(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5283467号
(P5283467)

(45)発行日　平成25年9月4日(2013.9.4)　(24)登録日　平成25年6月7日(2013.6.7)

(51)Int.Cl.			F I		
G03F	7/11	(2006.01)	G03F	7/11	503
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	505
G03F	7/00	(2006.01)	G03F	7/00	503
G03F	7/032	(2006.01)	G03F	7/032	

請求項の数 7　(全 118 頁)

(21)出願番号　特願2008-249234 (P2008-249234)
(22)出願日　平成20年9月26日 (2008.9.26)
(65)公開番号　特開2009-98690 (P2009-98690A)
(43)公開日　平成21年5月7日 (2009.5.7)
審査請求日　平成23年1月28日 (2011.1.28)
(31)優先権主張番号　特願2007-256346 (P2007-256346)
(32)優先日　平成19年9月28日 (2007.9.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

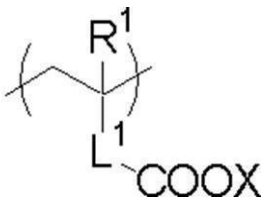
(73)特許権者　306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布２丁目２６番３０号
(74)代理人　100079049
弁理士　中島　淳
(74)代理人　100084995
弁理士　加藤　和詳
(74)代理人　100085279
弁理士　西元　勝一
(74)代理人　100099025
弁理士　福田　浩志
(72)発明者　寒竹　重史
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ネガ型感光性材料及びネガ型平版印刷版原版

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
支持体上に、下塗り層と、重合開始剤、重合性化合物、及びバインダーポリマーを含有する感光層と、を順次積層してなるネガ型感光性材料であって、
前記下塗り層が、下記一般式（ａ）で表される構造単位（ａ）、及び下記一般式（ｂ）で表される構造単位（ｂ）を含むポリマーを含有し、該ポリマーにおける前記構造単位（ａ）の比率が、３０モル％以上９０モル％以下であるネガ型感光性材料。
【化１】

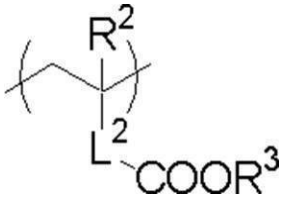
一般式（ａ）



（一般式（ａ）中、Ｒ^{1}は水素原子、炭素数１～３０の置換基、又はハロゲン原子を表す。Ｘは水素原子、又は電荷を中和するのに必要な対カチオンを表す。Ｌ^{1}は単結合を表す。）

【化２】

一般式（ｂ）



（一般式（ｂ）中、Ｒ^{2}は水素原子、炭素数１～３０の置換基、又はハロゲン原子を表す。Ｒ^{3}はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基、２－エチルヘキシル基、ベンジル基、２－メトキシエチル基、フェニル基、４－メトキシフェニル基、又はナフタレニル基を表す。Ｌ^{2}は単結合又は二価の連結基を表す。）

【請求項２】

前記下塗り層に含有されるポリマーが、前記構造単位（ａ）として、カルボン酸を含む構造単位とカルボン酸塩を含む構造単位とを含有し、これら両構造単位の合計に対する後者の構造単位の割合（中和度）が２０％以上８０％以下である請求項１に記載のネガ型感光性材料。

【請求項３】

前記一般式（ｂ）中のＲ^{3}がメチル基である請求項１又は請求項２に記載のネガ型感光性材料。

【請求項４】

前記下塗り層に含有されるポリマーが、カルボン酸以外の酸を実質的に含まない請求項１～請求項３の何れか１項に記載のネガ型感光性材料。

【請求項５】

前記感光層が、赤外線吸収剤を含有する請求項１～請求項４の何れか１項に記載のネガ型感光性材料。

【請求項６】

前記感光層が、３００ｎｍ以上４５０ｎｍ以下に吸収極大波長を有する増感色素を含有する請求項１～請求項５の何れか１項に記載のネガ型感光性材料。

【請求項７】

請求項１～請求項６の何れか１項に記載のネガ型感光性材料を用いてなるネガ型平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ネガ型感光性材料、及びそれを用いたネガ型平版印刷版原版に関し、特に、赤外線レーザー光での直接描画が可能なネガ型感光性材料、及びそれを用いてなるネガ型平版印刷版原版に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来、平版印刷版原版としては親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けた構成を有するＰＳ版が広く用いられ、その製版方法として、通常は、リスフイルムを介してマスク露光（面露光）後、非画像部を溶解除去することにより所望の印刷版を得ていた。近年、画像情報をコンピューターを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及してきている。そして、そのようなデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきた。その結果、レーザー光のような指向性の高い光をデジタル化された画像情報に従って走査し、リスフイルムを介すこと無く、直接印刷版を製造するコンピューター トゥ プレート（ＣＴＰ）技術が切望されており、これに適応した平版印刷版原版を得ることが重要な技術課題となっている。

【０００３】
このような走査露光可能な平版印刷版原版としては、親水性支持体上にレーザー露光によりラジカルやブロンズテッド酸などの活性種を発生しうる感光性化合物を含有した親油性感光性樹脂層（以下、感光層ともいう）を設けた構成が提案され、既に上市されている。この平版印刷版原版をデジタル情報に基づきレーザー走査し活性種を発生せしめ、その作用によって感光層に物理的、或いは化学的な変化を起こし不溶化させ、引き続き現像処理することによってネガ型の平版印刷版を得ることができる。特に、親水性支持体上に感光スピードに優れる光重合開始剤、付加重合可能なエチレン性不飽和化合物、及びアルカリ現像液に可溶なバインダーポリマーを含有する光重合型の感光層を設けたネガ型平版印刷版原版が知られており、かかる平版印刷版原版は、生産性に優れ、更に現像処理が簡便であり、解像度や着肉性もよいといった利点から、望ましい印刷性能を有していた。

【０００４】
このようなネガ型平版印刷版原版においては、感光層と支持体の密着性向上や感光層の未露光領域の現像除去性を高めるために、支持体と感光層との間に下塗り層を設けることが一般的に行われている（例えば、特許文献１参照。）。しかしながら、支持体の状態によって、特に耐刷の向上を考慮して支持体表面を粗面化した場合には未だ感光層の未露光領域の現像除去性向上が不十分であった。

【特許文献１】特開２００１－２７２７８７

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】
従って、本発明の目的は、非画像部の現像性の改良および基板との密着性向上がなされ、印刷での汚れ難さと耐刷性とを両立させたネガ型感光性材料、該ネガ型感光性材料を用いたネガ型平版印刷版原版を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００６】
本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のポリマーを含有する下塗り層を設けたネガ型感光性材料が上記課題を解決することを見出し本発明を完成した。

即ち、本発明は、

＜１＞　支持体上に、下塗り層と、重合開始剤、重合性化合物、及びバインダーポリマーを含有する感光層と、を順次積層してなるネガ型感光性材料であって、前記下塗り層が、後述の一般式（ａ）で表される構造単位（ａ）、及び後述の一般式（ｂ）で表される構造単位（ｂ）を含むポリマーを含有し、該ポリマーにおける後述の構造単位（ａ）の比率が、３０モル％以上９０モル％以下であるネガ型感光性材料である。

＜２＞　前記下塗り層に含有されるポリマーが、前記構造単位（ａ）として、カルボン酸を含む構造単位とカルボン酸塩を含む構造単位とを含有し、これら両構造単位の合計に対する後者の構造単位の割合（中和度）が２０％以上８０％以下である＜１＞に記載のネガ型感光性材料。

＜３＞　後述の一般式（ｂ）中のR^3がメチル基である＜１＞又は＜２＞に記載のネガ型感光性材料。

【０００７】
＜４＞　前記下塗り層に含有されるポリマーが、カルボン酸以外の酸を実質的に含まない＜１＞～＜３＞の何れか１項に記載のネガ型感光性材料である。

＜５＞　前記感光層が、赤外線吸収剤を含有する＜１＞～＜４＞の何れか１項に記載のネガ型感光性材料である。

＜６＞　前記感光層が、３００ｎｍ以上４５０ｎｍ以下に吸収極大波長を有する増感色素を含有する＜１＞～＜５＞の何れか１項に記載のネガ型感光性材料である。

【０００８】

＜７＞　＜１＞～＜６＞の何れか１項に記載のネガ型感光性材料を用いてなるネガ型平版印刷版原版である。

【発明の効果】

【０００９】

本発明によれば、非画像部の現像性の改良および基板との密着性向上がなされ、印刷での汚れ難さと耐刷性とを両立させたネガ型感光性材料、該ネガ型感光性材料を用いたネガ型平版印刷版原版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】

【００１０】

＜ネガ型感光性材料＞

本発明のネガ型感光性材料について詳細に説明する。

本発明のネガ型感光性材料は、支持体上に、下塗り層と、重合開始剤、重合性化合物、及びバインダーポリマーを含有する感光層と、を順次積層して成るネガ型感光性材料であって、前記下塗り層が、（ａ）少なくともひとつのカルボン酸および／またはカルボン酸塩を含む構造単位、及び（ｂ）少なくともひとつのカルボン酸エステルを含む構造単位を含むポリマーを含有し、該ポリマーにおける（ａ）少なくともひとつのカルボン酸および／またはカルボン酸塩を含む構造単位の比率が、３０～９０モル％であることを特徴とする。

【００１１】

ここで「順次積層してなる」とは、支持体上に、下塗り層と感光層とがこの順に設けられることを指し、目的に応じて設けられる他の層（例えば、中間層、バックコート層、オーバーコート層等）の存在を否定するものではない。

【００１２】

（下塗り層）

先ず、下塗り層から説明する。

本発明のネガ型感光性材料における下塗り層は、（ａ）少なくともひとつのカルボン酸および／またはカルボン酸塩を含む構造単位（以下、「構造単位（ａ）」という場合がある。）、及び（ｂ）少なくともひとつのカルボン酸エステルを含む構造単位（以下、「構造単位（ｂ）」という場合がある。）を含むポリマー（以下、「特定ポリマー」という場合がある。）を含有し、特定ポリマーにおける構造単位（ａ）の比率が３０～９０モル％であることを特徴とする。

【００１３】

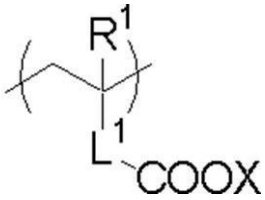
［（ａ）少なくともひとつのカルボン酸および／またはカルボン酸塩を含む構造単位］

前記構造単位（ａ）は、下記一般式（ａ）で表される構造単位であることが好ましい。

【００１４】

【化１】

一般式（ａ）



【００１５】

前記一般式（ａ）中、Ｒ^{1}は水素原子、炭素数１～３０の置換基またはハロゲン原子を表す。Ｘは水素原子、又は電荷を中和するのに必要な対カチオンを表す。Ｌ^{1}は単結合または二価の連結基である。ただし、本発明においては、Ｌ^{1}は単結合を表す。

【００１６】

前記R^1で表される炭素数１～３０の置換基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、アセトキシ、プロピオニルオキシ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、シアノの各基が挙げられる。また、前記R^1で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

前記一般式（ａ）におけるR^1としては、より好ましくは、水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子であり、特に好ましくは、水素原子、メチル基である。

【００１７】

前記L^1で表される二価の連結基としては、アリーレン基、カルボニル基、－CR_2－、－Ｏ－、－Ｃ＝Ｏ－、－Ｓ－、－Ｓ＝Ｏ－、－$S(=O)_2$－、－ＮＲ－、ビニレン基、フェニレン基、シクロアルキレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基およびこれらの構造単位が組合わされて構成されるものが挙げられる。ここで、Ｒは水素原子または置換基を表す。L^1として更に好ましくは、単結合、－$O(CH_2)_p$－、－$NH(CH_2)_q$－、－ＣＯＯ－または－ＣＯＮＨ－（ｐおよびｑは０ないし２０の整数を表す。）、フェニレン基である。L^1として特に好ましくは、単結合、－ＣＯＯ－または－ＣＯＮＨ－、フェニレン基であり、最も好ましくは、単結合である。

【００１８】

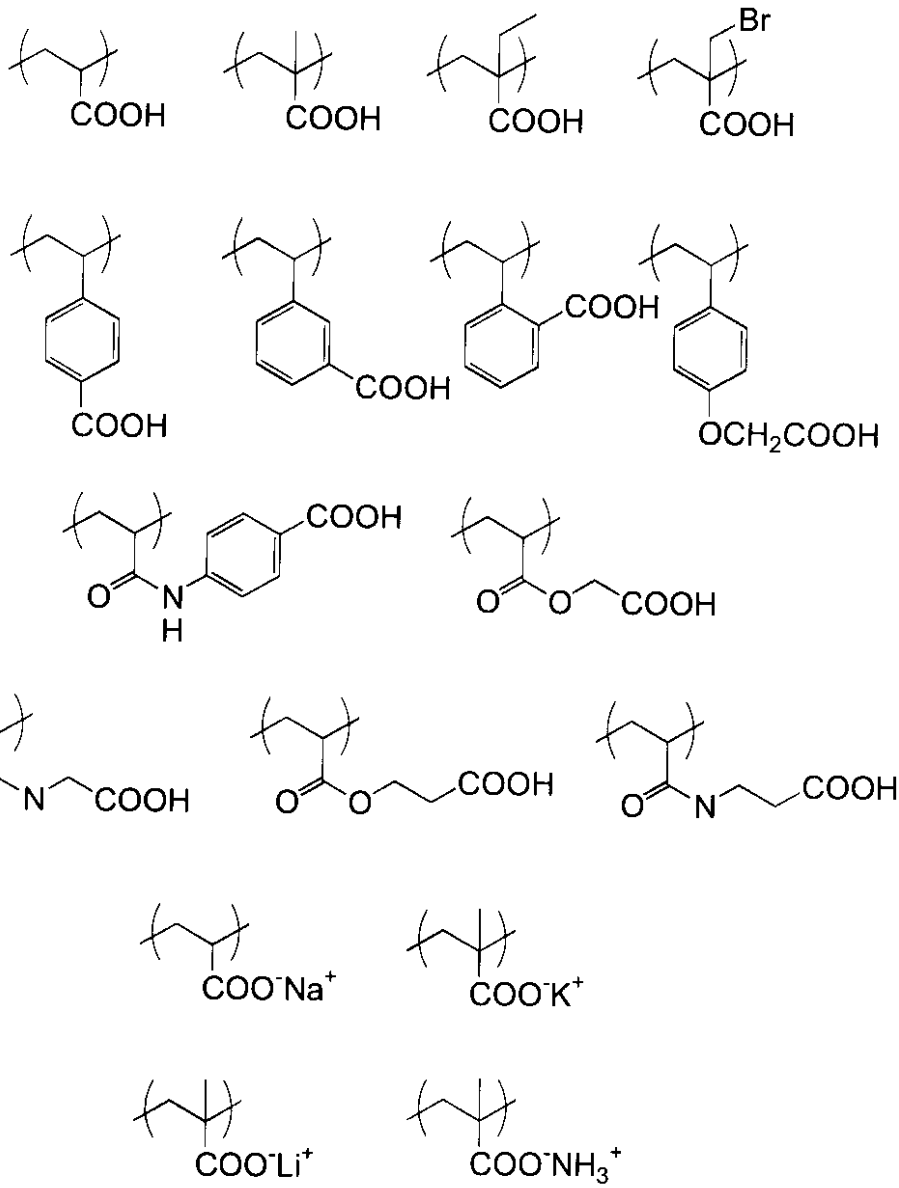
また、Ｘが水素原子である場合、構造単位（ａ）はカルボン酸を含む構造単位となり、Ｘが電荷を中和するのに必要な対カチオンである場合、構造単位（ａ）はカルボン酸塩を含む構造単位となる。Ｘで表される対カチオンとしては、公知の任意のものを用いることが可能であるが、好ましい例としては、アルカリ金属イオン（リチウム、ナトリウム、カリウムなど）、周期表２族の金属イオン（マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなど）、その他の金属イオン（アルミニウム、チタン、鉄、亜鉛など）、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオン（メチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ピリジニウム、モルホリニウム、グアニジニウムなど）などを挙げることができる。更に好ましくは、アルカリ金属イオン、周期表２族の金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンなどを挙げることができる。特に好ましくは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンを挙げることができる。

【００１９】

以下に、前記構造単位（ａ）の具体例を示すが、本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。

【００２０】

【化２】



【００２１】

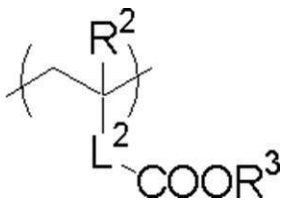
［（ｂ）少なくともひとつのカルボン酸エステルを含む構造単位］

前記構造単位（ｂ）は、下記一般式（ｂ）で表される構造であることが好ましい。

【００２２】

【化３】

一般式（ｂ）



【００２３】

前記一般式（ｂ）中、Ｒ^{2}は水素原子、炭素数１～３０の置換基またはハロゲン原子を

表す。R^3は炭素数１～３０の置換基を表す。L^2は単結合または二価の連結基である。

ただし、本発明においては、R^3はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基、２－エチルヘキシル基、ベンジル基、２－メトキシエチル基、フェニル基、４－メトキシフェニル基、又はナフタレニル基を表す。

前記L^2で表される二価の連結基としては、アリーレン基、カルボニル基、－CR_2－、－Ｏ－、－Ｃ＝Ｏ－、－Ｓ－、－Ｓ＝Ｏ－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、－ＮＲ－、ビニレン基、フェニレン基、シクロアルキレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基（ここで、Ｒは水素原子または置換基を表す）、およびこれらの構造単位が組合わされて構成されるものが挙げられる。L^2として最も好ましくは単結合である。

【００２４】

R^2で表される炭素数１～３０の置換基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、アセトキシ、プロピオニルオキシ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、シアノの各基が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。R^2としては、より好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、フッ素原子、塩素原子であり、特に好ましくは、水素原子、メチル基である。

【００２５】

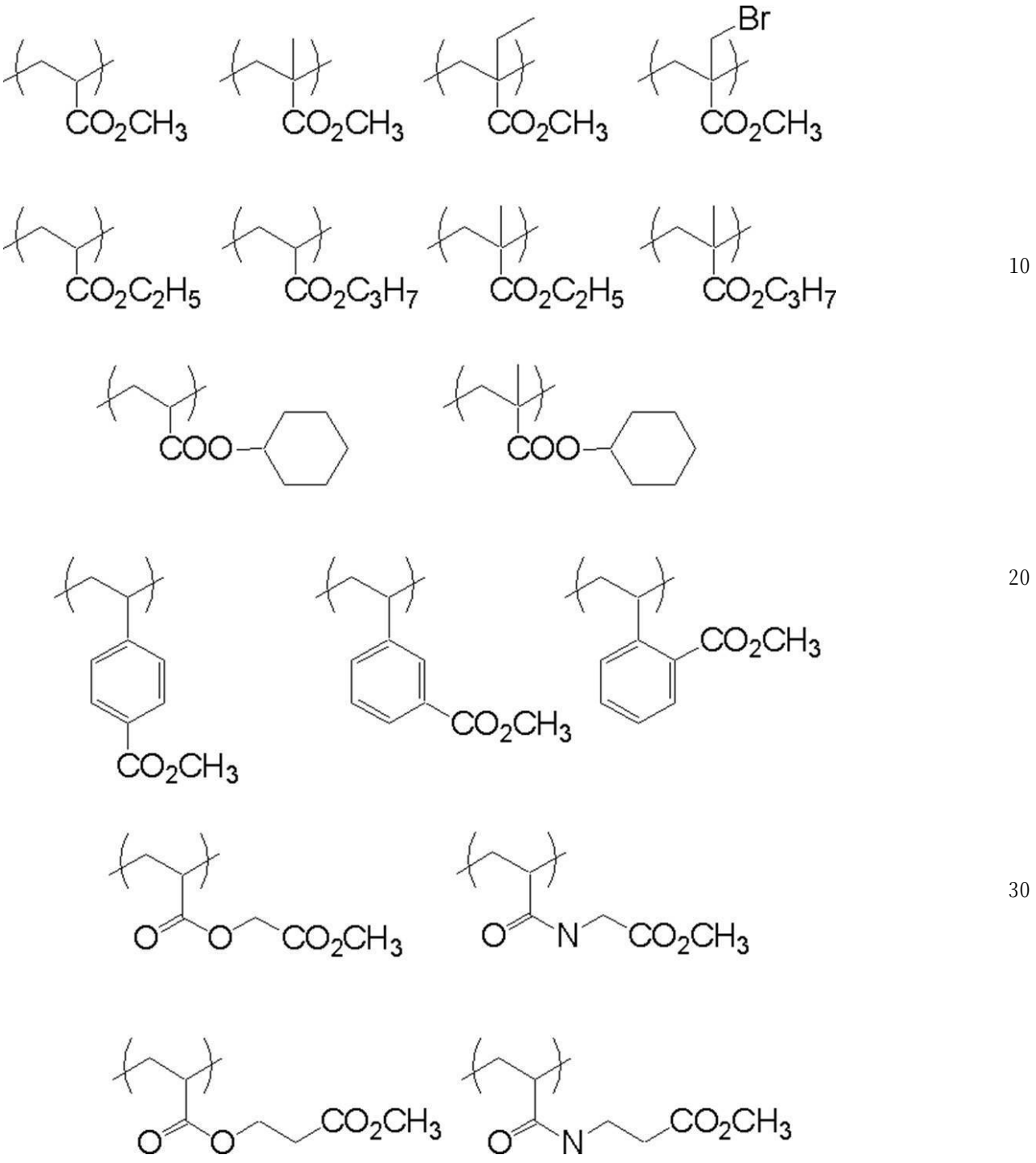
また、R^3で表される炭素数１～３０の置換基としては、アルキル基（メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、シクロヘキシル、２－エチルヘキシル、ベンジル、２－ヒドロキシエチル、２－メトキシエチルの各基など）、アリール基（フェニル基、４－メトキシフェニル基、ナフタレニル基）などが挙げられ、更に好ましい例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、シクロヘキシル、２－エチルヘキシル、ベンジル、２－ヒドロキシエチル、２－メトキシエチルの各基を挙げることができ、特に好ましい例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、２－エチルヘキシル、２－ヒドロキシエチル、２－メトキシエチルの各基を挙げることができ、最も好ましくは、炭素数１～３のアルキル基を挙げることができる。

【００２６】

以下に、前記構造単位（ｂ）の具体例を示すが、本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。

【００２７】

【化４】



【００２８】

特定ポリマーにおける構造単位（ａ）の比率は、３０～９０モル％であることが好ましく、３０～８０モル％であることがより好ましく、３５～７０モル％であることが更に好ましい。前記構造単位（ａ）の比率が３０モル％未満であると、印刷で汚れ難いという効果が得られない。また、９０モル％を超えると、耐刷性が得られない。

【００２９】

一方、ポリマーにおける構造単位（ｂ）の比率は、１～７０モル％であることが好ましく、２０～７０モル％であることがより好ましく、３０～６５モル％であることが更に好

ましい。

【００３０】

また、構造単位（ａ）のカルボン酸は、中和されてもよく、その場合の中和度としては、０～１００％であることが好ましく、２０～８０％であることがより好ましく、３０～６０％であることが更に好ましい。構造単位（ａ）のカルボン酸の中和されていると、後述する感光層を塗布する際に用いる溶媒（感光層塗布液の溶媒）への溶出を防ぐことができる。

【００３１】

一方、特定ポリマーは、カルボン酸以外の酸を実質的に含まないことが好ましい。ここで、「カルボン酸以外の酸を実質的に含まない」とは、ポリマーユニットとしてカルボン酸以外の酸を５モル％以上含んでいないことを示す。特定ポリマーにおいては、カルボン酸以外の酸の含有量が３モル％以下であることが好ましく、２モル％以下であることがより好ましい。特定ポリマーがカルボン酸以外の酸を実質的に含まないと、印刷で汚れ難い、という効果が顕著になる。

【００３２】

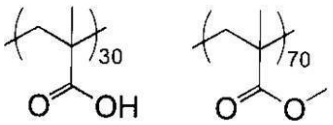
特定ポリマーの重量平均分子量は、５０００～２０００００であることが好ましく、８０００～１５００００であることがより好ましく、１００００～１０００００であることが更に好ましい。

【００３３】

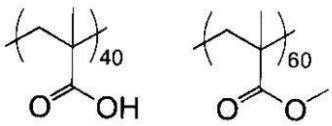
以下、特定ポリマーの具体例として、例示化合物：（ａ－１）～（ａ－１０）を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下の具体例において、Ｍｗは特定ポリマーの重量平均分子量を示し、（　　）の横の数値はモル比率（モル％）を示す。

【００３４】

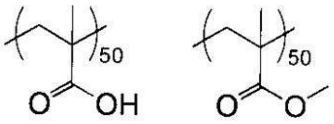
【化５】


(a-1)

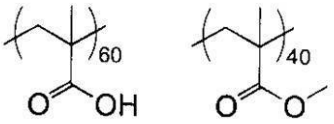
Ｍｗ＝31000


(a-2)

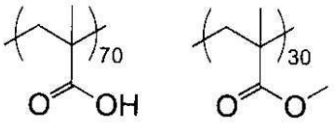
Ｍｗ＝33000


(a-3)

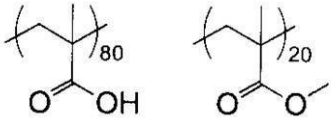
Ｍｗ＝32000


(a-4)

Ｍｗ＝32000


(a-5)

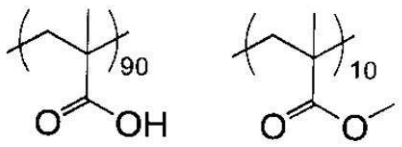
Ｍｗ＝33000


(a-6)

Ｍｗ＝32000

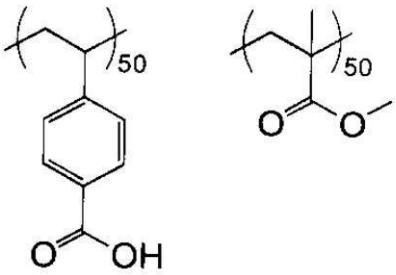
【００３５】

【化６】



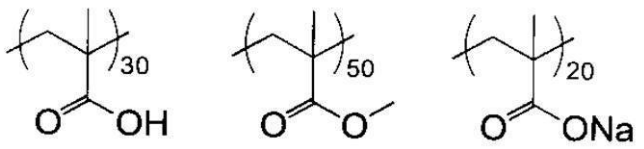
(a-7)

Ｍｗ＝33000



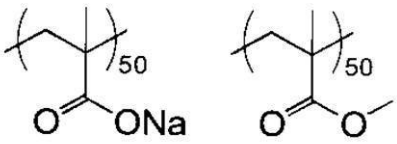
(a-8)

Ｍｗ＝22000



(a-9)

Ｍｗ＝31000



(a-10)

Ｍｗ＝32000

【００３６】

下塗り層特定ポリマーを含有する下塗り層塗布液を支持体上に塗布することにより、下塗り層を形成することができる。下塗り層塗布液の塗布量は、１～１０００ｍｇ／m^2、より好ましくは１～５０ｍｇ／m^2、更に好ましくは５～２０ｍｇ／m^2である。１ｍｇ／m^2より少ないと地汚れの発生を抑制する効果が低下する場合があり、一方、１０００ｍｇ／m^2を超えると、耐刷性等に悪影響が出る場合がある。

また、この下塗り層塗布液中には、本発明の効果を損なわない範囲で、任意成分として、例えば、燐酸、亜燐酸、塩酸、低分子有機スルホン酸などのｐＨ調節剤、サポニンのような湿潤剤を加えることができる。

【００３７】

（支持体）

本発明のネガ型感光性材料における支持体には、後述のような親水化処理が施されたものが用いられる。このような支持体としては、紙、ポリエステルフィルムまたはアルミニウム板が挙げられ、その中でも、寸法安定性がよく、比較的安価であり、必要に応じた表面処理により親水性や強度にすぐれた表面を提供できるアルミニウム板は更に好ましい。また、特公昭４８－１８３２７号公報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。

【００３８】

本発明において最も好適な支持体としてのアルミニウム板とは、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属板であり、純アルミニウム板の他、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、またはアルミニウム（合金）がラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムまたは紙の中から選ばれる。以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる支持体をアルミニウム支持体と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがあり、合金中の異元素の含有量は１０質量％以下である。本発明では純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えば、ＪＩＳ　Ａ　１０５０、ＪＩＳ　Ａ　１１００、ＪＩＳ　Ａ　３１０３、ＪＩＳ　Ａ　３００５などを適宜利用することができる。

【００３９】

また、本発明に用いられるアルミニウム支持体の厚みは、およそ０．１ｍｍ～０．６ｍｍ程度である。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大きさおよびユーザーの希望により適宜変更することができる。

このようなアルミニウム支持体には、後述の表面処理が施され、親水化される。

【００４０】

［粗面化処理］

粗面化処理方法は、特開昭５６－２８８９３号公報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、電解グレインなどがある。更に塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に粗面化する電気化学的粗面化方法、およびアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を粗面化するブラシグレイン法のような機械的粗面化法を用いることができ、上記粗面化方法を単独或いは組み合わせて用いることもできる。その中でも粗面化に有用に使用される方法は塩酸または硝酸電解液中で化学的に粗面化する電気化学的方法であり、適する陽極時電気量は５０Ｃ／ｄｍ^2～４００Ｃ／ｄｍ^{2}の範囲である。更に具体的には、０．１～５０％の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度２０～８０℃、時間１秒～３０分、電流密度１００Ｃ／ｄｍ^2～４００Ｃ／ｄｍ^{2}の条件で交流および／または直流電解を行うことが好ましい。

【００４１】

このように粗面化処理したアルミニウム支持体は、酸またはアルカリにより化学的にエッチングされてもよい。好適に用いられるエッチング剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等であり、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ１～５０％、２０～１００℃である。エッチングのあと表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭５３－１２７３９号公報に記載されているような５０～９０℃の温度の１５～６５質量％の硫酸と接触させる方法および特公昭４８－２８１２３号公報に記載されているアルカリエッチングする方法が挙げられる。以上のように処理された後、処理面の表面粗さＲａが０．２～０．５μｍ程度であれば、特に、方法、条件は限定しない。

【００４２】

［陽極酸化処理］
以上のようにして処理され酸化物層を形成したアルミニウム支持体には、その後に陽極酸化処理がなされる。
陽極酸化処理は硫酸、燐酸、シュウ酸若しくは硼酸／硼酸ナトリウムの水溶液が単独若しくは複数種類組み合わせて電解浴の主成分として用いられる。この際、電解液中に少なくともＡｌ合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分はもちろん含まれても構わない。更には第２、第３成分が添加されていても構わない。ここでいう第２、３成分とは、例えば、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｌｉ、Ｃａ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ等の金属のイオンやアンモニウムイオン等に陽イオンや、硝酸イオン、炭酸イオン、塩素イオン、リン酸イオン、フッ素イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、硼酸イオン等の陰イオンが挙げられ、その濃度としては０～１００００ｐｐｍ程度含まれてもよい。陽極酸化処理の条件に特に限定はないが、好ましくは処理液温１０～７０℃で、電流密度０．１～４０Ａ／m^2の範囲で直流または交流電解によって処理される。形成される陽極酸化皮膜の厚さは０．５～１．５μｍの範囲である。好ましくは０．５～１．０μｍの範囲である。以上の処理によって作製された支持体が、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアのポア径が５～１０ｎｍ、ポア密度が8×10^{15}～2×10^{16}個／m^2の範囲に入るように処理条件が選択されることが好ましい。
【００４３】
前記支持体表面の親水化処理としては、広く公知の方法が適用できる。特に好ましい処理としては、シリケートまたはポリビニルホスホン酸等による親水化処理が施される。皮膜はＳｉ、またはＰ元素量として２～４０ｍｇ／m^2、より好ましくは４～３０ｍｇ／m^2で形成される。塗布量はケイ光Ｘ線分析法により測定できる。
【００４４】
上記の親水化処理は、アルカリ金属ケイ酸塩、またはポリビニルホスホン酸が１～３０質量％、好ましくは２～１５質量％であり、２５℃のｐＨが１０～１３である水溶液に、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム支持体を、例えば、１５～８０℃で０．５～１２０秒浸漬することにより実施される。
【００４５】
前記親水化処理に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属ケイ酸塩水溶液のｐＨを高くするために使用される水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩若しくは第ＩＶＢ族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第ＩＶＢ族金属塩としては、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げることができる。
【００４６】
アルカリ土類金属塩若しくは、第ＩＶＢ族金属塩は、単独または２種以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は０．０１～１０質量％であり、更に好ましい範囲は０．０５～５．０質量％である。また、米国特許第３，６５８，６６２号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。特公昭４６－２７４８１号、特開昭５２－５８６０２号、特開昭５２－３０５０３号等の各公報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親水化処理を組合せた表面処理も有用である。
【００４７】
（感光層）
本発明のネガ型感光性材料における感光層は、重合開始剤、重合性化合物、及びバインダーポリマーを含有する。このようなネガ型感光層は、露光などのエネルギー付与により

重合開始剤から発生したラジカルなどの開始種により、重合性化合物が重合反応を起こすという機構を有する。

【００４８】

［重合開始剤］

本発明のネガ型感光性材料における感光層は、重合開始剤の少なくとも１種を含有する。本発明に用いられる重合開始剤としては、光、熱或いはその両方のエネルギーによりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進する化合物を用いることができる。具体的には、例えば、公知のラジカル発生剤などを挙げることができる。本発明に使用できるラジカル発生剤としては、公知の熱重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などを使用することができる。

【００４９】

本発明においては、ネガ型感光性材料の感光性の観点から、重合開始剤は、光重合開始剤であることが好ましく、重合開始剤が光重合開始剤であって、感光層が、該光重合開始剤を増感させる増感剤を更に含有することがより好ましい。

エネルギー付与によりラジカルを発生する重合開始剤（ラジカル重合開始剤）は、ネガ型感光性材料中に、単独又は２種以上を併用して用いることができる。

【００５０】

ラジカル発生剤としては、例えば、（ア）有機ハロゲン化化合物、（イ）カルボニル化合物、（ウ）有機過酸化化合物、（エ）アゾ系重合開始剤、（オ）アジド化合物、（カ）メタロセン化合物、（キ）ヘキサアリールビイミダゾール化合物、（ク）有機ホウ酸化合物、（ケ）ジスルホン酸化合物、（コ）オキシムエステル化合物、（サ）オニウム塩化合物などが挙げられる。

以下、それぞれの化合物について説明する。

【００５１】

（ア）有機ハロゲン化化合物としては、具体的には、若林等、「Ｂｕｌｌ　Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ　Ｊａｐａｎ」４２、２９２４（１９６９）、米国特許第３，９０５，８１５号明細書、特公昭４６－４６０５号公報、特開昭４８－３６２８１号公報、特開昭５５－３２０７０号公報、特開昭６０－２３９７３６号公報、特開昭６１－１６９８３５号公報、特開昭６１－１６９８３７号公報、特開昭６２－５８２４１号公報、特開昭６２－２１２４０１号公報、特開昭６３－７０２４３号公報、特開昭６３－２９８３３９号公報、Ｍ．Ｐ．Ｈｕｔｔ“Ｊｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｈｅｔｅｒｏｃｙｃｌｉｃ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ”１（Ｎｏ３），（１９７０）」等に記載の化合物が挙げられ、特に、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物：ｓ－トリアジン化合物が挙げられる。

【００５２】

より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、又はトリハロゲン置換メチル基がｓ－トリアジン環に結合したｓ－トリアジン誘導体、具体的には、例えば、２，４，６－トリス（モノクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２，４，６－トリス（ジクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２，４，６－トリス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－メチル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－ｎ－プロピル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（α，α，β－トリクロロエチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－フェニル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－メトキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（３，４－エポキシフェニル）－４、６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－クロロフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－〔１－（ｐ－メトキシフェニル）－２，４－ブタジエニル〕－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－スチリル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－メトキシスチリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－ｉ－プロピルオキシスチリル）－４、６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－トリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－ナフトキシナフチル）－４

，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－フェニルチオ－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－ベンジルチオ－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２，４，６－トリス（ジブロモメチル）－ｓ－トリアジン、２，４，６－トリス（トリブロモメチル）－ｓ－トリアジン、２－メチル－４，６－ビス（トリブロモメチル）－ｓ－トリアジン、２－メトキシ－４，６－ビス（トリブロモメチル）－ｓ－トリアジン等が挙げられる。

【００５３】

（イ）カルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、２－メチルベンゾフェノン、３－メチルベンゾフェノン、４－メチルベンゾフェノン、２－クロロベンゾフェノン、４－ブロモベンゾフェノン、２－カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、２，２－ジエトキシアセトフェノン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、α－ヒドトキシ－２－メチルフェニルプロパノン、１－ヒドロキシ－１－メチルエチル－（ｐ－イソプロピルフェニル）ケトン、１－ヒドロキシ－１－（ｐ－ドデシルフェニル）ケトン、２－メチル－（４’－（メチルチオ）フェニル）－２－モルホリノ－１－プロパノン、１，１，１－トリクロロメチル－（ｐ－ブチルフェニル）ケトン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、２－エチルチオキサントン、２－イソプロピルチオキサントン、２－クロロチオキサントン、２，４－ジメチルチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、２，４－ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、ｐ－ジメチルアミノ安息香酸エチル、ｐ－ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体等を挙げることができる。

【００５４】

（ウ）有機過酸化化合物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－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（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、２，２－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、２，５－ジメチルヘキサン－２，５－ジハイドロパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、２，５－オキサノイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、２，４－ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（２－エチルヘキシルパーオキシ）ジカーボネート、ビス（２－エトキシエチルパーオキシ）ジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ビス（３－メチル－３－メトキシブチル）パーオキシジカーボネート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシアセテート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシオクタノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシラウレート、ターシルカーボネート、３，３’，４，４’－テトラキス（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’－テトラキス（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’－テトラキス（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、カルボニルビス（ｔ－ブチルパーオキシ二水素二フタレート）、カルボニルビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート）等が挙げられる。

【００５５】

（エ）アゾ化合物としては例えば、特開平８－１０８６２１号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

