

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 563**

51 Int. Cl.:

B41C 1/10 (2006.01)

B41M 5/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.1997 E 04016020 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 1464487**

54 Título: **Método para fabricar una plancha de impresión litográfica fotosensible positiva**

30 Prioridad:

06.08.1996 JP 20701396

14.11.1996 JP 30272296

22.01.1997 JP 926497

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.05.2015

73 Titular/es:

AGFA GRAPHICS NV (50.0%)

Septestraat 27

2640 Mortsel, BE y

EASTMAN KODAK COMPANY (50.0%)

72 Inventor/es:

NAGASAKA, HIDEKI y

MURATA, AKIHISA

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 536 563 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para fabricar una plancha de impresión litográfica fotosensible positiva

La presente invención hace referencia a un método para aplicar un recubrimiento de una composición fotosensible positiva sensible a un haz de luz de una longitud de onda de entre 650 y 1.300 nm, en particular una composición fotosensible positiva adecuada para la fabricación directa de una plancha mediante un láser semiconductor o un láser YAG, obteniendo así una plancha de impresión litográfica fotosensible positiva.

De manera paralela a los avances tecnológicos en el tratamiento de imágenes por ordenador, cabe destacar un sistema directo, fotosensible o termosensible, para la fabricación de planchas en el que la imagen en el material fotoresistente se forma directamente a partir de la información de la imagen digital mediante un haz láser o cabezal térmico sin utilizar una película de enmascaramiento de sales de plata. En especial, ha existido un gran interés en ejecutar un sistema directo, fotosensible y con láser de alta resolución para la fabricación de una plancha empleando un láser semiconductor o láser YAG de gran potencia con el fin de reducir la luz ambiental necesaria durante la fabricación de la plancha y los costes de fabricación de la misma.

Por otra parte, al igual que sucede en los métodos de formación de imágenes en los que se utiliza la fotosensibilidad al láser o la termosensibilidad, hasta la fecha se conocía un método de formación de imágenes en color mediante un tinte de transferencia sublimable y un método de preparación de una plancha de impresión litográfica. Un ejemplo de éste último es un método de preparación de una plancha de impresión litográfica mediante la reacción de curado de un compuesto diazo (como el que figura en los documentos JP-A 52-151024, JP-B 2-51732, JP-A 50-15603, JP-B 3-34051, JP-B 61-21831, JP-B 60-12939 y la patente US-P 3 664 737) o un método para la preparación de una plancha de impresión litográfica mediante la reacción de descomposición de la nitrocelulosa (como el que figura en los documentos JP-A 50-102403 y JP-A 50-102401).

En los últimos años se ha propuesto una técnica en la que se combina una fotorresina de amplificación química con un tinte absorbente de haz de luz con una longitud de onda larga. Por ejemplo, el documento JP-A 6-43633 describe un material fotosensible en el que un tinte squarilio específico se combina con un generador de fotoácido y un aglutinante.

Además, como técnica de este tipo, se ha propuesto una técnica para la preparación de una plancha de impresión litográfica mediante la exposición de una capa fotosensible que contiene un tinte absorbente de rayos infrarrojos, un ácido latente de Bronsted, una resina resol y una resina tipo novolac en un patrón de imagen establecido, por ejemplo, mediante un láser semiconductor (JP-A-7-20629). También se ha propuesto la misma técnica usando un compuesto s-triazina en lugar del mencionado ácido latente de Bronsted (JP-A 7-271029).

Sin embargo, desde un punto de vista práctico, estas técnicas convencionales no resultaban necesariamente adecuadas en su funcionamiento. Un problema de gran importancia es que, en el caso de dicha plancha fotosensible de amplificación química, solía ser esencial contar con una etapa de tratamiento térmico tras la exposición. Sin embargo, debido a las variaciones en las condiciones del tratamiento térmico, la estabilidad de la calidad de la imagen obtenida de este modo no siempre resultaba adecuada, por lo cual es preferible disponer de una técnica que no comprenda dicha etapa. En los documentos JP-A 7-20629 y JP-A 7-271029 citados anteriormente se propone un método para la obtención de una imagen positiva que no requiere el susodicho postratamiento térmico. A pesar de ello, no se exponen Ejemplos específicos ni se describe un procedimiento ni un método para la obtención de dichas imágenes positivas. Además, en dicha técnica el material fotosensible también es sensible a la luz ultravioleta, por lo que es necesario llevar a cabo la operación con luz amarilla que no contenga luz ultravioleta, lo cual presenta complicaciones desde el punto de vista de la eficiencia de la operación.

Además, en la patente US 5 491 046 se propone un procedimiento para la preparación de planchas, más concretamente un método de exposición que emplea la composición descrita, pero no se proporciona ningún Ejemplo de imagen positiva.

El documento JP-A 60-175046 también describe una composición sensible a la radiación que contiene una resina fenólica soluble en álcali y una sal de onium sensible a la radiación fotosoluble. Dicho documento revela que en la composición, la fotodescomposición de la sal de onium induce la readquisición de la solubilidad de la resina, con lo que se satisfacen los requisitos básicos de un sistema fotosoluble. Además, se revela que la sal de onium puede sensibilizarse mediante un espectro electromagnético de intervalo amplio (luz ultravioleta, luz visible e incluso luz infrarroja).

Dicha imagen se forma esencialmente por una diferencia de solubilidad en un revelador, entre una área expuesta y una área no expuesta. Para generar tal diferencia, es frecuente que uno de los componentes de la composición experimente un cambio químico, y para inducir dicho cambio químico, suele requerirse un aditivo como un generador de fotoácido, un iniciador de radicales, un agente de reticulación o un sensibilizador, lo cual complica este sistema.

Materiales de plancha de impresión litográfica positiva que son sensibles a la radiación infrarroja y que funcionan a base de la descomposición química de un generador de fotoácido y que /son sensibles a la luz blanca que contiene luz ultravioleta, se han descrito también en los documentos WO 96/20429, DE 4426820 y US 5466557.

5 En el documento W0 97/39894, parte del cual constituye el estado de la técnica según el Art. 54(3) EPC, se divulgan materiales de plancha de impresión litográfica positiva que son sensibles a la radiación infrarroja y que no funcionan a base de cambio químico. Sin embargo, este documento no divulga ninguna información sobre los métodos utilizados para granular y anodizar un soporte de aluminio.

La presente invención se ha realizado teniendo en cuenta los diversos problemas descritos previamente.

10 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para fabricar una plancha de impresión litográfica fotosensible positiva cuya construcción sea sencilla y apropiada para el registro directo, por ejemplo mediante un láser semiconductor o YAG, y que tenga una alta sensibilidad y una estabilidad de almacenamiento excelente.

15 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para fabricar una plancha de impresión litográfica fotosensible positiva altamente sensible a la radiación infrarroja y que no requiera tratamiento térmico tras la exposición.

20 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para fabricar una plancha de impresión litográfica fotosensible positiva que no requiera operaciones con luz amarilla y donde la operación pueda realizarse con luz blanca ordinaria que contenga luz ultravioleta.

Otro objeto adicional de la presente invención es proporcionar un método para fabricar una plancha de impresión litográfica fotosensible positiva con excelentes características de endurecimiento térmico como plancha de impresión litográfica.

25 Otro objeto adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de planchas en el que una plancha de impresión litográfica fotosensible positiva pueda exponerse a una alta sensibilidad.

Tales objetos de la presente invención pueden alcanzarse mediante el método como se define en la reivindicación 1.

30 A continuación, se describe la presente invención en detalle haciendo referencia a las realizaciones preferidas.

35 Hasta ahora, se conocía como composición fotosensible positiva un sistema que contenía una resina soluble en álcali y un compuesto con un grupo o-quinona diazida como componente causante de la fotosensibilidad. Se cree que con este sistema, tras la irradiación con luz ultravioleta que puede ser absorbida por el grupo que contiene el grupo o-quinona diazida, la fracción diazo se descompone hasta formar finalmente ácido carboxílico, con lo cual aumenta la solubilidad alcalina de la resina y de tal forma que la área expuesta solo se disolvería en el revelador alcalino para formar la imagen. Además, en la composición descrita en el documento JP-A 60-175046 mencionada anteriormente la fotodescomposición de la sal de onium susceptible de descomposición contribuye a la solubilidad de la resina. En estos sistemas tiene lugar principalmente un cambio químico de un componente de la composición fotosensible.

40 Sorprendentemente, la composición fotosensible utilizada en el método de la presente invención es capaz de formar una imagen positiva con un sistema muy sencillo de un tinte absorbente de luz como un material de conversión fototérmica y una resina soluble en álcali en la que no se prevé ningún cambio químico.

45 La razón por la cual la composición fotosensible de la presente invención proporciona un efecto tan excelente no se conoce en profundidad. Sin embargo, se cree que la energía lumínica absorbida por el tinte absorbente de luz como el material de conversión fototérmica se transforma en calor y que la resina soluble en álcali en la área sometida al calor experimenta un cambio de tipo no químico, como por ejemplo un cambio de configuración. Ello aumenta la solubilidad alcalina de dicha área, pudiendo así formarse la imagen con un revelador alcalino.

50 Este efecto puede deberse principalmente a un cambio de tipo no químico. Ello se atribuye, por ejemplo, a un fenómeno reversible que implica que al calentar la composición fotosensible irradiada utilizada en el método de la presente invención hasta aproximadamente 50 °C durante 24 horas, la solubilidad alcalina de la área expuesta, incrementada inmediatamente después de la exposición, suele volver a un estado próximo al estado anterior a la exposición. Por ende, en la presente invención se utiliza una composición fotosensible positiva que contiene un tinte absorbente de luz como un material de conversión fototérmica y una resina soluble en álcali, en la que la composición fotosensible positiva tiene la característica representada por $B < A$, donde A es la solubilidad en el revelador alcalino de una parte expuesta de la composición y B es la solubilidad en los álcalis tras el calentamiento de la área expuesta. Además, se ha examinado la relación entre la temperatura de transición vítrea (o la temperatura de ablandamiento) de la propia composición fotosensible y la probabilidad del fenómeno reversible. Los resultados del examen indican que cuanto menor es la temperatura, más se incrementa la probabilidad de que se produzca el fenómeno. Esto también respalda el mecanismo descrito anteriormente.

65 En consecuencia, es necesario entender que los componentes constituyentes esenciales de la composición fotosensible positiva utilizada en el método de la presente invención son únicamente un tinte absorbente de luz como

5 un material de conversión fototérmica del componente (a) y un compuesto de peso molecular elevado del
componente (b), y no se requiere sustancialmente un material que incrementa la solubilidad alcalina de una resina
soluble en álcali por la acción de la radiación activa, como por ejemplo el compuesto mencionado anteriormente, que
contiene un grupo o-quinona diazida, o un material como una combinación de un compuesto (un generador de
10 fotoácido) que forma un ácido por radiación activa con un compuesto cuya solubilidad en un revelador aumenta por
la acción del ácido. Además, la composición fotosensible positiva utilizada en el método de la presente invención se
utiliza exclusivamente para la formación de una imagen positiva y no se requiere sustancialmente un material que se
torne insoluble en el revelador por la acción de la radiación activa, como por ejemplo la resina diazo, un agente de
reticulación y una combinación de un monómero etilénico con un iniciador de la polimerización, que se utilizan como
15 componentes de una composición fotosensible negativa, y un sensibilizador para la activación de los mismos. Por lo
tanto, la composición utilizada en el método de la presente invención se distingue claramente de una composición
fotosensible que resulta útil tanto como composición fotosensible positiva como negativa. Además, la composición
utilizada en el método de la presente invención no contiene un compuesto susceptible de experimentar un efecto de
sensibilización fotoquímica por la acción del tinte absorbente de luz y se distingue claramente de la composición
descrita en el documento JP-A 60-175046.

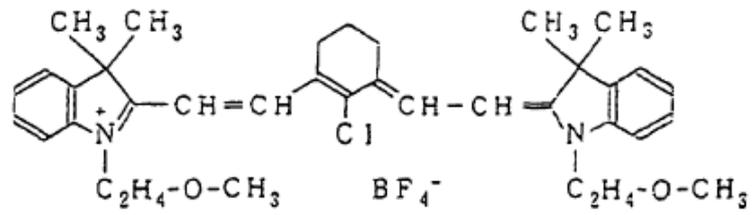
20 Tal y como se describe más adelante, la composición fotosensible positiva utilizada en el método de la presente
invención puede contener un agente inhibidor de la solubilidad (inhibidor de la disolución) capaz de disminuir la
solubilidad alcalina de la capa fotosensible antes de su exposición.

25 A continuación se describe un tinte absorbente de la luz como el primer componente de la composición fotosensible
positiva utilizada en el método de la presente invención. El tinte absorbente de la luz presenta una banda de
absorción que cubre parte o la totalidad de la región de longitudes de onda de entre 650 y 1.300 nm. El tinte
absorbente de la luz que, preferiblemente, debe utilizarse en la presente invención es un compuesto que absorbe de
30 forma efectiva la luz en una región de longitudes de onda de entre 650 y 1.300 nm que no absorbe sustancialmente,
o que absorbe sin ser sustancialmente sensible a la luz en una región ultravioleta, y que no modifica la composición
fotosensible por la débil radiación ultravioleta que puede contener la luz blanca. En la Tabla 1 se presentan ejemplos
específicos de este tipo de tintes absorbentes de la luz.

