 (本発明)	No. 8	A-3	f- 1 [0.5]	8	
16 (本発明)	No. 8	A-3	g-26 [0.2]	8	
17 (本発明)	No. 8	A-3	h- 1 [0.2]	6	
18 (本発明)	No. 19	A-3	a-19 [0.1]	7	
19 (本発明)	No. 19	A-3	b- 1 [0.2]	8.5	
20 (本発明)	No. 19	A-3	c- 9 [0.2]	8.5	
21 (本発明)	No. 19	A-3	d- 1 [0.3]	9.5	30
22 (本発明)	No. 19	A-3	e-41 [0.4]	8.5	
23 (本発明)	No. 19	A-3	f- 1 [0.5]	9	
24 (本発明)	No. 19	A-3	g-26 [0.2]	9	
25 (本発明)	No. 19	A-3	h- 1 [0.2]	6.5	
26 (本発明)	No. 26	A-3	a-19 [0.1]	6	
27 (本発明)	No. 26	A-3	b- 1 [0.2]	7.5	
28 (本発明)	No. 26	A-3	c- 9 [0.2]	7.5	
29 (本発明)	No. 26	A-3	d- 1 [0.3]	8.5	
30 (本発明)	No. 26	A-3	e-41 [0.4]	7.5	40
31 (本発明)	No. 26	A-3	f- 1 [0.5]	8	
32 (本発明)	No. 26	A-3	g-26 [0.2]	8	
33 (本発明)	No. 26	A-3	h- 1 [0.2]	6	

【 0 2 0 3 】

【 表 2 】

表 2

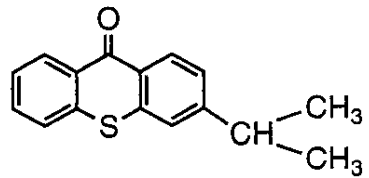
感光材料 No.	増感色素	チタノセン 化合物	(a)~(h)の化合物 [添加量/g]	グレースケール 段数(クリアー)
5 1 (比較例)	No. 8	—	—	0
5 2 (比較例)	No. 11	—	—	0
5 3 (比較例)	No. 19	—	—	0
5 4 (比較例)	No. 22	—	—	0
<u>5 5</u> (比較例)	比較色素 SD-1	A-3	—	0
<u>5 6</u> (比較例)	比較色素 SD-1	A-3	b-1 [0.2]	0

10

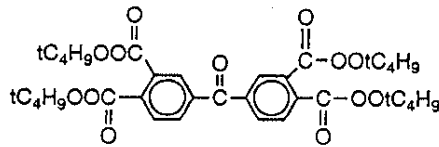
【 0 2 0 4 】

【 化 5 5 】

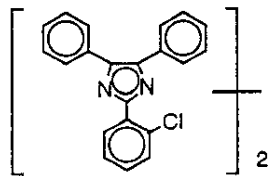
## 比較色素SD-1



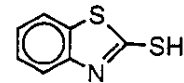
d-1



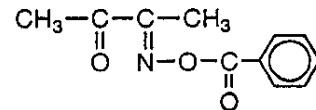
f-1



e-41



h-1



10

20

30

## 【0205】

表1、表2に示された結果から、本発明の光重合性組成物において、光重合開始系として本発明の増感色素およびチタノセン化合物を含むものは、高感度であることが明白である。

## 【0206】

そして、さらに(a)~(h)の化合物を併用することで、さらに高感度になることがわかる。これに対し、光重合開始系が増感色素およびチタノセン化合物のうちのいずれか一方のみしか含まないものとなったり、また含まれていても類似の化合物では、本発明の効果は得られない。

40

## 【0207】

## 【発明の効果】

本発明の光重合性組成物は紫外光から可視光の幅広い領域の活性光線に対して高感度を有する。したがって光源としては超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視および紫外の各種レーザーランプ、蛍光灯、タングステン灯、および太陽光等が使用できる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 岡本 安男  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 曾呂利 忠弘  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 伊藤 裕美

- (56)参考文献 特開平06-301207(JP,A)  
特開平07-281436(JP,A)  
特開昭61-233733(JP,A)  
特開平06-266102(JP,A)  
特開平02-244050(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
G03F 7/00-7/18