【００５６】

（オ）アジド化合物としては、２，６－ビス（４－アジドベンジリデン）－４－メチルシクロヘキサノン等の化合物を挙げることができる。

【００５７】

（カ）メタロセン化合物としては、特開昭５９－１５２３９６号公報、特開昭６１－１５１１９７号公報、特開昭６３－４１４８４号公報、特開平２－２４９号公報、特開平２－４７０５号公報、特開平５－８３５８８号公報等に記載の種々のチタノセン化合物、例えば、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－２，６－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－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－２，３，５，６－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－２，３，４，５，６－ペンタフルオロフェニ－１－イル、ジ－メチルシクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－２，６－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－２，４，６－トリフルオロフェニ－１－イル、ジ－メチルシクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－２，３，５，６－テトラフルオロフェニ－１－イル、ジ－メチルシクロペンタジエニル－Ｔｉ－ビス－２，３，４，５，６－ペンタフルオロフェニ－１－イル、特開平１－３０４４５３号公報、特開平１－１５２１０９号公報記載の鉄－アレーン錯体等が挙げられる。

【００５８】

（キ）ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平６－２９２８５号、米国特許第３，４７９，１８５号、同第４，３１１，７８３号、同第４，６２２，２８６号等の各公報記載の種々の化合物、具体的には、２，２’－ビス（ｏ－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ－ブロモフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ，ｐ－ジクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラキス（ｍ－メトキシフェニル）ビイジダゾール、２，２’－ビス（ｏ，ｏ’－ジクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ－ニトロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ－メチルフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール、２，２’－ビス（ｏ－トリフルオロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【００５９】

（ク）有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開昭６２－１４３０４４号、特開昭６２－１５０２４２号、特開平９－１８８６８５号、特開平９－１８８６８６号、特開平９－１８８７１０号、特開２０００－１３１８３７、特開２００２－１０７９１６、特許第２７６４７６９号、特開２００２－１１６５３９号、等の各公報、及び、Ｋｕｎｚ，Ｍａｒｔｉｎ“Ｒａｄ　Ｔｅｃｈ’９８．Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇ　Ａｐｒｉｌ　１９－２２，１９９８，Ｃｈｉｃａｇｏ”等に記載される有機ホウ酸塩、特開平６－１５７６２３号公報、特開平６－１７５５６４号公報、特開平６－１７５５６１号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体或いは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平６－１７５５５４号公報、特開平６－１７５５５３号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平９－１８８７１０号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平６－３４８０１１号公報、特開平７－１２８７８５号公報、特開平７－１４０５８９号公報、特開平７－３０６５２７号公報、特開平７－２９２０１４号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が具体例として挙げられる。

【００６０】

（ケ）ジスルホン化合物としては、特開昭６１－１６６５４４号公報、特開２００２－３２８４６５号公報等に記載される化合物が挙げられる。

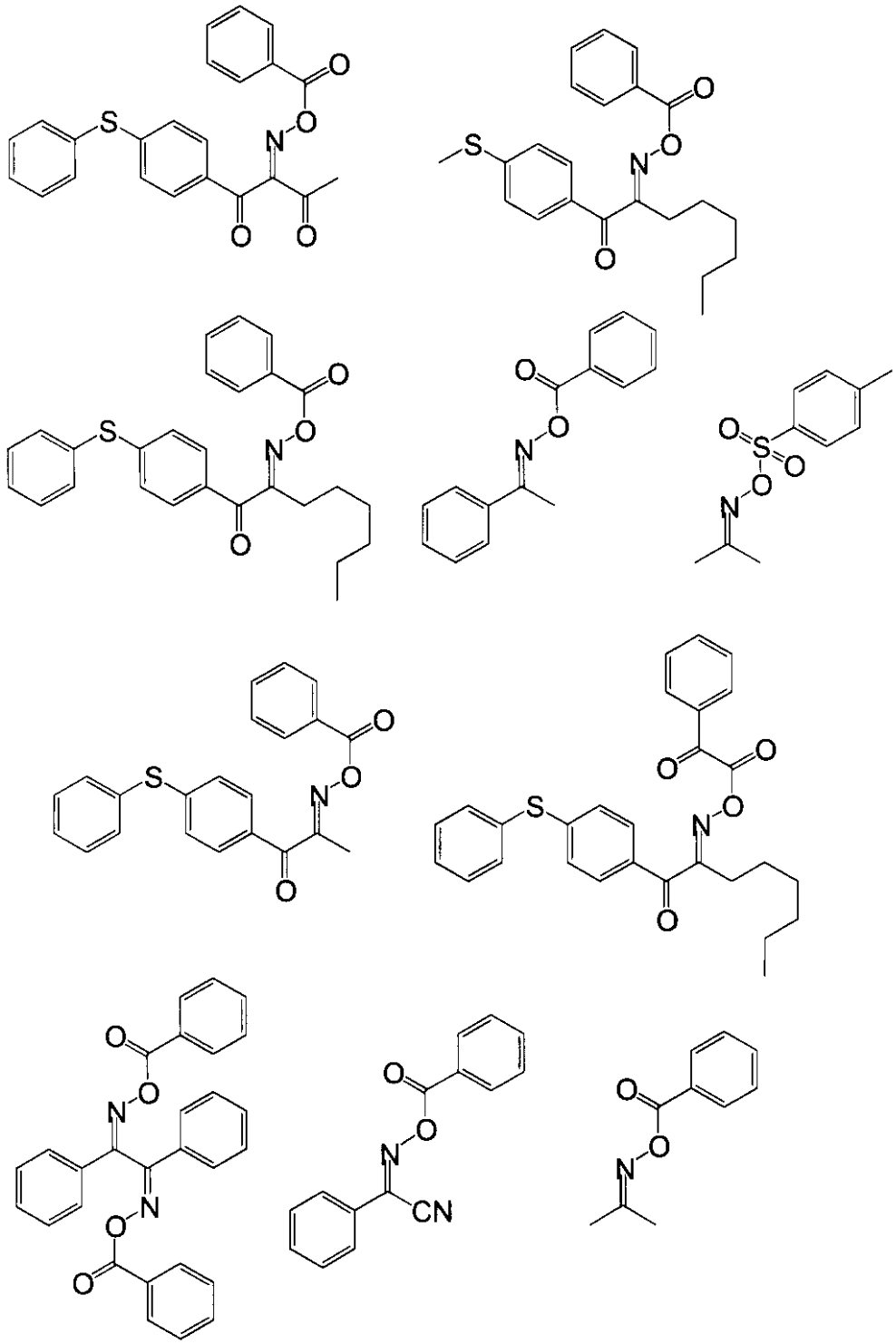
【００６１】

（コ）オキシムエステル化合物としては、Ｊ．Ｃ．Ｓ．　Ｐｅｒｋｉｎ　ＩＩ　（１９７９）Ｐ１６５３－１６６０）、Ｊ．Ｃ．Ｓ．　Ｐｅｒｋｉｎ　ＩＩ　（１９７９）Ｐ１５６－１６２、Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ　ａ

ｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（１９９５）Ｐ２０２－２３２、特開２０００－６６３８５号公報記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報記載の化合物、具体的には以下に記載の化合物などが挙げられる。

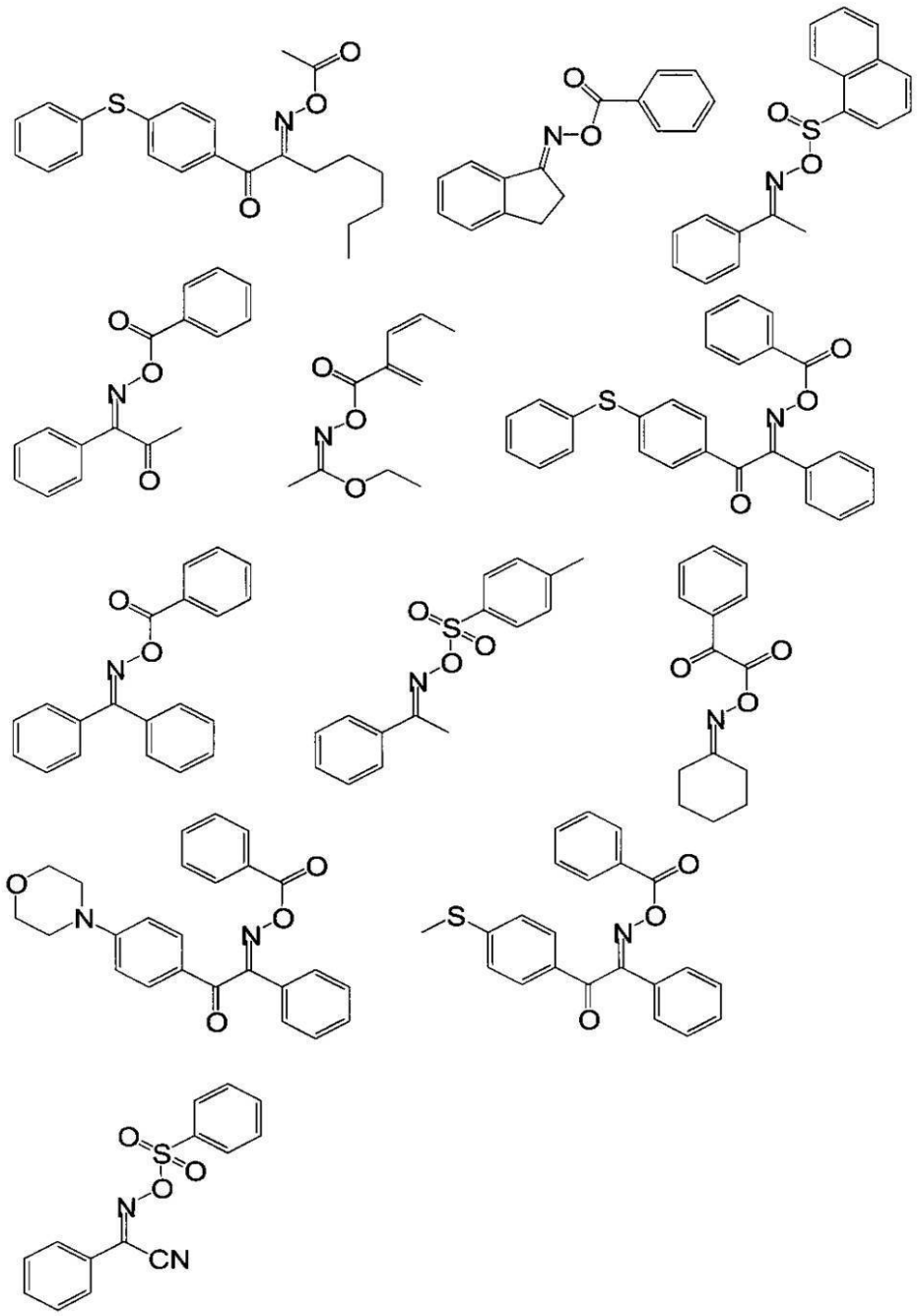
【００６２】

【化７】



【００６３】

【化８】



【００６４】

（サ）オニウム塩化合物としては、例えば、Ｓ．Ｉ．Ｓｃｈｌｅｓｉｎｇｅｒ，Ｐｈｏｔｏｇｒ．Ｓｃｉ．Ｅｎｇ．，１８，３８７（１９７４）、Ｔ．Ｓ．Ｂａｌ ｅｔ ａｌ，Ｐｏｌｙｍｅｒ，２１，４２３（１９８０）に記載のジアゾニウム塩、米国特許第４，０６９，０５５号明細書、特開平４－３６５０４９号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第４，０６９，０５５号、同４，０６９，０５６号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第１０４、１４３号明細書、特開平２－１５０８４８号公報、特開平２－２９６５１４号公報、に記載のヨードニウム塩、欧州特許第３７０，６９３号、同３９０，２１４号、同２３３，５６７号、同２９７，４４３号、同２９７，４４２号、米国特許

第４，９３３，３７７号、同４，７６０，０１３号、同４，７３４，４４４号、同２，８３３，８２７号、独国特許第２，９０４，６２６号、同３，６０４，５８０号、同３，６０４，５８１号の各明細書に記載のスルホニウム塩、

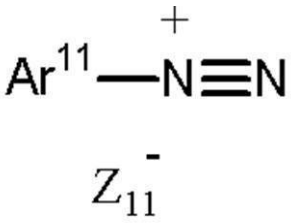
Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，１０（６），１３０７（１９７７）、Ｊ．Ｖ．Ｃｒｉｖｅｌｌｏ ｅｔ ａｌ，Ｊ．Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉ．，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｃｈｅｍ．Ｅｄ．，１７，１０４７（１９７９）に記載のセレノニウム塩、Ｃ．Ｓ．Ｗｅｎ ｅｔ ａｌ，Ｔｅｈ，Ｐｒｏｃ．Ｃｏｎｆ．Ｒａｄ．Ｃｕｒｉｎｇ ＡＳＩＡ，ｐ４７８ Ｔｏｋｙｏ，Ｏｃｔ（１９８８）に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

特に反応性、安定性の面から上記オキシムエステル化合物或いは以下に詳述するジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好ましい重合開始剤として挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合開始剤として機能する。

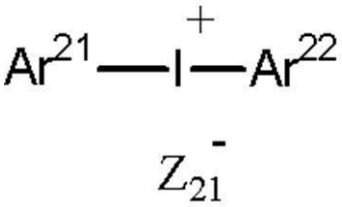
本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式（ＲＩ－Ｉ）～（ＲＩ－ＩＩＩ）で表されるオニウム塩である。

【００６５】

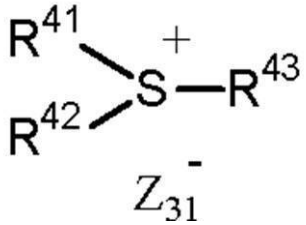
【化９】



一般式（ＲＩ－Ｉ）



一般式（ＲＩ－ＩＩ）



一般式（ＲＩ－ＩＩＩ）

【００６６】

一般式（ＲＩ－Ｉ）中、Ａｒ^{11}は置換基を１～６有していても良い炭素数２０以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルケニル基、炭素数１～１２のアルキニル基、炭素数１～１２のアリール基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数１～１２のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキルアミノ基、炭素数１～１２のジアルキルアミノ基、炭素数１～１２のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スル

ホニル基、炭素数１～１２のチオアルキル基、炭素数１～１２のチオアリール基が挙げられる。Z_{11}^-は１価の陰イオンを表し、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンであり、安定性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオンが好ましい。

【００６７】

一般式（ＲＩ－ＩＩ）中、Ar^{21}、Ar^{22}は各々独立に置換基を１～６有していても良い炭素数２０以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルケニル基、炭素数１～１２のアルキニル基、炭素数１～１２のアリール基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数１～１２のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキルアミノ基、炭素数１～１２のジアルキルアミノ基、炭素数１～１２のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数１～１２のチオアルキル基、炭素数１～１２のチオアリール基が挙げられる。Z_{21}^-は１価の陰イオンを表し、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンであり、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。

【００６８】

一般式（ＲＩ－ＩＩＩ）中、R^{41}、R^{42}、R^{43}は各々独立に置換基を１～６有していても良い炭素数２０以下のアリール基又はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表し、好ましくは反応性、安定性の面から、アリール基であることが望ましい。好ましい置換基としては炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルケニル基、炭素数１～１２のアルキニル基、炭素数１～１２のアリール基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数１～１２のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキルアミノ基、炭素数１～１２のジアルキルアミノ基、炭素数１～１２のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数１～１２のチオアルキル基、炭素数１～１２のチオアリール基が挙げられる。

【００６９】

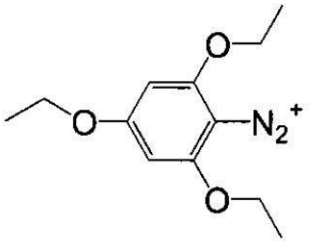
Z_{31}^-は１価の陰イオンを表し、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンであり、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましく、特に、特開２００１－３４３７４２号公報のカルボン酸イオン、更に好ましくは特開２００２－１４８７９０号公報のカルボン酸イオンが好ましい。

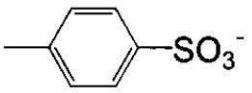
【００７０】

以下に、本発明において重合開始剤として好適に使用されるオニウム塩化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【００７１】

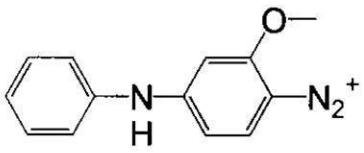
【化１０】

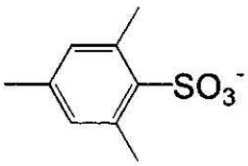




(N-1)

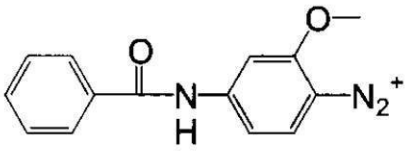
PF_6^- (N-2)





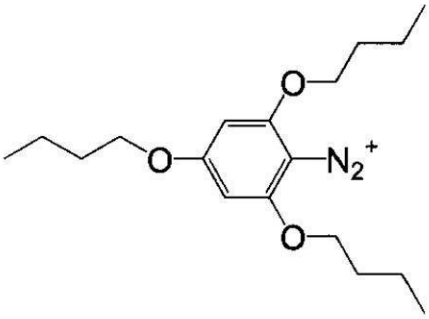
(N-3)

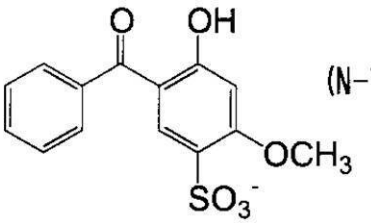
ClO_4^- (N-4)



$CF_3SO_3^-$ (N-5)

BF_4^- (N-6)



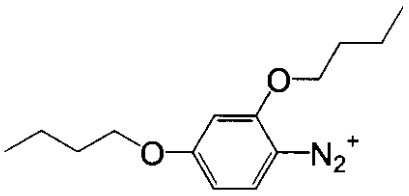


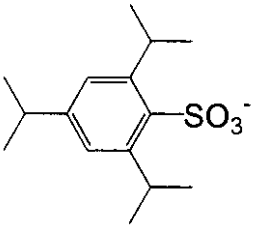
(N-7)

ClO_4^- (N-8)

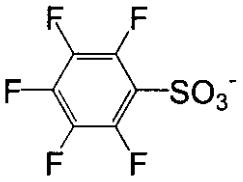
【００７２】

【化１１】



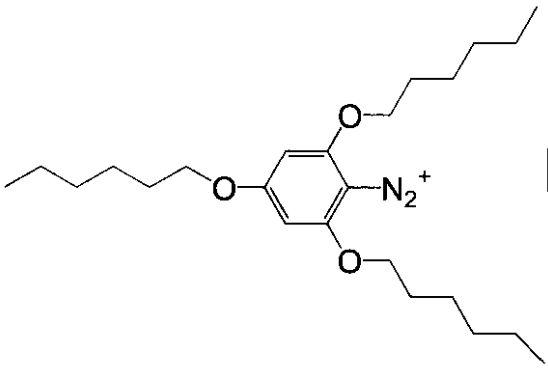


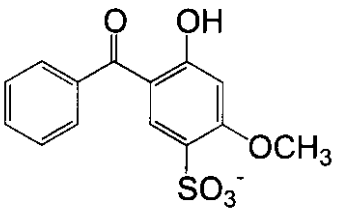
(N-9)



(N-10)

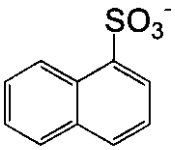
PF_6^- (N-11)





(N-12)

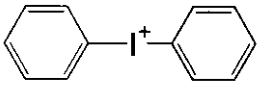
ClO_4^- (N-13)

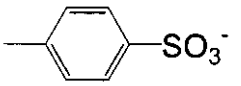


(N-14)

【００７３】

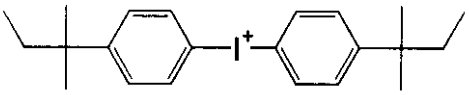
【化１２】

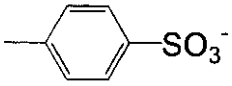




(I-1)

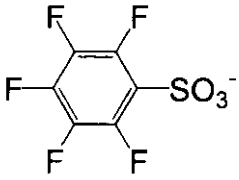
PF_6^- (I-2)



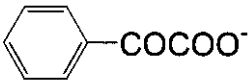


(I-3)

ClO_4^- (I-4)

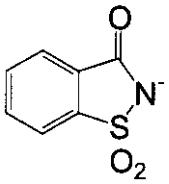


(I-5)

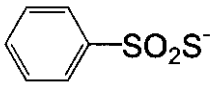


(I-6)

$CF_3SO_3^-$ (I-7)



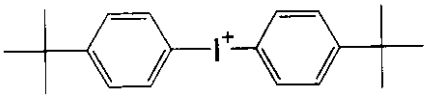
(I-8)

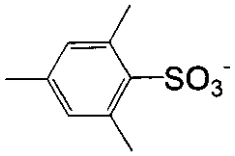


(I-9)

【００７４】

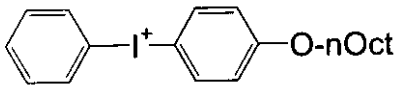
【化１３】

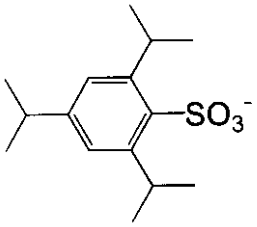




(I-10)

ClO_4^- (I-11)

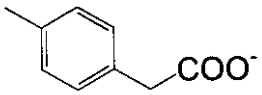




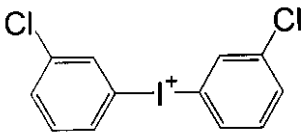
(I-12)

CF_3COO^- (I-13)

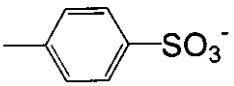
$CF_3SO_3^-$ (I-14)



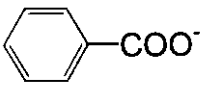
(I-15)



BF_4^- (I-16)



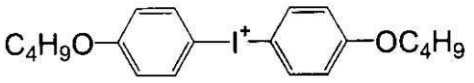
(I-17)



(I-18)

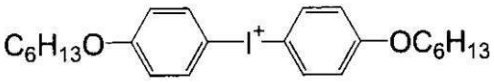
【００７５】

【化１４】

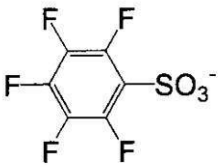


$C_4F_9SO_3^-$ (I-19)

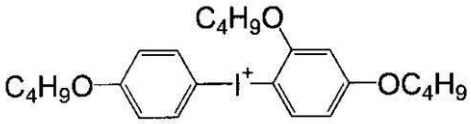
PF_6^- (I-20)

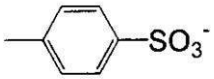


$CF_3SO_3^-$ (I-21)



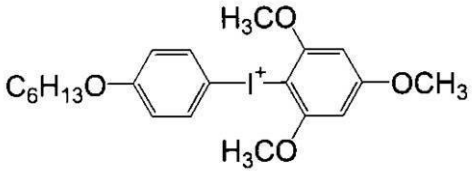
(I-22)



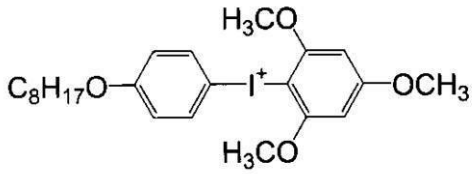


(I-23)

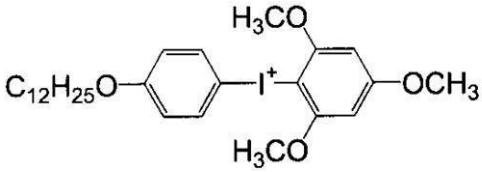
PF_6^- (I-24)



PF_6^- (I-25)



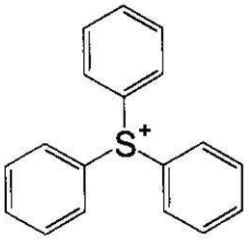
PF_6^- (I-26)

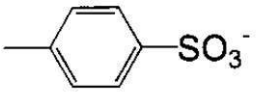


$C_4F_9SO_3^-$ (I-27)

【００７６】

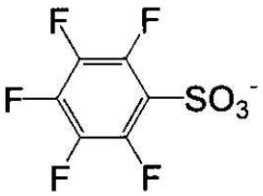
【化１５】

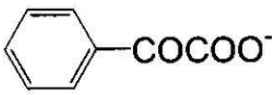



(S-1)

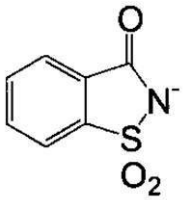
PF_6^- (S-2)

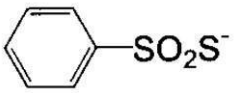
ClO_4^- (S-3)

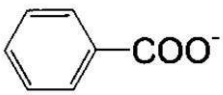

(S-4)


(S-5)

$CF_3SO_3^-$ (S-6)


(S-7)

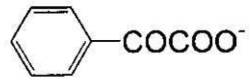

(S-8)


(S-9)

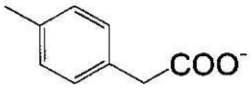
【００７７】

【化１６】

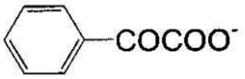




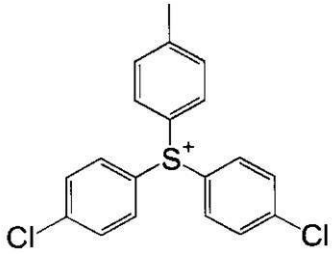
(S-10)

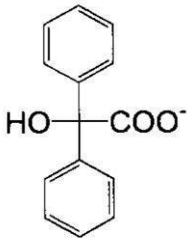


(S-11)



(S-12)

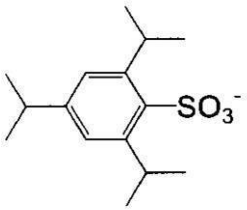




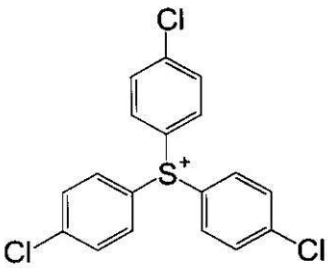
(S-13)

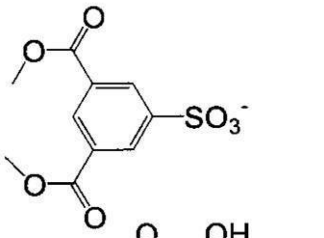
BF_4^-

(S-14)

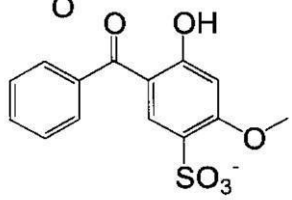


(S-15)





(S-16)



(S-17)

【００７８】

本発明における重合開始剤としては、特に反応性、安定性の面から上記各化合物のうち、（キ）ヘキサアリールビイミダゾール化合物、（コ）オキシムエステル化合物、及び、（サ）オニウム塩化合物に包含されるジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好適なものとして挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合開始剤として機能する。

【００７９】

本発明において、特に好ましい重合開始剤は、反応性、安定性のバランスから電子供与性基を有するヨードニウム塩、又は電子吸引性基を有するスルホニウム塩であり、なかでも、カチオン部を有する骨格にアルコキシ基などを２つ以上有するヨードニウム塩が好ましく、アルコキシ基を３つ以上有するヨードニウム塩が最も好ましい。

【００８０】
これらの重合開始剤は、感光層中に、１種のみを用いても良いし、２種以上を併用しても良い。
これらの重合開始剤は、感光層を構成する全固形分に対し０．１～５０質量％、好ましくは０．５～３０質量％、特に好ましくは１～２０質量％の割合で添加することができる。この範囲で、高感度な硬化性が得られ、この組成物をネガ型感光性材料の感光層に適用した場合に、良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。
また、これらの重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。
【００８１】
［重合性化合物］
本発明のネガ型感光性材料における感光層に用いられる重合性化合物は、少なくとも１個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物であり、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。この様な化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち２量体、３量体及びオリゴマー、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。
【００８２】
モノマー及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）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸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類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、及び単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、さらにハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。
【００８３】
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トリアクリレート、トリメチロールプロパントリス（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、ヘキサンジオールジアクリレート、１，４－シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。
【００８４】
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。

【００８５】

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。

【００８６】

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。

【００８７】

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。

【００８８】

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。

【００８９】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭４６－２７９２６号公報、特公昭５１－４７３３４号公報、特開昭５７－１９６２３１号公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭５９－５２４０号公報、特開昭５９－５２４１号公報、特開平２－２２６１４９号公報記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平１－１６５６１３号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。さらに、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【００９０】

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。

【００９１】

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭５４－２１７２６号公報記載のシクロヘキシレン構造を有すものを挙げることができる。

【００９２】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、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、下記一般式（ｉ）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。

【００９３】

$CH_2=C(R^4)COOCH_2CH(R^5)OH$　（ｉ）

（ただし、一般式（ｉ）中、R^4及びR^5はそれぞれ独立に、ＨまたはCH_3を示す。）

【００９４】

また、特開昭５１－３７１９３号公報、特公平２－３２２９３号公報、特公平２－１６７６５号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭５８－４９８６０号公報、特公昭５６－１７６５４号公報、特公昭６２－３９４１７号公報、特公昭６２－３９４１８号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

【００９５】

さらに、特開昭６３－２７７６５３号公報、特開昭６３－２６０９０９号公報、特開平１－１０５２３８号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

【００９６】

その他の例としては、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挙げることができる。また、特公昭４６－４３９４６号公報、特公平１－４０３３７号公報、特公平１－４０３３６号記載の特定の不飽和化合物や、特開平２－２５４９３号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭６１－２２０４８号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌　ｖｏｌ．２０、Ｎｏ．７、３００～３０８ページ（１９８４年）に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【００９７】

これらの付加重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な重合性組成物の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、前記重合性組成物を、ネガ型平版印刷版原版の記録層（感光層）として用いる場合には、次のような観点から選択される。感光スピードの点では１分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、２官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、３官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や疎水性の高い化合物は、感光スピードや膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、感光層中の他の成分（例えば、（ｂ）バインダーポリマー、（ｃ）ラジカル重合開始剤、着色剤等）との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、２種以上の併用により相溶性を向上させうることがある。

【００９８】

本発明において、重合性化合物は１種単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

本発明のネガ型感光性材料の感光層における重合性化合物の含有量としては、不揮発性成分に対して、好ましくは５～８０質量％が好ましく、より好ましくは２５～７５質量％の範囲である。

【００９９】

［バインダーポリマー］

本発明のネガ型感光性材料における感光層は、バインダーポリマーの少なくとも１種を含有する。これにより、感光層の皮膜特性を向上させることができる。

バインダーポリマーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、公知のものを任意に使用できる。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とするために、水あるいは弱アルカリ水に可溶性又は膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、画像記録材料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。
このようなバインダーポリマーの例としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂から選ばれる高分子が好ましい。なかでも、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂が好ましい。

【０１００】

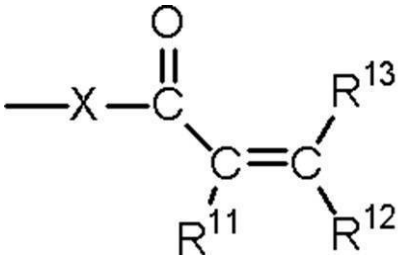
さらに、バインダーポリマーには、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性をもたせることができる。
バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の主鎖中または側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよいし、高分子反応によって導入してもよい。

【０１０１】

ここで架橋性基とは、ネガ型感光性材料を露光した際に感光層中で起こるラジカル重合反応の過程で高分子バインダーを架橋させる基のことである。このような機能の基であれば特に限定されないが、例えば、付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。また光照射によりラジカルになり得る官能基であってもよく、そのような架橋性基としては、例えば、チオール基、ハロゲン基、オニウム塩構造等が挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和結合基が好ましく、下記一般式（１）～（３）で表される官能基が特に好ましい。

【０１０２】

【化１７】



一般式（１）

【０１０３】

上記一般式（１）において、R^{11}～R^{13}はそれぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表す。R^{11}としては、好ましくは、水素原子及び置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。なかでも、ラジカル反応性の観点から、水素原子またはメチル基であることがより好ましい。また、R^{12}、R^{13}としては、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、及び置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられる。なかでも、ラジカル反応性の観点から、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基であることが好ましい。

【０１０４】

Ｘは、酸素原子、硫黄原子、または－Ｎ（R^{22}）－を表し、R^{22}は、水素原子、または１価の有機基を表す。ここで、R^{22}は、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基、エチル基、またはイソプロピル基であることが、ラジカル反応性が高いことから好ましい。

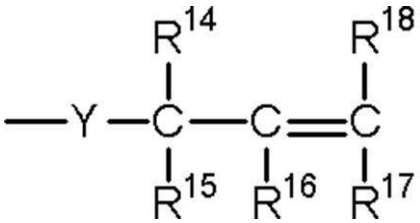
【０１０５】

ここで、上記R^{11}～R^{13}で表される置換基を有していてもよいアルキル基等におけ

る置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられる。

【０１０６】

【化１８】



一般式（２）

【０１０７】

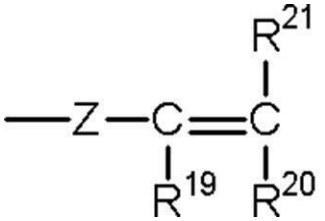
上記一般式（２）において、Ｒ^{14}～Ｒ^{18}は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は１価の有機基を表すが、Ｒ^{14}～Ｒ^{18}は、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、及び置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられる。なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基であることが好ましい。

【０１０８】

上記Ｒ^{14}～Ｒ^{18}で表される置換基を有していてもよいアルキル基等における置換基としては、一般式（１）と同様のものが例示される。また、Ｙは、酸素原子、硫黄原子、または－Ｎ（Ｒ^{22}）－を表す。Ｒ^{22}は、一般式（１）のＲ^{22}と同義であり、好ましい例も同様である。

【０１０９】

【化１９】



一般式（３）

【０１１０】

上記一般式（３）において、Ｒ^{19}は、水素原子又は１価の有機基を表し、好ましくは、水素原子及び置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。なかでも、水素原子、またはメチル基であることが、ラジカル反応性が高いことから好ましい。Ｒ^{20}、Ｒ^{21}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられる。なかでも、水素原子、カ

ルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基であることが、ラジカル反応性が高いことから好ましい。

【０１１１】

ここで、Ｒ^{19}～Ｒ^{21}で表される置換基を有していてもよいアルキル基等における置換基としては、一般式（１）と同様のものが例示される。また、Ｚは、酸素原子、硫黄原子、－Ｎ（Ｒ^{23}）－、または置換基を有してもよいフェニレン基を表す。Ｒ^{23}としては、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。なかでも、メチル基、エチル基、またはイソプロピル基であることが、ラジカル反応性が高いことから好ましい。

上記の中でも、側鎖に架橋性基を有する（メタ）アクリル酸共重合体およびポリウレタンがより好ましい。

【０１１２】

架橋性を有するバインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル（重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）が付加し、ポリマー間で直接にまたは重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。または、ポリマー中の原子（例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

【０１１３】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、バインダーポリマー１ｇ当たり、好ましくは０．１～１０．０ｍｍｏｌ、より好ましくは１．０～７．０ｍｍｏｌ、最も好ましくは２．０～５．５ｍｍｏｌである。

【０１１４】

（アルカリ可溶性バインダーポリマー）

未硬化部を除去する現像処理がアルカリ現像液を用いて行われる態様においては、バインダーポリマーはアルカリ現像液に溶解する必要があるため、アルカリ水に可溶性または膨潤性である有機高分子重合体が好ましく使用される。特にｐＨが１０以上のアルカリ現像液を用いる場合には、アルカリ可溶性バインダーが好適に用いられる。また、水現像を行う場合は、水可溶性ポリマーを用いることができる。

【０１１５】

例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭５９－４４６１５号、特公昭５４－３４３２７号、特公昭５８－１２５７７号、特公昭５４－２５９５７号、特開昭５４－９２７２３号、特開昭５９－５３８３６号、特開昭５９－７１０４８号等の各公報に記載されているもの、すなわち、カルボキシ基を有するモノマーを単独あるいは共重合させた樹脂、酸無水物を有するモノマーを単独あるいは共重合させ酸無水物ユニットを加水分解もしくはハーフエステル化もしくはハーフアミド化させた樹脂、エポキシ樹脂を不飽和モノカルボン酸および酸無水物で変性させたエポキシアクリレート等が挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、４－カルボキシルスチレン等があげられ、酸無水物を有するモノマーとしては、無水マレイン酸等が挙げられる。

また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【０１１６】

共重合してアルカリ可溶性樹脂を共重合体として用いる場合、共重合させる化合物として、先にあげたモノマー以外の他のモノマーを用いることもできる。他のモノマーの例としては、下記（１）～（１２）の化合物が挙げられる。

（１）２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、３－ヒドロキシプロピルアクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、３－ヒドロキシプロ

ピルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

【０１１７】

（２）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、アクリル酸イソブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸－２－クロロエチル、グリシジルアクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、ビニルアクリレート、２－フェニルビニルアクリレート、１－プロペニルアクリレート、アリルアクリレート、２－アリロキシエチルアクリレート、プロパルギルアクリレート等のアルキルアクリレート。

【０１１８】

（３）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、メタクリル酸イソブチル、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２－エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸－２－クロロエチル、グリシジルメタクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、ビニルメタクリレート、２－フェニルビニルメタクリレート、１－プロペニルメタクリレート、アリルメタクリレート、２－アリロキシエチルメタクリレート、プロパルギルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

【０１１９】

（４）アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ－ヘキシルメタクリルアミド、Ｎ－シクロヘキシルアクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチルアクリルアミド、Ｎ－フェニルアクリルアミド、Ｎ－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、ビニルアクリルアミド、ビニルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアリルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアリルメタクリルアミド、アリルアクリルアミド、アリルメタクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

【０１２０】

（５）エチルビニルエーテル、２－クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシ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のビニルエーテル類。

【０１２１】

（６）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、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

【０１２２】

（７）スチレン、α－メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ｐ－アセトキシスチレン等のスチレン類。

【０１２３】

（８）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のビニルケトン類。

【０１２４】

（９）エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

【０１２５】

（１０）Ｎ－ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

（１１）マレイミド、Ｎ－アクリロイルアクリルアミド、Ｎ－アセチルメタクリルアミド、Ｎ－プロピオニルメタクリルアミド、Ｎ－（ｐ－クロロベンゾイル）メタクリルアミド等の不飽和イミド。