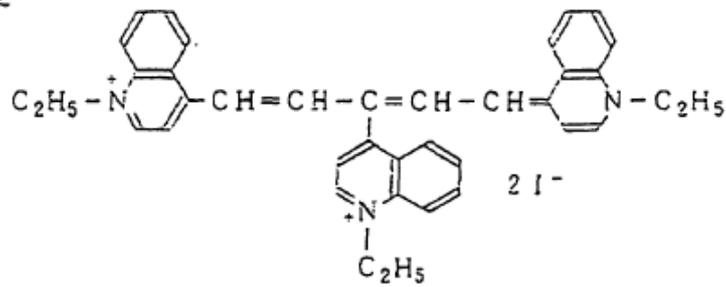
30

Tabla 1

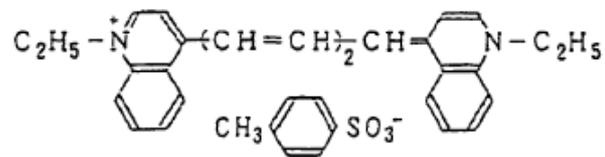
S-1



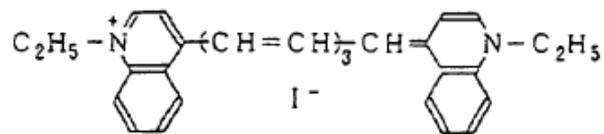
S-2



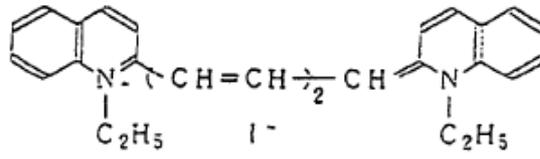
S-3



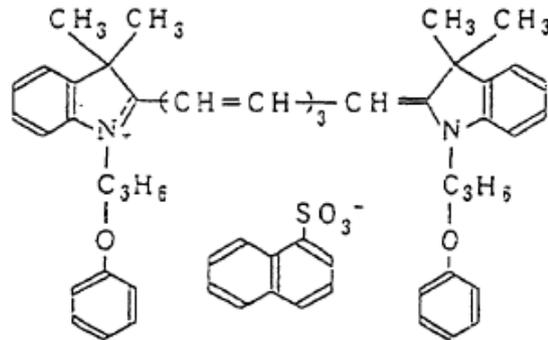
S-4



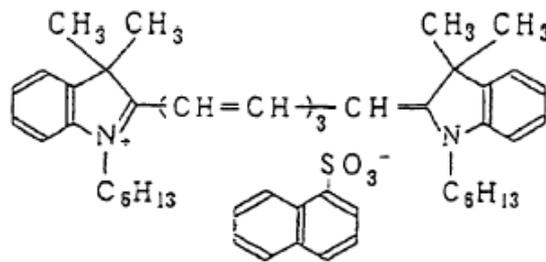
S-5



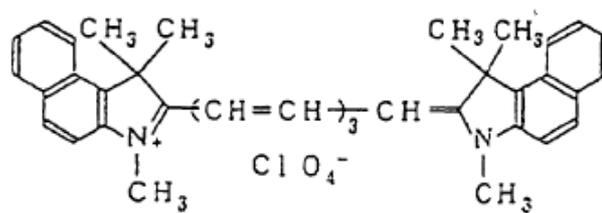
S-6



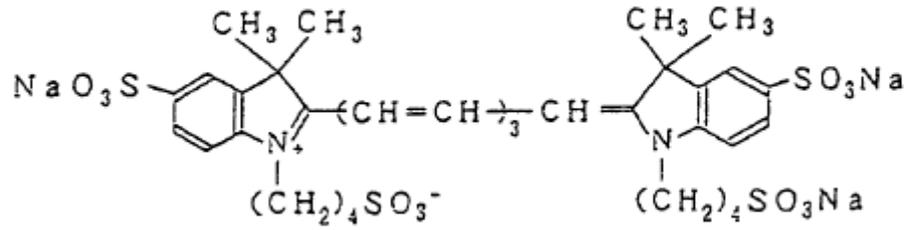
S-7



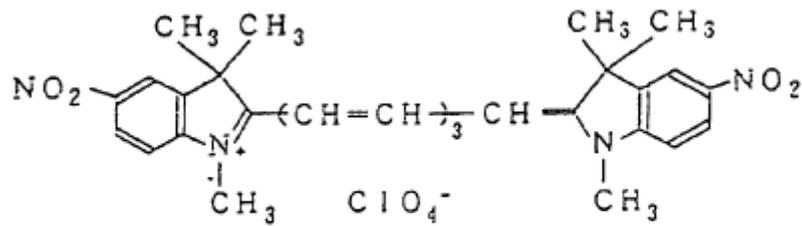
S-8



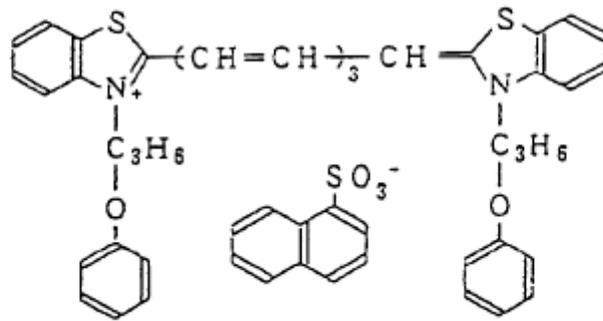
S-9



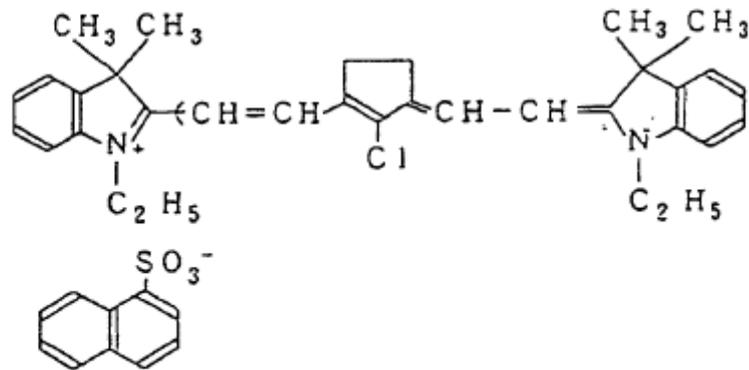
S-10



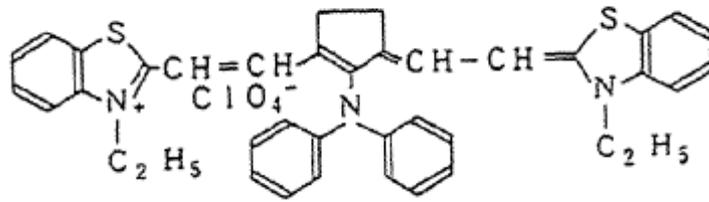
S-11



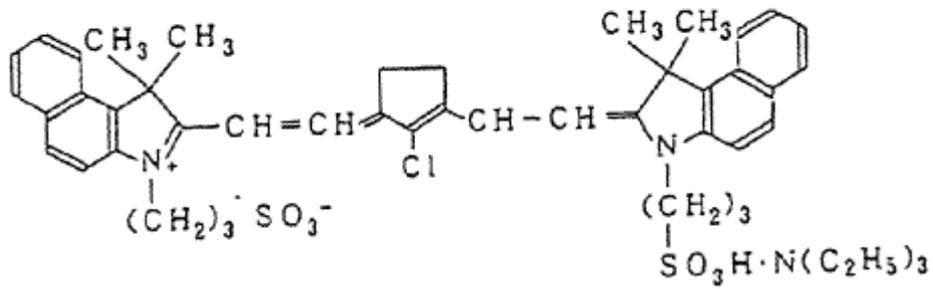
S-12



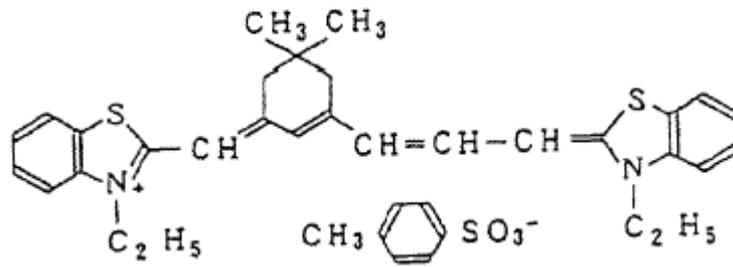
S-13



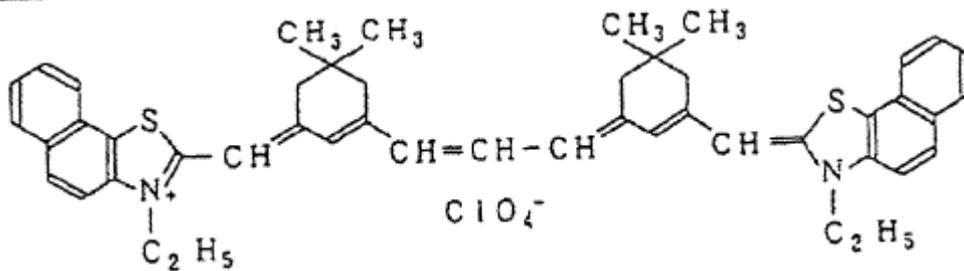
S-14



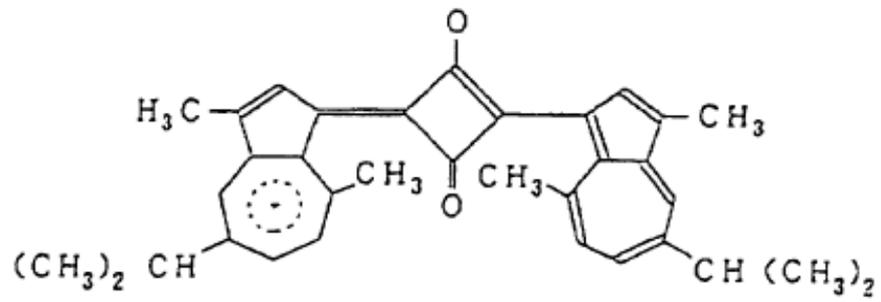
S-15



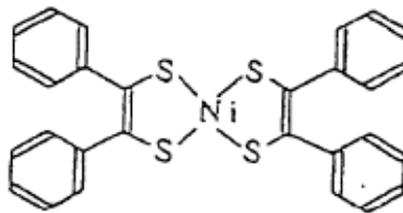
S-16



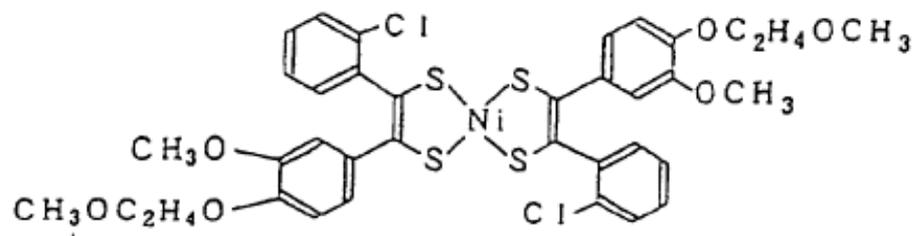
S-17



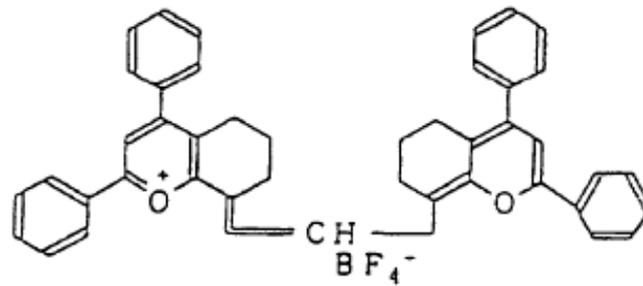
S-18



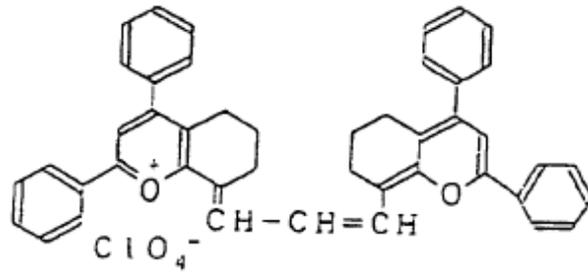
S-19



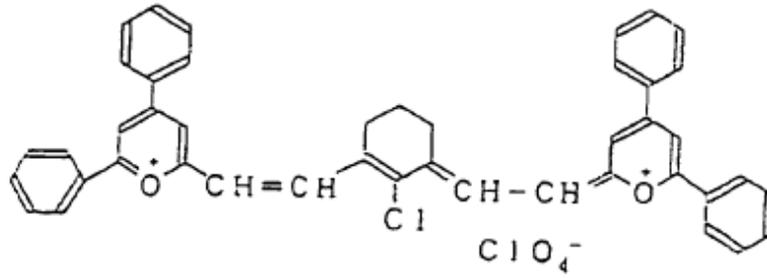
S-20



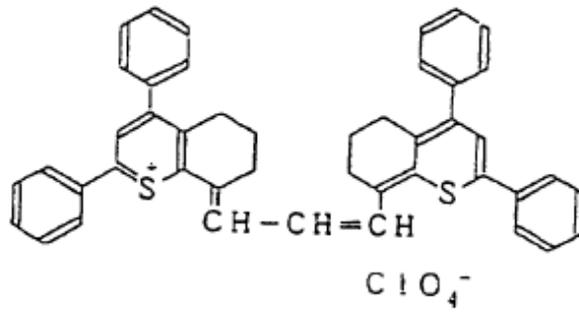
S-21



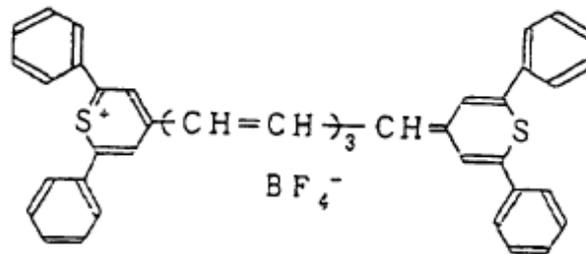
S-22



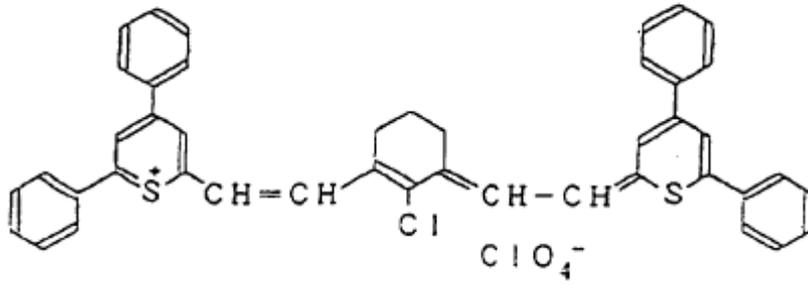
S-23



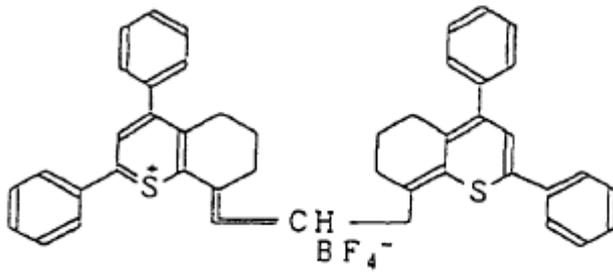
S-24



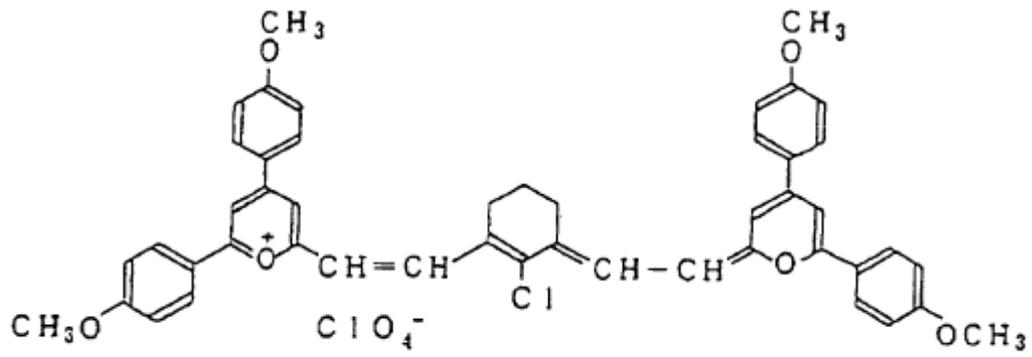
S-25



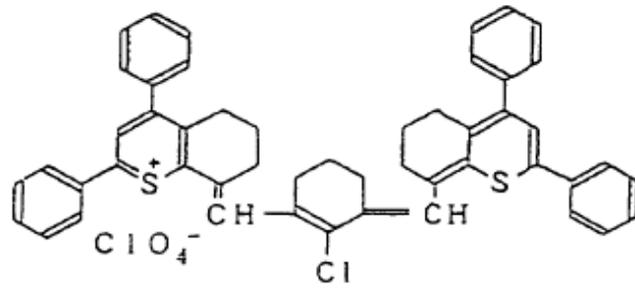
S-26



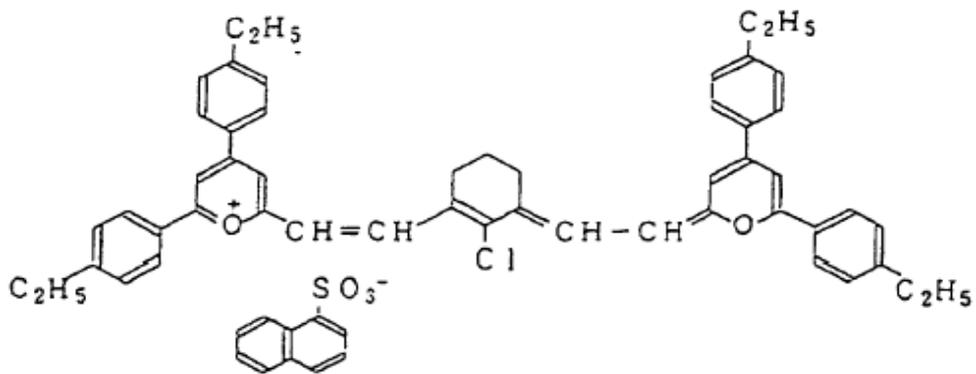
S-27



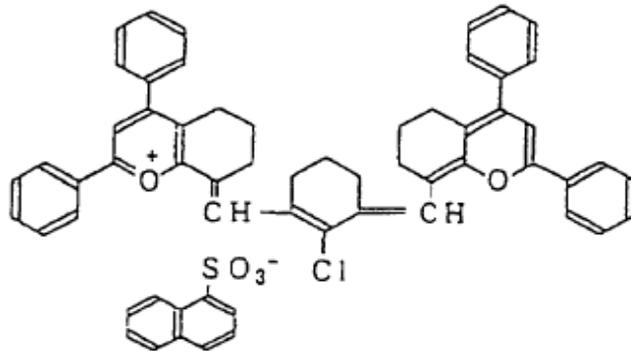
S - 28



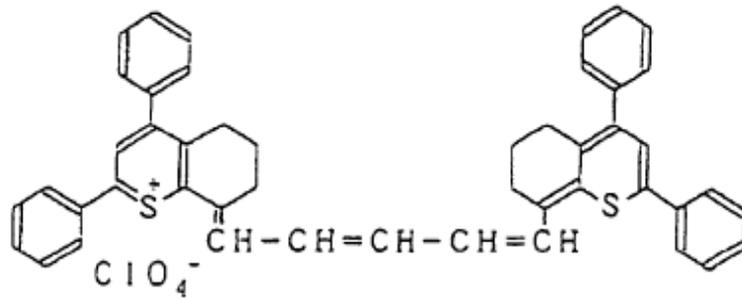
S - 29



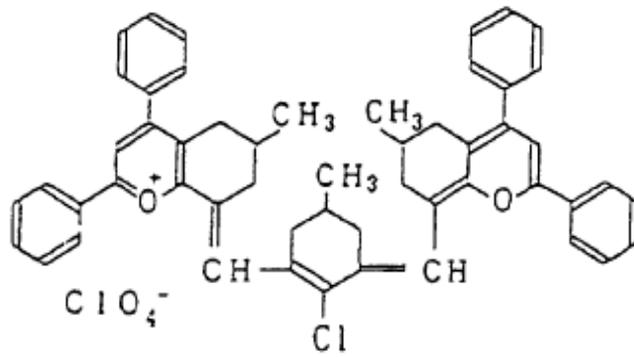
S - 30



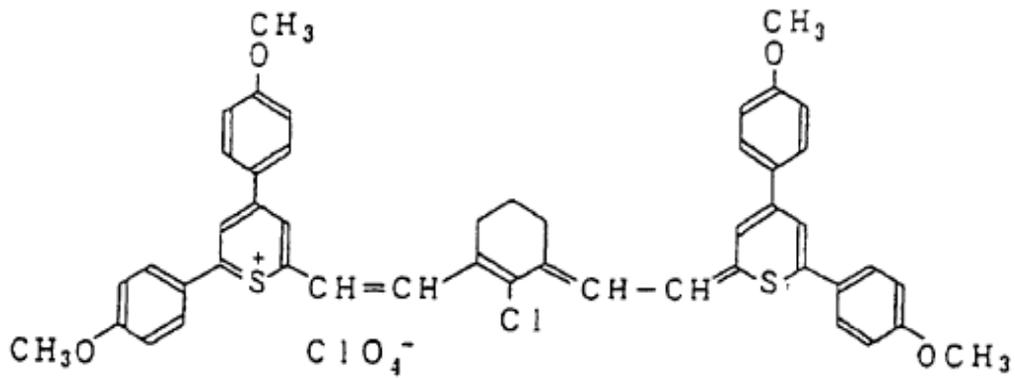
S-31



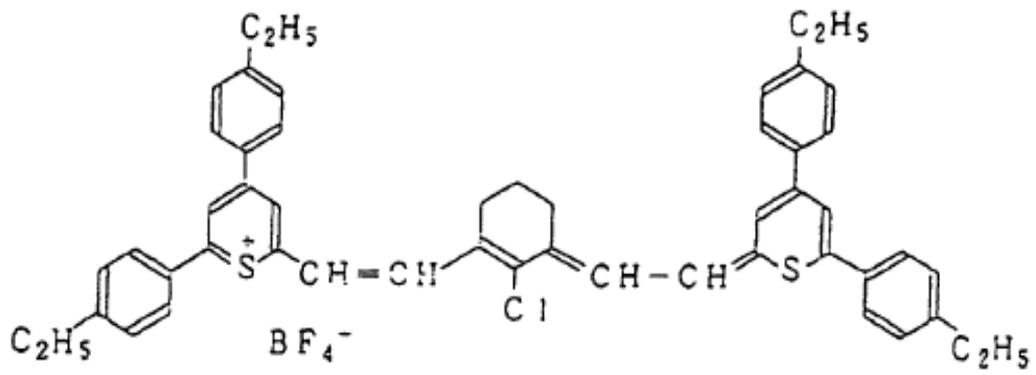
S-32



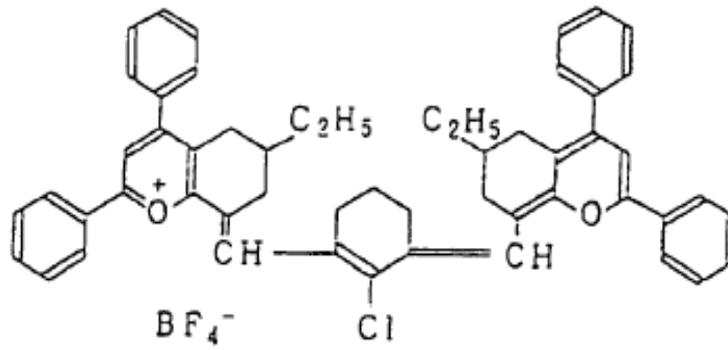
S-33



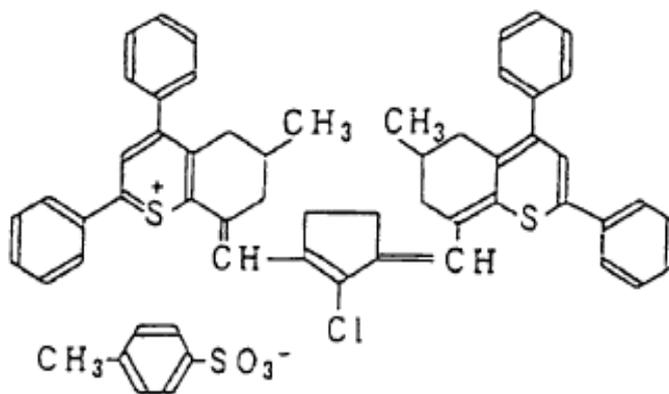
S-34

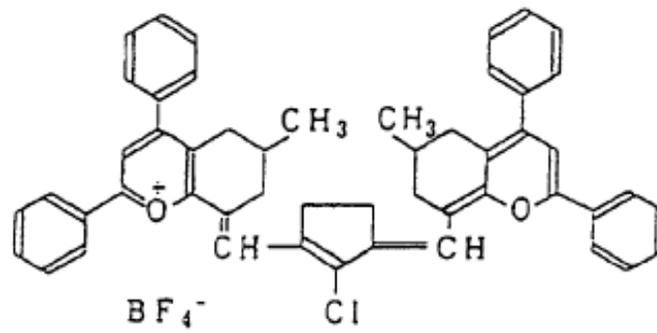
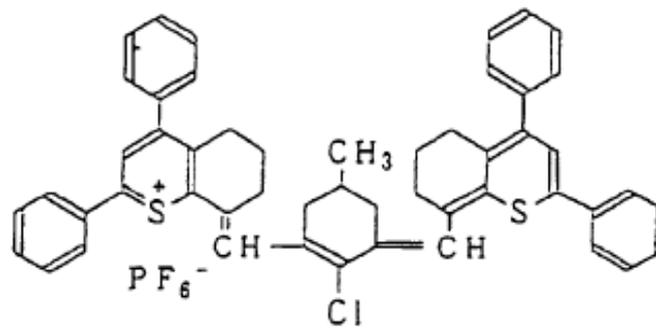
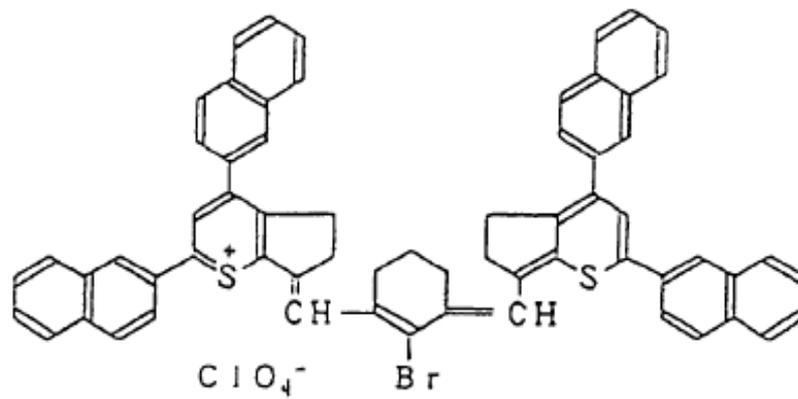