【０１２６】

（１２）α位にヘテロ原子が結合したメタクリル酸系モノマー。例えば、特開２００２－３０９０５７号公報、特開２００２－３１１５６９号公報等に記載されている化合物を

挙げる事ができる。

【０１２７】

これらの中で、側鎖にアリル基やビニルエステル基とカルボキシル基を有する（メタ）アクリル樹脂及び特開２０００－１８７３２２号公報、特開２００２－６２６９８号公報に記載されている側鎖に二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂や、特開２００１－２４２６１２号公報に記載されている側鎖にアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂が膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【０１２８】

また、特公平７－１２００４号、特公平７－１２００４１号、特公平７－１２００４２号、特公平８－１２４２４号、特開昭６３－２８７９４４号、特開昭６３－２８７９４７号、特開平１－２７１７４１号、特願平１１－３５２６９１号等の各公報に記載される酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーや、特開２００２－１０７９１８号公報に記載される酸基と二重結合を側鎖に有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。

また、ＥＰ９９３９６６号、ＥＰ１２０４０００号、特開２００１－３１８４６３号等の各公報に記載の酸基を有するアセタール変性ポリビニルアルコール系バインダーポリマーは、膜強度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【０１２９】

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

【０１３０】

本発明で使用されるバンダーポリマーの重量平均分子量については好ましくは５、０００以上であり、さらに好ましくは１万～３０万の範囲であり、数平均分子量については好ましくは１、０００以上であり、さらに好ましくは２、０００～２５万の範囲である。多分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は１以上が好ましく、さらに好ましくは１．１～１０の範囲である。

これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよい。

【０１３１】

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

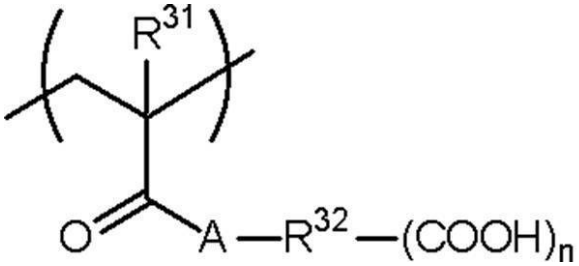
本発明で使用されるポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等公知の化合物が使用できる。

【０１３２】

上記で述べたバインダーの中で、現像液によるダメージ抑制の観点から、バインダーポリマーとして、２－メタクリロイロキシエチルコハク酸共重合体、２－メタクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸共重合体等の特開２００３－３１８０５３号公報に記載されている、下記一般式（４）で表される繰り返し単位を有するポリマーを含有することが好ましい。

【０１３３】

【化２０】



一般式（４）

【０１３４】

一般式（４）中、Ｒ^{31}は水素原子又はメチル基を表し、Ｒ^{32}は炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子からなる群より選択される２以上の原子から構成され、その原子数が２～８２である連結基を表す。Ａは酸素原子又は－ＮＲ^{33}－を表し、Ｒ^{33}は水素原子又は炭素数１～１０の１価の炭化水素基を表す。ｎは１～５の整数を表す。

前記一般式（４）において、Ｒ^{32}で表される連結基の主骨格を構成する原子数が、１～３０であることが好ましく、アルキレン構造を有すること、又は、アルキレン構造がエステル結合を介して連結された構造を有することがより好ましい。

【０１３５】

以下、この一般式（４）で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

一般式（４）におけるＲ^{31}は、水素原子又はメチル基を表すが、特にメチル基が好ましい。

一般式（４）におけるＲ^{32}で表される連結基は、炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子からなる群より選択される２以上の原子から構成され、その原子数が２～８２であり、好ましくは２～５０であり、より好ましくは２～３０である。ここで示す原子数は、当該連結基が置換基を有する場合には、その置換基を含めた原子数を指す。

より具体的には、Ｒ^{32}で表される連結基の主骨格を構成する原子数が、１～３０であることが好ましく、３～２５であることがより好ましく、４～２０であることが更に好ましく、５～１０であることが最も好ましい。なお、本発明における「連結基の主骨格」とは、一般式（４）におけるＡと末端ＣＯＯＨとを連結するためのみに使用される原子又は原子団を指し、特に、連結経路が複数ある場合には、使用される原子数が最も少ない経路を構成する原子又は原子団を指す。したがって、連結基内に環構造を有する場合、その連結部位（例えば、ｏ－、ｍ－、ｐ－など）により算入されるべき原子数が異なる。

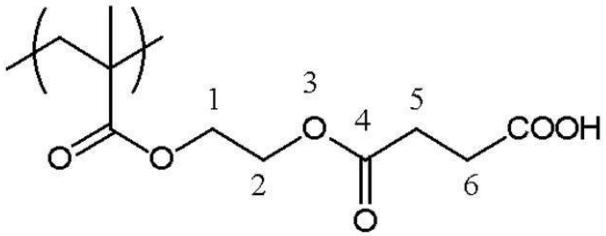
【０１３６】

下記に、本発明に好ましく用いられるバインダーポリマーの構造、及び、その構造中のＲ^{32}で表される連結基の主骨格を構成する原子数とその算出方法について併記する。

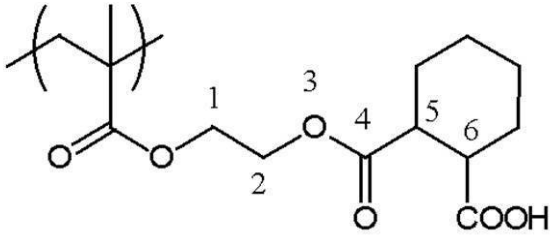
【０１３７】

【化２１】

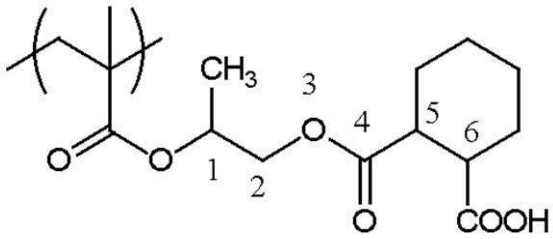
連結基の主骨格を
構成する原子数

(1) 

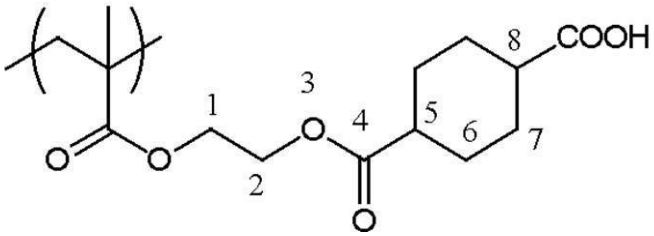
: 6

(2) 

: 6

(3) 

: 6

(4) 

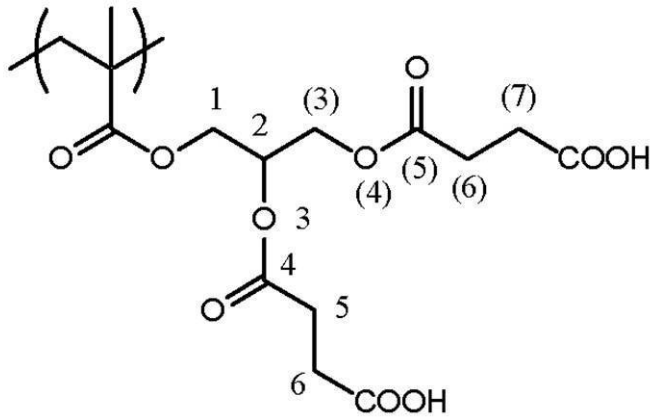
: 8

【０１３８】

【化２２】

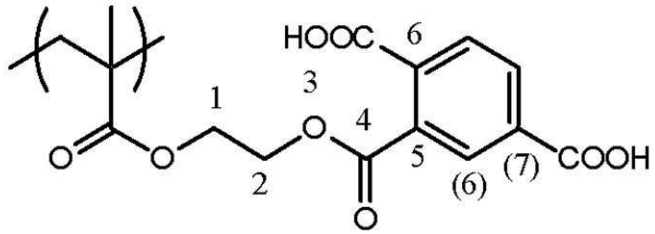
連結基の主骨格を
構成する原子数

(5)



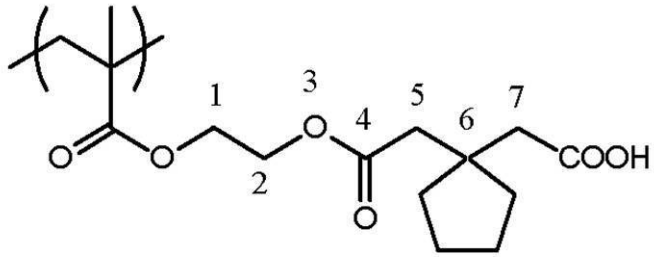
: 6

(6)



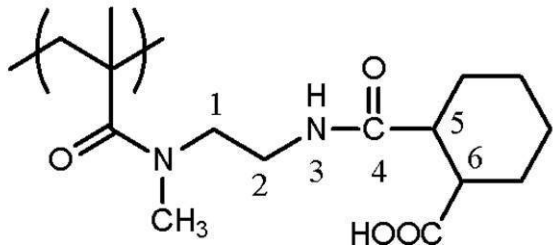
: 6

(7)



: 7

(8)



: 6

【０１３９】

一般式（４）におけるR^{32}で表される連結基として、より具体的には、アルキレン、置換アルキレン、アリーレン、置換アリーレンなどが挙げられ、これらの２価の基がアミド結合やエステル結合で複数連結された構造を有していてもよい。

鎖状構造の連結基としては、エチレン、プロピレン等が挙げられる。また、これらのアルキレンがエステル結合を介して連結されている構造もまた好ましいものとして例示することができる。

【０１４０】

この中でも、一般式（４）におけるR^{32}で表される連結基は、炭素原子数３から３０までの脂肪族環状構造を有する（ｎ＋１）価の炭化水素基であることが好ましい。より具体的には、任意の置換基によって１個以上置換されていてもよいシクロプロパン、シクロ

ペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、ジシクロヘキサン、ターシクロヘキサン、ノルボルナン等の脂肪族環状構造を有する化合物を構成する任意の炭素原子上の水素原子を（ｎ＋１）個除き、（ｎ＋１）価の炭化水素基としたものを挙げることができる。また、R^{32}は、置換基を含めて炭素数３から３０であることが好ましい。

【０１４１】

脂肪族環状構造を構成する化合物の任意の炭素原子は、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子から選ばれるヘテロ原子で、一個以上置き換えられていてもよい。耐刷性の点で、R^{32}は縮合多環脂肪族炭化水素、橋架け環脂肪族炭化水素、スピロ脂肪族炭化水素、脂肪族炭化水素環集合（複数の環が結合又は連結基でつながったもの）等、２個以上の環を含有してなる炭素原子数５から３０までの置換基を有していてもよい脂肪族環状構造を有する（ｎ＋１）価の炭化水素基であることが好ましい。この場合も炭素数は置換基が有する炭素原子を含めてのものである。

【０１４２】

R^{32}で表される連結基としては、更に、原子数が５～１０のものが好ましく、構造的には、鎖状構造であって、その構造中にエステル結合を有するものや、前記の如き環状構造を有するものが好ましい。

【０１４３】

R^{32}で表される連結基に導入可能な置換基としては、水素を除く１価の非金属原子団を挙げることができ、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、

【０１４４】

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、カルボキシ基及びその共役塩基基、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（－SO_3H）及びその共役塩基基、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、

【０１４５】

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、

【０１４６】

Ｎ－アシルスルファモイル基及びその共役塩基基、Ｎ－アルキルスルホニルスルファモイル基（－SO_2NHSO_2（ａｌｋｙｌ））及びその共役塩基基、Ｎ－アリールスルホニルスルファモイル基（－SO_2NHSO_2（ａｒｙｌ））及びその共役塩基基、Ｎ－アルキルスルホニルカルバモイル基（－ＣＯＮＨSO_2（ａｌｋｙｌ））及びその共役塩基基、Ｎ－アリールスルホニルカルバモイル基（－ＣＯＮＨSO_2（ａｒｙｌ））及びその共役塩基基、アルコキシシリル基（－Ｓｉ（Ｏａｌｋｙｌ）$_3$）、アリーロキシシリル基（－Ｓｉ（Ｏａｒｙｌ）$_3$）、ヒドロキシシリル基（－Ｓｉ（ＯＨ）$_3$）及びその共役塩基基、ホスホノ基（－PO_3H_2）及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノ基（－PO_3（ａｌｋｙｌ）$_2$）、ジアリールホスホノ基（－PO_3（ａｒｙｌ）$_2$）、アルキルアリールホスホノ基（－ＰＯ３（ａｌｋｙｌ）（ａｒｙｌ））、モノアルキルホスホノ基（－PO_3H（ａｌｋｙｌ））及びその共役塩基基、モノアリールホスホノ基（－PO_3H（ａｒｙｌ））及びその共役塩基基、ホスホノオキシ基（－OPO_3H_2）及びその共役塩基基、

【０１４７】

ジアルキルホスホノオキシ基（－OPO_3（ａｌｋｙｌ）$_2$）、ジアリールホスホノオキシ基（－OPO_3（ａｒｙｌ）$_2$）、アルキルアリールホスホノオキシ基（－OPO_3（ａｌｋｙｌ）（ａｒｙｌ））、モノアルキルホスホノオキシ基（－OPO_3H（ａｌｋｙｌ））及びその共役塩基基、モノアリールホスホノオキシ基（－OPO_3H（ａｒｙｌ））及びその共役塩基基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルボリル基（－Ｂ（ａｌｋｙｌ）$_2$）、ジアリールボリル基（－Ｂ（ａｒｙｌ）$_2$）、アルキルアリールボリル基（－Ｂ（ａｌｋｙｌ）（ａｒｙｌ））、ジヒドロキシボリル基（－Ｂ（ＯＨ）$_2$）及びその共役塩基基、アルキルヒドロキシボリル基（－Ｂ（ａｌｋｙｌ）（ＯＨ））及びその共役塩基基、アリールヒドロキシボリル基（－Ｂ（ａｒｙｌ）（ＯＨ））及びその共役塩基基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【０１４８】

感光層の設計にもよるが、水素結合可能な水素原子を有する置換基や、特に、カルボン酸よりも酸解離定数（ｐＫａ）が小さい酸性を有する置換基は、耐刷性を下げる傾向にあるので好ましくない。一方、ハロゲン原子や、炭化水素基（アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基）、アルコキシ基、アリーロキシ基などの疎水性置換基は、耐刷を向上する傾向にあるのでより好ましく、特に、環状構造がシクロペンタンやシクロヘキサン等の６員環以下の単環脂肪族炭化水素である場合には、このような疎水性の置換基を有していることが好ましい。これら置換基は可能であるならば、置換基同士、又は置換している炭化水素基と結合して環を形成してもよく、置換基は更に置換されていてもよい。

【０１４９】

一般式（４）におけるＡが－ＮＲ^{33}－である場合のＲ^{33}は、水素原子又は炭素数１～１０の１価の炭化水素基を表す。このＲ^{33}で表される炭素数１～１０までの一価の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

アルキル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、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、イソプロピル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、１－アダマンチル基、２－ノルボルニル基等の炭素数１～１０までの直鎖状、分枝状、又は環状のアルキル基が挙げられる。

アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、インデニル基等の炭素数１～１０までのアリール基、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれるヘテロ原子を１個含有する炭素数１～１０までのヘテロアリール基、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基等が挙げられる。

アルケニル基の具体例としては、ビニル基、１－プロペニル基、１－ブテニル基、１－メチル－１－プロペニル基、１－シクロペンテニル基、１－シクロヘキセニル基等の炭素数１～１０までの直鎖状、分枝状、又は環状のアルケニル基が挙げられる。

アルキニル基の具体例としては、エチニル基、１－プロピニル基、１－ブチニル基、１－オクチニル基等の炭素数１～１０までのアルキニル基が挙げられる。R^{33}が有してもよい置換基としては、R^{32}で表される置換基を有していてもよいアルキル基等における置換基として挙げたものと同様である。但し、R^{33}の炭素数は、置換基の炭素数を含めて１～１０である。

一般式（４）におけるＡは、合成が容易であることから、酸素原子又は－ＮＨ－であることが好ましい。

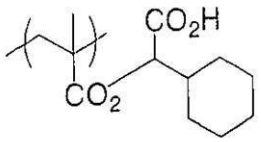
一般式（４）におけるｎは、１～５の整数を表し、耐刷の点で好ましくは１である。

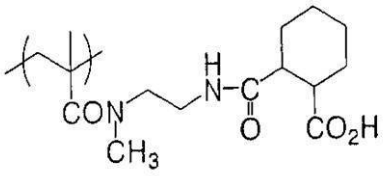
【０１５０】

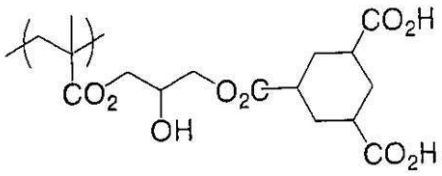
以下に、本発明に特に好適なバインダーポリマーを構成する、一般式（４）で表される繰り返し単位の好ましい具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

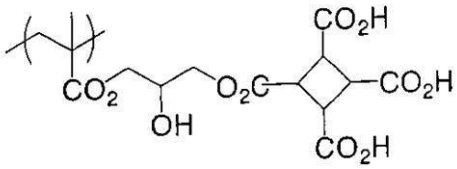
【０１５１】

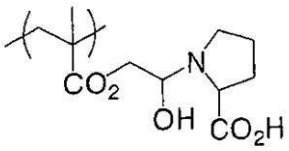
【化２３】

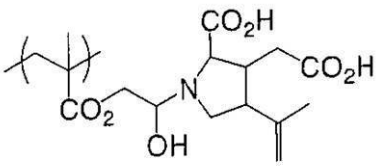


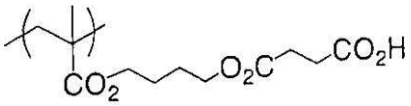


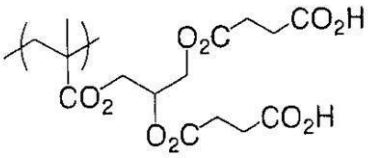


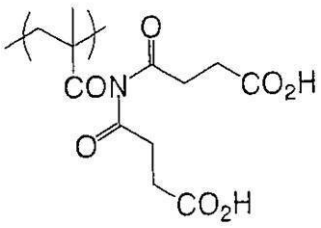


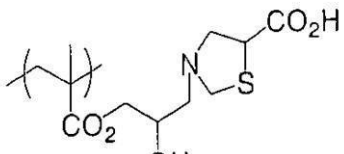






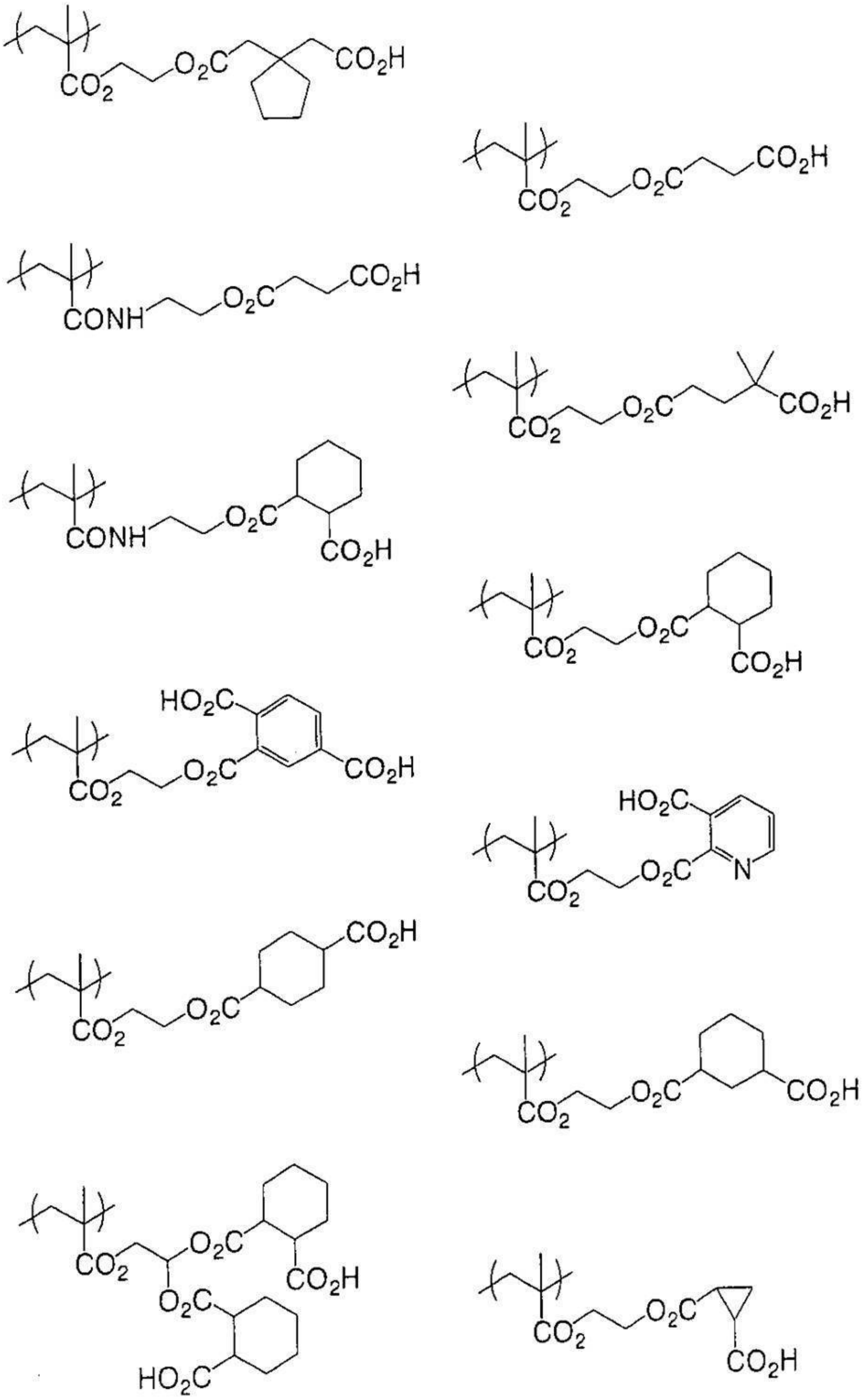






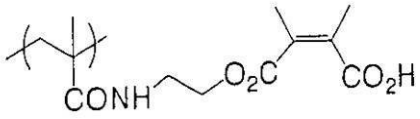
【０１５２】

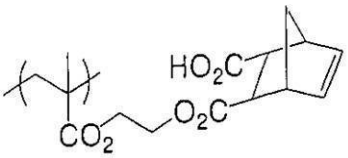
【化２４】

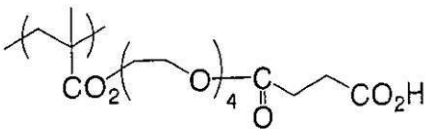


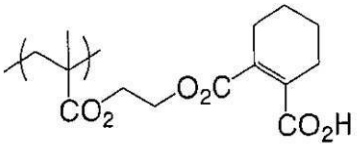
【０１５３】

【化２５】



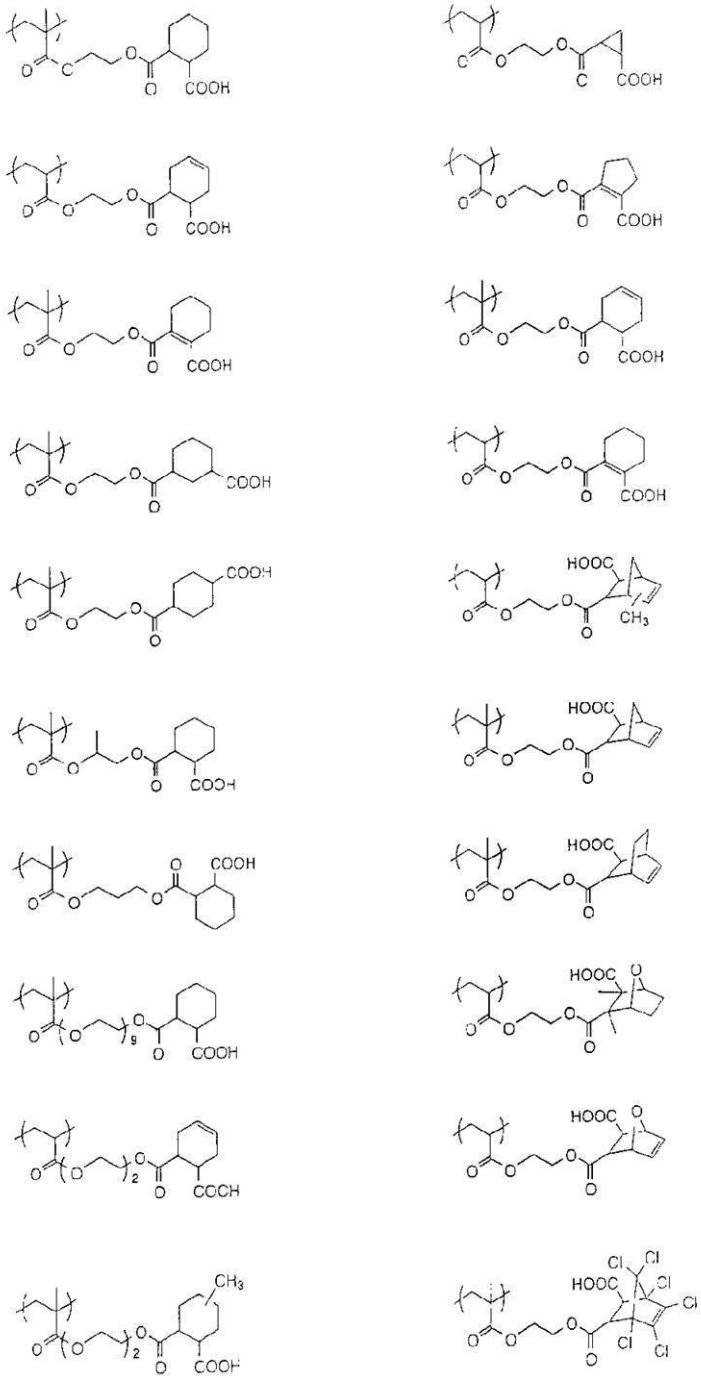






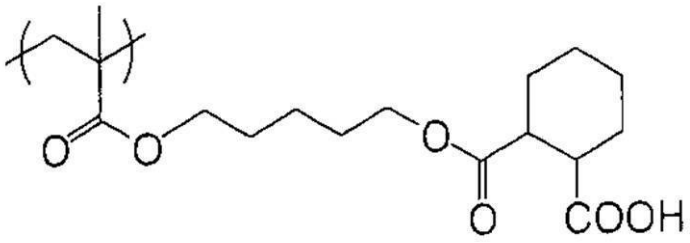
【０１５４】

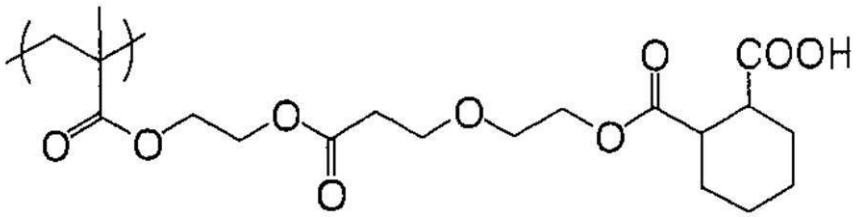
【化２６】

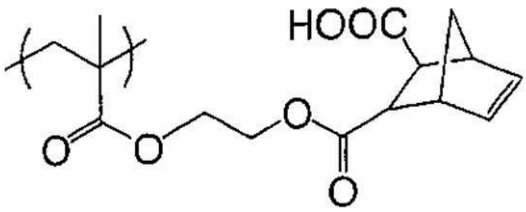


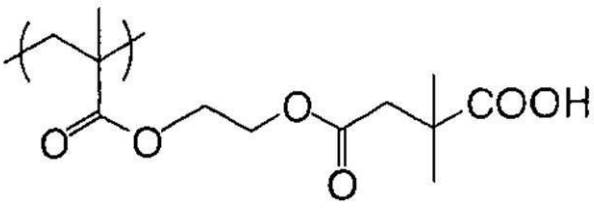
【０１５５】

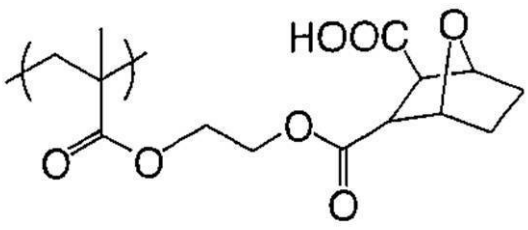
【化２７】





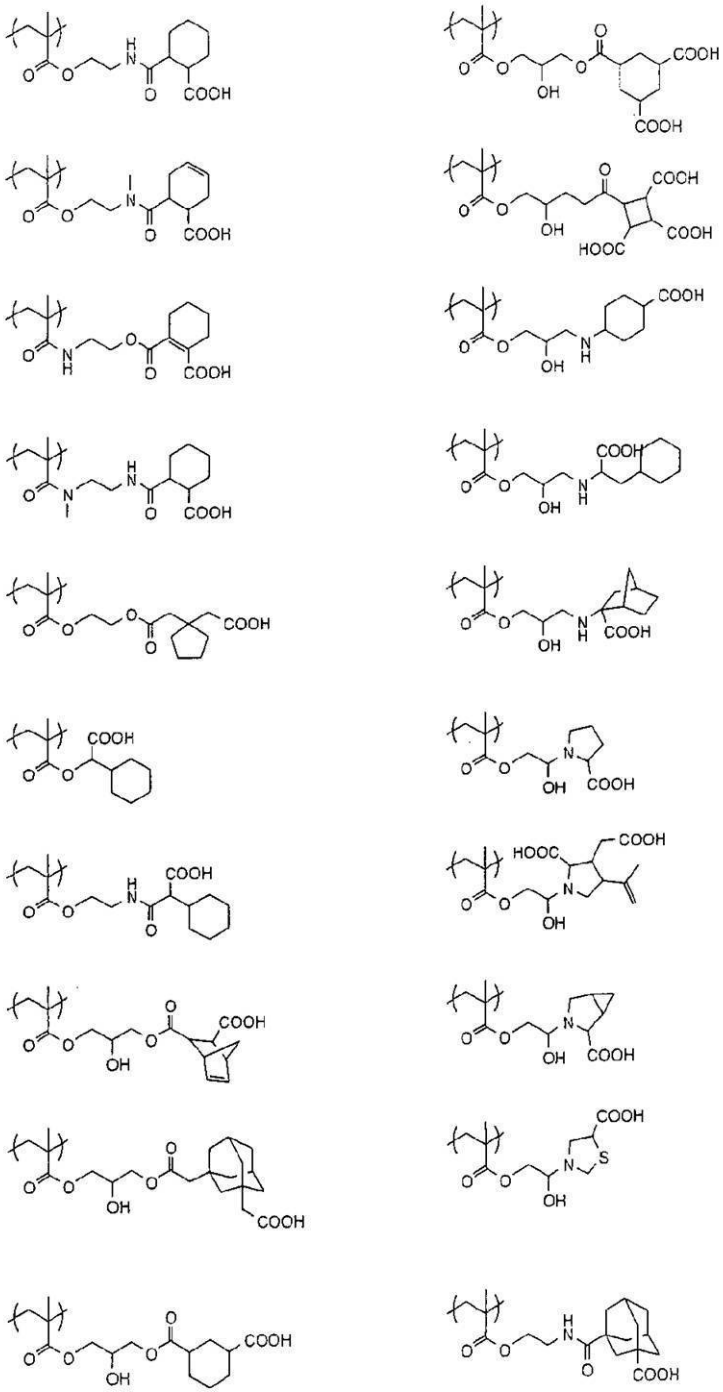






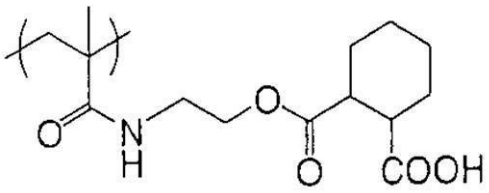
【０１５６】

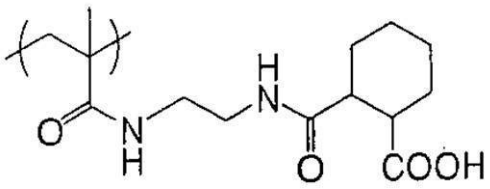
【化２８】

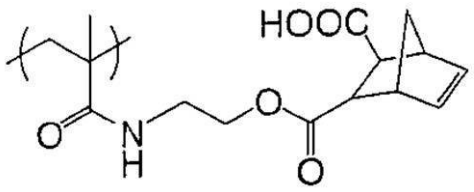


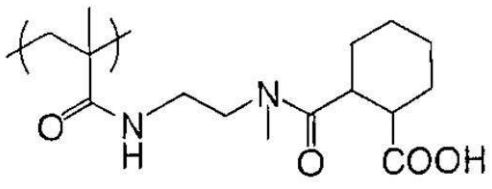
【０１５７】

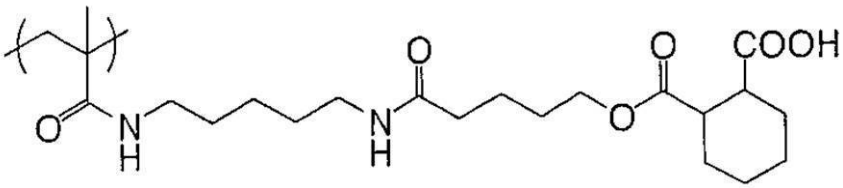
【化２９】





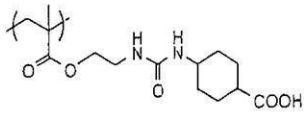


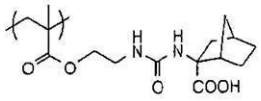


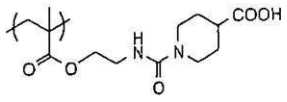


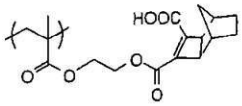
【０１５８】

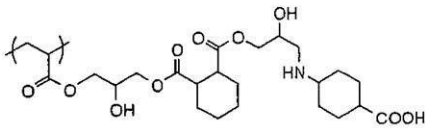
【化３０】

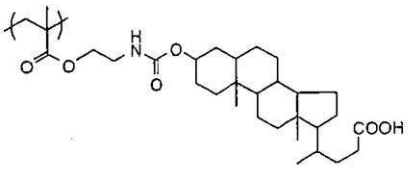


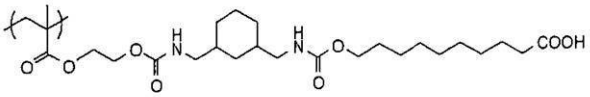


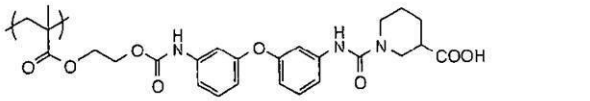


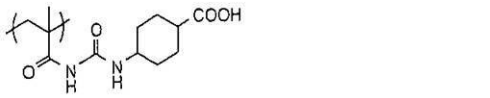






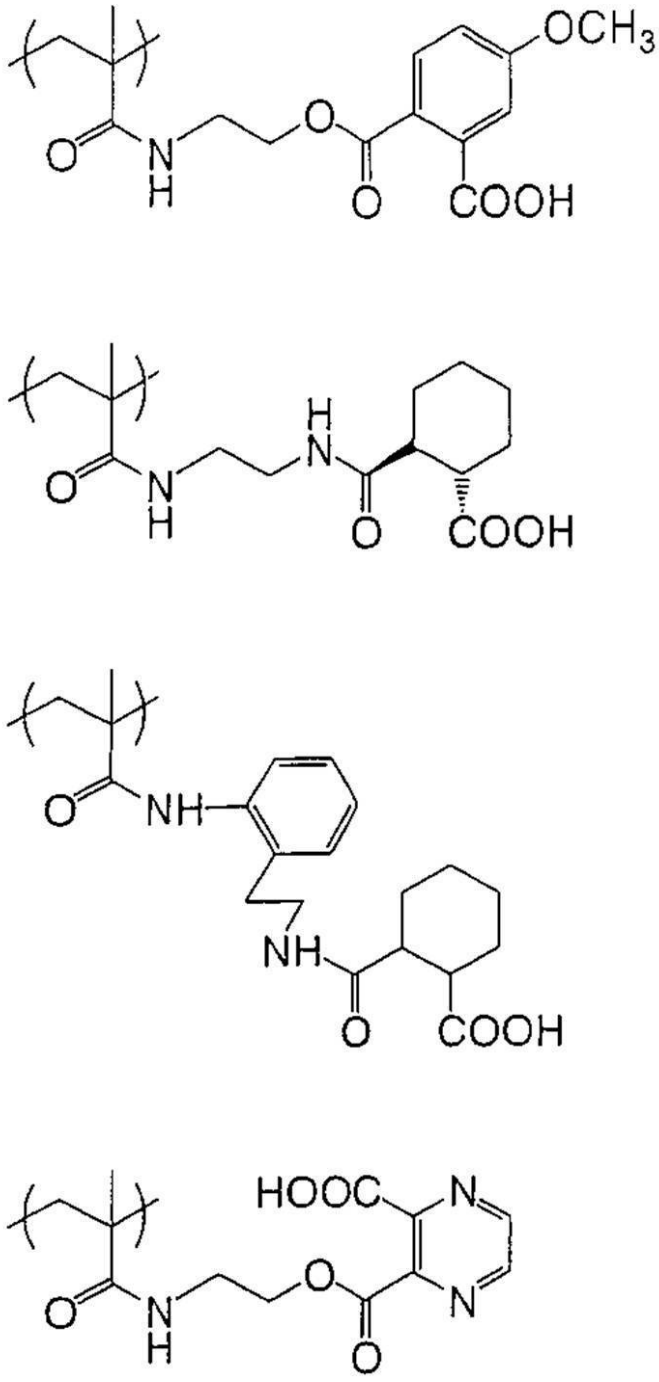






【０１５９】

【化３１】



【０１６０】

一般式（４）で表される繰り返し単位は、バインダーポリマー中に１種類のみを有していてもよいし、異なる２種類以上を有していてもよい。即ち、本発明における好ましいバインダーポリマーとしては、一般式（４）で表される繰り返し単位だけからなるポリマーであってもよいが、他の共重合成分と組み合わされたコポリマーとして使用されることが一般的である。コポリマーにおける一般式（４）で表される繰り返し単位の総含有量は、その構造や、重合性組成物の設計等によって適宜決められるが、好ましくはバインダーポリマー成分の総モル量に対し、１～９９モル％、より好ましくは５～４０モル％、更に好ましくは５～２０モル％の範囲で含有される。

【０１６１】

コポリマーとして用いる場合の共重合成分としては、ラジカル重合可能なモノマーであれば従来公知のものを制限なく使用できる。具体的には、「高分子データハンドブック－基礎編－（高分子学会編、培風館、１９８６）」記載のモノマー類が挙げられる。このような共重合成分は１種類であってもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【０１６２】

前記各バインダーポリマーの中でも、特に、〔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、特開２０００－１３１８３７号公報、同２００２－６２６４８号公報、同２０００－１８７３２２号公報、或いは、前記特開２００４－３１８０５３号公報に記載されているようなアクリル基、メタクリル基、アリル基を含有するポリマー等が、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

中でも、前記一般式（４）で表される繰り返し単位と、前記一般式（１）～（３）のいずれかで表される構造のラジカル重合性基（炭素－炭素二重結合）と、を有するポリマーが好ましく、前記一般式（４）で表される繰り返し単位と、前記一般式（１）または一般式（２）で表される構造を有するラジカル重合性基とを有するポリマーがより好ましい。

【０１６３】

このようなバインダーポリマーは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を混合して使用することもできる。

【０１６４】

本発明における（ｂ）バインダーポリマーとしては、実質的に水に不溶でアルカリ水溶液に可溶なものを用いることが好ましく、このようなポリマーを用いることで、現像液として、環境上好ましくない有機溶剤を用いないか若しくは非常に少ない使用量に制限できる。

このような（ｂ）バインダーポリマーの酸価（ポリマー１ｇあたりの酸含率を化学等量数で表したもの）と分子量は画像強度と現像性の観点から適宜選択される。好ましい酸価は、０．４～３．０ｍｅｑ／ｇであり、より好ましくは、０．６～２．０（ｍｅｑ／ｇ）である。

【０１６５】

本発明のネガ型感光性材料における感光層中での（ｂ）バインダーポリマーの含有量は、適宜決めることができるが、全固形分中、１０～９０質量％が好ましく、より好ましくは２０～８０質量％、更に好ましくは３０～７０質量％の範囲である。

【０１６６】

本発明のネガ型感光性材料における感光層は、必要に応じて増感剤、赤外線吸収剤等を更に含有することができる。

［増感剤］

本発明のネガ型感光性材料における感光層には、感度向上を目的として増感剤（以下、「増感色素」と言うことがある）を用いることができる。特に重合開始剤が光重合開始剤の場合には、感度向上の観点から、該光重合開始剤を増感させる増感剤を更に含有することが好ましい。

該増感色素としては、３００～８５０ｎｍに吸収極大波長を有するものが好ましく、３００～６００ｎｍに吸収極大波長を有するものがさらに好ましく、３００～４５０ｎｍに吸収極大波長を有するものが特に好ましい。さらにこのときのモル吸光係数（ε）が１００００～１０００００であることが好ましく、１５０００～１０００００であることがより好ましく、２００００～１０００００であることが特に好ましい。このような増感色素としては、分光増感色素、光源の光を吸収して光重合開始剤と相互作用する以下に示す染料あるいは顔料が挙げられる。

【０１６７】

好ましい分光増感色素又は染料としては、多核芳香族類（例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロラン、ローダミンＢ、ローズベンガル）、シアニン類（例えば、チアカルボシアニン、オキサ

カルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、チアジン類（例えば、チオエン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、フタロシアニン類で（例えば、フタロシアニン、メタルフタロシアニン）、ポルフィリン類（例えば、テトラフェニルポルフィリン、中心金属置換ポルフィリン）、クロロフィル類（例えば、クロロフィル、クロロフィリン、中心金属置換クロロフィル）、金属錯体、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）等が挙げられる。

【０１６８】

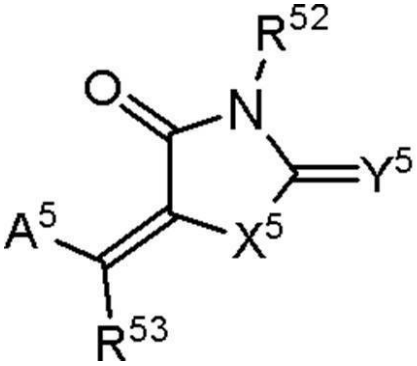
より好ましい分光増感色素又は染料の例としては、特公昭３７－１３０３４号公報記載のスチリル系色素、特開昭６２－１４３０４４号公報記載の陽イオン染料、特公昭５９－２４１４７号公報記載のキノキサリニウム塩、特開昭６４－３３１０４号公報記載の新メチレンブルー化合物、特開昭６４－５６７６７号公報記載のアントラキノン類、特開平２－１７１４号公報記載のベンゾキサンデン染料、特開平２－２２６１４８号及び特開平２－２２６１４９号各公報記載のアクリジン類、特公昭４０－２８４９９号公報記載のピリリウム塩類、特公昭４６－４２３６３号公報記載のシアニン類、特開平２－６３０５３号公報記載のベンゾフラン色素、特開平２－８５８５８号、特開平２－２１６１５４号各公報記載の共役ケトン色素、特開昭５７－１０６０５号公報記載の色素、特公平２－３０３２１号公報記載のアゾシンナミリデン誘導体、特開平１－２８７１０５号公報記載のシアニン系色素、特開昭６２－３１８４４号、特開昭６２－３１８４８号、特開昭６２－１４３０４３号各公報記載のキサンテン系色素、特公昭５９－２８３２５号公報記載のアミノスチリルケトン、特公昭６１－９６２１号公報記載のメロシアニン色素、特開平２－１７９６４３号公報記載の色素、特開平２－２４４０５０号公報記載のメロシアニン色素、特公昭５９－２８３２６号公報記載のメロシアニン色素、特開昭５９－８９８０３号公報記載のメロシアニン色素、特開平８－１２９２５７号公報記載のメロシアニン色素、特開平８－３３４８９７号公報記載のベンゾピラン系色素、等を挙げることができる。

【０１６９】

本発明に用いられる増感色素は下記一般式（５）で表されるものであることがさらに好ましい。

【０１７０】

【化３２】



一般式（５）

【０１７１】

一般式（５）中、A^5は置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、X^5は酸素原子または硫黄原子ないし－Ｎ（R^{51}）－を表し、Y^5は酸素原子または－Ｎ（R^{51}）－を表す。R^{51}、R^{52}、R^{53}は、それぞれ独立に、水素原子または、一価の非金属原子団を表し、A^5とR^{51}、R^{52}、R^{53}とは、それぞれ互いに結合して、脂肪族性または芳香族性の環を形成することができる。

【０１７２】

ここで、R^{51}、R^{52}、R^{53}が一価の非金属原子団をあらわすとき、好ましくは、

置換もしくは無置換のアルキル基またはアリール基を表す。
次に、R^{51}、R^{52}、R^{53}の好ましい例について具体的に述べる。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、およ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－ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数１から１２までの直鎖状、炭素原子数３から１２までの分岐状、ならびに炭素原子数５から１０までの環状のアルキル基がより好ましい。

【０１７３】
置換アルキル基の置換基としては、水素を除く１価の非金属原子団の基が用いられ、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、アシルオキシ基、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、

【０１７４】
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、

【０１７５】
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（－ＳＯ$_3$Ｈ）およびその共役塩基基（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、ホスホノ基（－ＰＯ$_3$Ｈ$_2$）及びその共役塩基基（以下、ホスホナト基と称す）、ジアルキルホスホノ基（－ＰＯ$_3$（ａｌｋｙｌ）$_2$）、ジアリールホスホノ基（－ＰＯ$_3$（ａｒｙｌ）$_2$）、アルキルアリー

ルホスホノ基（－ＰＯ$_3$（ａｌｋｙｌ）（ａｒｙｌ））、モノアルキルホスホノ基（－ＰＯ$_3$Ｈ（ａｌｋｙｌ））及びその共役塩基基（以後、アルキルホスホナト基と称す）、モノアリールホスホノ基（－ＰＯ$_3$Ｈ（ａｒｙｌ））及びその共役塩基基（以後、アリールホスホナト基と称す）、ホスホノオキシ基（－ＯＰＯ$_3$Ｈ$_2$）及びその共役塩基基（以後、ホスホナトオキシ基と称す）、ジアルキルホスホノオキシ基（－ＯＰＯ$_3$（ａｌｋｙｌ）$_2$）、ジアリールホスホノオキシ基（－ＯＰＯ$_3$（ａｒｙｌ）$_2$）、アルキルアリールホスホノオキシ基（－ＯＰＯ$_3$（ａｌｋｙｌ）（ａｒｙｌ））、モノアルキルホスホノオキシ基（－ＯＰＯ$_3$Ｈ（ａｌｋｙｌ））及びその共役塩基基（以後、アルキルホスホナトオキシ基と称す）、モノアリールホスホノオキシ基（－ＯＰＯ$_3$Ｈ（ａｒｙｌ））及びその共役塩基基（以後、アリールホスホ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、シリル基が挙げられる。

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、これらはさらに置換基を有していてもよい。

【０１７６】

また、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、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。

【０１７７】

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、または多環芳香族環から誘導される基が用いられ、特に好ましいヘテロアリール基中のヘテロアリール環の例としては、例えば、チオフェン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサンテン、フェノキサジン、ピロール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドリジン、インドイール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナンスリン、アクリジン、ペリミジン、フェナンスロリン、フタラジン、フェナルザジン、フェノキサジン、フラザン等が挙げられ、これらは、さらにベンゾ縮環しても良く、また置換基を有していてもよい。

【０１７８】

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、シンナミル基、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^{51}ＣＯ－）におけるＧ^{51}としては、水素、なら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。これら置換基のうち、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－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、アルキリデン基（メチレン基等）が挙げられる。

【０１７９】

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、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までの分岐状ならびに炭素原子数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。

【０１８０】

上記置換基とアルキレン基を組み合わせることにより得られるＲ^{51}、Ｒ^{52}、またはＲ^{53}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－オキソエチル基、２－オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、Ｎ－メチルカルバモイルエチル基、Ｎ，Ｎ－ジプロピルカルバモイルメチル基、Ｎ－（メトキシフェニル）カルバモイルエチル基、Ｎ－メチル－Ｎ－（スルホフェニル）カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトプロピル基、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、ホスフォノブチル基、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。

【０１８１】

Ｒ^{51}、Ｒ^{52}、またはＲ^{53}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、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【０１８２】

Ｒ^{51}、Ｒ^{52}、またはＲ^{53}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、（水素原子以外の）１価の非金属原子団の基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、ならびに、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、ブロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシ

フェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、Ｎ－シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、Ｎ－フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、Ｎ－メ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、アリルフェニル基、１－プロペニルメチルフェニル基、２－ブテニルフェニル基、２－メチルアリルフェニル基、２－メチルプロペニルフェニル基、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。

【０１８３】

なお、R^{52}及びR^{53}のさらに好ましい例としては、置換もしくは無置換のアルキル基が挙げられる。また、R^{51}のさらに好ましい例としては、置換もしくは無置換のアリール基が挙げられる。その理由は定かではないが、このような置換基を有することで、光吸収により生じる電子励起状態と開始剤化合物との相互作用が特に大きくなり、開始剤化合物のラジカル、酸または塩基を発生させる効率が向上するためと推定される。

【０１８４】

次に、一般式（５）におけるA^5について説明する。A^5は置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環の具体例としては、一般式（５）におけるR^{51}、R^{52}、またはR^{53}についての前述の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。

なかでも、好ましいA^5としては、アルコキシ基、チオアルキル基、アミノ基を有するアリール基が挙げられ、特に好ましいA^5としては、アミノ基を有するアリール基が挙げられる。

【０１８５】

次に、一般式（５）におけるY^5について説明する。Y^5は上述のA^5およびY^5に隣接する炭素原子と共同して、複素環を形成するのに必要な非金属原子団を表す。このような複素環としては縮合環を有していてもよい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。

【０１８６】

含窒素複素環の例としては例えば、Ｌ．Ｇ．Ｂｒｏｏｋｅｒら著、ジャーナル　オブ　アメリカン　ケミカル　ソサエティ（Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．）第７３巻（１９５１年）、ｐ．５３２６－５３５８および参考文献に記載されるメロシアニン色素類における塩基性核を構成するものとして知られるものをいずれも好適に用いることができる。

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、４，５－ジ（２－フリル）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）、

【０１８７】

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（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）、

【０１８８】

チアゾリン類（例えば、チアゾリン、４－メチルチアゾリン、４，５－ジメチルチアゾリン、４－フェニルチアゾリン、４，５－ジ（２－フリル）チアゾリン、４，５－ジフェニルチアゾリン、４，５－ジ（ｐ－メトキシフェニル）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－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－ジメチルベンズイミダゾール、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。また、これらの環の置換基同士が結合して環を形成していてもよい。

【０１８９】

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ジチオール類、４，５－ジエトキシカルボニルジチオール類、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

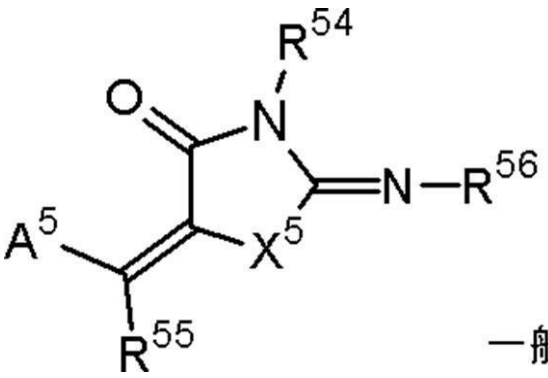
）等を挙げることができる。

【０１９０】

以上に述べた一般式（５）における、Ｙ^{5}が上述のＡ^{5}および隣接する炭素原子と共同して形成する含窒素あるいは含硫黄複素環の例のうち、下記一般式（６）の部分構造式で表される構造を有する色素は、高い増感能を有する上、保存安定性にも非常に優れた、感光性組成物を与えるため、特に好ましい。

【０１９１】

【化３３】



一般式（６）

【０１９２】

一般式（６）中、Ａ^{5}は置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、Ｘ^{5}は酸素原子または硫黄原子ないし－Ｎ（Ｒ^{51}）－を表す。Ｒ^{51}、Ｒ^{54}、Ｒ^{55}、Ｒ^{56}は、それぞれ独立に、水素原子または一価の非金属原子団を表し、Ａ^{5}とＲ^{51}、Ｒ^{54}、Ｒ^{55}、Ｒ^{56}は、それぞれ互いに結合して、脂肪族性または芳香族性の環を形成することができる。

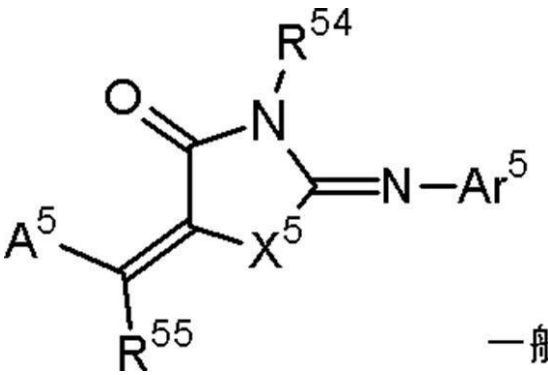
一般式（６）中、Ａ^{5}及びＲ^{51}は一般式（５）におけるＡ^{5}及びＲ^{51}と同義であり、Ｒ^{54}は一般式（５）におけるＲ^{52}と、Ｒ^{55}は一般式（５）におけるＲ^{53}と、Ｒ^{56}は一般式（５）におけるＲ^{51}と、それぞれ同義である。

【０１９３】

一般式（５）で表される化合物は、下記一般式（７）で表される化合物であることがさらに好ましい。

【０１９４】

【化３４】



一般式（７）

【０１９５】

一般式（７）中、Ａ^{5}は置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、Ｘ^{5}は酸素原子または硫黄原子ないし－Ｎ（Ｒ^{51}）－を表す。Ｒ^{51}、Ｒ^{54}、Ｒ^{55}は、それぞれ独立に、水素原子または、一価の非金属原子団であり、Ａ^{5}とＲ^{51}、Ｒ^{54}、Ｒ

^{55}は、それぞれ互いに、脂肪族性または芳香族性の環を形成するために結合することができる。Ａｒ^{5}は置換基を有する芳香族環またはヘテロ環を表す。但し、Ａｒ^{5}の骨格上の置換基は、そのハメット値の総和が０より大きいことを要する。ここでハメット値の総和が０より大きいとは、１つの置換基を有し、その置換基のハメット値が０より大きいものであってもよく、複数の置換基を有し、それらの置換基におけるハメット値の総和が０より大きいものであってもよい。

【０１９６】

一般式（７）中、Ａ^{5}及びＲ^{51}は一般式（５）におけるＡ^{5}及びＲ^{51}と同義であり、Ｒ^{54}は一般式（５）におけるＲ^{52}と、Ｒ^{55}は一般式（５）におけるＲ^{53}と同義である。また、Ａｒ^{5}は置換基を有する芳香族環またはヘテロ環を表し、具体例としては、先に一般式（５）におけるＡ^{5}の説明に記載されたもののうち、置換基を有する芳香族環またはヘテロ環に係る具体例が同様に挙げられる。ただし、一般式（７）におけるＡｒ^{5}の骨格上に導入可能な置換基としては、ハメット値の総和が０以上であることが必須であり、そのような置換基の例としては、トリフルオロメチル基、カルボニル基、エステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホキシド基、アミド基、カルボキシル基等を挙げることができる。これら置換基のハメット値を以下に示す。トリフルオロメチル基（－ＣＦ$_{3}$、ｍ：０．４３、ｐ：０．５４）、カルボニル基（例えば－ＣＯＨ、ｍ：０．３６、ｐ：０．４３）、エステル基（－ＣＯＯＣＨ$_{3}$、ｍ：０．３７、ｐ：０．４５）、ハロゲン原子（例えばＣｌ、ｍ：０．３７、ｐ：０．２３）、シアノ基（－ＣＮ、ｍ：０．５６、ｐ：０．６６）、スルホキシド基（例えば－ＳＯＣＨ$_{3}$、ｍ：０．５２、ｐ：０．４５）、アミド基（例えば－ＮＨＣＯＣＨ$_{3}$、ｍ：０．２１、ｐ：０．００）、カルボキシル基（－ＣＯＯＨ、ｍ：０．３７、ｐ：０．４５）等が挙げられる。かっこ内は、その置換基のアリール骨格における導入位置と、そのハメット値を表し、（ｍ：０．５０）とは、当該置換基がメタ位に導入された時のハメット値が０．５０であることを示す。このうち、Ａｒ^{5}の好ましい例としては置換基を有するフェニル基を挙げることができ、Ａｒ^{5}の骨格上の好ましい置換基としてはエステル基、シアノ基が挙げられる。置換の位置としてはＡｒ^{5}の骨格上のオルト位に位置していることが特に好ましい。

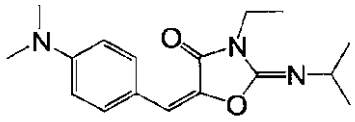
【０１９７】

以下に、一般式（５）で表される増感色素の好ましい具体例（例示化合物Ｄ１～例示化合物Ｄ５７）を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

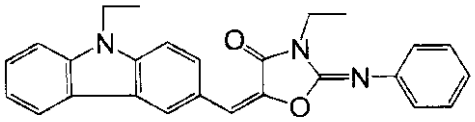
【０１９８】

【化３５】

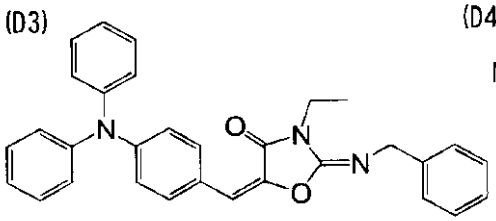
(D1)



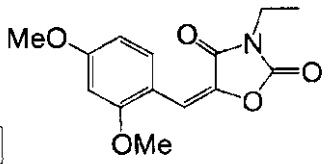
(D2)



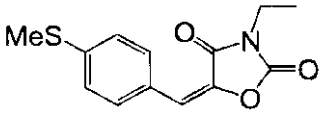
(D3)



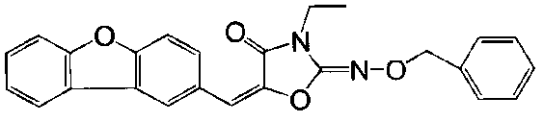
(D4)



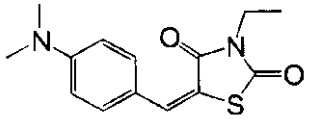
(D5)



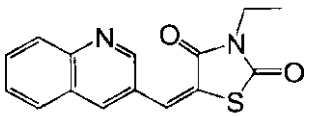
(D6)



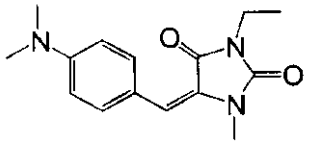
(D7)



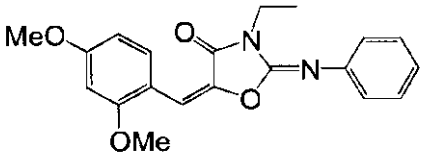
(D8)



(D9)



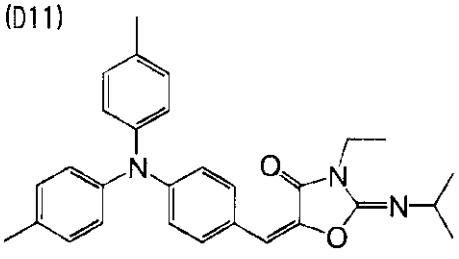
(D10)



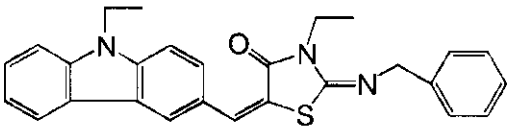
【０１９９】

【化３６】

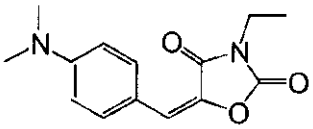
(D11)



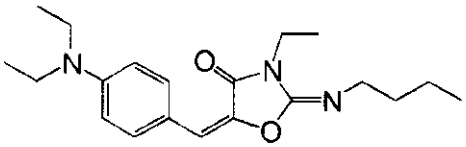
(D12)



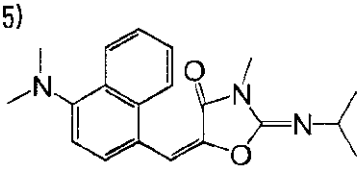
(D13)



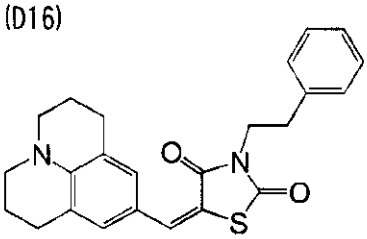
(D14)



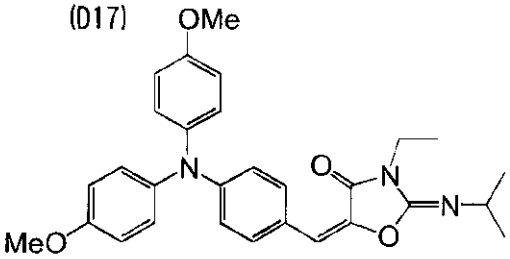
(D15)



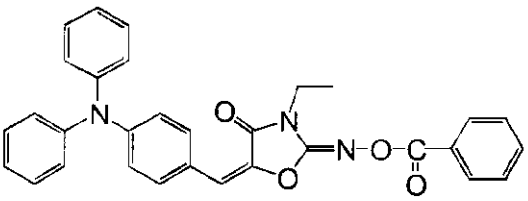
(D16)



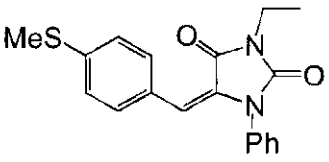
(D17)



(D18)



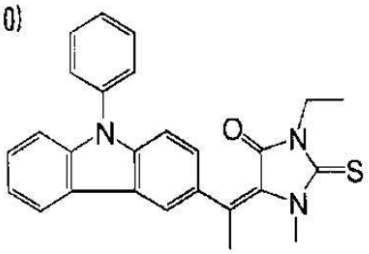
(D19)



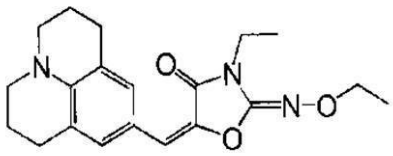
【０２００】

【化３７】

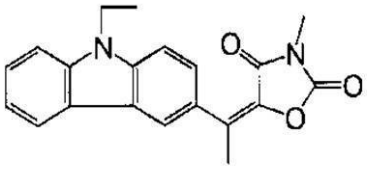
(D20)



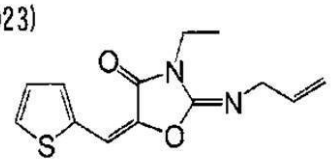
(D21)



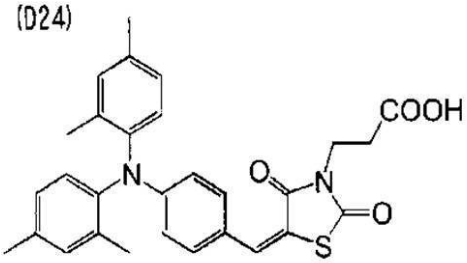
(D22)



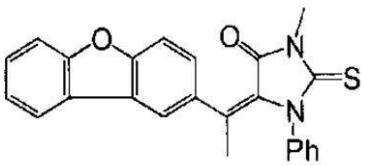
(D23)



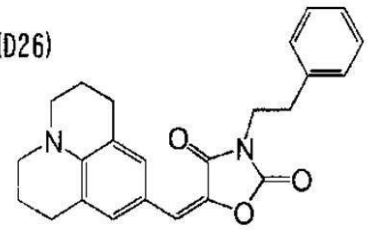
(D24)



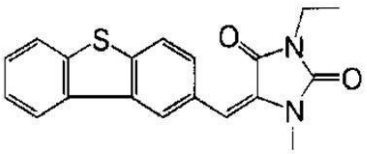
(D25)



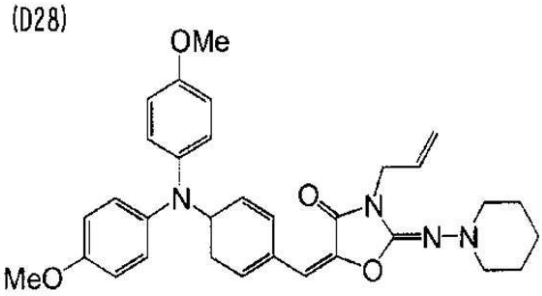
(D26)



(D27)



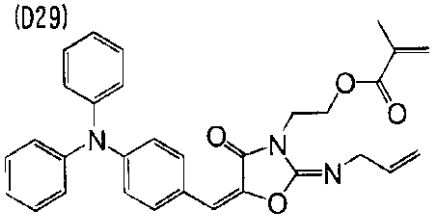
(D28)



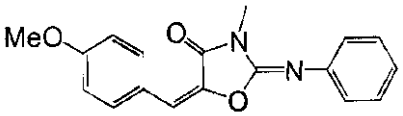
【０２０１】

【化３８】

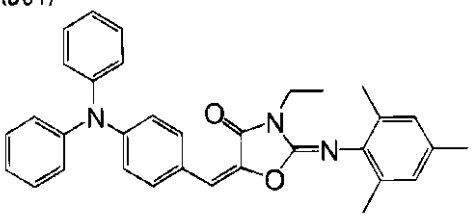
(D29)



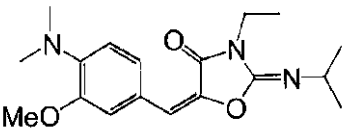
(D30)



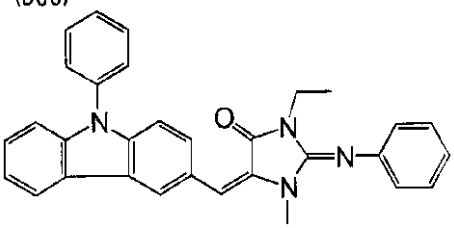
(D31)



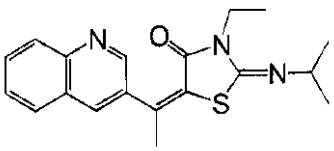
(D32)



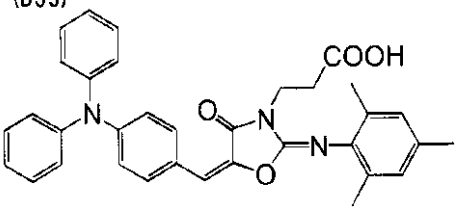
(D33)



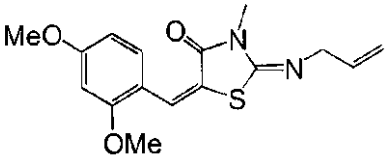
(D34)



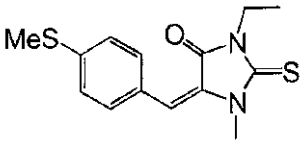
(D35)



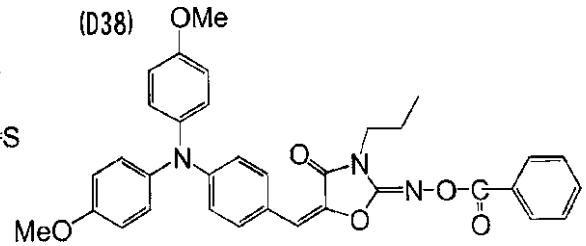
(D36)



(D37)



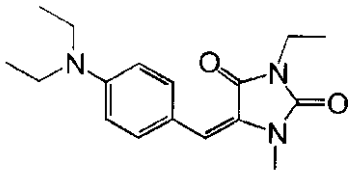
(D38)



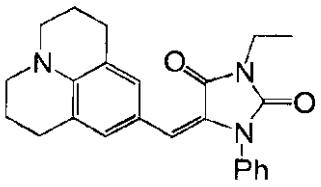
【０２０２】

【化３９】

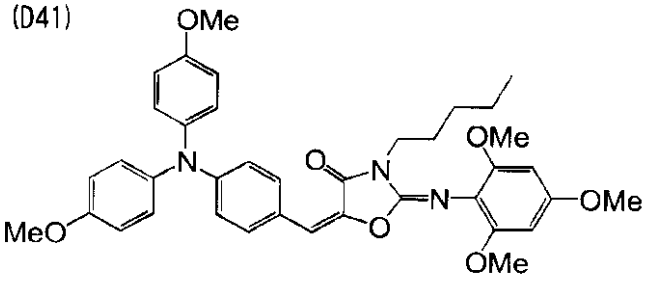
(D39)



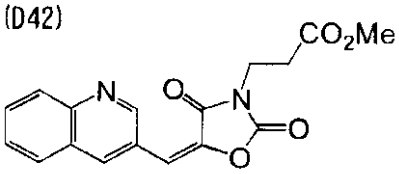
(D40)



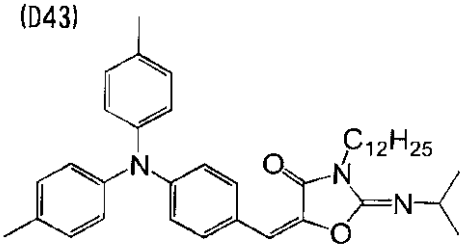
(D41)



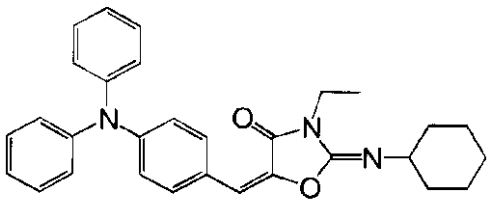
(D42)



(D43)



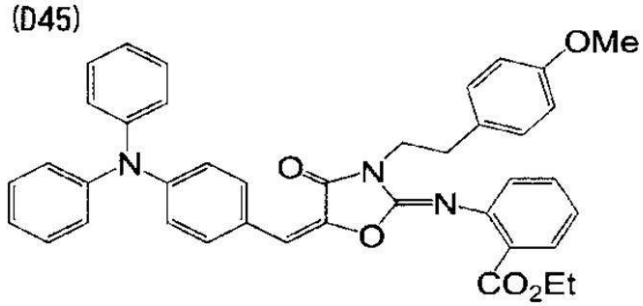
(D44)



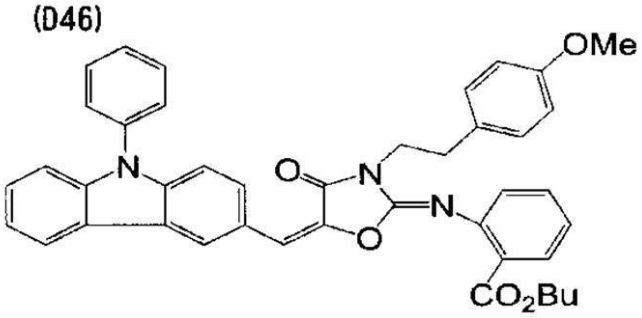
【０２０３】

【化４０】

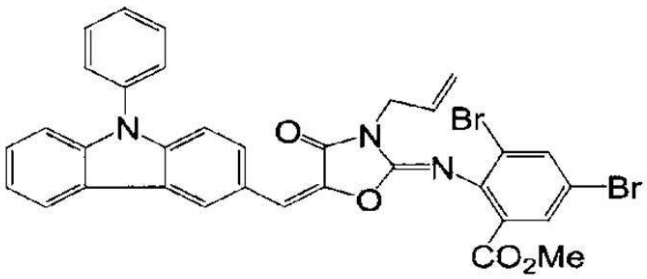
(D45)



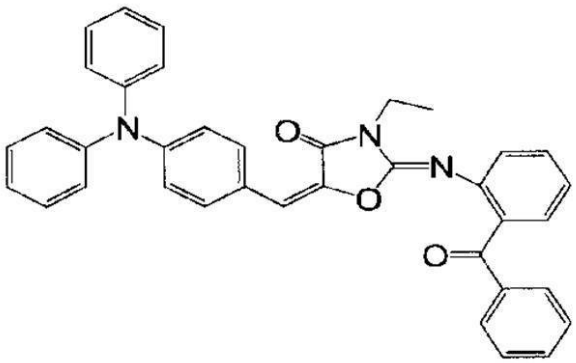
(D46)



(D47)



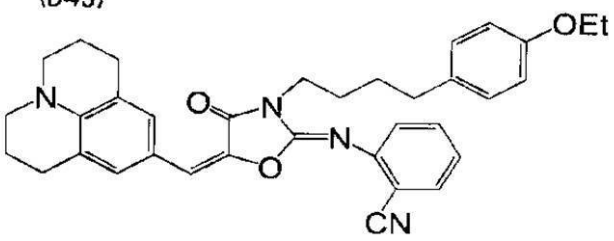
(D48)



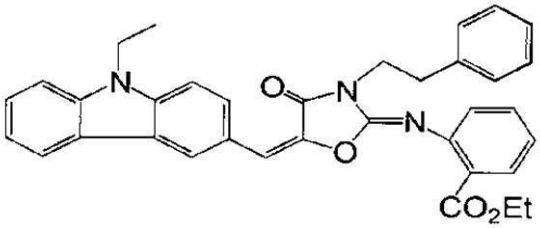
【０２０４】

【化４１】

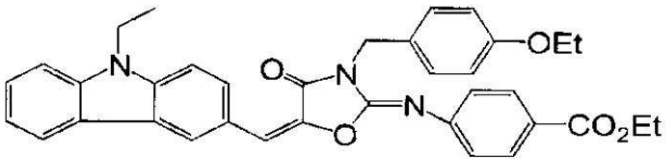
(D49)



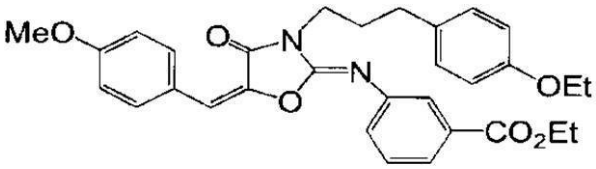
(D50)



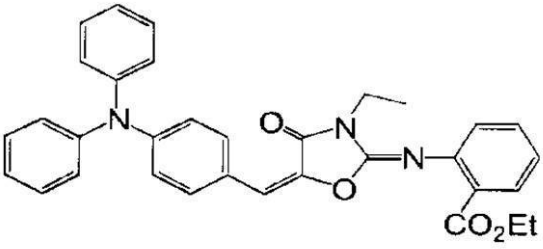
(D51)



(D52)



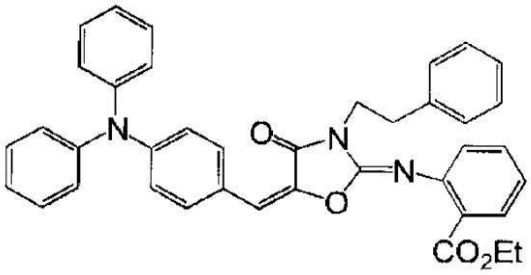
(D53)



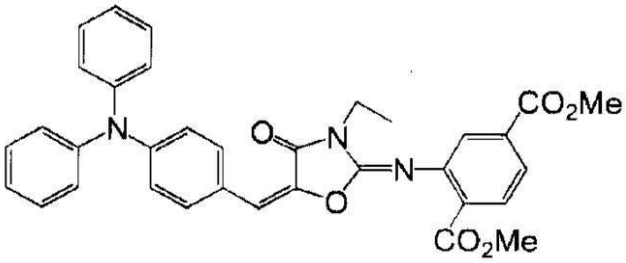
【０２０５】

【化４２】

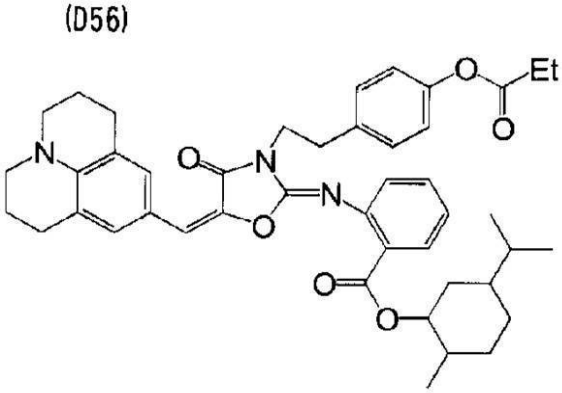
(D54)