S-35

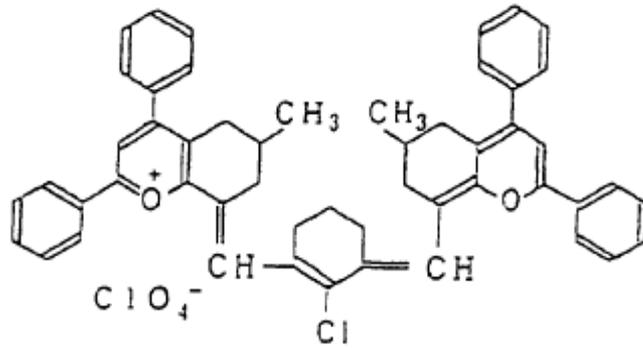


S-36

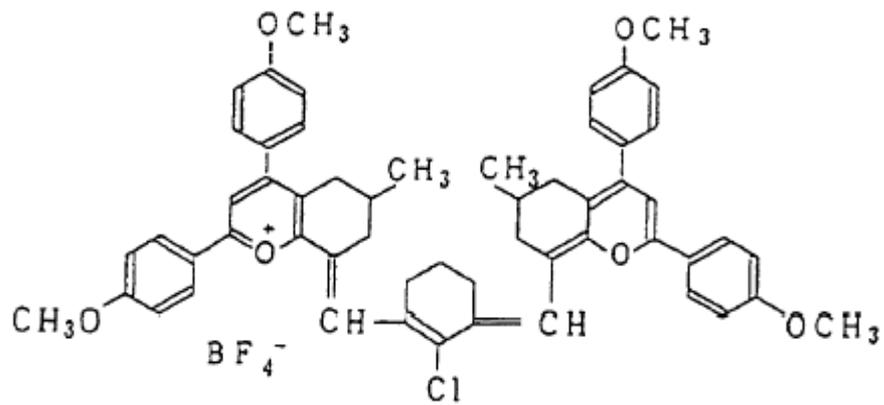


S-37S-38S-39

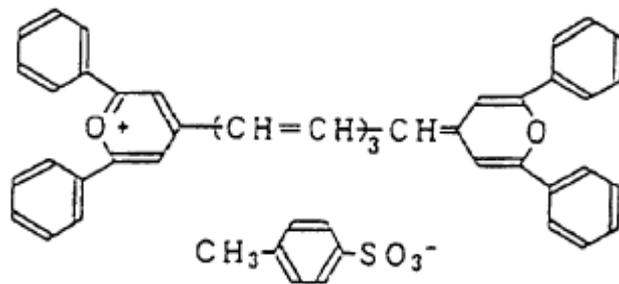
S-40



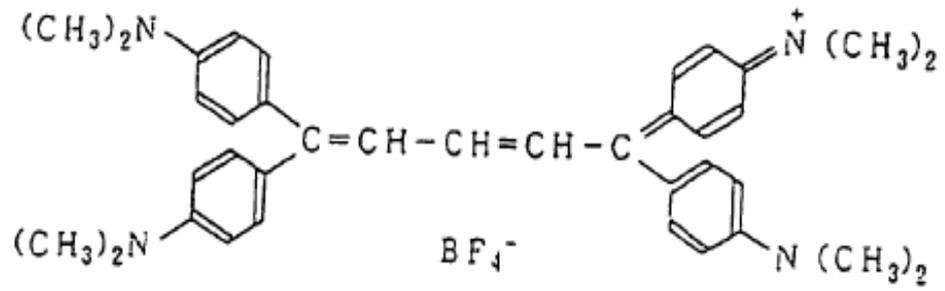
S-41



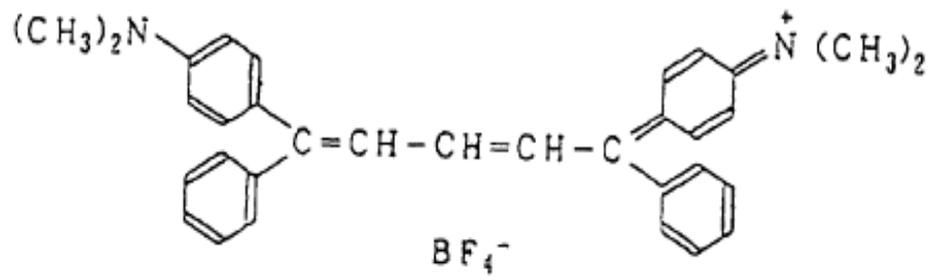
S-42



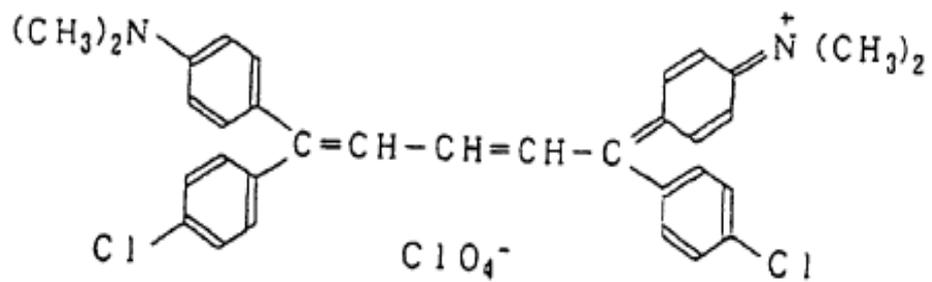
S-43



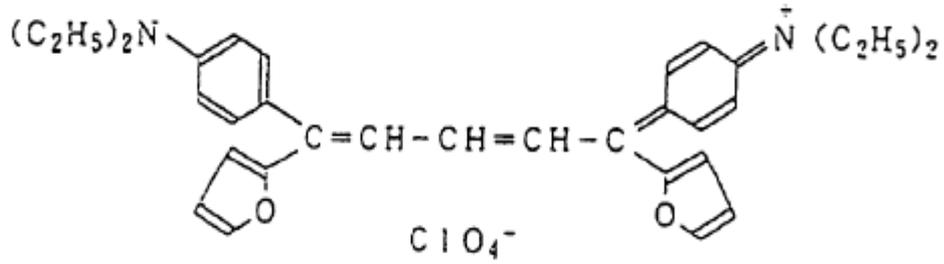
S-44



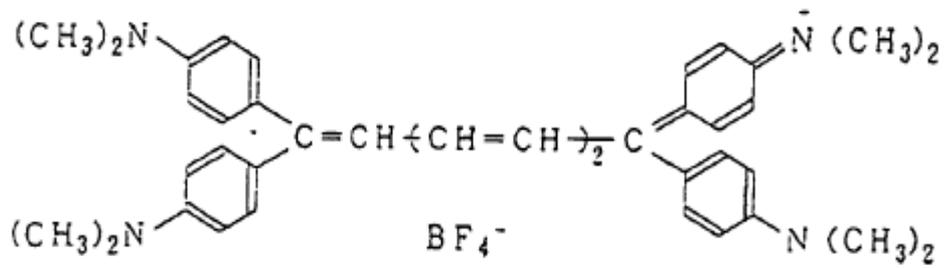
S-45



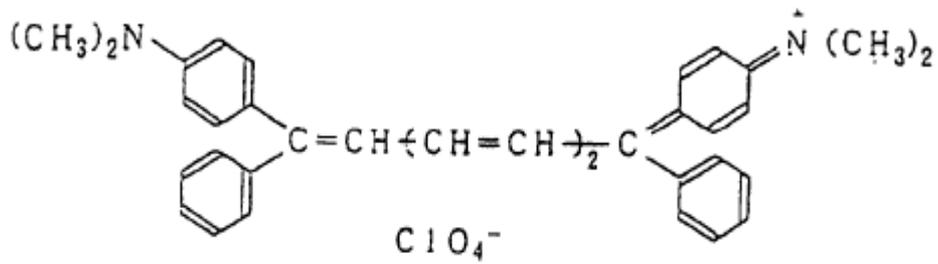
S-46



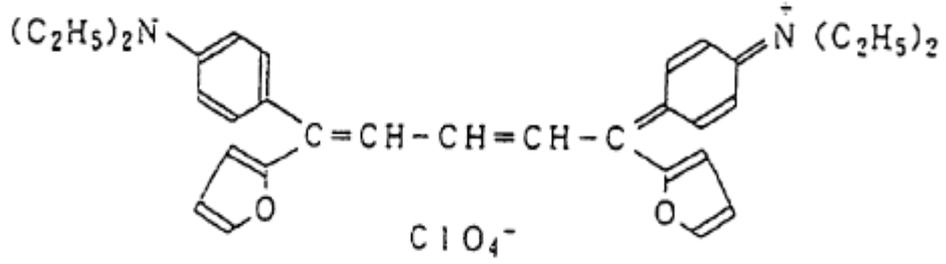
S-47



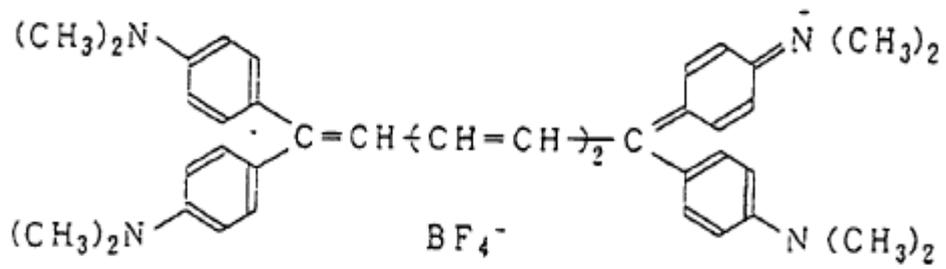
S-48



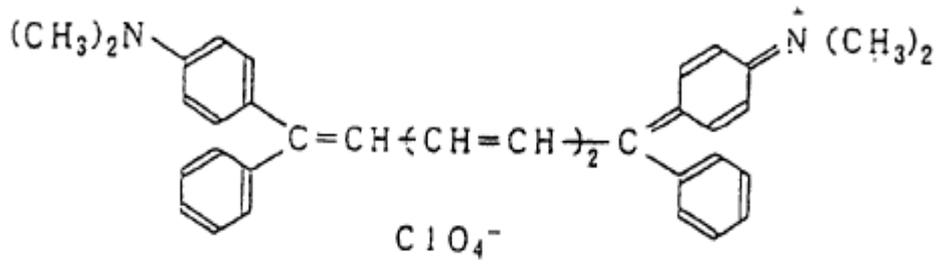
S-46



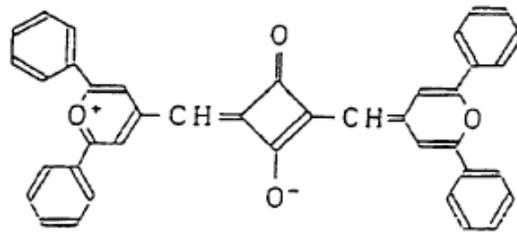
S-47



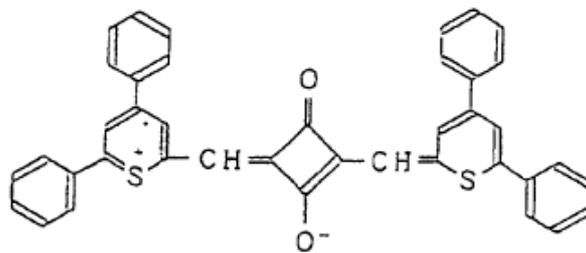
S-48



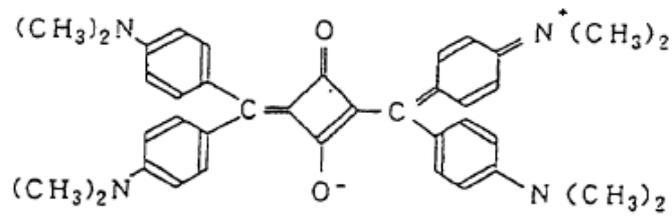
S-49



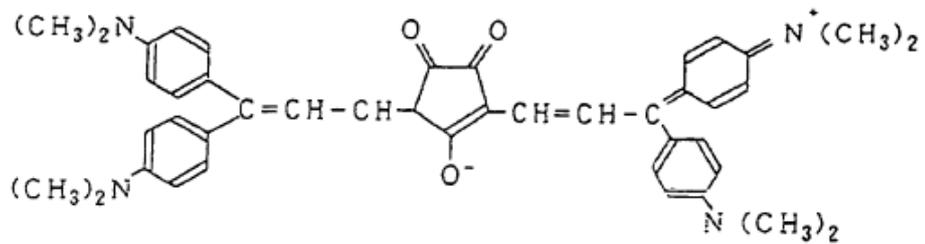
S-50



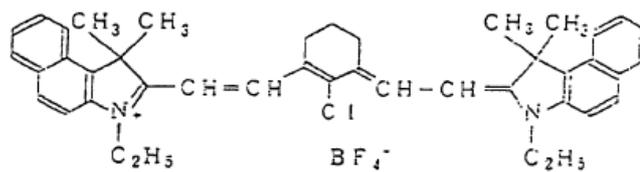
S-51



S-52



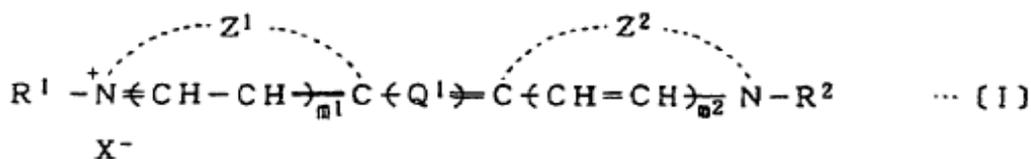
S-53



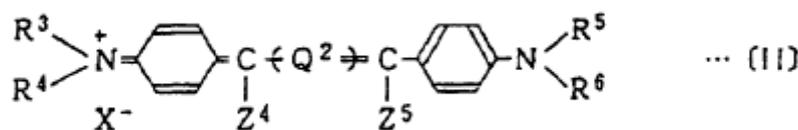
Estos tintes pueden prepararse mediante métodos convencionales.

De entre éstos se prefieren los tintes de cianina, polimetina, squarilio, croconio, pirilio y tiopirilio. No obstante, se prefieren en mayor medida los tintes de cianina, polimetina, pirilio y tiopirilio.

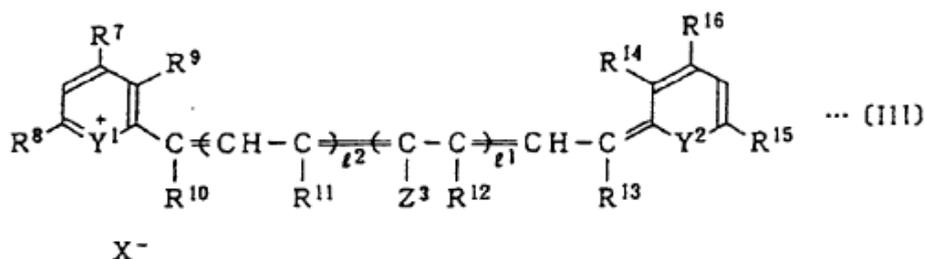
- 5 De entre éstos, se prefiere especialmente un tinte de cianina con la siguiente fórmula (I) o un tinte de polimetina con la fórmula (II) de una longitud de onda de entre 650 y 900 nm, y un tinte de pirilio o tiopirilio de la siguiente fórmula (III) de una longitud de onda de entre 800 y 1.300 nm :



- 10 en la que cada uno de R^1 y R^2 es un grupo alquilo C_{1-8} que puede tener un sustituyente que puede ser un grupo fenilo, un grupo fenoxi, un grupo alcoxi, un grupo ácido sulfónico o un grupo carboxilo, Q^1 es un grupo heptametino que puede tener un sustituyente que puede ser un grupo alquilo C_{1-8} , un átomo de halógeno o un grupo amino o contener un anillo ciclohexeno o un anillo ciclopenteno con un sustituyente, formado por el enlace mutuo de sustituyentes en dos átomos de carbono de metino del grupo heptametino en el que el sustituyente es un grupo alquilo C_{1-6} , o un átomo de halógeno, cada uno de m^1 y n^2 es 0 o 1, cada uno de Z^1 y Z^2 es un grupo de átomos necesario para formar un anillo heterocíclico nitrogenado, y X^- es un contraanión.



- 20 en la que R^3 a R^6 son un grupo alquilo C_{1-8} , Z^4 y Z^5 son un grupo arilo que puede tener un sustituyente en el que el grupo arilo es un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo furilo o un grupo tienilo y el sustituyente es un grupo alquilo C_{1-4} , un grupo dialquilamino C_{1-8} , un grupo alcoxi C_{1-8} y un átomo halógeno, Q^2 es un grupo trimetino o pentametino, y X^- es un contraanión.



- 25 en la que Y^1 y Y^2 son un átomo de oxígeno o de azufre, R^7 , R^8 , R^{15} y R^{16} son un grupo fenilo o naftilo que puede tener como sustituyentes un grupo alquilo C_{1-8} o un grupo alcoxi C_{1-8} , ℓ^1 y ℓ^2 , que son independientes entre sí, son 0 o 1, R^9 a R^{14} son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-8} , o R^9 y R^{10} , R^{11} y R^{12} , o R^{13} y R^{14} están unidos entre sí formando un grupo de enlace de la fórmula :



- 30 en la que R^{17} a R^{19} son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-6} y n es 0 o 1, Z^3 es un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno, y X^- es un contraanión.

- 35 El contraanión X^- de cada una de las fórmulas (I), (II) y (III) anteriores puede ser, por ejemplo, un anión ácido inorgánico como Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- o PF_6^- , o un anión ácido orgánico como los ácidos bencensulfónico, paratoluensulfónico, naftalen-1-sulfónico o acético.

La proporción de dicho tinte absorbente de la luz en la composición fotosensible positiva utilizada en el método de la presente invención es, por orden de preferencia creciente (de menos a más) de entre el 0,1 y el 30% en peso, o de entre el 1 y el 20% en peso.

5 A continuación se describe el compuesto de peso molecular elevado (en lo sucesivo denominado polímero o resina) (b) como segundo componente de la composición fotosensible positiva utilizada en el método de la presente invención. Como este polímero pueden mencionarse, por ejemplo, resinas solubles en álcali tales como una resina novolac, una resina resol, una resina de polivinilfenol o un copolímero de un derivado de ácido acrílico. De entre
10 ellas, se prefiere una resina novolac o una resina de polivinilfenol.

La resina novolac puede prepararse mediante policondensación de al menos un miembro seleccionado de entre hidrocarburos aromáticos como fenol, m-cresol, o-cresol, p-cresol, 2,5-xilenol, 3,5-xilenol, resorcinol, pirogalol, bisfenol, bisfenol-A, trisfenol, o-etifenol, metilfenilo, p-etilfenol, propilfenol, n-butilfenol, t-butilfenol, 1-naftol y 2-naftol
15 con al menos un aldehído o una cetona seleccionados de entre aldehídos como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, benzaldehído y furfural, y cetonas como acetona, metiletil cetona, isobutil cetona en presencia de un catalizador ácido.

En lugar de formaldehído y acetaldehído, pueden utilizarse paraformaldehído y paraldehído, respectivamente. El peso molecular medio en peso, calculado como poliestireno y medido por cromatografía de permeación en gel (en lo sucesivo denominada GPC de forma abreviada) de la resina novolac (en lo sucesivo el peso molecular medio en peso medido mediante GPC se denominará Mw) es, por orden de preferencia creciente (de menos a más), de entre 1.000 y 15.000 o de entre 1.500 y 10.000.