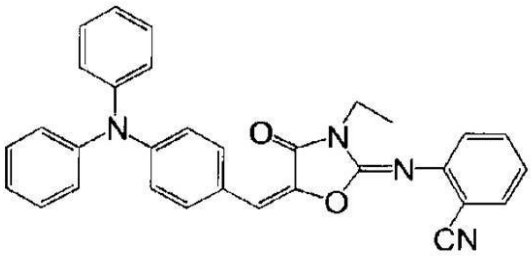
(D55)



(D56)



(D57)



【０２０６】

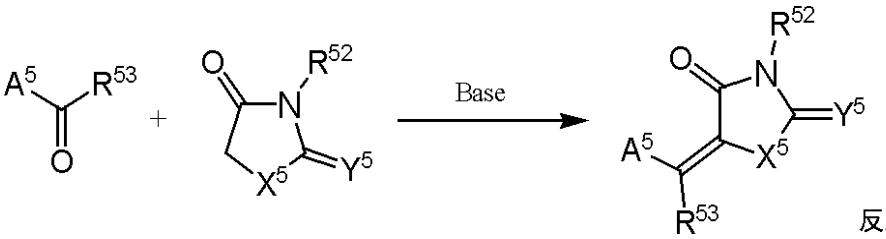
上記のような一般式（５）で表される化合物の合成方法について述べる。

一般式（５）で表される化合物は、通常、活性メチレン基を有する酸性核と、置換もしくは非置換の芳香族環またはヘテロ環との縮合反応によって得られるが、これらは特公昭５９－２８３２９号公報を参照して合成することができる。例えば、下記反応式（１）に示すように、酸性核化合物と、ヘテロ環上にアルデヒド基又はカルボニル基を有する塩基性核原料の縮合反応を利用する合成方法が挙げられる。縮合反応は必要に応じ、塩基（Ｂａｓｅ）存在下で実施される。塩基としては、一般的に汎用されるもの、例えば、アミン、ピリジン類（トリアルキルアミン、ジメチルアミノピリジン、ジアザビシクロウンデセンＤＢＵ等）、金属アミド類（リチウムジイソプロピルアミド等）、金属アルコキシド類

（ナトリウムメトキシド、カリウムｔ－ブトキシド等）、金属水素化物類（水素化ナトリウム、水素化カリウム等）が制限なく利用できる。

【０２０７】

【化４３】



反応式（１）

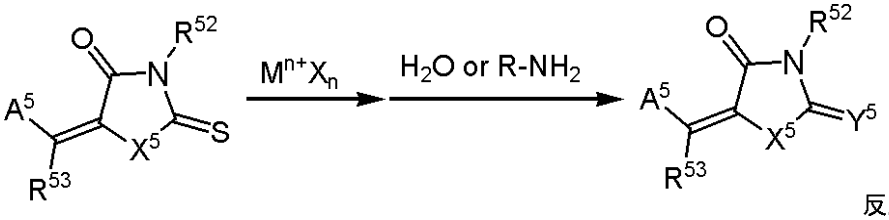
【０２０８】

また、望ましい他の合成方法としては、下記反応式（２）による方法が挙げられる。すなわち、前記反応式（１）における酸性核化合物として、Y^5が硫黄原子である酸性核化合物を出発物質として用い、ヘテロ環上にアルデヒド基又はカルボニル基を有する塩基性核原料の縮合反応により色素前駆体を合成する工程までは前記反応式（１）と同様に行った後、該色素前駆体に、さらに硫黄原子と化学的に相互作用し金属硫化物を形成可能である金属塩及び水或いは１級アミン化合物（$R-NH_2$：ここでＲは１価の非金属原子団を表す）を作用させる反応である。

これらのうち、反応式（２）で表される反応は各反応の収率が高く、合成効率上特に好ましく、なかでも、前記一般式（６）で表される化合物を合成する場合にこの反応式（２）で表される反応が有用である。

【０２０９】

【化４４】



反応式（２）

【０２１０】

なお、前記反応式（２）中、$M^{n+}X_n$はチオカルボニル基の硫黄原子と化学的に相互作用し金属硫化物を形成可能である金属塩を表す。具体的な化合物としては、例えば、ＭがAl、Au、Ag、Hg、Cu、Zn、Fe、Cd、Cr、Co、Ce、Bi、Mn、Mo、Ga、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Sc、Sb、Sr、Mg、Ti等であり、Ｘが、F、Cl、Br、I、NO_3、SO_4、NO_2、PO_4、CH_3CO_2等である$AgBr$、AgI、AgF、AgO、$AgCl$、Ag_2O、$Ag(NO_3)$、$AgSO_4$、$AgNO_2$、Ag_2CrO_4、Ag_3PO_4、$Hg_2(NO_3)_2$、$HgBr_2$、Hg_2Br_2、HgO、HgI_2、$Hg(NO_3)_2$、$Hg(NO_2)_2$、$HgBr_2$、$HgSO_4$、Hg_2I_2、Hg_2SO_4、$Hg(CH_3CO_2)_2$、$AuBr$、$AuBr_3$、AuI、AuI_3、AuF_3、Au_2O_3、$AuCl$、$AuCl_3$、$CuCl$、CuI、CuI_2、CuF_2、CuO、CuO_2、$Cu(NO_3)_2$、$CuSO_4$、$Cu_3(PO_4)_2$の如き化合物が挙げられる。このうち、硫黄原子と相互作用しやすいという点で、最も好ましい金属塩としては銀塩が使用できる。

【０２１１】

前記本発明に用いられる一般式（５）で表される増感色素に関しては、さらに、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、増感色素と、

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。

また、増感色素と前述の開始剤化合物におけるラジカル発生能を有する部分構造（例えば、ハロゲン化アルキル、オニウム、過酸化物、ビイミダゾール等の還元分解性部位や、ボレート、アミン、トリメチルシリルメチル、カルボキシメチル、カルボニル、イミン等の酸化開裂性部位）との結合により、特に開始系の濃度の低い状態での感光性を著しく高めることができる。

【０２１２】

さらに、感光層のアルカリ系、或いは、水系の現像液への処理適性を高める目的に対しては、親水性部位（カルボキシ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、かつ、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。

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。そのほか、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。

【０２１３】

本発明に用いる増感色素としては、前記一般式（５）で表される増感色素を少なくとも一種用いることが好ましく、この一般式（５）で示される限りにおいて、例えば、先に述べた修飾を施したものなど、どのような構造の色素を用いるか、単独で使用するか２種以上併用するか、添加量はどうか、といった使用法の詳細は、最終的な感材の性能設計にあわせて適宜設定できる。例えば、増感色素を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。

増感色素の選択は、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、かつ感光層の膜物性の点からも有利である。

なお、本発明においては、前記一般式（５）で表される増感色素のみならず、本発明の効果を損なわない限りにおいて他の汎用の増感色素を用いることもできる。

【０２１４】

感光層の感光性、解像度や、記録層の膜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。

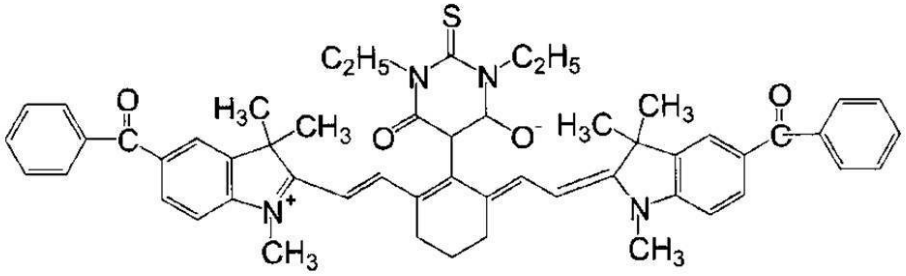
例えば、吸光度が０．１以下の低い領域では感度が低下する。また、ハレーションの影響により低解像度となる。但し、例えば５μｍ以上の厚い膜を硬化させる目的に対しては、このような低い吸光度の方がかえって硬化度を上げられる場合もある。また、吸光度が３以上のような高い領域では、感光層表面で大部分の光が吸収され、より内部での硬化が阻害され、例えば本発明のネガ型感光性材料を平版印刷版原版として使用する場合には膜強度、基板密着性の不十分なものとなる懸念が生じる。

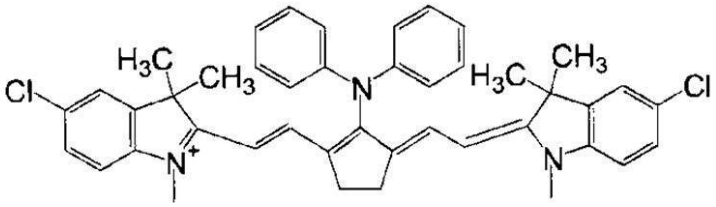
【０２１５】

例えば、比較的薄い膜厚の感光層を有するネガ型感光性材料の場合には、増感色素の添加量は、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。吸光度は前記増感色素の添加量と感光層の厚みとにより決定されるため、所定の吸光度は両者の条件を制御することにより得られる。感光層の吸光度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版原版として必要な範囲において適宜決定された厚みの感光層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射

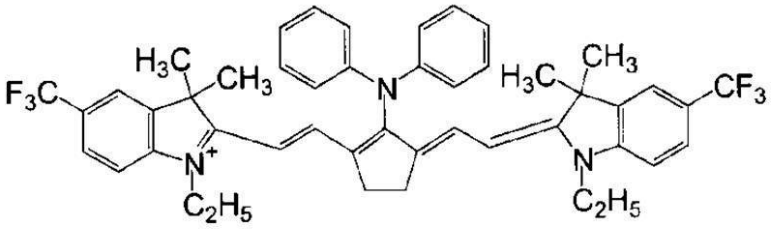
性の支持体上に記録層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。
本発明における感光層が、平版印刷版原版の感光層として利用される場合には、増感色素の添加量は、通常、感光層を構成する全固形成分１００質量部に対し、０．０５～３０質量部、好ましくは０．１～２０質量部、さらに好ましくは０．２～１０質量部の範囲である。
【０２１６】
［赤外線吸収剤］
本発明において、７６０～１，２００ｎｍの波長の赤外線を発するレーザを光源とした露光が行われる場合には、通常、増感色素として、これらの波長域に吸収極大を有する赤外線吸収剤が用いられる。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有している。この際発生した熱により、ラジカル発生剤（重合開始剤）が熱分解し、ラジカルを発生する。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長７５０ｎｍから８５０ｎｍに吸収極大を有する染料又は顔料である。
【０２１７】
染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和４５年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。
好ましい染料としては、例えば、特開昭５８－１２５２４６号、特開昭５９－８４３５６号、特開昭５９－２０２８２９号、特開昭６０－７８７８７号等の各公報に記載されているシアニン染料、特開昭５８－１７３６９６号、特開昭５８－１８１６９０号、特開昭５８－１９４５９５号等の各公報に記載されているメチン染料、特開昭５８－１１２７９３号、特開昭５８－２２４７９３号、特開昭５９－４８１８７号、特開昭５９－７３９９６号、特開昭６０－５２９４０号、特開昭６０－６３７４４号等の各公報に記載されているナフトキノン染料、特開昭５８－１１２７９２号等の各公報に記載されているスクワリリウム色素、英国特許４３４，８７５号記載のシアニン染料等を挙げることができる。
【０２１８】
また、米国特許第５，１５６，９３８号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第３，８８１，９２４号記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭５７－１４２６４５号公報（米国特許第４，３２７，１６９号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭５８－１８１０５１号、同５８－２２０１４３号、同５９－４１３６３号、同５９－８４２４８号、同５９－８４２４９号、同５９－１４６０６３号、同５９－１４６０６１号の各公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭５９－２１６１４６号公報記載のシアニン色素、米国特許第４，２８３，４７５号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平５－１３５１４号公報、同５－１９７０２号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料として好ましい別の例として、米国特許第４，７５６，９９３号明細書中に式（Ｉ）、（ＩＩ）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。
また、本発明の赤外線吸収色素の好ましい他の例としては、以下に例示するような特開２００２－２７８０５７号公報記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。
【０２１９】

【化４５】





BF_4^-



$CF_3SO_3^-$

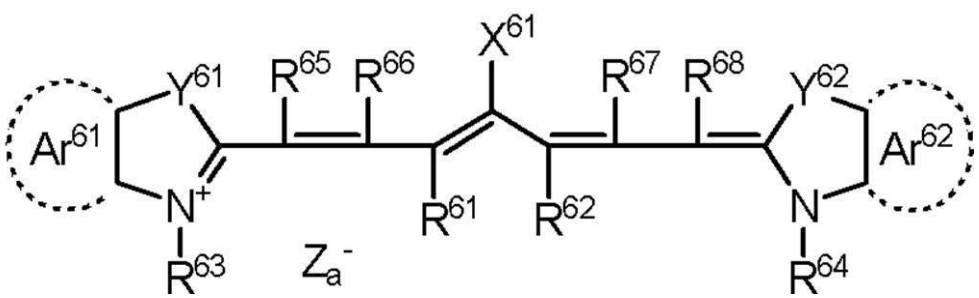
【０２２０】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい例として下記一般式（ａ）～一般式（ｅ）で示される染料が感度の観点から好ましく、特に下記一般式（ａ）で示されるシアニン色素は、本発明における記録層中で使用した場合に、高い重合活性を与え、且つ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

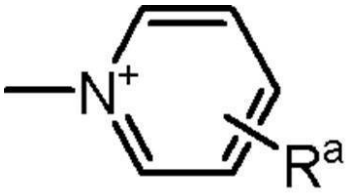
【０２２１】

【化４６】

一般式（ａ）



【０２２２】
一般式（ａ）中、Ｘ^{61}は、水素原子、ハロゲン原子、－ＮＡｒ$^{63}{}_{2}$、Ｘ^{62}－Ｌ^{61}又は下記一般式（ａ－１）で表される基を表す。ここで、Ａｒ^{63}は炭素数６～１４の芳香族炭化水素基を表し、この芳香族炭化水素基は、ハロゲン原子、アルキル基、アリル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基、アミド基、エステル基、アルコキシ基、アミノ基、及び複素環基からなる群より選択される１以上の置換基を有していてもよく、これらの置換基は、前記置換基により置換されたものであってもよい。また、Ｘ^{62}は酸素原子、硫黄原子、又は、－Ｎ（Ｒ^{x}）－を示し、Ｒ^{x}は水素原子又は炭素数１～１０の炭化水素基を表す。Ｌ^{61}は、炭素原子数１～１２の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数１～１２の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、Ｎ、Ｓ、Ｏ、ハロゲン原子、Ｓｅを示す。
【０２２３】
【化４７】



X_a^-　　一般式（ａ－１）

【０２２４】
上記一般式（ａ－１）中、Ｘ$_{a}^{-}$は後述するＺ$_{a}^{-}$と同様に定義され、Ｒ^{a}は水素原子、アルキル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。
Ｒ^{61}及びＲ^{62}は、それぞれ独立に、炭素原子数１～１２の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、Ｒ^{61}及びＲ^{62}は、炭素原子数２個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、Ｒ^{61}とＲ^{62}とは互いに結合し、５員環又は６員環を形成していることが特に好ましい。
【０２２５】
Ａｒ^{61}、Ａｒ^{62}は、それぞれ同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数１２個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数１２個以下のアルコキシ基が挙げられる。Ｙ^{61}、Ｙ^{62}は、それぞれ同じでも異なっていても良く、硫黄原子又は炭素原子数１２個以下のジアルキルメチレン基を示す。Ｒ^{63}、Ｒ^{64}は、それぞれ同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い炭素原子数２０個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数１２個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。Ｒ^{65}、Ｒ^{66}、Ｒ^{67}及びＲ^{68}は、それぞれ同じでも異なっていても良く、水素原子又は炭素原子数１２個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Ｚ$_{a}^{-}$は、対アニオンを示す。ただし、一般式（ａ）で示されるシアニン色素がその構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合は、Ｚ$_{a}^{-}$は必要ない。好ましいＺ$_{a}^{-}$は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素

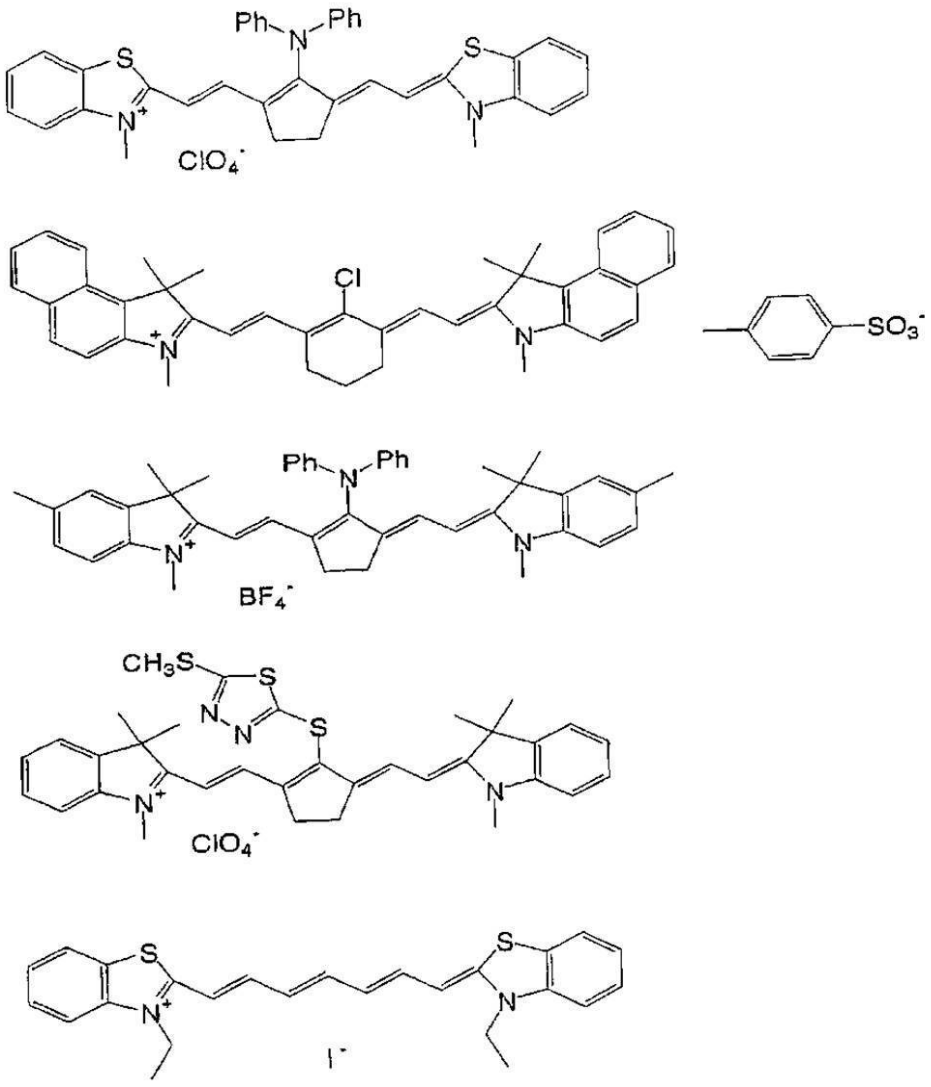
酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【０２２６】

本発明において、好適に用いることのできる一般式（ａ）で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に具体的に例示する化合物の他、特開２００１－１３３９６９号公報の段落番号［００１７］～［００１９］、特開２００２－４０６３８号公報の段落番号［００１２］～［００３８］、特開２００２－２３３６０号公報の段落番号［００１２］～［００２３］に記載されたものを挙げることができる。

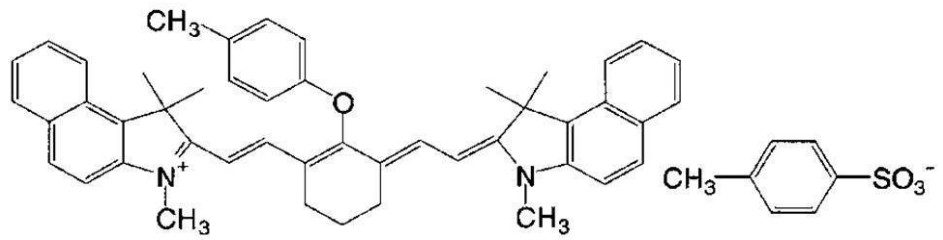
【０２２７】

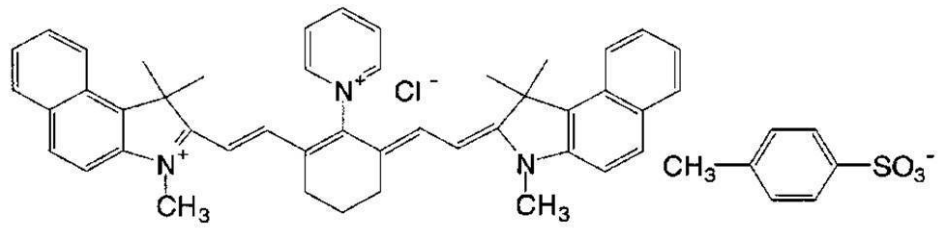
【化４８】

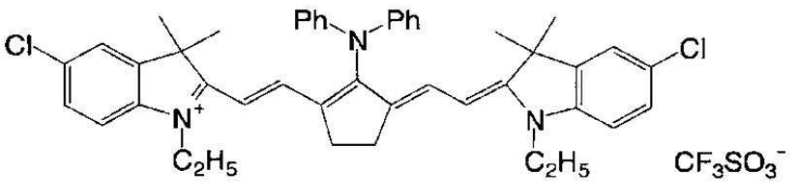


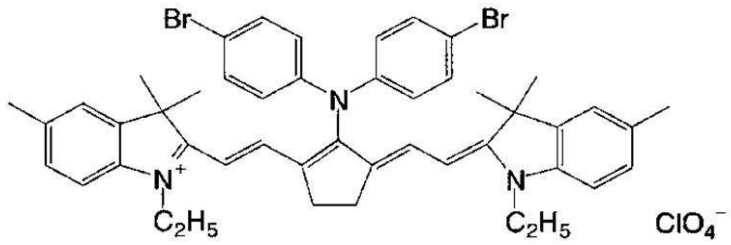
【０２２８】

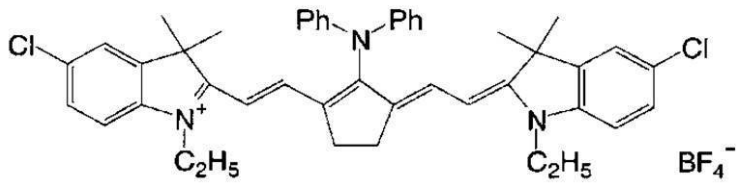
【化４９】





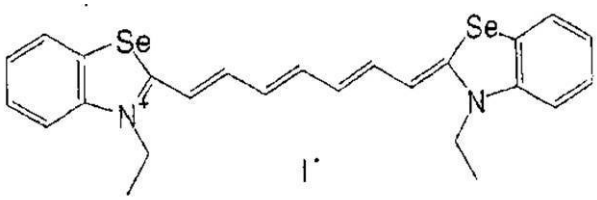


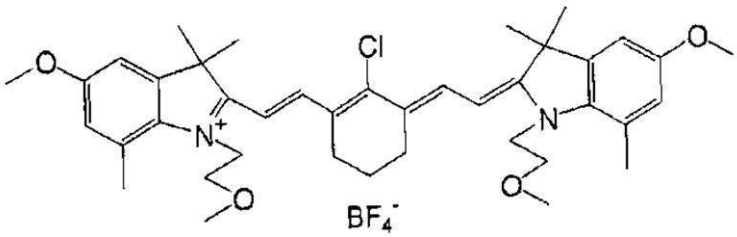


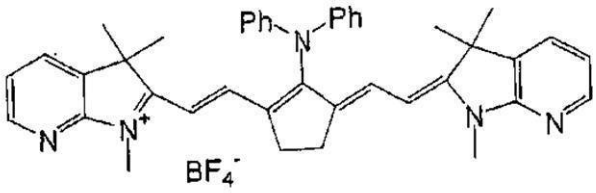


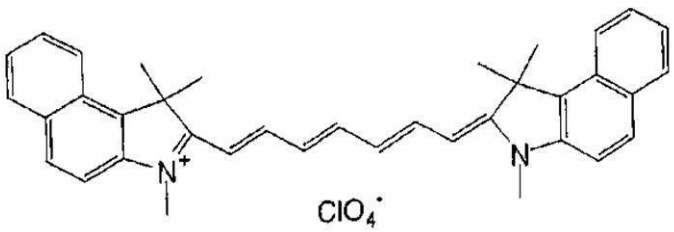
【０２２９】

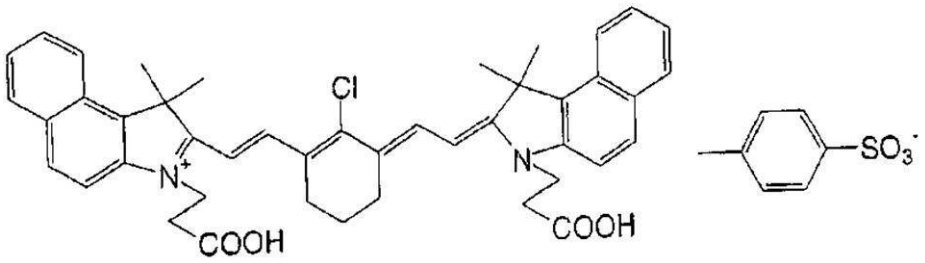
【化５０】


Se
Se
N
N
I⁻


O
Cl
O
N
N
O
O
BF4⁻

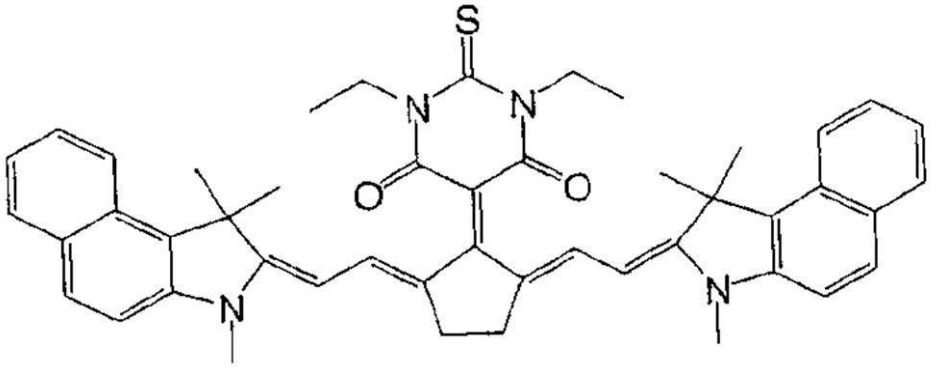

Ph
N
Ph
N
N
N
BF4⁻


N
N
ClO4⁻


Cl
N
N
COOH
COOH
SO3⁻

【０２３０】

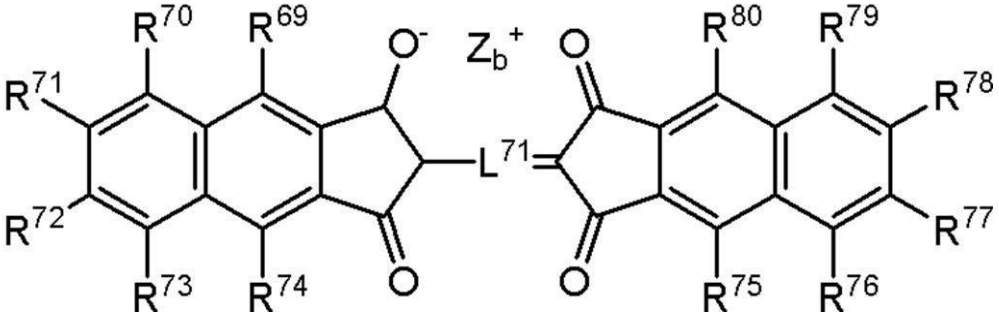
【化５１】



【０２３１】

【化５２】

一般式（ｂ）



【０２３２】

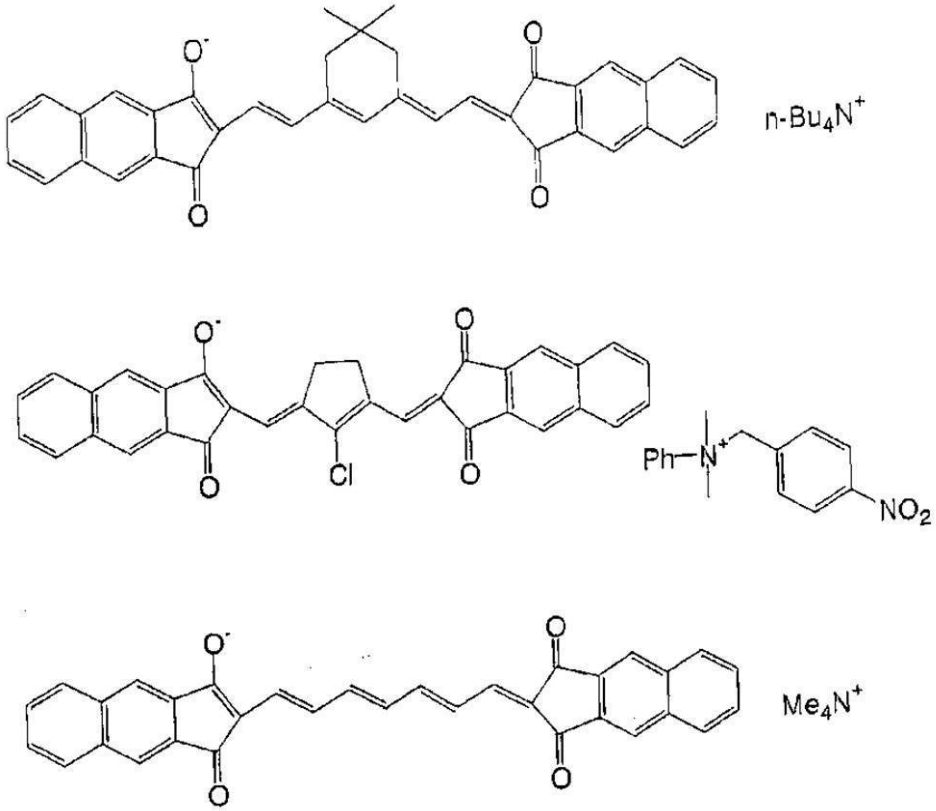
一般式（ｂ）中、Ｌ^{71}は共役炭素原子数７以上のメチン鎖を表し、該メチン鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。Ｚ$_{b}^{+}$は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、アルカリ金属カチオン（Ｎａ$^{+}$、Ｋ$^{+}$、Ｌｉ$^{+}$）などが挙げられる。Ｒ^{69}～Ｒ^{74}及びＲ^{75}～Ｒ^{80}は互いに独立に水素原子又はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択される置換基、或いは、これらを２つ若しくは３つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてもよい。ここで、前記一般式（ｂ）中、Ｌ^{71}が共役炭素原子数７のメチン鎖を表すもの、及び、Ｒ^{69}～Ｒ^{74}及びＲ^{75}～Ｒ^{80}がすべて水素原子を表すものが入手の容易性と効果の観点から好ましい。

【０２３３】

本発明において、好適に用いることのできる一般式（ｂ）で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【０２３４】

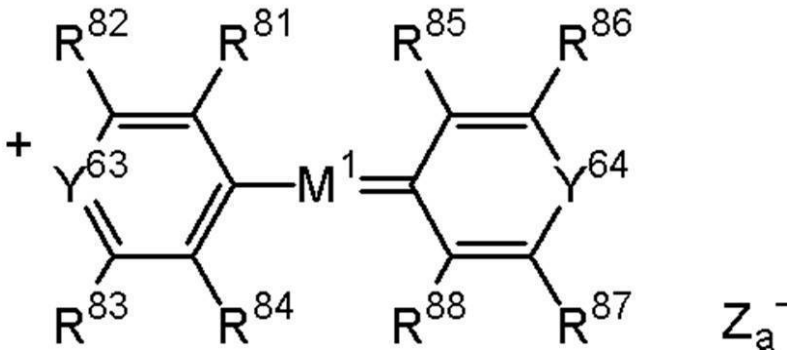
【化５３】



【０２３５】

【化５４】

一般式（ｃ）



【０２３６】

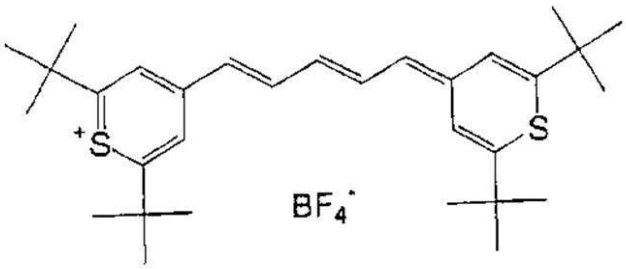
一般式（ｃ）中、Ｙ^{63}及びＹ^{64}は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。Ｍ^{1}は、共役炭素数５以上のメチン鎖を表す。Ｒ^{81}～Ｒ^{84}及びＲ^{85}～Ｒ^{88}は、それぞれ同じであっても異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基を表す。また、式中Ｚ$_{a}^{-}$は対アニオンを表し、前記一般式（ａ）におけるＺ$_{a}^{-}$と同義である。

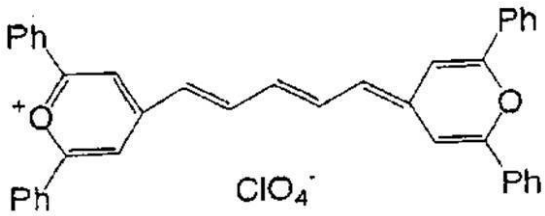
【０２３７】

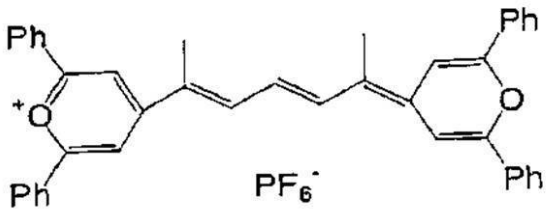
本発明において、好適に用いることのできる一般式（ｃ）で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

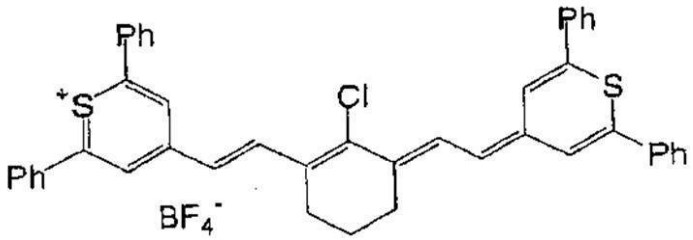
【０２３８】

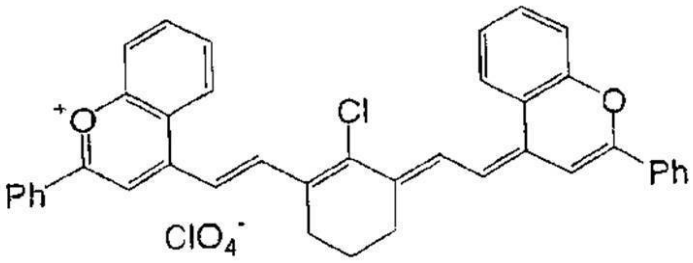
【化５５】







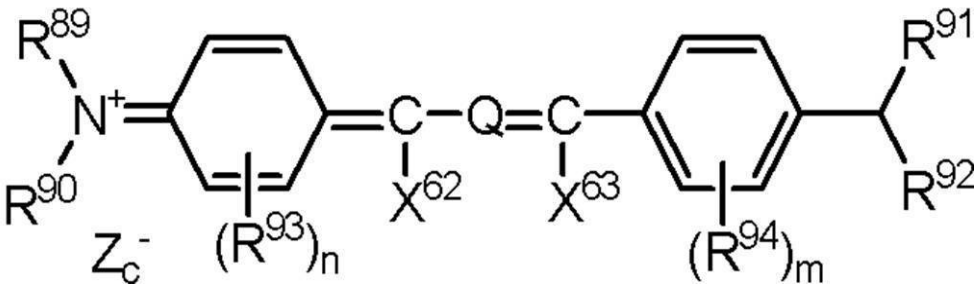




【０２３９】

【化５６】

一般式（ｄ）



【０２４０】

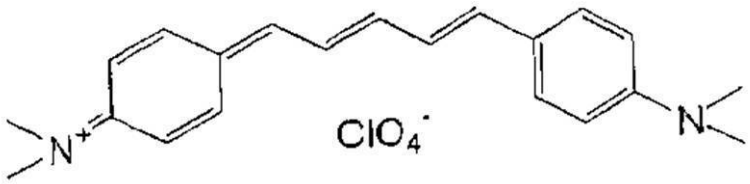
一般式（ｄ）中、Ｒ８９～Ｒ９２は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。Ｒ９３及びＲ９４は各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、又はハロゲン原子を示す。ｎ及びｍは各々独立に０～４の整数を示す。Ｒ８９とＲ９０、又はＲ９１とＲ９２はそれぞれ結合して環を形成してもよく、またＲ８９及び／又はＲ９０はＲ９３と、またＲ９１及び／又はＲ９２はＲ９４と結合して環を形成しても良く、さらに、Ｒ９３或いはＲ９４が複数存在する場合に、Ｒ９３同士あるいはＲ９４同士は互いに結合して環を形成してもよい。Ｘ６２及びＸ６３は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であり、Ｘ６２及びＸ６３の少なくとも一方は水素原子又はアルキル基を示す。Ｑは置換基を有していてもよいトリメチン基又はペンタメチン基であり、２価の有機基とともに環構造を形成してもよい。Z_c^-は対アニオンを示し、前記一般式（ａ）におけるZ_a^-と同義である。

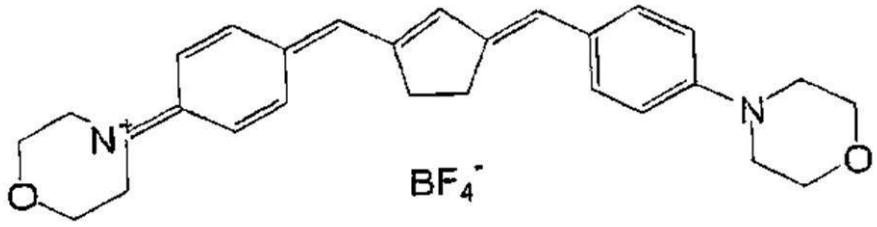
【０２４１】

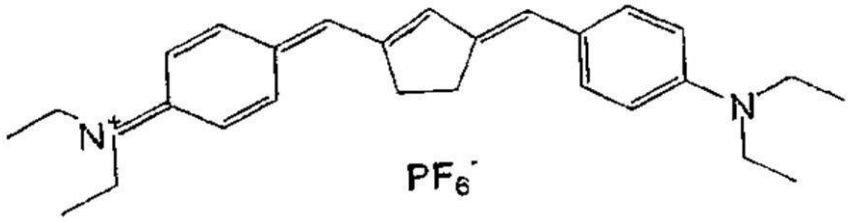
本発明において、好適に用いることのできる一般式（ｄ）で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【０２４２】

【化５７】



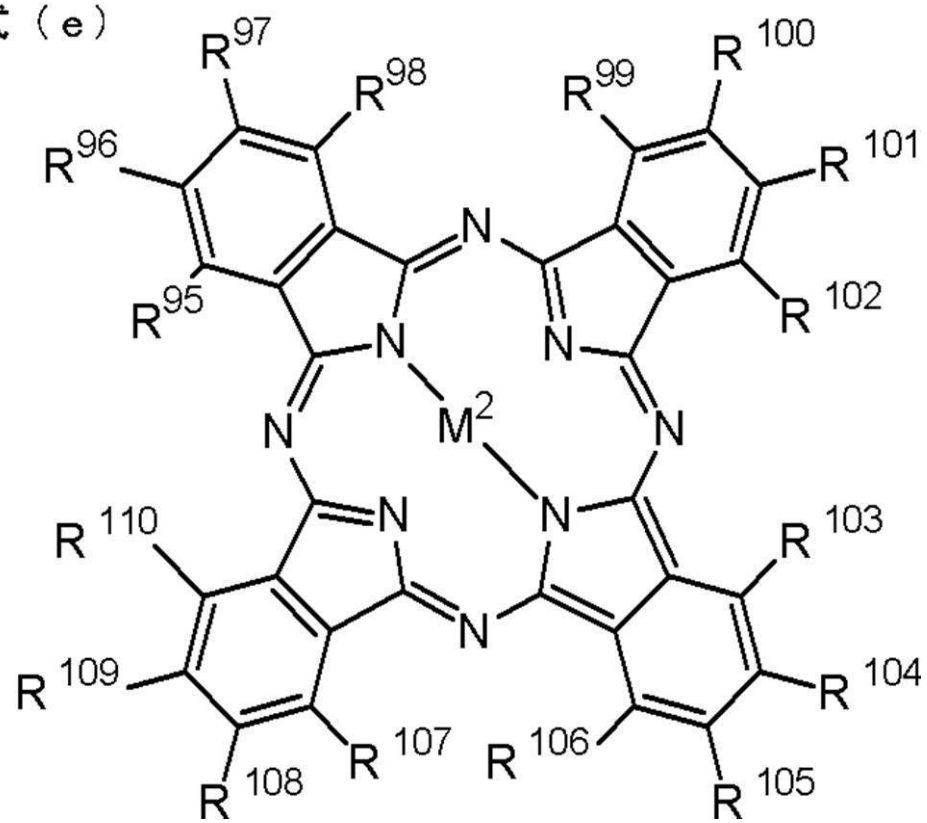




【０２４３】

【化５８】

一般式（ｅ）



【０２４４】

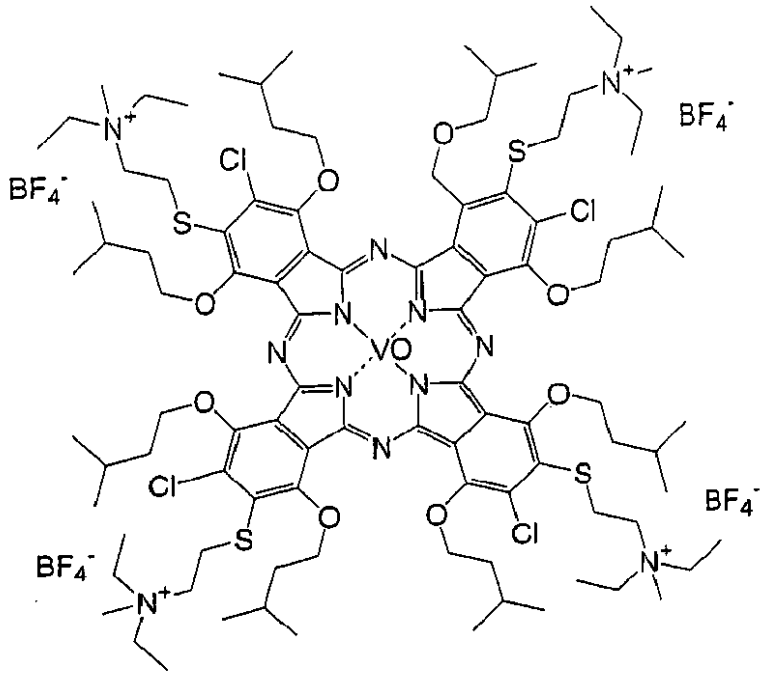
一般式（ｅ）中、Ｒ^{９５}～Ｒ^{１１０}はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示す。Ｍ^{2}は２つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表のＩＡ、ＩＩＡ、ＩＩＩＢ、ＩＶＢ族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、マグネシウム、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましい。

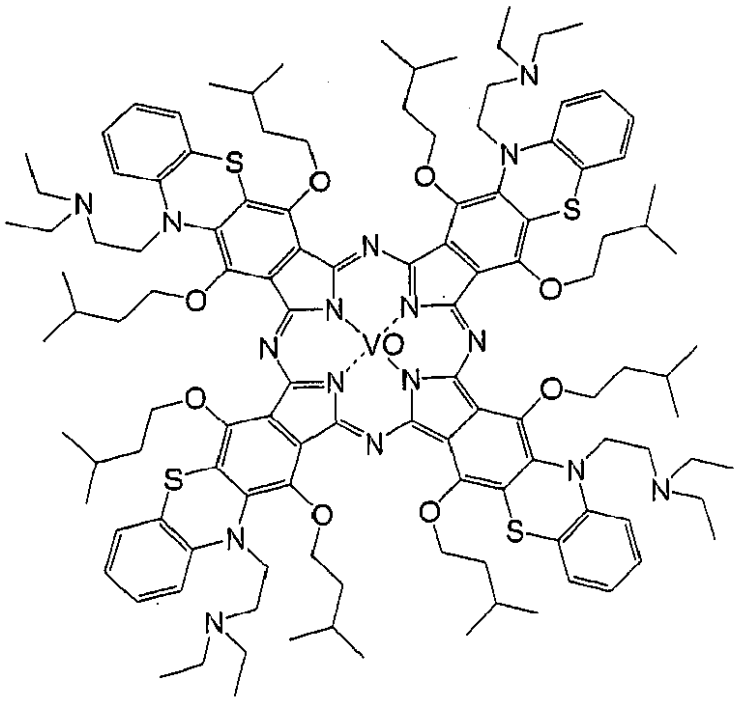
【０２４５】

本発明において、好適に用いることのできる一般式（ｅ）で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【０２４６】

【化５９】





【０２４７】

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

【０２４８】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げ

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

【０２４９】

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

【０２５０】

顔料の粒径は０．０１μｍから１０μｍの範囲にあることが好ましく、０．０５μｍから１μｍの範囲にあることがさらに好ましく、特に０．１μｍから１μｍの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径を０．０１μｍ以上にすると、分散物の感光層塗布液中での安定性が増し、また、１０μｍ以下にすると感光層の均一性が良好になる。

【０２５１】

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

【０２５２】

本発明における増感剤は、１種のみを単独で用いてもよく、２種以上を併用することもできる。

本発明における増感剤としては、シアニン色素が好ましい。

感度の観点からは、一般式（ａ）で示されるシアニン色素がより好ましく、一般式（ａ）で示されるシアニン色素の中でも、X^{61}がジアリールアミノ基又は$X^{62}-L^{61}$であるシアニン色素が好ましく、ジアリールアミノ基を有するシアニン色素がさらに好ましい。

また、両末端のインドレニン部位に、電子吸引性基又は重原子含有置換基を有するシアニン色素も好ましく、例えば、特開２００２－２７８０５７号公報に記載のものが好適に用いられる。最も好ましくは、X^{61}がジアリールアミノ基であり、両末端のインドレニン部位に電子吸引性基を有するシアニン色素である

【０２５３】

重合性組成物の硬化を促進するために添加される、これらの赤外線吸収剤等の増感色素は、本発明のネガ型感光性材料おいて、上述のように感光層に添加してもよいし、別の層、例えば上塗り層、下塗り層を設けそこへ添加してもよい。また、これらの増感色素は、感度の観点から、感光層の波長７６０ｎｍから１２００ｎｍの範囲における吸収極大での光学濃度が、０．１から３．０の間にあることが好ましい。光学濃度は前記赤外線吸収剤の添加量と感光層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。

【０２５４】

感光層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版原版として必要な範囲において適宜決定された厚みの感光層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に感光層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

また、感光層への添加量で述べれば、感光層全固形分中、０．５～２０質量％添加され

ることが好ましい。この範囲において、露光による特性変化の感度が高く、高感度化が達成されるとともに、膜の均一性や強度に悪影響を与える懸念がなく、好ましい。

【０２５５】

（ｅ）その他の成分

本発明のネガ型感光性材料における感光層を構成する組成物中には、更にその用途、製造方法等に適したその他の成分を適宜添加することができる。以下、好ましい添加剤について説明する。

（ｅ－１）共増感剤

感光層形成用組成物にある種の添加剤を用いることで、感度を更に向上させることができる。このような化合物を以後、共増感剤という。これらの作用機構は、明確ではないが、多くは次のような化学プロセスに基づくものと考えられる。即ち、光重合開始剤により開始される光反応、と、それに引き続く付加重合反応の過程で生じる様々な中間活性種（ラジカル、カチオン）と、共増感剤が反応し、新たな活性ラジカルを生成するものと推定される。これらは、大きくは、（ｉ）還元されて活性ラジカルを生成し得るもの、（ｉｉ）酸化されて活性ラジカルを生成し得るもの、（ｉｉｉ）活性の低いラジカルと反応し、より活性の高いラジカルに変換するか、もしくは連鎖移動剤として作用するもの、に分類できるが、個々の化合物がこれらのどれに属するかに関しては、通説がない場合も多い。

【０２５６】

（ｉ）還元されて活性ラジカルを生成する化合物

還元されて活性ラジカルを生成する化合物としては、下記の化合物が挙げられる。

炭素－ハロゲン結合を有する化合物：還元的に炭素－ハロゲン結合が開裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、トリハロメチル－ｓ－トリアジン類や、トリハロメチルオキサジアゾール類等が好適に使用できる。

窒素－窒素結合を有する化合物：還元的に窒素－窒素結合が開裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的にはヘキサアリールビイミダゾール類等が好適に使用される。

【０２５７】

酸素一酸素結合を有する化合物：還元的に酸素－酸素結合が開裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、有機過酸化物類等が好適に使用される。

オニウム化合物：還元的に炭素－ヘテロ結合や、酸素－窒素結合が開裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、Ｎ－アルコキシピリジニウム（アジニウム）塩類等が好適に使用される。

フエロセン、鉄アレーン錯体類：還元的に活性ラジカルを生成し得る。

【０２５８】

（ｉｉ）酸化されて活性ラジカルを生成する化合物

酸化されて活性ラジカルを生成する化合物としては、下記の化合物が挙げられる。

アルキルアート錯体：酸化的に炭素－ヘテロ結合が開裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。具体的には、例えば、トリアリールアルキルボレート類が好適に使用される。

アルキルアミン化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のＣ－Ｘ結合が開裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。Ｘとしては、水素原子、カルボキシル基、トリメチルシリル基、ベンジル基等が好適である。具体的には、例えば、エタノールアミン類、Ｎ－フェニルグリシン類、Ｎ－フェニルイミノジ酢酸及びその誘導体、Ｎ－トリメチルシリルメチルアニリン類等が挙げられる。

含硫黄、含錫化合物：上述のアミン類の窒素原子を硫黄原子、錫原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成し得る。また、Ｓ－Ｓ結合を有する化合物もＳ－Ｓ開裂による増感が知られる。

【０２５９】

α－置換メチルカルボニル化合物：酸化により、カルボニル－α炭素間の結合開裂によ

り、活性ラジカルを生成し得る。また、カルボニルをオキシムエーテルに変換したものも同様の作用を示す。具体的には、２－アルキル－１－［４－（アルキルチオ）フェニル］－２－モルホリノプロパン－１－オン類、並びに、これらと、ヒドロキシアミン類とを反応したのち、Ｎ－ＯＨをエーテル化したオキシムエーテル類を挙げることができる。

スルフィン酸塩類：還元的に活性ラジカルを生成し得る。具体的は、アリールスルフィン酸ナトリウム等を挙げることができる。

【０２６０】

（ｉｉｉ）ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物：例えば、分子内にＳＨ、ＰＨ、ＳｉＨ、ＧｅＨを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成し得る。具体的には、例えば、２－メルカプトベンズイミダゾール類等が挙げられる。

【０２６１】

また、感度向上及び／又は現像性向上の目的で、芳香環又はヘテロ芳香環構造を有し、それに直接、又は、２価の連結基を介して少なくとも２つのカルボキシル基が結合してなるポリカルボン酸化合物を含有することも好ましい態様である。このようなポリカルボン酸化合物としては、具体的には例えば、（ｐ－アセトアミドフェニルイミド）二酢酸、３－（ビス（カルボキシメチル）アミノ）安息香酸、４－（ビス（カルボキシメチル）アミノ）安息香酸、２－［（カルボキシメチル）フェニルアミノ］安息香酸、２－［（カルボキシメチル）フェニルアミノ］－５－メトキシ安息香酸、３－［ビス（カルボキシメチル）アミノ］－２－ナフタレンカルボン酸、Ｎ－（４－アミノフェニル）－Ｎ－（カルボキシメチル）グリシン、Ｎ，Ｎ’－１，３－フェニレンビスグリシン、Ｎ，Ｎ’－１，３－フェニレンビス［Ｎ－（カルボキシメチル）］グリシン、Ｎ，Ｎ’－１，２－フェニレンビス［Ｎ－（カルボキシメチル）］グリシン、Ｎ－（カルボキシメチル）－Ｎ－（４－メトキシフェニル）グリシン、Ｎ－（カルボキシメチル）－Ｎ－（３－メトキシフェニル）グリシン、Ｎ－（カルボキシメチル）－Ｎ－（３－ヒドロキシフェニル）グリシン、Ｎ－（カルボキシメチル）－Ｎ－（３－クロロフェニル）グリシン、Ｎ－（カルボキシメチル）－Ｎ－（４－ブロモフェニル）グリシン、Ｎ－（カルボキシメチル）－Ｎ－（４－クロロフェニル）グリシン、

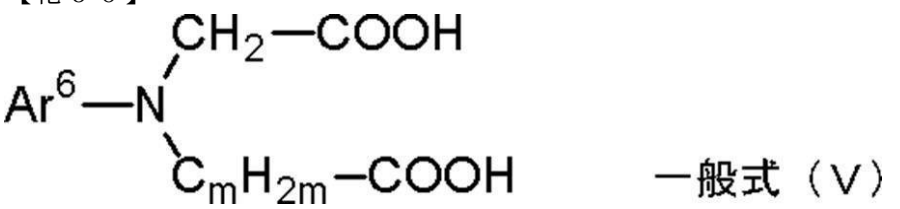
【０２６２】

Ｎ－（カルボキシメチル）－Ｎ－（２－クロロフェニル）グリシン、Ｎ－（カルボキシメチル）－Ｎ－（４－エチルフェニル）グリシン、Ｎ－（カルボキシメチル）－Ｎ－（２，３－ジメチルフェニル）グリシン、Ｎ－（カルボキシメチル）－Ｎ－（３，４－ジメチルフェニル）グリシン、Ｎ－（カルボキシメチル）－Ｎ－（３，５－ジメチルフェニル）グリシン、Ｎ－（カルボキシメチル）－Ｎ－（２，４－ジメチルフェニル）グリシン、Ｎ－（カルボキシメチル）－Ｎ－（２，６－ジメチルフェニル）グリシン、Ｎ－（カルボキシメチル）－Ｎ－（４－ホルミルフェニル）グリシン、Ｎ－（カルボキシメチル）－Ｎ－エチルアントラニル酸、Ｎ－（カルボキシメチル）－Ｎ－プロピルアントラニル酸、５－ブロモ－Ｎ－（カルボキシメチル）アントラニル酸、Ｎ－（２－カルボキシフェニル）グリシン、ｏ－ジアニシジン－Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－四酢酸、Ｎ，Ｎ’－［１，２－エタンジイルビス（オキシ－２，１－フェニレン）］ビス［Ｎ－（カルボキシメチル）グリシン］、４－カルボキシフェノキシ酢酸、カテコール－Ｏ，Ｏ’－二酢酸、４－メチルカテコール－Ｏ，Ｏ’－二酢酸、レゾルシノール－Ｏ，Ｏ’－二酢酸、ヒドロキノン－Ｏ，Ｏ’－二酢酸、α－カルボキシ－ｏ－アニス酸、４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ酢酸、２，２’－（ジベンゾフラン－２，８－ジイルジオキシ）二酢酸、２－（カルボキシメチルチオ）安息香酸、５－アミノ－２－（カルボキシメチルチオ安息香酸、３－［（カルボキシメチル）チオ］－２－ナフタレンカルボン酸、などが挙げられる。

なかでも、下記一般式（Ｖ）で表されるＮ－アリールポリカルボン酸又は一般式（ＶＩ）で表される化合物が好ましい。

【０２６３】

【化６０】



一般式（Ｖ）

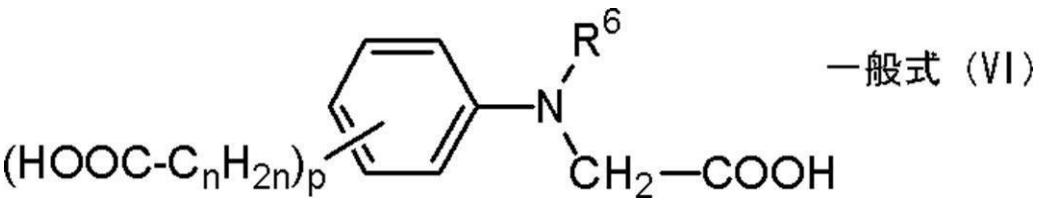
【０２６４】

前記一般式（Ｖ）中、Ａｒ^{6}は、モノ置換アリール基、ポリ置換アリール基または未置換のアリール基を表し、ｍは１から５の整数を表す。

ここで、アリール基に導入可能な置換基としては、炭素原子数１～３のアルキル基、炭素原子数１～３のアルコキシ基、炭素原子数１～３のチオアルキル基及びハロゲン原子が挙げられる。このアリール基は、１つ乃至３つの、同一または異なる置換基を有するものが好ましい。ｍは好ましくは１であり、また、Ａｒ^{6}は好ましくはフェニル基を表す。

【０２６５】

【化６１】



一般式（ＶＩ）

【０２６６】

前記一般式（ＶＩ）中、Ｒ^{6}は、水素原子または炭素原子数１～６のアルキル基を表し、ｎ及びｐは、それぞれ１から５の整数を表す。

ｎは１であることが好ましく、Ｒ^{6}は水素原子が好ましい。最も好ましいポリカルボン酸はアニリノ二酢酸である。

【０２６７】

その他、感度向上及び／又は現像性向上に好ましい化合物としては、カルボン酸基及びスルホン酸基のいずれか或いは双方を２官能以上有する化合物であり、具体的には５－アミノイソフタル酸、５－ニトロイソフタル酸、４－メチルフタル酸、テレフタル酸、２－ブロモテレフタル酸、２，３－ナフタレンジカルボン酸、ジフェニック酸、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸、Ｎ－ベンジルイミノジ酢酸、Ｎ－（２－カルボキシフェニルグリシン）、Ｎ－フェニルイミノジ酢酸、１，３，５－ベンゼントリカルボン酸、１，２，４，５－ベンゼンテトラカルボン酸、５－スルホサリチル酸、２－スルホ安息香酸、１，５－ナフタレンジスルホン酸、４－スルホフタル酸などが挙げられる。また、上記化合物は、更にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アルコキシ基、アミノ基、アミド基、チオール基、チオアルコキシ基、スルホニル基で置換されても良い。

これらのうち、最も好ましいのは、前記一般式（Ｖ）又は一般式（ＶＩ）で表される化合物である。

このようなポリ（カルボン酸／スルホン酸）化合物の添加量は、重合性組成物全固形分中、０．５～１５質量％であることが好ましく、１～１０質量％であることがさらに好ましく、３～８質量％であることが特に好ましい。

【０２６８】

これらの共増感剤のより具体的な例は、例えば、特開昭９－２３６９１３号公報中に、感度向上を目的とした添加剤として、多く記載されており、それらを本発明においても適用することができる。

これらの共増感剤は、単独で又は２種以上併用して用いることができる。使用量は前記（Ｃ）重合性化合物１００質量部に対し０．０５～１００質量部、好ましくは１～８０質量部、更に好ましくは３～５０質量部の範囲が適当である。

【０２６９】

（ｅ－２）重合禁止剤

また、本発明においては以上の基本成分の他に、記録層に用いる組成物の製造中又は保存中において重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、ｐ－メトキシフェノール、ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ピロガロール、ｔ－ブチルカテコール、ベンゾキノン、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、Ｎ－ニトロソ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、全組成物の質量に対して約０．０１質量％～約５質量％が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、平版印刷版原版とする場合、支持体等への塗布後の乾燥の過程でその記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約０．５質量％～約１０質量％が好ましい。

【０２７０】

（ｅ－３）着色剤等

更に、本発明のネガ型感光性材料においては、その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。これにより、印刷版としての、製版後の視認性や、画像濃度測定機適性といったいわゆる検版性を向上させることができる。着色剤としては、多くの染料は光重合系記録層の感度の低下を生じるので、着色剤としては、特に顔料の使用が好ましい。具体例としては、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。染料及び顔料の添加量は全組成物の約０．５質量％～約５質量％が好ましい。

【０２７１】

（ｅ－４）その他の添加剤

更に、本発明のネガ型感光性材料においては、硬化皮膜の物性を改良するための無機充填剤や、その他、可塑剤、記録層表面のインク着肉性を向上させうる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

【０２７２】

上記可塑剤としては、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質量に対し１０質量％以下添加することができる。

【０２７３】

また、後述する膜強度（耐刷性）向上を目的とした、現像後の加熱・露光の効果を強化するための、ＵＶ開始剤や、熱架橋剤等の記録層への添加もできる。

その他、記録層と支持体との密着性向上や、未露光記録層の現像除去性を高めるための添加剤、中間層を設けることが可能である。例えば、ジアゾニウム構造を有する化合物や、ホスホン化合物、等、基板と比較的強い相互作用を有する化合物の添加や下塗りにより、密着性が向上し、耐刷性を高めることが可能であり、一方ポリアクリル酸や、ポリスルホン酸のような親水性ポリマーの添加や下塗りにより、非画像部の現像性が向上し、汚れ性の向上が可能となる。

【０２７４】

〔ネガ型感光性材料の作製〕

本発明のネガ型感光性材料は、支持体上に、先に詳述した下塗り層及び感光層を有する

ものであり、更に必要に応じて保護層等を設けても構わない。かかるネガ型感光性材料は、上述の各種成分を含む塗布液を、支持体上に順次塗布することにより製造することができる。

【０２７５】

下塗り層を塗設する際には、前記下塗り層成分を種々の有機溶剤に溶かして、下塗り層塗布液とし、支持体上に塗布される。更に、感光層を塗設する際には、前記感光層成分を種々の有機溶剤に溶かして、感光層塗布液とし、下塗り層上に塗布される。

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、γ－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、単独或いは混合して使用することができる。そして、感光層塗布液中の固形分の濃度は、２～５０質量％が適当である。

【０２７６】

感光層の被覆量は、主に、感光層の感度、膜強度、現像性、得られる印刷版の耐刷性に影響し得るもので、用途に応じ適宜選択することが望ましい。本発明のネガ型感光性材料がネガ型平版印刷版原版の場合には、その被覆量は乾燥後の質量で約０．１ｇ／ｍ^2～約１０ｇ／ｍ^{2}の範囲が好ましい。より好ましくは０．５～５ｇ／ｍ^{2}である。

【０２７７】

〔保護層〕

本発明のネガ型感光性材料が平版印刷版原版である場合には、更なる酸素の影響の低減や耐傷性の向上などの観点から、前述の感光層の上に、更に、保護層を設けることが好ましい。

保護層は、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できることが望ましい。このような保護層に関する工夫は従来、種々なされており、例えば、米国特許第３，４５８，３１１号明細書および特開昭５５－４９７２９号公報に詳しく記載されている。このような保護層を本発明の平版印刷版原版にも適用することができる。

また、本発明のネガ型感光性材料は、重合型の感光層を有していることから、露光時において大気中の酸素を遮断して重合阻害作用を呈する酸素遮断能を有することが望ましい。一方で、保存時の安定性或いはセーフライト適性の観点で暗重合防止作用を呈する程度の酸素透過能を有することも望ましく、両機能を有する程度において、低酸素遮断性を有する保護層とすることが望ましい。

【０２７８】

（水溶性高分子化合物）

保護層に主成分として用いられる材料としては、比較的、結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが当業界でよく知られている。これらの中で、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性に最も良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要とされる酸素遮断性と水溶性を有する

ための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の繰り返し単位を有する共重合体であっても良い。

【０２７９】

本実施の形態にて好適に用いられるポリビニルアルコールとしては、ケン化度が７１～１００％、分子量が２００～２４００の範囲のものを挙げることができる。良好な酸素遮断性、優れた被膜形成性と低接着性表面を有するという観点で、ケン化度が９１モル％以上のポリビニルアルコールを用いることが、より好ましい。

【０２８０】

さらに、ポリビニルアルコールを酸変性したものも好適に用いられる。具体的には、イタコン酸やマレイン酸変性のカルボキシ変性ポリビニルアルコールやスルホン酸変性ポリビニルアルコールが好適なものとして挙げられる。これら酸変性ポリビニルアルコールもケン化度が９１モル％以上のものが、より好ましく使用できる。

【０２８１】

上記の水溶性高分子化合物は、得られるネガ型感光性材料の感度や、積層した場合に平版印刷版原版同士の接着などを考慮すると、保護層中の全固形分量に対して、４５～９５質量％の範囲で含有されることが好ましく、５０～９０質量％の範囲で含有されることがより好ましい。

上記水溶性高分子化合物は、少なくとも１種を用いればよく、複数種を併用してもよい。複数種の水溶性高分子化合物を併用した場合でも、その合計の量が上記の質量範囲であることが好ましい。

【０２８２】

感光層との接着力、感度、不要なカブリの発生性の観点から、保護層にポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとを併用してもよい。この場合の添加量比（質量比）は、ケン化度が９１モル％以上のポリビニルアルコール／ポリビニルピロリドンが、３／１以下であることが好ましい。また、ポリビニルピロリドンの他にも、比較的結晶性に優れている、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸、及びこれらの共重合体なども、ポリビニルアルコールと併用することができる。

【０２８３】

（フィラー）

本発明に係る保護層には、前記高分子化合物に加え、フィラーを含有することが好ましい。フィラーを含有することによって、感光層表面の耐キズ性の向上が図れ、さらには、本発明のネガ型感光性材料を平版印刷版原版として用い、該平版印刷版原版を、合紙を介することなく積層した場合に生じる隣接する平版印刷版原版との接着が抑制され、平版印刷版原版同士の剥離性を優れたものとしうるため、ハンドリング性が向上するという利点をも有することになる。かかるフィラーとしては、有機フィラー、無機フィラー、無機－有機複合フィラー等のいずれでもよく、またこれらのうち、２種以上を混合して用いてもよい。好ましくは無機フィラーと有機フィラーの併用である。

フィラーの形状は、目的に応じて適宜選択されるが、例えば、繊維状、針状、板状、球状、粒状（なお、ここで「粒状」とは「不定形状の粒子」を指し、以下、本明細書において同じ意味で用いる。）、テトラポット状およびバルーン状等が挙げられる。これらのうち、好ましいものは板状、球状、粒状である。

【０２８４】

有機フィラーとしては、例えば合成樹脂粒子、天然高分子粒子等が挙げられ、好ましくはアクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンイミン、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、カルボキシメチルセルロールス、ゼラチン、デンプン、キチン、キトサン等の樹脂粒子であり、より好ましくはアクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の樹脂粒子が挙げられる。

【０２８５】

粒子サイズ分布は、単分散でも多分散でもよいが、単分散が好ましい。フィラーの大きさは、平均粒子径が１～２０μｍであることが好ましく、より好ましくは、平均粒子径が２～１５μｍ、更に好ましくは、平均粒子径が３～１０μｍである。これらの範囲内とすることにより、上記本発明の効果がより有効に発現される。

有機フィラーの含有量は、保護層の全固形分量に対し、好ましくは０．１～２０質量％、より好ましくは１～１５質量％、さらに好ましくは、２～１０質量％である。

【０２８６】

無機フィラーとしては、金属及び金属化合物、例えば、酸化物、複合酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、窒化物、炭化物、硫化物及びこれらの少なくとも２種以上の複合化物等が挙げられ、具体的には、雲母化合物、硝子、酸化亜鉛、アルミナ、酸化ジルコン、酸化錫、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、硼酸アルミニウム、酸化マグネシウム、硼酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化チタン、塩基性硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、窒化珪素、窒化チタン、窒化アルミ、炭化珪素、炭化チタン、硫化亜鉛及びこれらの少なくとも２種以上の複合化物等が挙げられる。

【０２８７】

好ましくは、雲母化合物、硝子、アルミナ、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、硼酸アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム等が挙げられる。

これらのうち、保護層に特に好適なものとして、雲母化合物が挙げられる。この雲母に代表される無機質の層状化合物について以下に詳述する。

【０２８８】

（無機質の層状化合物）

本発明の保護層は、無機質の層状化合物、即ち、平板状の無機化合物を含有することが好ましい。無機質の層状化合物を併用することにより、酸素遮断性はさらに高まり、また、保護層の膜強度が一層向上して耐キズ性が向上する他、保護層にマット性を付与することができる。

その結果、保護層は、上記の酸素等の遮断性に加え、変形などによる劣化やキズの発生を抑制することが可能となる。さらに、保護層にマット性を付与することによって、平版印刷版原版を積層した場合に、平版印刷版原版の保護層表面と隣接する平版印刷版原版の支持体裏面との接着を抑制することが可能となる。

【０２８９】

無機質の層状化合物としては、例えば、一般式：Ａ（Ｂ，Ｃ）$_{2}$－５Ｄ$_{4}$Ｏ$_{10}$（ＯＨ，Ｆ，Ｏ）$_{2}$〔ただし、Ａは、Ｋ，Ｎａ，Ｃａの何れか、Ｂ及びＣは、Ｆｅ（ＩＩ），Ｆｅ（ＩＩＩ），Ｍｎ，Ａｌ，Ｍｇ，Ｖの何れかであり、Ｄは、Ｓｉ又はＡｌである。〕で表される天然雲母、合成雲母等の雲母化合物などが挙げられる。

【０２９０】

上記雲母化合物においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母及び鱗雲母が挙げられる。また、合成雲母としては、フッ素金雲母ＫＭｇ$_{3}$（ＡｌＳｉ$_{3}$Ｏ$_{10}$）Ｆ$_{2}$、カリ四ケイ素雲母ＫＭｇ$_{2.5}$（Ｓｉ$_{4}$Ｏ$_{10}$）Ｆ$_{2}$等の非膨潤性雲母、及びＮａテトラシリリックマイカ ＮａＭｇ$_{2.5}$（Ｓｉ$_{4}$Ｏ$_{10}$）Ｆ$_{2}$、Ｎａ又はＬｉテニオライト（Ｎａ，Ｌｉ）Ｍｇ$_{2}$Ｌｉ（Ｓｉ$_{4}$Ｏ$_{10}$）Ｆ$_{2}$、モンモリロナイト系のＮａ又はＬｉヘクトライト（Ｎａ，Ｌｉ）$_{1/8}$Ｍｇ$_{2/5}$Ｌｉ$_{1/8}$（Ｓｉ$_{4}$Ｏ$_{10}$）Ｆ$_{2}$等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に、合成スメクタイトも有用である。

【０２９１】

上記の雲母化合物の中でも、フッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。即ち、この膨潤性合成雲母は、１０～１５Å程度の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘土鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間にＮａ$^{+}$、Ｃａ$^{2+}$、Ｍｇ$^{2+}$等の陽イオンを吸着している

。これらの層間に介在している陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換する。特に、層間の陽イオンがＬｉ$^{+}$、Ｎａ$^{+}$の場合、イオン半径が小さいため層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、本実施の形態において有用であり、特に、膨潤性合成雲母が好ましく用いられる。

【０２９２】

雲母化合物に代表される無機質の層状化合物の形状としては、拡散制御の観点からは、厚さは薄ければ薄いほどよく、平面サイズは塗布面の平滑性や活性光線の透過性を阻害しない限りにおいて大きいほどよい。従って、アスペクト比は２０以上であり、好ましくは１００以上、特に好ましくは２００以上である。なお、アスペクト比は粒子の厚さに対する長径の比であり、例えば、粒子の顕微鏡写真による投影図から測定することができる。アスペクト比が大きい程、得られる効果が大きい。

【０２９３】

また、その粒子径は、その平均長径が０．３～２０μｍ、好ましくは０．５～１０μｍ、特に好ましくは１～５μｍである。また、該粒子の平均の厚さは、０．１μｍ以下、好ましくは、０．０５μｍ以下、特に好ましくは、０．０１μｍ以下である。具体的には、例えば、代表的化合物である膨潤性合成雲母のサイズは、厚さが１～５０ｎｍ、面サイズ（長径）が１～２０μｍ程度である。

【０２９４】

無機質の層状化合物の保護層に含有される量は、積層した場合の平版印刷版原版同士の接着の抑制やキズ発生の抑制、レーザ露光時の遮断による感度低下、低酸素透過性などの観点から、保護層の全固形分量に対し、５～５０質量％の範囲であることが好ましく、１０～４０質量％の範囲が特に好ましい。複数種の無機質の層状化合物を併用した場合でも、これらの無機質の層状化合物の合計の量が上記の質量であることが好ましい。

無機質の層状化合物以外の無機フィラーの保護層に含有される量も同様に、保護層の全固形分量に対し、５～５０質量％の範囲であることが好ましく、１０～４０質量％の範囲が特に好ましい。

【０２９５】

保護層中には、有機フィラーと無機フィラーとを混合して使用することも可能であり、混合比率は重量比で、１：１～１：５の範囲が好適である。この場合の保護層への含有量としては、保護層の全固形分量に対し、無機フィラー有機フィラーの合計量で５～５０質量％の範囲であることが好ましく、１０～４０質量％の範囲がより好ましい。

【０２９６】

また、無機－有機複合フィラーを用いることもできる。無機－有機複合フィラーとしては、例えば、上記有機フィラーと無機フィラーの複合化物が挙げられ、複合化に用いられる無機フィラーとしては、金属粉体、金属化合物（例えば、酸化物、窒化物、硫化物、炭化物及びこれらの複合化物等）の粒子が挙げられ、好ましくは酸化物及び硫化物等であり、より好ましくはガラス、SiO_2、ＺｎＯ、Fe_2O_3、ZrO_2、SnO_2、ＺｎＳ、ＣｕＳ等の粒子が挙げられる。無機－有機複合フィラーの保護層への含有量としては、保護層の全固形分量に対し、５～５０質量％の範囲であることが好ましく、１０～４０質量％の範囲がより好ましい。

【０２９７】

保護層の成分（ポリビニルアルコールや無機質の層状化合物の選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。

本発明において、保護層は単層に限らず、互いに異なる組成を有する複数の保護層を重層構造で設けることも可能である。重層構造の保護層の好ましい態様としては、記録層に近接して無機質の層状化合物を含有する保護層を下部保護層として設け、その表面にフィラーを含有する保護層を上部保護層として、これらを順次積層する態様が挙げられる。

このような積層構造の保護層を設けることによって、最上層の保護層において、フィラ

ーに起因する耐傷性、耐接着性の利点を十分に生かしながら、下部保護層の優れた酸素遮断性と相俟って、傷の発生及び所望されない酸素透過のいずれに起因する画像欠損も効果的に防止することができる。

本発明における保護層は、２５℃、１気圧における酸素透過度が、０．５ｍｌ／ｍ^{2}ｄａｙ以上１００ｍｌ／ｍ^{2}ｄａｙ以下であることが好ましく、このような酸素透過度を達成するように、塗布量を調整することが好ましい。

【０２９８】

なお、保護層には、記録層を露光する際に用いる光の透過性に優れ、かつ、露光に関わらない波長の光を効率よく吸収しうる、着色剤（水溶性染料）を添加してもよい。これにより、感度を低下させることなく、セーフライト適性を高めることができる。

【０２９９】

（保護層の形成）

保護層の塗布方法は、特に制限されるものではなく、上記成分を含む水性保護層用塗布液を、感光層上に塗布することで実施される。例えば、米国特許第３，４５８，３１１号又は特開昭５５－４９７２９号に記載されている方法も適用することができる。

【０３００】

以下、雲母化合物等の無機質の層状化合物とポリビニルアルコール等の水溶性高分子化合物とを含有する保護層の塗布方法について詳述する。雲母化合物等の無機質の層状化合物が分散する分散液を調製し、その分散液と、上記のポリビニルアルコール等の水溶性高分子化合物（又は、水溶性高分子化合物を溶解した水溶液）とを混合してなる保護層用塗布液を、感光層上に塗布することで保護層が形成される。