25 El hidrocarburo aromático preferido de una resina novolac puede ser, por ejemplo, una resina novolac obtenida por policondensación de al menos un fenol seleccionado de entre fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2,5-xilenol, 3,5-xilenol y resorcinol con al menos un miembro seleccionado de entre aldehídos como formaldehído, acetaldehído y propionaldehído.

30 De entre ellos, el preferido es una resina novolac que es un producto de la policondensación de un aldehído y un fenol que contiene m-cresol/p-cresol/2,5-xilenol/3,5-xilenol/resorcinol, en una relación molar de la mezcla de 40 a 100/0 a 50/0 a 20/0 a 20/0 a 20, o con un fenol que comprende fenol/m-cresol/p-cresol en una relación molar de la mezcla de 1 a 100/0 a 70/0 a 60. De entre los aldehídos, se prefiere particularmente el formaldehído. Además, tal y como se describe a continuación, la composición fotosensible utilizada en el método de la presente invención puede
35 contener también un agente inhibidor de la solubilidad. En tal caso, se prefiere una resina novolac que es un producto de la policondensación de un aldehído con un fenol, que contiene m-cresol/p-cresol/2,5-xilenol/3,5-xilenol/resorcinol en una relación molar de la mezcla de 70 a 100/0 a 30/0 a 20/0 a 20, o con un fenol que contiene fenol/m-cresol/p-cresol en una relación molar de la mezcla de 10 a 100/0 a 60/0 a 40.

40 La resina de polivinilfenol puede ser un polímero de uno o más hidroxiestirenos como o-hidroxiestireno, m-hidroxiestireno, p-hidroxiestireno, 2-(o-hidroxifenil)propileno, 2-(m-hidroxifenil)propileno y 2-(p-hidroxifenil)propileno. Dicho hidroxiestireno puede tener un sustituyente como un halógeno, como por ejemplo cloro, bromo, yodo o flúor, o un grupo alquilo en su anillo aromático. De acuerdo con lo anterior, el polivinilfenol puede ser un polivinilfenol con un sustituyente halógeno o alquilo C₁₋₄ en su anillo aromático.
45

La resina de polivinilfenol suele prepararse por polimerización de uno o más hidroxiestirenos que pueden tener sustituyentes en presencia de un iniciador radical de la polimerización o de un iniciador catiónico de la polimerización. Dicha resina de polivinilfenol puede haber sido sometida a hidrogenación parcial. También puede utilizarse una resina que posea una parte de grupos OH de un polivinilfenol protegida, por ejemplo, por grupos t-butoxicarbonilo, piranilo o furanilo. El Mw de la resina de polivinilfenol es, por orden de preferencia creciente (de menos a más), de entre 1.000 y 10.0000 o de entre 1.500 y 50.000.
50

Más preferiblemente, la resina de polivinilfenol es un polivinilfenol que puede tener un sustituyente alquilo C₁₋₄ en su anillo aromático, prefiriéndose particularmente un polivinilfenol no sustituido.
55

Si el Mw de las resinas novolac o de polivinilfenol mencionadas es inferior al intervalo indicado, no suele obtenerse una película de revestimiento adecuada y, si es superior a dicho intervalo, la solubilidad de la área no expuesta en el revelador alcalino tiende a ser baja y suele resultar difícil obtener la imagen.

60 Entre las resinas anteriormente descritas, se prefiere particularmente una resina novolac.

La proporción de dicha resina en la composición fotosensible positiva que contiene los componentes (a) y (b) mencionados anteriormente empleada en la presente invención es, por orden de preferencia creciente (de menos a más), de entre el 70 y el 99,9% en peso o de entre el 80 y el 99% en peso.
65

La composición fotosensible utilizada en el método de la presente invención puede, además, contener como

componente un agente inhibidor de la solubilidad (inhibidor de la disolución) (c) capaz de disminuir la tasa de disolución en el revelador alcalino de una mezcla que contiene un tinte absorbente de la luz (a) y la resina soluble en álcali (b) mencionada (el agente inhibidor de la solubilidad (c) se denominará en lo sucesivo agente inhibidor de la solubilidad de forma abreviada).

5 Cuando dicho agente inhibidor de la solubilidad se incorpora a la composición fotosensible utilizada en el método de la presente invención, la composición fotosensible puede, en ocasiones, presentar excelentes propiedades de fotosensibilidad positiva. La acción del agente inhibidor de la solubilidad en la composición no está en absoluto clara. Sin embargo, se sabe, al menos, que el material fotosensible preparado con esta composición no solo presenta una
10 característica inhibidora de la solubilidad en la área no expuesta frente al revelador mediante la adición del agente inhibidor de la solubilidad, en tanto que no muestra dicho efecto en la área expuesta, sino que también presenta con frecuencia un efecto acelerador de la disolución, es decir, un efecto de aumento del contraste entre la parte expuesta y la no expuesta, lo cual permite obtener una excelente imagen positiva. Sin embargo, la composición utilizada en el
15 método de la presente invención es una composición cuya solubilidad en un revelador alcalino varía como consecuencia de un cambio no químico. Por tanto, el agente inhibidor de la solubilidad debería ser también un compuesto que no sufra cambios químicos como consecuencia de la exposición. Ello implica que debe ser un compuesto no susceptible de sensibilización fotoquímica por el tinte absorbente de luz como un material de conversión fototérmica.