保護層に用いる雲母化合物等の無機質の層状化合物の分散方法の例について述べる。まず、水１００質量部に先に雲母化合物の好ましいものとして挙げた膨潤性雲母化合物を５～１０質量部添加し、充分水になじませ、膨潤させた後、分散機にかけて分散する。ここで用いる分散機としては、機械的に直接力を加えて分散する各種ミル、大きな剪断力を有する高速攪拌型分散機、高強度の超音波エネルギーを与える分散機等が挙げられる。具体的には、ボールミル、サンドグラインダーミル、ビスコミル、コロイドミル、ホモジナイザー、ティゾルバー、ポリトロン、ホモミキサー、ホモブレンダー、ケディミル、ジェットアジター、毛細管式乳化装置、液体サイレン、電磁歪式超音波発生機、ポールマン笛を有する乳化装置等が挙げられる。一般には、上記の方法で分散した雲母化合物の分散物は高粘度或いはゲル状であり、保存安定性は極めて良好である。この分散物を用いて保護層用塗布液を調製する際には、水で希釈し、充分攪拌した後、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子化合物（又は、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子化合物を溶解した水溶液）と配合して調製するのが好ましい。

【０３０１】

この保護層用塗布液には、塗布性を向上させための界面活性剤や、得られる被膜の物性改良のための水溶性可塑剤など、公知の添加剤を加えることができる。水溶性の可塑剤としては、例えば、プロピオンアミド、シクロヘキサンジオール、グリセリン、ソルビトール等が挙げられる。また、水溶性の（メタ）アクリル系ポリマーを加えることもできる。更に、この塗布液には、記録層との密着性、塗布液の経時安定性を向上するための公知の添加剤を加えてもよい。

【０３０２】

保護層の塗布量は、得られる保護層の膜強度や耐キズ性、画質の維持、セーフライト適性を付与するための適切な酸素透過性を維持する観点で、０．１ｇ／ｍ^2～４．０ｇ／ｍ^{2}が好ましく、０．３ｇ／ｍ^2～３．０ｇ／ｍ^{2}がより好ましい。

重層構造の保護層を設ける場合の塗布方法には特に制限はなく、同時重層塗布を行う方法、逐次塗布して重層する方法のいずれも適用することができる。

【０３０３】

重層塗布を行う場合の、無機質の層状化合物を含有する下部保護層とフィラーを含有する上部保護層との塗布量は、下部保護層が０．１ｇ／ｍ^2～１．５ｇ／ｍ^{2}が好ましく、

０．２ｇ／ｍ^2～１．０ｇ／ｍ^{2}がより好ましく、上部保護層が０．１ｇ／ｍ^2～４．０ｇ／ｍ^{2}が好ましく、０．２ｇ／ｍ^2～３．０ｇ／ｍ^{2}がより好ましい。両者のバランスとしては、１：１～１：５であることが好ましい。

【０３０４】

本発明のネガ型感光性材料には、耐傷性をより向上させる目的で、支持体裏面を修飾することが好ましい。支持体裏面の修飾方法としては、例えば、アルミニウム支持体を用いた場合には、その裏面に、記録層側と同じ様に全面に均一に陽極酸化皮膜を形成する方法や、バックコート層を形成する方法などが挙げられる。陽極酸化皮膜を形成する方法をとる場合の被膜形成量としては、０．６ｇ／ｍ^{2}以上であることが好ましく、０．７～６ｇ／ｍ^{2}の範囲であることが好ましい。これらのうち、バックコート層を設ける方法がより有効であり好ましい。以下、これらの裏面処理方法について説明する。

【０３０５】

－バックコート層の形成方法－

次に、アルミニウム支持体裏面にバックコート層を設ける方法について記載する。本発明におけるバックコート層としては、どのような組成のものを用いてもよいが、特に、以下に詳述する有機金属化合物又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物と、コロイダルシリカゾルとを含むバックコート層や有機樹脂被膜からなるバックコート層が好ましく挙げられる。

【０３０６】

(1)金属酸化物とコロイダルシリカゾルとを含むバックコート層

本発明におけるバックコート層の好ましい第１の態様として、金属酸化物とコロイダルシリカゾルとを含むバックコート層が挙げられる。

より具体的には、有機金属化合物あるいは無機金属化合物を水および有機溶媒中で、酸、またはアルカリなどの触媒で加水分解、及び縮重合反応を起こさせたいわゆるゾル－ゲル反応液により形成されるバックコート層が好ましい。

【０３０７】

バックコート層形成に用いる有機金属化合物あるいは無機金属化合物としては、例えば、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属酢酸塩、金属シュウ酸塩、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属炭酸塩、金属オキシ塩化物、金属塩化物およびこれらを部分加水分解してオリゴマー化した縮合物が挙げられる。

金属アルコキシドはＭ（ＯＲ）$_n$の一般式で表される（Ｍは金属元素、Ｒはアルキル基、ｎは金属元素の酸化数を示す）。具体例としては、例えば、Ｓｉ（ＯＣＨ$_3$）$_4$、Ｓｉ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_4$、Ｓｉ（ＯＣ$_3$Ｈ$_7$）$_4$、Ｓｉ（ＯＣ$_4$Ｈ$_9$）$_4$、Ａｌ（ＯＣＨ$_3$）$_3$、Ａｌ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_3$、Ａｌ（ＯＣ$_3$Ｈ$_7$）$_3$、Ａｌ（ＯＣ$_4$Ｈ$_9$）$_3$、Ｂ（ＯＣＨ$_3$）$_3$、Ｂ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_3$、Ｂ（ＯＣ$_3$Ｈ$_7$）$_3$、Ｂ（ＯＣ$_4$Ｈ$_9$）$_3$、Ｔｉ（ＯＣＨ$_3$）$_4$、Ｔｉ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_4$、Ｔｉ（ＯＣ$_3$Ｈ$_7$）$_4$、Ｔｉ（ＯＣ$_4$Ｈ$_9$）$_4$、Ｚｒ（ＯＣＨ$_3$）$_4$、Ｚｒ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_4$、Ｚｒ（ＯＣ$_3$Ｈ$_7$）$_4$、Ｚｒ（ＯＣ$_4$Ｈ$_9$）$_4$などが挙げられ、その他にも、例えば、Ｇｅ、Ｌｉ、Ｎａ、Ｆｅ、Ｇａ、Ｍｇ、Ｐ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｖなどのアルコキシドが挙げられる。さらに、ＣＨ$_3$Ｓｉ（ＯＣＨ$_3$）$_3$、Ｃ$_2$Ｈ$_5$Ｓｉ（ＯＣＨ$_3$）$_3$、ＣＨ$_3$Ｓｉ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_3$、Ｃ$_2$Ｈ$_5$Ｓｉ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_3$などのモノ置換珪素アルコキシドも用いられる。

【０３０８】

これらの有機金属化合物あるいは無機金属化合物は単独、または二つ以上のものを組み合わせて用いることができる。これらの有機金属化合物あるいは無機金属化合物のなかでは金属アルコキシドが反応性に富み、金属－酸素の結合からできた重合体を生成しやすく好ましい。それらのうち、Ｓｉ（ＯＣＨ$_3$）$_4$、Ｓｉ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_4$、Ｓｉ（ＯＣ$_3$Ｈ$_7$）$_4$、Ｓｉ（ＯＣ$_4$Ｈ$_9$）$_4$、などの珪素のアルコキシド化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が優れており特に好ましい。また、これらの珪素のアルコキシド化合物を部分加水分解して縮合したオリゴマーも好ましい。この例としては、約４０質量％のＳｉＯ$_2$を含有する平均５量体のエチルシリケートオリゴマーが挙げら

れる。

【０３０９】

さらに、前記珪素のテトラアルコキシ化合物の一個または二個のアルコキシ基をアルキル基や反応性を持った基で置換したいわゆるシランカップリング剤を、これら金属アルコキシドと併用することも好ましい例として挙げられる。本発明におけるバックコート層に添加するシランカップリング剤としては、前記珪素のテトラアルコキシ化合物における一個または二個のアルコキシ基を炭素数４～２０の長鎖アルキル基などの疎水性の置換基で置換したシランカップリング剤が挙げられる。このようなシランカップリング剤の好ましい含有量は、バックコート層全固形分の５～９０質量％であり、より好ましく１０～８０質量％の範囲である。

【０３１０】

バックコート層のゾルーゲル塗布液を形成する際に有用な触媒としては、有機、無機の酸およびアルカリが用いられる。その例としては、塩酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、フッ酸、リン酸、亜リン酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、グリコール酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、フロロ酢酸、ブロモ酢酸、メトキシ酢酸、オキサロ酢酸、クエン酸、シュウ酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸、アスコルビン酸、安息香酸、３，４－ジメトキシ安息香酸のような置換安息香酸、フェノキシ酢酸、フタル酸、ピクリン酸、ニコチン酸、ピコリン酸、ピラジン、ピラゾール、ジピコリン酸、アジピン酸、ｐ－トルイル酸、テレフタル酸、１，４－シクロヘキセン－２，２－ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、ｎ－ウンデカン酸、アスコルビン酸などの有機酸、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、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などのアルカリが挙げられる。

【０３１１】

他の好ましい触媒として、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、およびリン酸エステル類など、具体的には、ｐ－トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルフィン酸、エチル酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニルなどの有機酸も使用できる。

【０３１２】

これらの触媒は単独または二種以上を組み合わせて用いることができる。触媒は原料の金属化合物に対して０．００１～１０質量％が好ましく、より好ましくは０．０５～５質量％の範囲である。触媒量がこの範囲より少ないとゾルーゲル反応の開始が遅くなり、この範囲より多いと反応が急速に進み、不均一なゾルーゲル粒子ができるため、得られる被覆層は剥離しやすいものとなる。

【０３１３】

ゾルーゲル反応を開始させるには更に適量の水が必要であり、その好ましい添加量は原料の金属化合物を完全に加水分解するのに必要な水の量の０．０５～５０倍モルが好ましく、より好ましくは０．５～３０倍モルである。水の量がこの範囲より少ないと加水分解が進みにくく、この範囲より多いと原料が薄められるためか、やはり反応が進みにくくなる。

【０３１４】

ゾルーゲル反応液には更に溶媒が添加される。溶媒は原料の金属化合物を溶解し、反応で生じたゾルーゲル粒子を溶解または分散するものであればよく、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトンなどのケトン類が用いられる。またバックコート層の塗布面質向上等の目的でエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコールおよびジプロピレングリコールなどのグリコール類のモノまたはジアルキルエーテルおよび酢酸エステルを用いることができる。これらの溶媒の中で水と混合可能な低級アルコール類が好ましい。ゾルーゲル反応液は塗布するのに適した濃度に溶媒で調製されるが、溶媒の全量を最初から反応液に加えると原料が希釈されるためか加水分解反応

が進みにくくなる。そこで溶媒の一部をゾルーゲル反応液に加え、反応が進んだ時点で残りの溶媒を加える方法が好ましい。

このようにして形成された金属酸化物とコロイダルシリカゾルとを含むバックコート層の塗布量としては、０．０１～３．０ｇ／ｍ^{2}であることが好ましく、０．０３～１．０ｇ／ｍ^{2}であることがさらに好ましい。

【０３１５】

(2)有機樹脂被膜からなるバックコート層

本発明におけるバックコート層の他の好ましい例としては、支持体裏面に形成された有機樹脂被膜からなるバックコート層が挙げられる。

本態様においてバックコート層を形成しうる好ましい樹脂のとしては、例えば、ユリア樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。なかでも、形成される層の物理的強度が高いという観点から、フェノール樹脂が好ましく、より具体的には、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ｍ－クレゾールホルムアルデヒド樹脂、ｐ－クレゾールホルムアルデヒド樹脂、ｍ－／ｐ－混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール／クレゾール（ｍ－，ｐ－，又はｍ－／ｐ－混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。

【０３１６】

また、フェノール樹脂としては、更に、米国特許第４，１２３，２７９号明細書に記載されているように、ｔ－ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数３～８のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。

フェノール樹脂としては、その重量平均分子量が５００以上であることが画像形成性の点で好ましく、１，０００～７００，０００であることがより好ましい。また、その数平均分子量が５００以上であることが好ましく、７５０～６５０，０００であることがより好ましい。分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は１．１～１０であることが好ましい。

【０３１７】

また、これらのフェノール樹脂は単独で用いるのみならず、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。組み合わせる場合には、米国特許第４１２３２７９号明細書に記載されているような、ｔ－ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、オクチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数３～８のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、特開２０００－２４１９７２号公報に記載の芳香環上に電子吸引性基を有するフェノール構造を有する有機樹脂などを併用してもよい。

【０３１８】

本発明におけるバックコート層には、塗布面状性の改良や表面物性制御の目的で、界面活性剤添加することができる。ここで用いられる界面活性剤としては、カルボン酸、スルホン酸、硫酸エステル及び燐酸エステルのいずれかを有するアニオン型の界面活性剤；脂肪族アミン、第４級アンモニウム塩のようなカチオン型の界面活性剤；ベタイン型の両性界面活性剤；又は、ポリオキシ化合物の脂肪酸エステル、ポリアルキンレンオキシド縮合型、ポリエチレンイミン縮合型の様なノニオン型界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられるが、特にフッ素系界面活性剤が好ましい。

界面活性剤の添加量は、目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、バックコート層中に０．１～１０．０質量％の範囲で添加することができる。

【０３１９】

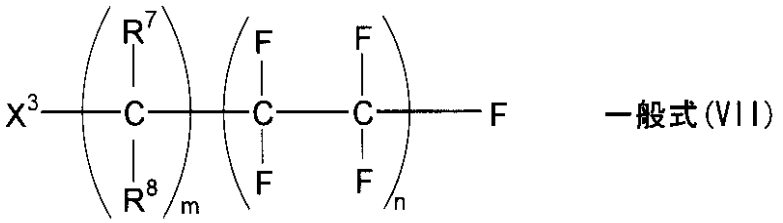
フッ素系界面活性剤としては、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系の界面活性剤が特に好ましい。このようなフッ素系界面活性剤について詳細に述べる。

バックコート層に特に好適に使用しうるフッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸

エステルなどのアニオン型、パーフルオロアルキルベタインなどの両性型、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩などのカチオン型及びパーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基及び親水性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基及び親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基含有ウレタンなどの非イオン型が挙げられる。更にこれらの中でも前記フルオロ脂肪族基が下記一般式（ＶＩＩ）で表される基であることが好ましい。

【０３２０】

【化６２】



【０３２１】

前記一般式（ＶＩＩ）中、Ｒ^{7}及びＲ^{8}は、各々独立に、水素原子、炭素数１～４個のアルキル基を表し、Ｘ^{3}は単結合もしくはアルキレン基、アリーレン基などから選択される２価の連結基を表し、ｍは０以上の整数、ｎは１以上の整数を表す。

ここで、Ｘ^{3}が２価の連結基を表すとき、アルキレン基、アリーレン基等の連結基は、置換基を有するものであってもよく、また、その構造中に、エーテル基、エステル基、アミド基などから選ばれる連結基を有するものであってもよい。アルキレン基、アリーレン基に導入可能な置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アルキル基、アリール基等が挙げられ、これらはさらに置換基を有するものであってもよい。これらのうち、Ｘ^{3}としては、アルキレン基、アリーレン基、又は、エーテル基、エステル基、アミド基などから選ばれる連結基を有するアルキレン基が好ましく、無置換のアルキレン基、無置換のアリーレン基、又は、内部にエーテル基或いはエステル基を有するアルキレン基がより好ましく、無置換のアルキレン基、又は、内部にエーテル基或いはエステル基を有するアルキレン基が最も好ましい。

このようなフッ素系界面活性剤をバックコート層中に０．５～１０質量％程度含むことが好ましい。

【０３２２】

有機樹脂被膜からなるバックコート層をアルミニウム支持体の裏面に被覆するには種々の方法が適用できる。バックコート層成分、具体的には、有機樹脂を主成分とする各原料に所望によりシリカゲル等の微粒子を添加した後、例えば適当な溶媒に溶解して、または乳化分散液にして塗布液を調製し、支持体裏面に塗布し、乾燥する方法や、予めフィルム状に成形した有機樹脂膜を接着剤を介して、或いは加熱により、アルミニウム支持体に貼り合わせる方法、溶融押し出し機で溶融皮膜を形成し、支持体に貼り合わせる方法等が挙げられる。なかでも、塗布量制御の容易性の観点から最も好ましいのは溶液にして塗布、乾燥する方法である。ここで使用される溶媒としては、特開昭６２－２５１７３９号公報に記載されているような有機溶剤が単独あるいは混合して用いられる。

【０３２３】

バックコート層塗布液を支持体表面に塗布する手段としては、バーコーター、ロールコーター、グラビアコーター、あるいはカーテンコーター、エクストルーダ、スライドホッパー等公知の計量塗布装置を挙げることができるが、アルミニウム支持体裏面に傷を付け

無い点からカーテンコーター、エクストルーダ、スライドホッパー等の非接触型定量コーターが特に好ましい。

【０３２４】

本発明のバックコート層の厚さは、金属酸化物とコロイダルシリカゾルとを含むバックコート層、有機樹脂からなるバックコート層のいずれにおいても、形成された膜厚が０．１～８μｍの範囲であることが好ましい。この厚さの範囲において、アルミ支持体裏面の表面滑り性が向上し、且つ、印刷中、並びに印刷の前及び跡で用いられる薬品によるバックコート層の溶解や膨潤による厚みの変動、及び、それに起因する印圧が変化による印刷特性の劣化を抑制することができる。

上記バックコート層において、最も好ましいのは、有機樹脂からなるバックコート層である。

【０３２５】

本発明のネガ型感光性材料は、ネガ型平版印刷版原版（以下、「本発明の平版印刷版原版」という場合がある。）に好ましく用いることができる。

【０３２６】

＜製版方法＞

以下、本発明の平版印刷版原版の製版方法について説明する。

本発明の平版印刷版原版の製版方法は、例えば、上述の平版印刷版原版を、保護層と支持体裏面とを直接接触させた状態で複数枚重ね合わせて積層体とし、これをプレートセッター内にセットし、この平版印刷版原版を１枚づつ自動搬送し、７５０ｎｍ～１４００ｎｍの波長で画像露光し、その後、現像処理に供されて非画像部が除去され製版処理が完了する。本発明の平版印刷版原版は、中間に合紙を挟み込むことなく積層体としても、平版印刷版原版の間の接着や、保護層へのキズの発生が抑制されるため、上記のような製版方法に適用することができる。この製版方法によれば、平版印刷版原版を合紙を挟み込むことなく重ね合わせた積層体を用いることから、合紙の除去工程が不必要となり、製版工程における生産性が向上する。

勿論、本発明の平版印刷版原版を合紙と交互に重ね合わせて積層体としたものを用いて製版しても構わない。

【０３２７】

〔露光〕

本発明の平版印刷版原版の露光方法は、公知の方法を制限なく用いることができる。

本発明の平版印刷版原版の感光層を露光する光源としては、公知のものを制限なく用いることができる。光源の波長は３００ｎｍから１２００ｎｍでもよく、具体的には各種レーザを光源として用いることができ、中でも、波長７６０ｎｍ～１２００ｎｍの赤外線を放射する半導体レーザを用いることができる。

光源としてはレーザが好ましく。例えば、３５０～４５０ｎｍの波長の入手可能なレーザ光源としては以下のものを利用することができる。

【０３２８】

ガスレーザとしては、Ａｒイオンレーザ（３６４ｎｍ、３５１ｎｍ、１０ｍＷ～１Ｗ）、Ｋｒイオンレーザ（３５６ｎｍ，３５１ｎｍ，１０ｍＷ～１Ｗ）、Ｈｅ－Ｃｄレーザ（４４１ｎｍ，３２５ｎｍ，１ｍＷ～１００ｍＷ）、固体レーザとして、Ｎｄ：ＹＡＧ（YVO_4）とＴＨＧ結晶×２回の組み合わせ（３５５ｎｍ、５ｍＷ～１Ｗ）、Ｃｒ：ＬｉＳＡＦとＳＨＧ結晶の組み合わせ（４３０ｎｍ，１０ｍＷ）が挙げられる。半導体レーザ系としては、$KNbO_3$、リング共振器（４３０ｎｍ，３０ｍＷ）、導波型波長変換素子とＡｌＧａＡｓ、ＩｎＧａＡｓ半導体の組み合わせ（３８０ｎｍ～４５０ｎｍ、５ｍＷ～１００ｍＷ）、導波型波長変換素子とＡｌＧａＩｎＰ、ＡｌＧａＡｓ半導体の組み合わせ（３００ｎｍ～３５０ｎｍ、５ｍＷ～１００ｍＷ）、ＡｌＧａＩｎＮ（３５０ｎｍ～４５０ｎｍ、５ｍＷ～３０ｍＷ）、その他、パルスレーザとしてN2レーザ（３３７ｎｍ、パルス０．１～１０ｍＪ）、ＸｅＦ（３５１ｎｍ、パルス１０～２５０ｍＪ）が挙げられる。

特に、この中でＡｌＧａＩｎＮ半導体レーザ（市販ＩｎＧａＮ系半導体レーザ４００～

４１０ｎｍ、５～３０ｍＷ）が波長特性、コストの面で好適である。
【０３２９】
その他、４５０ｎｍ～７００ｎｍの入手可能な光源としてはＡｒ+レーザー（４８８ｎｍ）、ＹＡＧ－ＳＨＧレーザ（５３２ｎｍ）、Ｈｅ－Ｎｅレーザ（６３３ｎｍ）、Ｈｅ－Ｃｄレーザ、赤色半導体レーザ（６５０～６９０ｎｍ）があり、７００ｎｍ～１２００ｎｍの入手可能な光源としては半導体レーザ（８００～８５０ｎｍ）、Ｎｄ－ＹＡＧレーザ（１０６４ｎｍ）が好適に利用できる。
【０３３０】
その他、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、紫外のレーザランプ（ＡｒＦエキシマレーザ、ＫｒＦエキシマレーザなど）、可視の各種レーザランプ、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等、放射線としては電子線、Ｘ線、イオンビーム、遠赤外線なども利用できる。
【０３３１】
上記の中でも、本発明に感光層の像露光に用いられる光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。
また、露光機構は内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等のいずれであってもよい。
【０３３２】
特に、７５０ｎｍ～１４００ｎｍの波長を露光光源として用いる場合、該波長の光を発するものならば特に際限なく使用できるが、好ましくは７５０ｎｍ～１４００ｎｍの波長の赤外線を放射する固体レーザ或いは半導体レーザにより画像露光されることが好ましい。
レーザの出力は１００ｍＷ以上が好ましく、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザデバイスを用いることが好ましい。また、１画素あたりの露光時間は２０μ秒以内であることが好ましい。平版印刷版原版に照射される単位あたりのエネルギー量は１０～３００ｍＪ／ｃｍ^{2}であることが好ましい。
【０３３３】
この露光処理では、光源の光ビームをオーバーラップさせて露光することができる。オーバーラップとは副走査ピッチ幅がビーム径より小さい条件下で露光が行われることをいう。オーバーラップは、例えば、ビーム径をビーム強度の半値幅（ＦＷＨＭ）で表わしたとき、ＦＷＨＭ／副走査ピッチ幅（オーバーラップ係数）で定量的に表現することができる。本発明では、このオーバーラップ係数が０．１以上であることが好ましい。
【０３３４】
露光装置の光源の走査方式は特に限定はなく、円筒外面走査方式、円筒内面走査方式、平面走査方式などを用いることができる。また、光源のチャンネルは単チャンネルでもマルチチャンネルでもよいが、円筒外面方式の場合にはマルチチャンネルが好ましく用いられる。
【０３３５】
本発明の平版印刷版原版の製版においては、露光処理された後に通常行われるような特段の加熱処理及び／又は水洗処理を行うことなく、現像処理に供することが可能である。この加熱処理を行わないことで、加熱処理に起因する画像の不均一性を防止することができる。また、加熱処理及び／又は水洗処理を行わないことで、現像処理において安定な高速処理が可能となる。
【０３３６】
〔現像〕
以下、露光処理の後に行われる現像処理に用いられる現像液について説明する。
＜現像液＞
用いられる現像液は、特に限定されるものではないが、通常、アルカリ剤を含むｐＨ１４以下、好ましくはｐＨ９．０～１３．０の範囲のアルカリ水溶液が適用される。
【０３３７】

（アルカリ剤）
上記の現像液に用いられるアルカリ剤としては、例えば、第３リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、硼酸ナトリウム、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、及び同リチウムなどの無機アルカリ剤及び、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、ｎ－ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アルカリ剤等が挙げられる。これらを単独で用いてもよいし、若しくは２種以上を組み合わせて混合して用いてもよい。

【０３３８】
また、上記以外のアルカリ剤として、アルカリ珪酸塩を挙げることができる。アルカリ珪酸塩は塩基と組み合わせて使用してもよい。使用するアルカリ珪酸塩としては、水に溶解したときにアルカリ性を示すものであって、例えば珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウムなどがある。これらのアルカリ珪酸塩は１種単独でも、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【０３３９】
珪酸塩を用いる場合には、珪酸塩の成分である酸化ケイ素SiO_2と、アルカリ成分としてのアルカリ酸化物M_2O（Ｍはアルカリ金属又はアンモニウム基を表す）との混合比率、及び濃度の調整により、現像液特性を最適な範囲に容易に調節することができる。酸化ケイ素SiO_2とアルカリ酸化物M_2Oとの混合比率（SiO_2／M_2Oのモル比）は、支持体の陽極酸化皮膜が過度に溶解（エッチング）されることに起因する放置汚れや、溶解アルミニウムと珪酸塩との錯体形成に起因する不溶性ガスの発生を抑制するといった観点から、好ましくは０．７５～４．０の範囲であり、より好ましくは０．７５～３．５の範囲で使用される。

【０３４０】
また、現像液中のアルカリ珪酸塩の濃度としては、支持体の陽極酸化皮膜の溶解（エッチング）抑制効果、現像性、沈殿や結晶生成の抑制効果、及び廃液処理時における中和の際のゲル化防止効果などの観点から、現像液の質量に対して、SiO_2量として、０．０１～１ｍｏｌ／Ｌが好ましく、より好ましくは０．０５～０．８ｍｏｌ／Ｌの範囲で使用される。

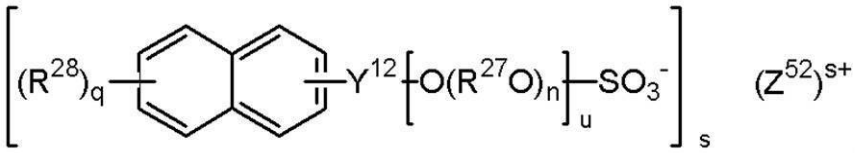
【０３４１】
（芳香族アニオン界面活性剤）
現像液は、現像促進効果、ネガ型重合性感光層成分及び保護層成分の現像液中での分散安定化、現像処理安定化の観点から、芳香族アニオン界面活性剤を含有することが好ましい。
芳香族アニオン界面活性剤は、特に限定されるものではないが、下記一般式（ＶＩＩＩ）又は一般式（ＩＸ）で表される化合物であることが好ましい。

【０３４２】

【化６３】



一般式（VIII）



一般式（IX）

【０３４３】

上記一般式（ＶＩＩＩ）又は一般式（ＩＸ）において、Ｒ２５、Ｒ２７は、それぞれ独立に、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数１～５のアルキレン基を表し、具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基等が挙げられ、中でも、エチレン基、プロピレン基が特に好ましい。

ｍ、ｎは、それぞれ独立に、１～１００から選択される整数を表し、中でも、１～３０が好ましく、２～２０がより好ましい。また、ｍが２以上の場合、複数存在するＲ２５は同一でも異なっていてもよい。同じく、ｎが２以上の場合、複数存在するＲ２７は同一でも異なっていてもよい。

ｔ、ｕは、それぞれ独立に、０又は１を表す。

【０３４４】

Ｒ２６、Ｒ２８は、それぞれ独立に、直鎖又は分岐鎖の炭素数１～２０のアルキル基を表し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基等が挙げられ、中でも、メチル基、エチル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基が特に好ましい。

ｐ、ｑはそれぞれ、０～２から選択される整数を表す。Ｙ１１、Ｙ１２は、それぞれ単結合、又は炭素原子数１～１０のアルキレン基を表し、具体的には、単結合、メチレン基、エチレン基が好ましく、特に単結合が好ましい。

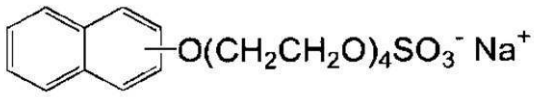
【０３４５】

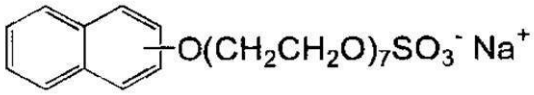
（Ｚ５１）ｒ＋、（Ｚ５２）ｓ＋は、それぞれ独立に、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、或いは、無置換又はアルキル基で置換されたアンモニウムイオンを表し、具体例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アンモニウムイオン、炭素数２０以下の、アルキル基、アリール基又はアラルキル基が置換した２級～４級のアンモニウムイオンなどが挙げられ、特に、ナトリウムイオンが好ましい。ｒ、ｓはそれぞれ独立に１又は２を表す。

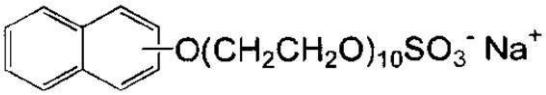
以下に、芳香族アニオン界面活性剤の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

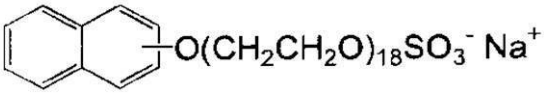
【０３４６】

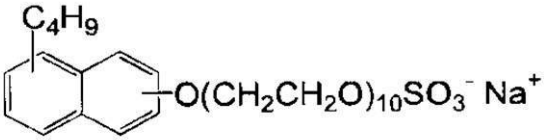
【化６４】

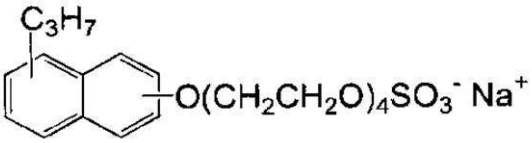
K-1 

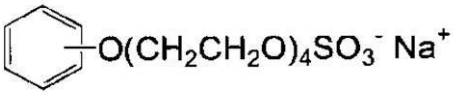
K-2 

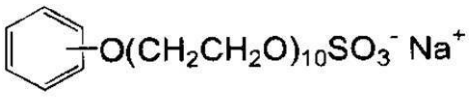
K-3 

K-4 

K-5 

K-6 

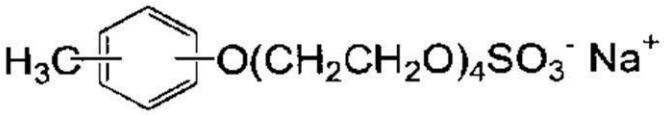
K-7 

K-8 

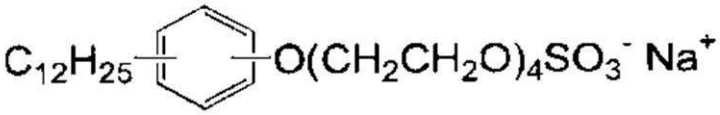
【０３４７】

【化６５】

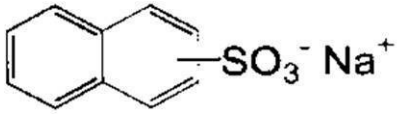
K-9



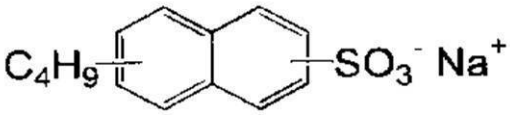
K-10



K-11



K-12



【０３４８】

芳香族アニオン界面活性剤は、単独で使用してもよいし、２種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。芳香族アニオン界面活性剤の添加量は、特に限定されるものではないが、現像性、感光層成分及び特定保護層成分の溶解性、得られる印刷版の耐刷性を考慮すると、現像液中における芳香族アニオン界面活性剤の濃度が１．０～１０質量％の範囲とすることが好ましく、より好ましくは２～１０質量％の範囲である。

【０３４９】

現像液には、前記芳香族アニオン界面活性剤以外に、その他の界面活性剤を併用してもよい。その他の界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンステアレート等のポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート等のソルビタンアルキルエステル類、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレート等のモノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン界面活性剤が挙げられる。

これらその他の界面活性剤の現像液中における含有量は０．１から１０質量％が好ましい。

【０３５０】

（キレート剤）

現像液には、例えば、硬水に含まれるカルシウムイオンなどによる影響を抑制する目的で、２価金属に対するキレート剤を含有させることが好ましい。２価金属に対するキレート剤としては、例えば、$Na_2P_2O_7$、$Na_5P_3O_3$、$Na_3P_3O_9$、Na_2O_4

Ｐ（ＮａＯ$_3$Ｐ）ＰＯ$_3$Ｎａ$_2$、カルゴン（ポリメタリン酸ナトリウム）などのポリリン酸塩、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、そのアミン塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；１，２－ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；１，３－ジアミノ－２－プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類の他２－ホスホノブタントリカルボン酸－１，２，４、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；２－ホスホノブタノントリカルボン酸－２，３，４、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；１－ホスホノエタントリカルボン酸－１，２、２、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができ、中でも、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、そのアミン塩；エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、そのアンモニウム塩、そのカリウム塩、；ヘキサメチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、そのアンモニウム塩、そのカリウム塩が好ましい。

このようなキレート剤の最適量は使用される硬水の硬度及びその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現像液中に０．０１～５質量％、より好ましくは０．０１～０．５質量％の範囲で用いられる。

【０３５１】

加えて、現像液には、現像調整剤として有機酸のアルカリ金属塩類、無機酸のアルカリ金属塩類を加えてもよい。例えば、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、クエン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウムなどを単独若しくは２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【０３５２】

尚、上記の成分の他に、必要に応じて以下のような成分を現像液に併用することができる。例えば、安息香酸、フタル酸、ｐ－エチル安息香酸、ｐ－ｎ－プロピル安息香酸、ｐ－イソプロピル安息香酸、ｐ－ｎ－ブチル安息香酸、ｐ－ｔ－ブチル安息香酸、ｐ－ｔ－ブチル安息香酸、ｐ－２－ヒドロキシエチル安息香酸、デカン酸、サリチル酸、３－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸等の有機カルボン酸；プロピレングリコール等の有機溶剤；この他、還元剤、染料、顔料、防腐剤等が挙げられる。

【０３５３】

現像液のｐＨは、現像時における非画像部への現像性および画像部へのダメージ軽減、さらには現像液の取り扱い性の観点から、２５℃におけるｐＨが１０～１２．５の範囲であることが好ましく、ｐＨ１１～１２．５の範囲であることがより好ましい。

【０３５４】

また、現像液の導電率ｘは、２＜ｘ＜３０ｍＳ／ｃｍであることが好ましく、５～２５ｍＳ／ｃｍであることがより好ましい。導電率を調整するためには、有機酸のアルカリ金属塩類、無機酸のアルカリ金属塩類等を導電率調整剤として添加することが好ましい。

【０３５５】

上記の現像液は、露光された平版印刷版原版の現像液及び現像補充液として用いることができ、自動現像機に適用することが好ましい。自動現像機を用いて現像する場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。本発明における製版方法においてもこの補充方式が好ましく適用される。

【０３５６】

更に、自動現像機を用いて、現像液の処理能力を回復させるために、米国特許第４，８８２，２４６号に記載されている方法で補充することも適用可能である。また、特開昭５０－２６６０１号、同５８－５４３４１号、特公昭５６－３９４６４号、同５６－４２８６０号、同５７－７４２７号の各公報に記載されている現像液も適用可能である。

【０３５７】
このようにして現像処理された平版印刷版原版は、特開昭５４－８００２号、同５５－１１５０４５号、同５９－５８４３１号等の各公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で後処理する方法も適用可能であり、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。
【０３５８】
さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面加熱若しくは全面露光を行うことも適用可能である。この現像後の加熱には、非常に強い条件を利用することができ、通常は加熱温度が２００～５００℃の範囲で実施される。
【０３５９】
このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。
尚、印刷時、版上の汚れ除去のため使用するプレートクリーナーとしては、従来より知られているＰＳ版用プレートクリーナーが使用され、例えば、マルチクリーナー、ＣＬ－１、ＣＬ－２、ＣＰ、ＣＮ－４、ＣＮ、ＣＧ－１、ＰＣ－１、ＳＲ、ＩＣ（富士フイルム株式会社製）等が挙げられる。
このようにして本発明の平版印刷版原版より得られた平版印刷版により、多数枚の印刷物を得ることができる。
【実施例】
【０３６０】
以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、本実施例において、特にことわらない限り「％」は「質量％」を意味するものとする。
【０３６１】
（ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）法による平均分子量の測定）
ポリマーの重量平均分子量は、標準試料としてＰＥＧ（東ソー製）を用い、以下の方法により測定した。
カラム：
Ｓｈｏｄｅｘ（登録商標）　Ｏｈｐａｋ　ＳＢ－８０６Ｍ　ＨＱ　８×３００ｍｍ
Ｓｈｏｄｅｘ（登録商標）　Ｏｈｐａｋ　ＳＢ－８０６Ｍ　ＨＱ　８×３００ｍｍ
Ｓｈｏｄｅｘ（登録商標）　Ｏｈｐａｋ　ＳＢ－８０２．５　ＨＱ　８×３００ｍｍ
移動相：５０ｍＭリン酸水素二ナトリウム溶液（アセトニトリル／水＝１／９）
流量：０．８ｍｌ／ｍｉｎ
検出器：ＲＩ
注入量：１００μｌ
試料濃度：０．１質量％
【０３６２】
［合成例１］
特定ポリマー（例示化合物：（ａ－１））の合成
２００ｍｌの三口フラスコにＭＦＧ（＝プロピレングリコールモノメチルエーテル）を１１．０１ｇ加え、N_2を流しながら（８０ｍｌ／ｍｉｎ）８０℃で３０分加熱攪拌した。該N_2流量および温度を保ったまま、ＭＦＧ４４．０４ｇにメタクリル酸３．８７ｇ、メタクリル酸メチル１０．５１ｇ、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．７６ｇを溶解させ、前記２００ｍｌ三口フラスコに２時間かけて滴下し、滴下後４．５時間加熱攪拌した。さらに２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．３８ｇを加え９０℃に昇温し２時間攪拌し、目的のポリマー（例示化合物：（ａ－１））を７０．８ｇ得た（固形分２１．９４％）。
【０３６３】
［合成例２］
特定ポリマー（例示化合物：（ａ－２））の合成