20 La composición fotosensible utilizada en el método de la presente invención contiene, como componentes esenciales, una resina soluble en álcali (b) y un tinte absorbente de la luz (a). Por ende, el agente inhibidor de la solubilidad (c) es un agente que muestra un efecto inhibidor de la solubilidad de una mezcla de los componentes (a) y (b), tal y como se mencionó anteriormente. Sin embargo, se cree que dicho agente sirve, principalmente, para
25 inhibir la solubilidad de la resina soluble en álcali (b).

El agente inhibidor de la solubilidad debe ser al menos un compuesto capaz de inhibir, tras su adición, la tasa de solubilidad en el revelador alcalino de la mezcla que contiene los compuestos (a) y (b) anteriores en un nivel máximo del 80% y un compuesto capaz de inhibir la tasa de solubilidad, por orden de preferencia creciente (de menos a
30 más), en un nivel máximo del 50% o en un máximo del 30%.

Como procedimiento simple para medir el efecto inhibidor de la solubilidad, por ejemplo, se recubre en primer lugar un soporte con una mezcla de cantidades predeterminadas de los componentes (a) y (b) anteriores, se sumerge la superficie recubierta en el revelador alcalino y se determina la interrelación entre el tiempo de inmersión y la
35 reducción del espesor de la película. A continuación, se incorpora a la mezcla anterior una cantidad predeterminada del agente inhibidor de la solubilidad y se realiza un recubrimiento del mismo espesor que el anterior y se obtiene del mismo modo la relación entre el tiempo de inmersión y la reducción del espesor de la película. A partir de estos valores medidos puede obtenerse una relación de las tasas de solubilidad de ambos. Por tanto, el efecto de reducción de la tasa de solubilidad de la muestra por acción del agente inhibidor de la solubilidad empleado puede medirse como dicha tasa relativa. En los Ejemplos que se proporcionan en este documento se describen casos
40 específicos en los que se incorporan distintos agentes inhibidores en una cantidad correspondiente al 20% en peso de la resina novolac.

Se ha constatado que, para la presente invención, puede utilizarse una amplia variedad de compuestos como agentes inhibidores de la solubilidad. Sin embargo, es necesario que dicho agente inhibidor de la solubilidad
45 permanezca en la capa fotosensible en condiciones estables y, en consecuencia, su estado es preferiblemente sólido a temperatura ambiente en condiciones de presión atmosférica o líquido con un punto de ebullición de al menos 180 °C en condiciones de presión atmosférica. Tales compuestos efectivos pueden ser, por ejemplo, ésteres de ácido sulfónico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres aromáticos de ácido carboxílico, disulfonas aromáticas, anhídridos carboxílicos, cetonas aromáticas, aldehídos aromáticos, aminas aromáticas y éteres aromáticos. Estos
50 compuestos pueden utilizarse aisladamente o como mezcla de dos o más componentes.

Más específicamente, pueden ser, por ejemplo, ésteres de ácido sulfónico, como etilbencensulfonato, n-hexilbencensulfonato, fenilbencensulfonato, bencilbencensulfonato, feniletilbencensulfonato, etil-p-toluensulfonato, t-butilp-
55 toluensulfonato, n-octil-p-toluensulfonato, 2-etilhexil-p-toluensulfonato, fenil-p-toluensulfonato, feniletil-p-toluensulfonato, etil-1-naftalensulfonato, fenil-2-naftalensulfonato, bencil-1-naftalensulfonato, feniletil-1-naftalensulfonato, y bisfenil A dimetilsulfonato, ésteres de ácido fosfórico, como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tri(2-etilhexilo), fosfato de trifenilo, fosfato de tritolilo, fosfato de tricresilo y fosfato de tri-(1-naftilo), ésteres aromáticos de ácido carboxílico, como benzoato de metilo, benzoato de n-heptilo, benzoato de fenilo, benzoato de 1-naftilo, n-octil 1-piridincarboxilato y tris (n-butoxicarbonil)-s-triazina, anhídridos carboxílicos, como anhídridos mono-,
60 di- o tri-cloroacético, anhídrido fenilsuccínico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido benzoico, cetonas aromáticas, como benzofenona, acetofenona, bencil y 4,4'-dimetilaminobenzofenona, aldehídos, como p-dimetilaminobenzaldehído, p-metoxibenzaldehído, p-clorobenzaldehído, y 1-naftoaldehído, aminas aromáticas, como trifenilamina, difenilamina, tritolilamina y difenilnaftilamina, y éteres aromáticos, como éter difenílico de etilenglicol, 2-metoxinaftaleno, éter de difenilo y 4,4'-dietoxibisfenol A. Estos compuestos pueden ser sustituidos por un
65 sustituyente de un tipo que no altere los efectos de la presente invención, como un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un átomo de halógeno o un grupo fenilo. Además, este compuesto puede tener una estructura en la que aparezca

combinado formando un polímero o una resina. Puede ser, por ejemplo, un éster de ácido sulfónico con un enlace éster sobre un grupo hidroxilo de una resina novolac o un polivinilfenol. Dicha estructura puede, en ocasiones, proporcionar un excelente efecto inhibidor.

5 Según la presente invención, el agente inhibidor de la solubilidad sustancialmente no es sensible a la luz ultravioleta. Como se muestra en algunos ejemplos de esta descripción de patente, el agente inhibidor de la solubilidad es un material fotosensible duradero para una operación durante un período largo de tiempo en un entorno de luz blanca y este material fotosensible comportará un mérito sustancial desde un punto de vista práctico. Este agente inhibidor de la solubilidad (c) que se utiliza cuando el caso lo requiere, puede, preferiblemente, usarse en una cantidad máxima de 10 50% en peso, más preferiblemente en una cantidad máxima de 40% en peso con respecto al peso total de los componentes (a) y (b).

La composición fotosensible utilizada en el método de la presente invención se prepara generalmente disolviendo los distintos componentes descritos anteriormente en un disolvente apropiado. El disolvente no presenta limitaciones particulares siempre y cuando se trate de un disolvente que presente excelentes propiedades de formación de película de revestimiento y proporcione una solubilidad suficiente para los componentes utilizados. Puede ser, por ejemplo, un disolvente cellosolve, como metilcellosolve, etilcellosolve, acetato de metilcellosolve o acetato de etilcellosolve, un disolvente de propilenglicol, como éter monometílico de propilenglicol, éter monoetilico de propilenglicol, éter monobutílico de propilenglicol, acetato de éter monometílico de propilenglicol, acetato de éter monoetilico de propilenglicol, acetato de éter monobutílico de propilenglicol o éter dimetilico de dipropilenglicol, un disolvente éster, como acetato de butilo, acetato de amilo, butirato de etilo, butirato de butilo, oxalato de dietilo, piruvato de etilo, metil- 2-hidroxiobutirato, acetato de etilo, lactato de metilo, lactato de etilo o metil 3-metoxipropionato, un disolvente alcohólico, como heptanol, hexanol, alcohol diacetona o furfurílico, un disolvente cetónico, como ciclohexanona o metilamilcetona, un disolvente muy polar como dimetilformamida, dimetilacetamida o n-metilpirrolidona, una mezcla de los mismos o un disolvente al que se añada un hidrocarburo aromático. La proporción del disolvente es generalmente de entre 1 y 20 veces en peso con respecto a la cantidad total de material fotosensible.

La composición fotosensible utilizada en el método de la presente invención puede contener diversos aditivos, como tintes, pigmentos, agentes que mejoren las propiedades de recubrimiento, agentes que mejoren las propiedades de revelado, agentes que mejoren las propiedades de adherencia, agentes que mejoren las propiedades de sensibilidad, agentes oleofílicos, etc., dentro de un intervalo que no altere el funcionamiento de la composición.

Como método de recubrimiento de la composición fotosensible en la superficie de un soporte para la presente invención puede emplearse un procedimiento convencional, por ejemplo el recubrimiento rotacional, el recubrimiento con barra de alambre por inmersión el recubrimiento con "cuchillo de aire", rodillo, cuchilla o máquina de cortina. La cantidad de recubrimiento varía en función del uso particular, pero oscila preferiblemente entre 0,1 y 10,0 g/m² (como contenido sólido). La temperatura de secado es, por ejemplo, de entre 20 y 150 °C, y preferiblemente de entre 30 y 120 °C. El soporte utilizado en el método de la presente invención es una plancha de aluminio que se ha sometido a un tratamiento de granulado aplicado mediante pulido con cepillo o grabado electrolítico en una solución de ácido clorhídrico o nítrico, con un tratamiento anodizante aplicado en un disolvente con ácido sulfúrico y, de ser necesario, con un tratamiento de superficie como el sellado de poros.

La fuente de luz para la exposición de la imagen en la plancha de impresión litográfica fotosensible obtenida según el método de la presente invención, es preferiblemente, una fuente de luz que genere un haz láser infrarrojo cercano de entre 650 y 1.300 nm, como por ejemplo un láser YAG, un láser semiconductor o un LED. Se prefieren particularmente el láser semiconductor y el láser YAG, ya que ofrecen un tamaño reducido y una vida útil prolongada. El barrido de exposición se realiza con este tipo de fuente de luz láser y, posteriormente, se efectúa el revelado con un revelador para obtener una plancha de impresión litográfica con una imagen revelada.

La fuente de luz láser se utiliza para barrer la superficie del material fotosensible con la forma de un haz luminoso de gran intensidad enfocado mediante una lente. La curva de sensibilidad (mJ/cm²) de la plancha de impresión litográfica positiva obtenida según el método de la presente invención dependerán de la intensidad de luz (mJ/s·cm²) del haz láser recibida en la superficie del material fotosensible. La intensidad (mJ/s·cm²) de la luz del haz láser puede determinarse midiendo la energía por unidad de tiempo (mJ/s) del haz láser sobre la plancha de impresión con un medidor de potencia de luz y midiendo también el diámetro del haz (el área de irradiación : cm²) sobre la superficie del material fotosensible y dividiendo la energía por unidad de tiempo por el área de irradiación. El área de irradiación del haz láser se define generalmente como el área de la porción que excede una intensidad de 1/e² del pico de intensidad del láser, pero puede medirse más fácilmente sensibilizando el material fotosensible que muestra la ley de reciprocidad.

La intensidad de luz de la fuente de luz que debe utilizarse en la presente invención es, por orden de preferencia creciente (de menos a más), de al menos 2,0 x 10⁶ mJ/s·cm² o de al menos 1,0 X 10⁷ mJ/s·cm². Si la intensidad de luz permanece en el intervalo especificado anteriormente, puede mejorarse la curva de sensibilidad de la plancha de impresión litográfica positiva obtenida según el método de la presente invención y puede acortarse el tiempo de barrido de exposición, lo cual representa una importante ventaja práctica.

Como revelador para revelar la plancha de impresión litográfica fotosensible obtenida según el método de la presente invención es preferible usar un revelador alcalino compuesto principalmente por una solución acuosa alcalina.

5 Como reveladores alcalinos pueden citarse una solución acuosa de una sal de un metal alcalino como hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico, carbonato potásico, metasilicato sódico, metasilicato potásico, fosfato secundario de sodio o fosfato terciario de sodio. La concentración de la sal del metal alcalino es, preferiblemente, de entre el 0,1 y el 20% en peso. Además, pueden añadirse al revelador un tensioactivo aniónico o anfótero o un disolvente orgánico como un alcohol, según sea necesario.

A continuación se describe la presente invención en mayor detalle haciendo referencia a los Ejemplos. Sin embargo, es preciso tener en cuenta que la presente invención no se limita en ningún caso a dichos Ejemplos específicos.

15 La tasa de esterificación de los Ejemplos se obtuvo a partir de la tasa de carga.

Preparación de una plancha de impresión litográfica

Preparación de una plancha de aluminio (I)

20 Se sometió a un tratamiento desengrasante una plancha de aluminio (material : 1050, dureza : H16) con un espesor de 0,24 mm a 60 °C durante un minuto en una solución acuosa de hidróxido sódico al 5% en peso y, posteriormente, a un tratamiento de grabado electrolítico en una solución acuosa de ácido clorhídrico con una concentración de 0,5 mol/l a una temperatura de 25 °C con una densidad de corriente de 60 A/dm² durante un tiempo de tratamiento de 25 30 segundos. A continuación, se sometió a un tratamiento de limpieza en una solución acuosa de hidróxido sódico al 5% en peso a 60 °C durante 10 segundos y, posteriormente, a un tratamiento anodizante en una solución de ácido sulfúrico al 20% en peso a una temperatura de 20 °C y con una densidad de corriente de 3 A/dm² durante un tiempo de tratamiento de un minuto. Posteriormente, la plancha fue sometida a un tratamiento de sellado hidrotérmico de los poros con agua caliente a 80 °C durante 20 segundos para obtener una plancha de aluminio (I) como soporte de una 30 plancha de impresión litográfica.

EJEMPLOS 1 a 10

35 Utilizando una barra de alambre se recubrió una plancha de aluminio (I) preparada mediante el procedimiento descrito anteriormente con un líquido fotosensible con los componentes que se indican y se secó a 85 °C durante 2 minutos. Posteriormente, se estabilizó en una estufa a 55 °C para obtener una plancha de impresión litográfica fotosensible con una capa fotosensible con un espesor de película de 24 mg/dm².

Líquido fotosensible

40 Compuesto de peso molecular elevado : resina novolac identificada en la Tabla 2 0,9 g
 Tinte absorbente de la luz : cantidad
 compuesto identificado en la Tabla 2 identificada en la Tabla 2
 Colorante : Victoria Pure Blue BOH 0,008 g
 45 Disolvente : ciclohexanona 9 g

50 La plancha de impresión litográfica fotosensible descrita anteriormente se montó en un tambor rotatorio y se llevó a cabo el barrido de exposición con un haz láser (40 mW) formado mediante el enfoque de un láser semiconductor (830 nm, de Applied Techno K. K.) mediante una lente hasta un diámetro de haz de 25 µm bajo una lámpara amarilla. A continuación, se realizó el revelado a 25 °C durante 30 segundos con una solución de revelador alcalino SDR-1 (para planchas de impresión positivas fabricado por Konica K.K.) y el número de diluciones del revelador que se indica en la Tabla 2. La sensibilidad, en términos de valor de energía, se obtuvo en el número máximo de revoluciones del tambor, lo cual generó una línea de imagen positiva con un espesor de 25 µm. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

55 Tabla 2

Ejemplos	Resina novolac	Tinte absorbente de la luz (% en peso)	Número de diluciones de SDR-1	Sensibilidad (mJ/cm ²)
Ejemplo 1	SK-188	S-53 (3%)	12 diluciones	110
Ejemplo 2	SK-135	S-53 (3%)	6 diluciones	80
Ejemplo 3	SK-136	S-53 (3%)	12 diluciones	100

Ejemplo 4	SK-223	S-53 (3%)	6 diluciones	80
Ejemplo 5	SK-223	S-53 (3%)	6 diluciones	75
Ejemplo 6	SK-135	S-4 (3%)	6 diluciones	180
Ejemplo 7	SK-135	S-43 (3%)	6 diluciones	80
Ejemplo 8	SK-135	S-11 (3%)	6 diluciones	120
Ejemplo 9	SK-135	S-22 (3%)	6 diluciones	140
Ejemplo 10	SK-135	S-23 (3%)	6 diluciones	140

En la Tabla 2, las abreviaturas de la columna "resina novolac" hacen referencia a las siguientes resinas novolac, respectivamente. La proporción indicada entre paréntesis () hace referencia a la relación molar, en %, de fenol/m-cresol/p-cresol.

- 5 SK-188 : SK-188, fabricada por Sumitomo Dures Company (50/30/20)
 SK-135 : SK-135, fabricada por Sumitomo Dures Company (10/70/30)
 SK-136 : SK-136, fabricada por Sumitomo Dures Company (0/90/10)
 SK-223 : SK-223, fabricada por Sumitomo Dures Company (5/57/38)

10 En la Tabla 2, las abreviaturas de la columna "tinte absorbente de la luz" hacen referencia a los compuestos identificados en la Tabla 1, respectivamente.

EJEMPLOS 11 a 19 y EJEMPLOS DE REFERENCIA 1 a 3

15 A continuación, se examinó la influencia de la intensidad de luz del haz láser con respecto a algunas de estas planchas de impresión litográfica fotosensibles empleando el siguiente método.

20 Principalmente, mientras se fijaba la energía recibida por el láser semiconductor (830 nm) en la superficie del material fotosensible a un nivel de 40 mJ/s, se modificó la intensidad de luz ajustando el grado de enfoque mediante la lente y obteniendo así la sensibilidad correspondiente a cada intensidad de luz. La sensibilidad se obtuvo a partir del número de revoluciones del tambor que generó una imagen (positiva) que reproducía el diámetro del haz expuesto. A continuación, se midió la energía recibida del láser utilizando un medidor de potencia de luz TQ8210 (fabricado por Advantest Company).

25 Los resultados obtenidos de la sensibilidad, en mJ/cm², se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Plancha de impresión litográfica fotosensible / Intensidad de luz	Plancha de impresión litográfica del ejemplo 2		Plancha de impresión litográfica del ejemplo 4		Plancha de impresión litográfica del ejemplo 5	
	12,7 x 10 ⁶ mJ/s.cm ²	Ej. 11	100 mJ/s.cm ²	Ej. 14	100 mJ/s.cm ²	Ej. 17
8,13 x 10 ⁶	Ej. 12	300	Ej. 15	240	Ej. 18	160
5,66 x 10 ⁶	Ej. 13	3.600	Ej. 16	2.700	Ej. 19	1.800
1,04 x 10 ⁶	Ej. ref. 1	> 7.200	Ej. ref. 2	> 7.200	Ej. ref. 3	> 7.200

30 En la Tabla 3, "> 7.200" indica que no se formó ninguna imagen (no se observó disolución de la área de imagen) con 7.200 mJ/cm².

EJEMPLOS 20 a 42 y EJEMPLOS DE REFERENCIA 4 a 8

35 Utilizando una barra de alambre se recubrió una plancha de aluminio (I) preparada mediante el procedimiento descrito anteriormente con un líquido fotosensible con los componentes que se indican a continuación y se secó a 85 °C durante 2 minutos. Posteriormente, se estabilizó en una estufa a 55 °C para obtener una plancha de impresión litográfica fotosensible con una capa fotosensible con un espesor de película de 20 mg/dm².

40 Líquido fotosensible

Tinte absorbente de la luz : compuesto identificado en la Tabla 4

0,015 g

Compuesto de peso molecular elevado : resina novolac, 0,5 g
 el compuesto SK-188 mencionado anteriormente
 Agente inhibidor de la solubilidad : el compuesto identificado en la Tabla 4 0,1 g
 Disolvente : ciclohexanona 5,3 g

5 A continuación, se efectuó una evaluación con respecto a los siguientes parámetros. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

10 Sensibilidad

En las anteriores planchas litográficas fotosensibles, la sensibilidad se determinó en términos de valor de energía, de la misma forma que en el Ejemplo 1. Sin embargo, se empleó el revelador alcalino SDR-1 diluido de forma estándar (6 diluciones).

15 Efecto inhibidor de la solubilidad

Las planchas de impresión litográficas fotosensibles anteriores se sumergieron en un revelador alcalino y se midió el tiempo (en segundos) que las respectivas capas fotosensibles tardaron en disolverse completamente. El efecto inhibidor de la solubilidad se obtuvo mediante la siguiente fórmula :

$$\text{Efecto inhibidor de la solubilidad} = \frac{\text{Tiempo de disolución de la capa fotosensible en el Ejemplo de referencia 4}}{\text{Tiempo de disolución de la capa fotosensible en cada Ejemplo}}$$

25 Cuanto menor es el valor del efecto inhibidor de la solubilidad, mayor es el tiempo requerido para la disolución, es decir, mayor es el efecto inhibidor de la solubilidad.

Tabla 4

Ejemplo	Tinte absorbente de la luz	Agente inhibidor de la solubilidad	Sensibilidad (mJ/cm ²)	Efecto inhibidor de la solubilidad
Ej. 20	S-1	p-toluensulfonato de feniletilo	110	0,25
Ej. 21	S-1	p-toluensulfonato de etilo	110	0,4
Ej. 22	S-1	p-toluensulfonato de fenilo	110	0,3
Ej. 23	S-1	Ditosilato de 1,2,3-piropalol	80	0,2
Ej. 24	S-1	Fosfato de tris(2-etilhexilo)	110	0,15
Ej. 25	S-1	Fosfato de trifenilo	110	0,1
Ej. 26	S-1	Ftalato de dimetilo	110	0,4
Ej. 27	S-1	Difenilsulfona	80	0,15
Ej. 28	S-1	Benzofenona	80	0,1
Ej. 29	S-1	p-dimetilaminobenzaldehido	80	0,2
Ej. 30	S-1	Trifenilamina	80	0,1
Ej. 31	S-1	Etilenglicol fenil éter	80	0,15
Ej. 32	S-1	2-metoxinaftaleno	80	0,35
Ej. 33	S-1	Anhídrido monocloroacético	110	0,05
Ej. 34	S-1	Anhídrido fenilmaleico	80	0,3
Ej. 35	S-1	Éster de ácido p-toluensulfónico de resina de piropalol acetona *1	110	0,25
Ej. 36	S-1	Éster de ácido 5-naftoquinona diazidasulfónico de resina de piropalol acetona *1	110	0,2
Ej. 37	S-4	p-toluensulfonato de feniletilo	220	0,3
Ej. 38	S-43	p-toluensulfonato de feniletilo	80	0,25
Ej. 39	S-8	p-toluensulfonato de feniletilo	80	0,2

Ej. 40	S-13	p-toluensulfonato de feniletilo	110	0,25
Ej. 41	S-21	p-toluensulfonato de feniletilo	140	0,25
Ej. 42	S-25	p-toluensulfonato de feniletilo	160	0,2
Ej. ref. 4	S-1	Ninguno	No se formó ninguna imagen	1
Ej. ref. 5	S-1	Trimetiloetano	No se formó ninguna imagen	0,9
Ej. ref. 6	S-1	1,4-ciclohexadiona	No se formó ninguna imagen	1
Ej. ref. 7	S-1	1,4-cicloexadiol	No se formó ninguna imagen	>1
Ej. ref. 8	S-1	Ácido benzoico	No se formó ninguna imagen	>1

*1 Peso molecular medio de la resina de pirogalol/acetona : 2.500, tasa de esterificación : 20%

En la Tabla 4, las abreviaturas de la columna "tinte absorbente de la luz" hacen referencia a los compuestos identificados en la Tabla 1, respectivamente. Además, en la columna "Sensibilidad", "no se formó ninguna imagen" indica que la capa fotosensible se ha disuelto totalmente.

5

EJEMPLO 43

Se preparó una plancha de impresión litográfica fotosensible con una capa fotosensible con la misma proporción de composición del Ejemplo 20 y, empleando un láser semiconductor en las mismas condiciones que en dicho Ejemplo 20, se curó un patrón de impresión con una exposición de 150 mJ/cm² para obtener una plancha de impresión. Utilizando esta plancha de impresión se imprimieron 40.000 láminas con imágenes de buena calidad.

10

EJEMPLO 44

Se expuso toda la superficie del mismo material fotosensible del Ejemplo 20 durante 2 horas a una distancia de 2 m con respecto a una fuente de luz formada por dos lámparas fluorescentes blancas de 40 W (FLR 40 SW, fabricadas por Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha) y, a continuación, se realizó la exposición de la imagen de la misma forma que en el Ejemplo 20. El resultado fue la obtención de una imagen positiva de buena calidad similar a la obtenida en dicho Ejemplo 20, en la que no se observaron alteraciones anormales particulares.

15

20

EJEMPLO 45

Se evaluó el mismo material que en el Ejemplo 33 en las mismas condiciones que en el Ejemplo 44 y se obtuvo una imagen positiva de una buena calidad similar.

25

EJEMPLO 46

Se evaluó el mismo material fotosensible que en el Ejemplo 25 en las mismas condiciones que en el Ejemplo 44 y se obtuvo una imagen positiva de una buena calidad similar.

30

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Utilizando el mismo tinte absorbente de la luz del Ejemplo 20 y un líquido fotosensible con la siguiente composición, se realizaron de la misma forma el recubrimiento y secado obteniéndose un material fotosensible negativo del tipo de amplificación química.

35

Compuesto de peso molecular elevado : el mismo utilizado en el Ejemplo 20	0,5 g
Tinte absorbente de la luz : el mismo utilizado en el Ejemplo 20	0,015 g
Agente de reticulación Cymel 300 (fabricado por Mitsui Cyanamid Company)	0,1 g
Tris(triclorometil)-s-triazina	0,015 g

40

Se expuso toda la superficie del material fotosensible obtenido en las mismas condiciones que en el Ejemplo 44, a continuación se expuso la imagen de la misma forma, se calentó a 100 °C durante 3 minutos y se reveló con el

mismo revelador. El resultado fue un denso velado en toda la superficie y no se obtuvo ninguna imagen negativa.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

5 Utilizando una plancha positiva PS KM-3 disponible en el mercado, (fabricada por Konica Company), se expuso toda la superficie en las mismas condiciones que en el Ejemplo 44 y se reveló con el mismo revelador. El resultado fue la disolución de la imagen en toda la superficie y no se obtuvo ninguna imagen positiva.

EJEMPLOS 47 a 57 y EJEMPLOS DE REFERENCIA 9 a 13

10 Utilizando una barra de alambre se recubrió una plancha de aluminio (I) preparada mediante el procedimiento descrito anteriormente con un líquido fotosensible con los componentes que se indican a continuación y se secó a 85 °C durante 2 minutos. Posteriormente, se estabilizó en una estufa a 55 °C para obtener una plancha de impresión litográfica fotosensible como la descrita en la Tabla 5 (A a E) con una capa fotosensible de un espesor de 24 mg/dm².