２００ｍｌの三口フラスコにＭＦＧを１０．８６ｇ加え、N_2を流しながら（８０ｍｌ／ｍｉｎ）８０℃で３０分加熱撹拌した。該N_2流量および温度を保ったまま、ＭＦＧ４３．４４ｇにメタクリル酸５．１７ｇ、メタクリル酸メチル９．０１ｇ、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．７６ｇを溶解させ、前記２００ｍｌ三口フラスコに２時間かけて滴下し、滴下後４．５時間加熱撹拌した。さらに２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．３８ｇを加え９０℃に昇温し２時間撹拌し、目的のポリマー（例示化合物：（ａ－２））を６７．１ｇ得た（固形分２２．８２％）。

【０３６４】

［合成例３］

特定ポリマー（例示化合物：（ａ－３））の合成

２００ｍｌの三口フラスコにＭＦＧを１０．７１ｇ加え、N_2を流しながら（８０ｍｌ／ｍｉｎ）８０℃で３０分加熱撹拌した。該N_2流量および温度を保ったまま、ＭＦＧ４２．８４ｇにメタクリル酸６．４６ｇ、メタクリル酸メチル７．５１ｇ、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．７６ｇを溶解させ、前記２００ｍｌ三口フラスコに２時間かけて滴下し、滴下後４．５時間加熱撹拌した。さらに２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．３８ｇを加え９０℃に昇温し２時間撹拌し、目的のポリマー（例示化合物：（ａ－３））を６５．８ｇ得た（固形分２２．９８％）。

【０３６５】

［合成例４］

特定ポリマー（例示化合物：（ａ－４））の合成

２００ｍｌの三口フラスコにＭＦＧを１０．５６ｇ加え、N_2を流しながら（８０ｍｌ／ｍｉｎ）８０℃で３０分加熱撹拌した。該N_2流量および温度を保ったまま、ＭＦＧ４２．２５ｇにメタクリル酸７．７５ｇ、メタクリル酸メチル６．０１ｇ、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．７６ｇを溶解させ、前記２００ｍｌ三口フラスコに２時間かけて滴下し、滴下後４．５時間加熱撹拌した。さらに２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．３８ｇを加え９０℃に昇温し２時間撹拌し、目的のポリマー（例示化合物：（ａ－４））を６２．４ｇ得た（固形分２４．１９％）。

【０３６６】

［合成例５］

特定ポリマー（例示化合物：（ａ－５））の合成

２００ｍｌの三口フラスコにＭＦＧを１０．４１ｇ加え、N_2を流しながら（８０ｍｌ／ｍｉｎ）８０℃で３０分加熱撹拌した。該N_2流量および温度を保ったまま、ＭＦＧ４１．６５ｇにメタクリル酸９．０４ｇ、メタクリル酸メチル４．５１ｇ、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．７６ｇを溶解させ、前記２００ｍｌ三口フラスコに２時間かけて滴下し、滴下後４．５時間加熱撹拌した。さらに２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル　０．３８ｇ　を加え９０℃に昇温し２時間撹拌し、目的のポリマー（例示化合物：（ａ－５））を６２．４ｇ得た（固形分２３．５２％）。

【０３６７】

［合成例６］

特定ポリマー（例示化合物：（ａ－６））の合成

２００ｍｌの三口フラスコにＭＦＧを１０．２６ｇ加え、N_2を流しながら（８０ｍｌ／ｍｉｎ）８０℃で３０分加熱撹拌した。該N_2流量および温度を保ったまま、ＭＦＧ４１．０５ｇにメタクリル酸１０．３３ｇ、メタクリル酸メチル３．００ｇ、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．７６ｇを溶解させ、前記２００ｍｌ三口フラスコに２時間かけて滴下し、滴下後４．５時間加熱撹拌した。さらに２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．３８ｇを加え９０℃に昇温し２時間撹拌し、目的のポリマー（例示化合物：（ａ－６））を６２．２ｇ得た（固形分２３．２５％）。

【０３６８】

［合成例７］

特定ポリマー（例示化合物：（ａ－７））の合成

２００ｍｌの三口フラスコにＭＦＧを１０．１１ｇ加え、N_2を流しながら（８０ｍｌ／ｍｉｎ）８０℃で３０分加熱撹拌した。該N_2流量および温度を保ったまま、ＭＦＧ４０．４６ｇにメタクリル酸１１．６２ｇ、メタクリル酸メチル１．５０ｇ、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．７６ｇを溶解させ、前記２００ｍｌ三口フラスコに２時間かけて滴下し、滴下後４．５時間加熱撹拌した。さらに２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．３８ｇを加え９０℃に昇温し２時間撹拌し、目的のポリマー（例示化合物：（ａ－７））を５９．７ｇ得た（固形分２３．８７％）。

【０３６９】

［合成例８］

特定ポリマー（例示化合物：（ａ－８））の合成

２００ｍｌの三口フラスコにＭＦＧを１４．０１ｇ加え、N_2を流しながら（８０ｍｌ／ｍｉｎ）８０℃で３０分加熱撹拌した。該N_2流量および温度を保ったまま、ＭＦＧ５６．０５ｇにビニル安息香酸１１．１１ｇ、メタクリル酸メチル７．５１ｇ、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．７６ｇを溶解させ、前記２００ｍｌ三口フラスコに２時間かけて滴下し、滴下後４．５時間加熱撹拌した。さらに２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．３８ｇを加え９０℃に昇温し２時間撹拌し、目的のポリマー（例示化合物：（ａ－８））を８９．８ｇ得た（固形分２２．０６％）。

【０３７０】

［合成例９］

特定ポリマー（例示化合物：（ａ－９））の合成

２００ｍｌの三口フラスコにＭＦＧを１０．７１ｇ加え、N_2を流しながら（８０ｍｌ／ｍｉｎ）８０℃で３０分加熱撹拌した。該N_2流量および温度を保ったまま、ＭＦＧ４２．８４ｇにメタクリル酸６．４６ｇ、メタクリル酸メチル７．５１ｇ、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．７６ｇを溶解させ、前記２００ｍｌ三口フラスコに２時間かけて滴下し、滴下後４．５時間加熱撹拌した。さらに２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．３８ｇを加え９０℃に昇温し２時間撹拌した。氷浴にて冷却し、１０℃を超えないようにＮａＯＨ（２Ｎ）水溶液１５ｍｌを滴下し、均一になるまで撹拌した。これを室温に戻し、目的のポリマー（例示化合物：（ａ－９））を７８．０ｇ得た（固形分１９．３８％）。

【０３７１】

［合成例１０］

特定ポリマー（例示化合物：（ａ－１０））の合成

２００ｍｌの三口フラスコにＭＦＧを１０．７１ｇ加え、N_2を流しながら（８０ｍｌ／ｍｉｎ）８０℃で３０分加熱撹拌した。該N_2流量および温度を保ったまま、ＭＦＧ４２．８４ｇにメタクリル酸６．４６ｇ、メタクリル酸メチル７．５１ｇ、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．７６ｇを溶解させ、前記２００ｍｌ三口フラスコに２時間かけて滴下し、滴下後４．５時間加熱撹拌した。さらに２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．３８ｇを加え９０℃に昇温し２時間撹拌した。氷浴にて冷却し、１０℃を超えないようにＮａＯＨ（２Ｎ）水溶液３７．５ｍｌを滴下し、均一になるまで撹拌した。これを室温に戻し、目的のポリマー（例示化合物：（ａ－１０））を１０６．３ｇ得た（固形分１５．８０％）。

【０３７２】

［合成例１１］

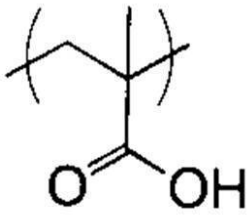
比較用のポリマー（ｃ－１）の合成

２００ｍｌの三口フラスコにＭＦＧを６．００ｇ、ＭｅＯＨを４．００ｇ加え、N_2を流しながら（８０ｍｌ／ｍｉｎ）８０℃で３０分加熱撹拌した。該N_2流量および温度を保ったまま、ＭＦＧ２３．９２ｇとＭｅＯＨ１５．９４ｇ、にメタクリル酸１２．９１ｇ、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．７６ｇを溶解させ、前記２００ｍｌ三口フラスコに２時間かけて滴下し、滴下後４．５時間加熱撹拌した。さらに２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．３８ｇを加え８５℃に昇温し６時間撹拌し、下記構造のポ

リマー（ｃ－１）を５７．２ｇ得た（固形分２４．５７％）。ＧＰＣ法による重量平均分子量は２９０００であった。

【０３７３】

【化６６】



(c-1)

【０３７４】

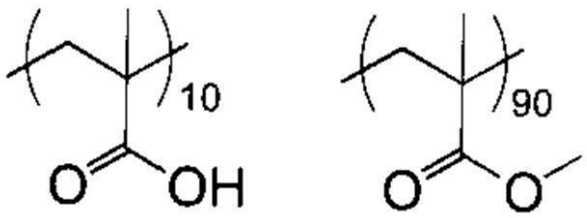
［合成例１２］

比較用のポリマー（ｃ－２）の合成

２００ｍｌの三口フラスコにＭＦＧを１１．３１ｇ加え、N_2を流しながら（８０ｍｌ／ｍｉｎ）８０℃で３０分加熱撹拌した。該N_2流量および温度を保ったまま、ＭＦＧ４５．２３ｇにメタクリル酸１．２９ｇ、メタクリル酸メチル１３．５２ｇ、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．７６ｇを溶解させ、前記２００ｍｌ三口フラスコに２時間かけて滴下し、滴下後４．５時間加熱撹拌した。さらに２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．３８ｇを加え９０℃に昇温し２時間撹拌し、下記構造のポリマー（ｃ－２）を７１．３ｇ得た（固形分２２．３７％）。ＧＰＣ法による重量平均分子量は３０００であった。

【０３７５】

【化６７】



(c-2)

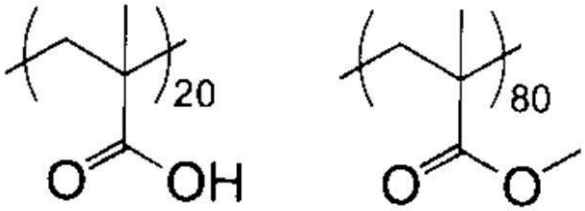
【０３７６】

［合成例１３］

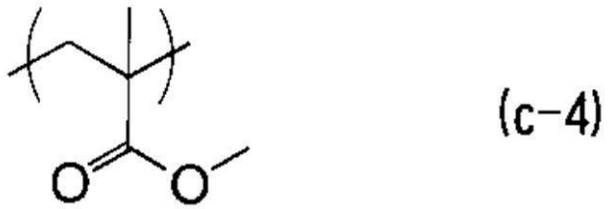
比較用のポリマー（ｃ－３）の合成

２００ｍｌの三口フラスコにＭＦＧを１１．１６ｇ加え、N_2を流しながら（８０ｍｌ／ｍｉｎ）８０℃で３０分加熱撹拌した。該N_2流量および温度を保ったまま、ＭＦＧ４４．６４ｇにメタクリル酸２．５８ｇ、メタクリル酸メチル１２．０１ｇ、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．７６ｇを溶解させ、前記２００ｍｌ三口フラスコに２時間かけて滴下し、滴下後４．５時間加熱撹拌した。さらに２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．３８ｇを加え９０℃に昇温し２時間撹拌し、下記構造のポリマー（ｃ－３）を６９．８ｇ得た（固形分２２．５６％）。ＧＰＣ法による重量平均分子量は３１００であった。

【０３７７】
【化６８】

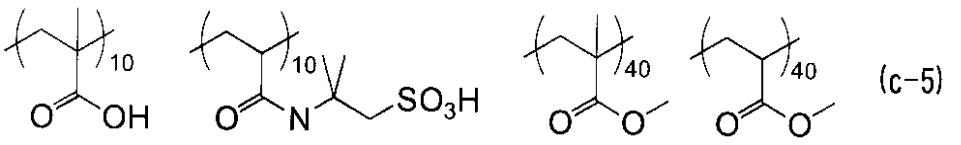


【０３７８】
［合成例１４］
比較用のポリマー（ｃ－４）の合成
２００ｍｌの三口フラスコにＭＦＧを１１．４６ｇ加え、N_2を流しながら（８０ｍｌ／ｍｉｎ）８０℃で３０分加熱攪拌した。該N_2流量および温度を保ったまま、ＭＦＧ４５．８３ｇにメタクリル酸メチル１５．０２ｇ、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．７６ｇを溶解させ、前記２００ｍｌ三口フラスコに２時間かけて滴下し、滴下後４．５時間加熱攪拌した。さらに２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．３８ｇを加え９０℃に昇温し２時間攪拌し、下記構造のポリマー（ｃ－４）を７３．２ｇ得た（固形分２２．０８％）。ＧＰＣ法による重量平均分子量は３５０００であった。
【０３７９】
【化６９】



【０３８０】
［合成例１５］
比較用のポリマー（ｃ－５）の合成
２００ｍｌの三口フラスコにＭＦＧを１１．８７ｇ加え、N_2を流しながら（８０ｍｌ／ｍｉｎ）８０℃で３０分加熱攪拌した。該N_2流量および温度を保ったまま、ＭＦＧ３７．４２ｇにメタクリル酸１．２９ｇ、水１０ｇに２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸３．１１ｇを溶解させたもの、アクリル酸メチル５．１７ｇ、メタクリル酸メチル６．０１ｇ、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．７６ｇを溶解させ、前記２００ｍｌ三口フラスコに２時間かけて滴下し、滴下後４．５時間加熱攪拌した。さらに２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．３８ｇを加え９０℃に昇温し２時間攪拌し、下記構造のポリマー（ｃ－５）を７５．２ｇ得た（固形分２２．２２％）。ＧＰＣ法による重量平均分子量は３８０００であった。
【０３８１】

【化７０】



【０３８２】

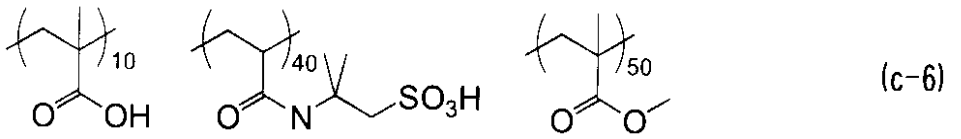
［合成例１６］

比較用のポリマー（ｃ－６）の合成

２００ｍｌの三口フラスコにＭＦＧを１３．２９ｇ加え、N_2を流しながら（８０ｍｌ／ｍｉｎ）８０℃で３０分加熱攪拌した。該N_2流量および温度を保ったまま、ＭＦＧ４３．１５ｇにメタクリル酸１．２９ｇ、水１０ｇに２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸１２．４４ｇを溶解させたもの、メタクリル酸メチル５．０１ｇ、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．７６ｇを溶解させ、前記２００ｍｌ三口フラスコに２時間かけて滴下し、滴下後４．５時間加熱攪拌した。さらに２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル０．３８ｇを加え９０℃に昇温し２時間攪拌し、下記構造のポリマー（ｃ－６）を８５．１６ｇ得た（固形分２２．０２％）。ＧＰＣ法による重量平均分子量は４００００であった。

【０３８３】

【化７１】



【０３８４】

＜実施例１～１０、比較例１～６＞

（支持体の作製）

厚さ０．３０ｍｍ、幅１０３０ｍｍのＪＩＳ Ａ １０５０アルミニウム板を用い、以下に示す表面処理を行った。

【０３８５】

［表面処理］

表面処理は、以下の（ａ）～（ｆ）の各種処理を連続的に行った。なお、各処理及び水洗の後にはニップローラで液切りを行った。

（ａ）アルミニウム板を苛性ソーダ濃度２６質量％、アルミニウムイオン濃度６．５質量％、温度７０℃でエッチング処理を行い、アルミニウム板を５ｇ／m^2溶解した。その後水洗を行った。

（ｂ）温度３０℃の硝酸濃度１質量％水溶液（アルミニウムイオン０．５質量％含む）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後水洗した。

【０３８６】

（ｃ）６０Ｈｚの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。この時の電解液は、硝酸１質量％水溶液（アルミニウムイオン０．５質量％、アンモニウムイオン０．００７質量％含む）、温度３０℃であった。交流電源は電流値がゼロからピークに達するまでの時間ＴＰが２ｍｓｅｃ、ｄｕｔｙ比１：１、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で２５Ａ／ｄｍ^2、電気量はアルミニウム板が陽極時

の電気量の総和で２５０Ｃ／ｃｍ^{2}であった。補助陽極には電源から流れる電流の５％を分流させた。その後水洗を行った。

【０３８７】

（ｄ）アルミニウム板を苛性ソーダ濃度２６質量％、アルミニウムイオン濃度６．５質量％でスプレーによるエッチング処理を３５℃で行い、アルミニウム板を０．２ｇ／ｍ^{2}溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後水洗した。

【０３８８】

（ｅ）温度６０℃の硫酸濃度２５質量％水溶液（アルミニウムイオンを０．５質量％含む）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後スプレーによる水洗を行った。

（ｆ）硫酸濃度１７０ｇ／リットル（アルミニウムイオンを０．５質量％含む）、温度３３℃、電流密度が５（Ａ／ｄｍ^2）で、５０秒間陽極酸化処理を行った。その後水洗を行った。この時の陽極酸化皮膜重量が２．７ｇ／ｍ^{2}であった。

このようにして得られたアルミニウム支持体の表面粗さＲａは０．２７μｍ（測定機器；東京精密（株）製サーフコム、触針先端径２ミクロンメーター）であった。

【０３８９】

（下塗り層）

表１に示す特定ポリマー又は比較ポリマーを用いて、下記下塗り剤塗布液を調製し、上記表面処理したアルミニウム支持体にワイヤーバーにて塗布し、９０℃３０秒間乾燥した。塗布量は８ｍｇ／ｍ^{2}であった。

（下塗り層用塗布液）

・特定ポリマー又は比較ポリマー（表１に記載）	０．０４ｇ
・メタノール	２７ｇ
・イオン交換水	３ｇ

【０３９０】

（感光層）

下記感光層塗布液を調製し、上記の下塗り層を塗布したアルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布した。乾燥は、温風式乾燥装置にて１１５℃で３４秒間行った。乾燥後の被覆量は１．４～２．０ｇ／ｍ^{2}であった。

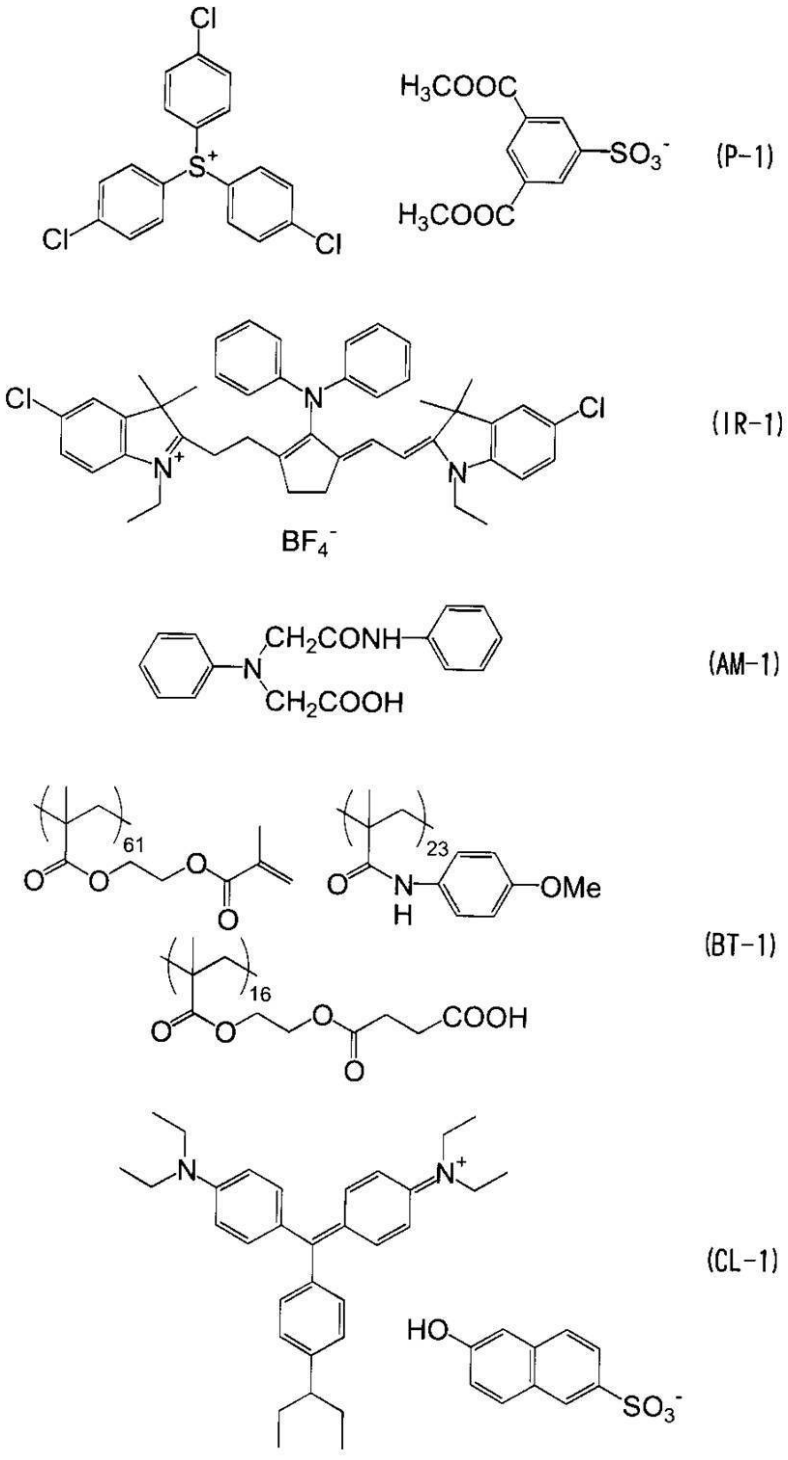
［感光層塗布液］

・赤外線吸収剤（ＩＲ－１）	０．０７４ｇ
・重合開始剤（Ｐ－１）	０．３００ｇ
・共感助剤（ＡＭ－１）	０．１６１ｇ
・重合性化合物（Ａ－ＢＰＥ－４、新中村化学工業（株））	１．００ｇ
・バインダーポリマー（ＢＴ－１、Ｍｗ＝８万）	１．００ｇ
・着色剤（ＣＬ－１）	０．０４ｇ
・フッ素系界面活性剤	０．０１６ｇ
（メガファックＦ－７８０－Ｆ　大日本インキ化学工業（株）、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）３０質量％溶液）	
・メチルエチルケトン	１０．４ｇ
・メタノール	５．１６ｇ
・１－メトキシ－２－プロパノール	１０．４ｇ

尚、重合開始剤（Ｐ－１）、赤外線吸収剤（ＩＲ－１）、添加剤（ＡＭ－１）、バインダーポリマー（ＢＴ－１）、及び着色剤（ＣＬ－１）の構造を以下に示す。

【０３９１】

【化７２】



【０３９２】

（保護層（オーバーコート層））

上記の感光層表面に、ポリビニルアルコール（ケン化度９８モル％、重合度５００）と、ポリビニルピロリドン（ＢＡＳＦ社製、ルビスコールＫ－３０）と、の混合水溶液をワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて１２５℃７５秒間乾燥させて、平版印刷版原版を得た。なお、ポリビニルアルコール／ポリビニルピロリドンの含有量は４／１質量％であり、塗布量は（乾燥後の被覆量）は２．３０ｇ／ｍ^{2}であった。

【０３９３】

（平版印刷版原版の評価）
（１）感度評価
得られた平版印刷版原版を、水冷式４０W赤外線半導体レーザーを搭載したＣｒｅｏ社製Ｔｒｅｎｄｓｅｔｔｅｒ３２４４ＶＸにて、解像度１７５ｌｐｉ、外面ドラム回転数１５０ｒｐｍ、０～８Wの範囲で出力をｌｏｇＥの値で０．１５ずつ増加させて露光した。なお、露光は２５℃５０％ＲＨの条件下で行った。露光後、水道水による水洗により保護層を除去した後、富士写真フイルム社製ＬＰ－１３１０ＨＩＩを用い、３０℃１２秒で現像した。現像液は、富士フイルム（株）社製ＤＶ－２の１：４水希釈水を用い、フィニッシャーは、富士フイルム（株）社製ＧＮ－２Ｋの１：１水希釈液を用いた。
現像して得られた平版印刷版の画像部濃度をマクベス反射濃度計ＲＤ－９１８を使用し、該濃度計に装備されている赤フィルターを用いてシアン濃度を測定した。測定した濃度が０．８を得るのに必要な露光量の逆数を感度の指標とした。なお、評価結果は、実施例１で得られた平版印刷版の感度を１００とし、他の平版印刷版の感度はその相対評価とした。値が大きいほど、感度が優れていることになる。結果を表１に示す。
【０３９４】
（２）生保存性評価（経時安定性評価）
未露光状態の平版印刷版原版を、４５℃７５％ＲＨで３日間保存した後、下記の方法で露光・現像して、非画像部濃度をマクベス反射濃度計ＲＤ－９１８を使用し測定した。また、作製直後の平版印刷版原版についても、同様の方法で露光・現像を行い、非画像部濃度を測定した。本実施例においては、それらの非画像部濃度の差Δ（Δｆｏｇ）を求め、生保存性の指標とした。Δの値が小さいほど生保存性がよく、０．０２以下が実用上問題ないレベルである。結果を表１に示す。
【０３９５】
（露光・現像）
得られた平版印刷版原版を、水冷式４０W赤外線半導体レーザーを搭載したＣｒｅｏ社製Ｔｒｅｎｄｓｅｔｔｅｒ３２４４ＶＸにて、解像度１７５ｌｐｉのベタ濃度画像を、出力８W、外面ドラム回転数２０６ｒｐｍ、版面エネルギー１００ｍＪ／ｃｍ^{2}で露光した。露光後、水道水による水洗により保護層を除去した後、（１）感度評価の現像工程と同じ方法で現像した。
【０３９６】
（３）耐刷性及び印刷汚れ性評価
作製された平版印刷版原版を、水冷式４０W赤外線半導体レーザーを搭載したＣｒｅｏ社製Ｔｒｅｎｄｓｅｔｔｅｒ３２４４ＶＸにて、解像度１７５ｌｐｉの８０％平網画像を、出力８W、外面ドラム回転数２０６ｒｐｍ、版面エネルギー１００ｍＪ／ｃｍ^{2}で露光した。露光後、水道水による水洗により保護層を除去した後、（１）感度評価の現像工程と同じ方法で現像した。そして、得られた平版印刷版を、小森コーポレーション（株）製印刷機リスロンを用いて、１万枚印刷する毎に、富士写真フイルム（株）社製マルチクリーナーにより版材の表面からインクを拭き取る作業を繰り返しつつ印刷を行い、刷了枚数を耐刷性の指標とした。結果を表１に示す。
【０３９７】
また、耐刷性の評価時に、印刷汚れ性（強制経時前）として、非画像部のインキ汚れを目視で１０段階評価した。更に、４５℃７５％ＲＨで３日間保存し、強制経時を行った平版印刷版原版に対しても、同様の方法で印刷汚れ性（強制経時後）を評価した。数字が大きいほど耐汚れ性に優れることを示す。評価が８以上は実用的なレベルであり、評価６では許容される下限である。結果を表１に示す。
【０３９８】

【表１】

	特定ポリマー又は比較ポリマー	評価結果				
		感度	生保存性 Δｆｏｇ	耐刷性（枚）	印刷汚れ性	
					強制経時前	強制経時後
実施例1	例示化合物：(ａ－１)	100	0	１０万	8	8
実施例2	例示化合物：(ａ－２)	100	0	１０万	9	8
実施例3	例示化合物：(ａ－３)	100	0	１０万	10	10
実施例4	例示化合物：(ａ－４)	100	0	１０万	10	10
実施例5	例示化合物：(ａ－５)	100	0	１０万	10	10
実施例6	例示化合物：(ａ－６)	100	0	１０万	10	10
実施例7	例示化合物：(ａ－７)	100	0	９万	10	10
実施例8	例示化合物：(ａ－８)	100	0	１１万	8	7
実施例9	例示化合物：(ａ－９)	100	0	１２万	10	10
実施例10	例示化合物：(ａ－１０)	100	0	１０万	10	10
比較例1	(ｃ－１)	100	0	５万	6	5
比較例2	(ｃ－２)	100	0	１０万	5	5
比較例3	(ｃ－３)	100	0	１０万	6	5
比較例4	(ｃ－４)	100	0	１０万	3	2
比較例5	(ｃ－５)	100	0	８万	4	3
比較例6	(ｃ－６)	100	0	５万	3	3

【０３９９】

表１に明らかなように、本発明の平版印刷版原版は、耐刷性、及び印刷汚れ性のいずれもが優れていることがわかる。

【０４００】

＜実施例１１～２０、比較例７～１２＞

（支持体）

実施例１で作製した支持体を用いた。

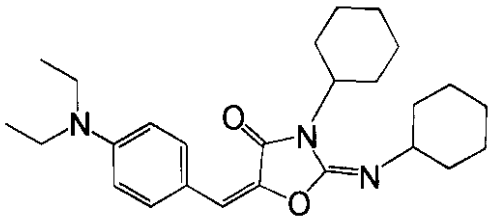
【０４０１】

（下塗り層）

表２に示す特定ポリマー又は比較ポリマーを用いて、下記下塗り剤塗布液を調製し、上記表面処理したアルミニウム支持体にワイヤーバーにて塗布し、９０℃３０秒間乾燥した

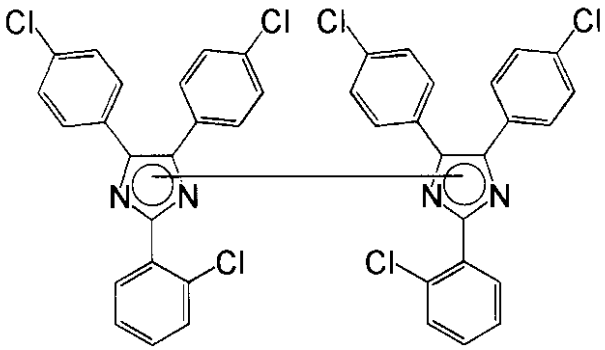
。塗布量は８ｍｇ／ｍ^{2}であった。
（下塗り層用塗布液）
・特定ポリマー又は比較ポリマー（表２に記載）　０．０４ｇ
・メタノール　２７ｇ
・イオン交換水　３ｇ
【０４０２】
（感光層）
下記感光層塗布液を調製し、上記の下塗り層を塗布したアルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布した。乾燥は、温風式乾燥装置にて１００℃で６０秒間行った。乾燥後の被覆量は１．３ｇ／ｍ^{2}であった。
［感光層塗布液］
・増感色素（Ｘ－１）　０．２０ｇ
・重合開始剤（Ｐ－２）　０．１８ｇ
・重合性化合物（グリセリンメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、共栄社化学工業（株））　１．８ｇ
・バインダーポリマー（アリルメタクリレート／メタクリル酸／Ｎ－イソプロピルアクリルアミド　共重合モル比　６７／１３／２０）ＧＰＣで求めた重量平均分子量１３万　１．９ｇ
・添加剤（Ｓ－１）　０．２２ｇ
・可塑剤（Ｔ－１）　０．２２ｇ
・フッ素系界面活性剤　０．０６ｇ
（メガファックＦ－１７７：大日本インキ化学工業（株）製）
・熱重合禁止剤　０．０５ｇ
（Ｎ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミシアルミニウム塩）
・下記組成の顔料分散物　１．７ｇ
・メチルエチルケトン　２９．５ｇ
・プロピレングリコールモノメチルエーテル　２９．５ｇ
尚、重合開始剤（Ｐ－２）、増感色素（Ｘ－１）、添加剤（Ｓ－１）、及び可塑剤（Ｔ－１）の構造を以下に示す。
【０４０３】
顔料分散物の組成
・Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１５：６　１５質量部
・アリルメタクリレート／メタクリル酸共重合体　１０質量部
・（共重合モル比８３／１７）
・シクロヘキサノン　１５質量部
・メトキシプロピルアセテート　２０質量部
・プロピレングリコールモノメチルエーテル　４０質量部
【０４０４】

【化７３】

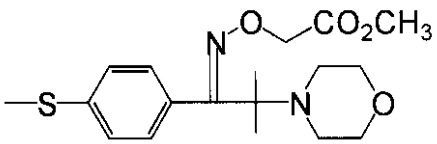


(X-1)

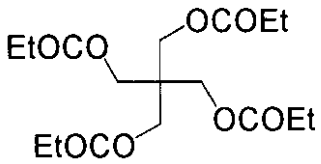
λmax = 385 nm



(P-2)



(S-1)



(T-1)

【０４０５】

（保護層（オーバーコート層））

上記の感光層表面に、ポリビニルアルコール（ケン化度９８モル％、重合度５００）と、ポリビニルピロリドン（ＢＡＳＦ社製、ルビスコールＫ－３０）と、の混合水溶液をワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて１２５℃７５秒間乾燥させて、平版印刷版原版を得た。なお、ポリビニルアルコール／ポリビニルピロリドンの含有量は４／１質量％であり、塗布量は（乾燥後の被覆量）は２．３０ｇ／ｍ^{2}であった。

【０４０６】

（平版印刷版原版の評価）

（１）感度評価

得られた平版印刷版原版を、４００ｎｍの半導体レーザーで露光し感度評価を行った。

ベタ画像露光および、１インチ当たりのドットライン数が１７５であり、網点の濃度が１インチごとに１％刻みで１から９９％となる網点画像露光を行った。露光した各感材を下記組成の現像液に２５℃、１０秒間浸漬し、現像を行い、画像ができるその最小露光量からそれぞれの露光条件での感度をｍＪ／ｃｍ^{2}単位で算出し、それらの逆数を感度の指標とした。この数値が大きい方が高感度である。なお、表２に記載の評価結果は、実施例１１で得られた平版印刷版の感度を１００とし、他の平版印刷版の感度はその相対評価とした。値が大きいほど、感度が優れていることになる。結果を表２に示す。

【０４０７】

（現像液の組成）

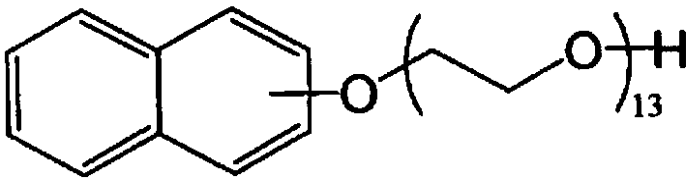
下記組成からなるｐＨ１２．０の水溶液を現像液とした。

・水酸化カリウム	０．２ｇ
・１Ｋケイ酸カリウム（SiO_2／K_2O＝１．９）	２．４ｇ
・下記化合物Ａ	５．０ｇ
・エチレンジアミンテトラ酢酸・４Ｎａ塩	０．１ｇ
・水	９１．３ｇ

【０４０８】

【化７４】

化合物Ａ



【０４０９】

（２）生保存性評価（保存安定性の評価）

上記感度評価を行った印刷版上の露光機の描画設定２０％、３０％、４０％、５０％の網点面積をＣｅｎｔｕｒｆａｘ社製ｃｃＤＯＴで実測した値の平均値X_0と、同じ印刷版を高温条件下（６０℃）に１０日間保存後に高温保存前と全く同光量でレーザー露光し、同様に現像処理を行った後に実測した２０％、３０％、４０％、５０％の網点面積値の平均値X_{10}の差（X_0-X_{10}）を求めた。この（X_0-X_{10}）値が小さいほど保存安定性が良好であり、５以下であることが保存安定性において良好といえる。結果を表２に示す。

【０４１０】

（３）耐刷性及び印刷汚れ性評価

作製された平版印刷版原版を、４００ｎｍの半導体レーザーを用いて、版面エネルギー９０μＪ／ｃｍ^{2}で露光した。露光後、水道水による水洗により保護層を除去した後、（１）感度評価の現像工程と同じ方法で現像した。そして、得られた平版印刷版を、小森コーポレーション（株）製印刷機リスロンを用いて、１万枚印刷する毎に、富士写真フイルム（株）社製マルチクリーナーにより版材の表面からインクを拭き取る作業を繰り返しつつ印刷を行い、刷了枚数を耐刷性の指標とした。結果を表２に示す。

【０４１１】

また、耐刷性の評価時に、印刷汚れ性（強制経時前）として、非画像部のインキ汚れを目視で１０段階評価した。更に、４５℃７５％ＲＨで３日間保存し、強制経時を行った平版印刷版原版に対しても、同様の方法で印刷汚れ性（強制経時後）を評価した。数字が大きいほど耐汚れ性に優れることを示す。評価が８以上は実用的なレベルであり、評価６で

は許容される下限である。結果を表２に示す。

【０４１２】

【表２】

	特定ポリマー又は比較ポリマー	評価結果				
		感度	生保存性 X_0-X_{10}	耐刷性（枚）	印刷汚れ性	
					強制経時前	強制経時後
実施例11	例示化合物：（ａ－１）	100	0	１０万	8	8
実施例12	例示化合物：（ａ－２）	100	0	１０万	9	8
実施例13	例示化合物：（ａ－３）	100	0	１０万	10	10
実施例14	例示化合物：（ａ－４）	100	0	１０万	10	10
実施例15	例示化合物：（ａ－５）	100	0	１０万	10	10
実施例16	例示化合物：（ａ－６）	100	0	１０万	10	10
実施例17	例示化合物：（ａ－７）	100	0	９万	10	10
実施例18	例示化合物：（ａ－８）	100	0	１１万	8	7
実施例19	例示化合物：（ａ－９）	100	0	１２万	10	10
実施例20	例示化合物：（ａ－１０）	100	0	１０万	10	10
比較例 7	（ｃ－１）	100	0	５万	6	5
比較例 8	（ｃ－２）	100	0	１０万	5	5
比較例 9	（ｃ－３）	100	0	１０万	6	5
比較例10	（ｃ－４）	100	0	１０万	3	2
比較例11	（ｃ－５）	100	0	８万	4	3
比較例12	（ｃ－６）	100	0	５万	3	3

【０４１３】

表２に明らかなように、本発明の平版印刷版原版は、耐刷性、及び印刷汚れ性のいずれもが優れていることがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者　大屋　豊尚
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内
(72)発明者　有村　啓佑
静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内

審査官　倉本　勝利

(56)参考文献　国際公開第２００６／０２８４４０（WO，Ａ１）
特開２００７－２４８８６３（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－０９８７１０（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２１５２６３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０３Ｆ７／００；Ｇ０３Ｆ７／００４－７／１８；７／２６－７／４２