Líquido fotosensible

20 Tinte absorbente de la luz : S-53 (compuesto identificado en la Tabla 1) 0,0135 g
 Compuesto de peso molecular elevado : el SK-188 mencionado anteriormente 0,5 g
 Agente inhibidor de la solubilidad : compuesto identificado en la Tabla 5 0,15 g
 Colorante : Victoria Pure Blue BOH 0,004 g
 Disolvente : ciclohexanona 5,5 g

25 Tabla 5

Plancha de impresión litográfica fotosensible	Agente inhibidor de la solubilidad
A	Éster de ácido p-toluensulfónico de resina de pirogalol acetona *1
B	Trifenilamina
C	Éter difenílico de etilenglicol
D	Fosfato de trifenilo
E	Anhídrido monocloroacético

*1 Peso molecular medio en peso de la resina de pirogalol/acetona : 2.500, tasa de esterificación : 20%

30 Posteriormente, se examinó la influencia de la intensidad de luz en las planchas de impresión litográfica fotosensibles con el mismo procedimiento utilizado en el Ejemplo 11 empleando el mismo láser semiconductor. Tal y como se muestra en la Tabla 6, se utilizaron cuatro intensidades de luz y se obtuvieron las sensibilidades correspondientes a los respectivos niveles de intensidad. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

35

Plancha de impresión litográfica fotosensible / Intensidad de luz	A		B		C		D		E	
	Ej. 47	100 mJ/s. cm ²	Ej. 50	80 mJ/s. cm ²	Ej. 52	100 mJ/s. cm ²	Ej. 54	100 mJ/s. cm ²	Ej. 56	120 mJ/s. cm ²
12,7 x 10 ⁶ mJ/s.cm ²	Ej. 47	100 mJ/s. cm ²	Ej. 50	80 mJ/s. cm ²	Ej. 52	100 mJ/s. cm ²	Ej. 54	100 mJ/s. cm ²	Ej. 56	120 mJ/s. cm ²
8,13 x 10 ⁶	Ej. 48	690		-		-		-		-
5,66 x 10 ⁶	Ej. 49	3600	Ej. 51	1300	Ej. 53	3000	Ej. 55	3000	Ej. 57	3600
1,04 x 10 ⁶	Ej. ref. 9	>7200	Ej. ref. 10	>7200	Ej. ref. 11	>7200	Ej. ref. 12	>7200	Ej. ref. 13	>7200

En la Tabla 6, "> 7200" indica que no se formó ninguna imagen (no se observó disolución de la área de imagen) con 7200 mJ/cm²

EJEMPLOS 58 a 64

5 Utilizando una barra de alambre se recubrió una plancha de aluminio (I) mediante el procedimiento descrito anteriormente con un líquido fotosensible con los componentes indicados a continuación y se secó a 85 °C durante 2 minutos. Posteriormente, se estabilizó en una estufa a 55 °C para obtener una plancha de impresión litográfica fotosensible con una capa fotosensible con un espesor de película de 24 mg/dm².

Líquido fotosensible

10 Compuesto de peso molecular elevado : resina novolac SK-135 0,9 g
 Tinte absorbente de la luz : compuesto identificado en la Tabla 7 0,027 g
 Colorante : Victoria Pure Blue BOH 0,008 g
 Disolvente : ciclohexanona/cloroformo (proporción en volumen = 3/1) 12 g

15 La plancha de impresión litográfica fotosensible descrita anteriormente se montó en un tambor rotatorio y se llevó a cabo el barrido de exposición con un haz láser (480 mW) formado mediante el enfoque de un láser YAG (1.064 nm, de Applied Techno K.K.) mediante una lente hasta un diámetro de haz de 30 µm bajo una lámpara amarilla.

20 A continuación, se diluyó 6 veces el revelador alcalino SDR-1 (para impresión positiva fabricado por Konica K.K.) y se llevó a cabo el revelado a 25 °C durante 30 segundos. La sensibilidad se obtuvo, en términos de valor energético, en función del número máximo de revoluciones del tambor que daba lugar a una imagen positiva con un espesor de 30 µm. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

25 Tabla 7

	Tinte absorbente de la luz	Sensibilidad (mJ/cm ²)
Ejemplo 58	S-40	230
Ejemplo 59	S-25	170
Ejemplo 60	S-31	190
Ejemplo 61	S-22	170
Ejemplo 62	S-23	210
Ejemplo 63	S-28	190
Ejemplo 64	S-35	190

EJEMPLOS 65 A 70 Y EJEMPLOS DE REFERENCIA 14 A 15

30 A continuación, se examinó la influencia de la intensidad de luz de un haz láser YAG con respecto a algunas de estas planchas de impresión litográfica fotosensibles empleando el siguiente procedimiento.

35 La sensibilidad se obtuvo, esencialmente, del mismo modo que en el Ejemplo 11, salvo por el hecho de que el láser semiconductor de dicho Ejemplo (830 nm, 40 mW) se sustituyó por el mencionado láser YAG (1.064 nm, 480 mW), es decir, se modificó la intensidad de luz ajustando el grado de enfoque mediante una lente y se obtuvo la sensibilidad correspondiente a cada diámetro del haz de la misma forma que en el Ejemplo 11.

Los resultados de la sensibilidad obtenida se muestran en la Tabla 8.

40 Tabla 8

Plancha de impresión litográfica fotosensible/ Intensidad de luz	Plancha de impresión litográfica del ejemplo 58		Plancha de impresión litográfica del ejemplo 61	
53 x 10 ⁶ mJ/s.cm ²	Ej. 65	230 mJ/s.cm ²	Ej. 68	170 mJ/s.cm ²
9,8 x 10 ⁶	Ej. 66	2.140	Ej. 69	1.430
4,8 x 10 ⁶	Ej. 67	6.000	Ej. 70	4.500
1,75 x 10 ⁶	Ej. ref. 14	> 8.000	Ej. ref. 15	> 8.000

En la Tabla 8, "> 8.000" indica que no se formó ninguna imagen positiva (no se observó disolución de la área de la imagen) con 8.000 mJ/cm².

Ejemplos de referencia

5 Tal y como se muestra en los siguientes Ejemplos de referencia, el mecanismo de formación de imágenes positivas de la plancha obtenida según la presente invención se diferencia claramente del mecanismo convencional de formación de imágenes positivas en el que se produce un cambio fotoquímico. Es decir, el fenómeno de incremento de la solubilidad que se produce en una área expuesta al láser disminuye o desaparece rápidamente por el
10 tratamiento térmico en la capa fotosensible de la presente invención. Dicho fenómeno se ilustra en mayor detalle a continuación.

EJEMPLOS DE REFERENCIA 16 a 22

15 Preparación de una plancha de aluminio (II)

Se sometió a un tratamiento desengrasante una plancha de aluminio (material : 1050, dureza : H16) con un espesor de 0,24 mm a 60 °C durante un minuto en una solución acuosa de hidróxido sódico al 5% en peso y, posteriormente, a un tratamiento de grabado electrolítico en una solución acuosa de ácido clorhídrico con una concentración de 0,5 mol/l a una temperatura de 28 °C con una densidad de corriente de 55 A/dm² durante un tiempo de tratamiento de
20 40 segundos. A continuación, se sometió a un tratamiento de limpieza en una solución acuosa de hidróxido sódico al 4% en peso a 60 °C durante 12 segundos y, posteriormente, a un tratamiento anodizante en una solución de ácido sulfúrico al 20% en peso a una temperatura de 20 °C con una densidad de corriente de 3,5 A/dm² durante un minuto. Posteriormente, la plancha se sometió a un tratamiento de sellado hidrotérmico de los poros con agua caliente a 80 °C durante 20 segundos para obtener una plancha de aluminio (II) de soporte de una plancha de impresión litográfica.

Utilizando una barra de alambre, se recubrió la plancha de aluminio (II) preparada según el procedimiento descrito anteriormente y secada a 85 °C durante 2 horas con un líquido fotosensible que contenía los siguientes
30 componentes.

Líquido fotosensible

35	Compuesto de peso molecular elevado : el identificado en la Tabla 5	3,6 g
	Tinte absorbente de la luz : S-53	0,12 g
	Agente inhibidor de la solubilidad : el identificado en la Tabla 9, cuando se emplean	0,72 g
	Colorante : Victoria Pure Blue BOH	0,032 g
	Ciclohexanona	37 g

40 El cambio en las propiedades de solubilidad de una área expuesta de una muestra de la plancha de impresión fotosensible obtenida se examinó de la forma que se indica a continuación.

En primer lugar, cada muestra se expuso a un láser semiconductor o a una lámpara de mercurio a alta presión y, a continuación, se reveló. En el primer caso, la exposición se realizó con una exposición de 200 mJ/cm² de la misma forma que en el Ejemplo 1 y, en el segundo caso, la exposición se realizó utilizando una tabla de tiempos (etapas) de exposición con una cantidad de luz que generaba una etapa clara. A continuación, las muestras se revelaron de la misma forma que en el Ejemplo 1.

La proporción de capa fotosensible restante en la área expuesta de la imagen positiva obtenida de esta manera fue, naturalmente, del 0%. A continuación, se expuso de la misma forma una plancha de impresión fotosensible preparada de la misma manera y, posteriormente, antes de la etapa de revelado, se intercaló una etapa de tratamiento térmico manteniéndola a 55 °C durante 20 horas. De este modo, se redujo la solubilidad de la área expuesta y, en la área de imagen positiva obtenible, la capa fotosensible no quedó eliminada adecuadamente y pudo observarse en ocasiones una película residual. En tal caso, es posible obtener la proporción restante de capa fotosensible (X) en la área expuesta midiendo las tasas de disolución de las porciones expuesta y no expuesta.
55 Dicho valor será un índice del grado de reversibilidad. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9

	Componentes de la capa fotosensible			Fuente de la luz de exposición	Proporción de capa fotosensible restante (X)
	Compuesto de peso molecular elevado	Tinte absorbente de la luz	Agente inhibidor de la solubilidad		
Ej. ref. 16	PR-4 *1	S-53	NQD	IR	66%

Ej. ref. 17	PR-4	S-53	NQD	UV	<5%
Ej. ref. 18	SK-135 *2	S-53	-	IR	37%
Ej. ref. 19	PR-4	S-53	-	IR	62%
Ej. ref. 20	PR-4	S-53	Trifenilamina	IR	71%
Ej. ref. 21	PR-4	S-53	Éter difenílico de etilenglicol	IR	76%
Ej. ref. 22	PR-4	S-53	Éster de ácido p-toluensulfónico de resina (Mw : 2.500) de pirogalol/acetona, tasa de esterificación : 20%	IR	87%

En la columna "Fuente de la luz de exposición" de la Tabla 9, IR hace referencia al mismo láser semiconductor utilizado en el Ejemplo 1 y UV hace referencia a una lámpara de mercurio de alta presión.

La abreviatura "NQD" de la columna "Agente inhibidor de la solubilidad" de la Tabla 9 hace referencia al éster de pentahidroxibenzofenona naftoquinona diazida y ácido sulfónico, tasa de esterificación 85%.

*1 y *2 : fabricados por Sumitomo Dures Company

De los resultados mostrados en la Tabla 9, puede presuponerse lo siguiente. En primer lugar, las capas fotosensibles utilizadas en los Ejemplos de referencia 16 y 17 son las mismas y contenían naftoquinona diazida y un tinte absorbente de la luz infrarroja. Sin embargo, en el caso del Ejemplo de referencia 17, en el que la exposición se realizó con luz UV, se produjo un cambio fotoquímico y se mantuvo la solubilidad con la exposición incluso con el tratamiento térmico. Por otra parte, tal y como se muestra en el Ejemplo de referencia 16, en el caso de optar por una exposición con láser infrarrojo, las propiedades de solubilidad se reducen sustancialmente y la capa fotosensible permanece parcialmente en la área expuesta. Esto indica que en el último caso el cambio es atribuible a algún mecanismo de tipo físico térmico, y no a un cambio fotoquímico. Además, también en los casos en los que se aplicó láser infrarrojo a las diversas capas fotosensibles mostradas en los Ejemplos de referencia 18 a 22 se obtuvo un comportamiento similar al del Ejemplo de referencia 16 y se presupone que el mecanismo es el mismo que en el Ejemplo de referencia 16.

EJEMPLOS 71 a 74 y EJEMPLOS COMPARATIVOS 3 y 4

Utilizando una barra de alambre, se recubrió una plancha de aluminio (I) preparada mediante el procedimiento descrito anteriormente con un líquido fotosensible con los componentes que se indican a continuación y se secó a 85 °C durante 2 minutos. Posteriormente, se estabilizó en una estufa a 55 °C para obtener una plancha de impresión litográfica fotosensible con una capa fotosensible con un espesor de película de 20 mg/dm².

Líquido fotosensible

Tinte absorbente de la luz : compuesto identificado en la Tabla 10	0,02 g
Resina soluble en álcali : resina novolac m-cresol/p-cresol/fenol (SK-188)	0,5 g
Agente inhibidor de la solubilidad : compuesto identificado en la Tabla 10	cantidad identificada en la Tabla 10
Disolvente : ciclohexanona	5,5 g

A continuación, se efectuó una evaluación con respecto a los siguientes parámetros. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Característica con luz de seguridad

La plancha de impresión litográfica fotosensible anterior se expuso durante 5 horas a una distancia de 1,5 m con respecto a dos lámparas blancas de 40 W y se reveló con un revelador preparado mediante 6 diluciones de un revelador positivo SDR-1 fabricado por Konica K.K., se midió la densidad de reflexión con un densitómetro de reflexión fabricado por Macbeth Company, y se convirtió en una proporción de la película restante.

Tabla 10

	Tinte absorbente de la luz	Agente inhibidor de la solubilidad		Característica con luz de seguridad
		Tipo	Cantidad (g)	

Ejemplo 71	S-53	Y-1	0,1	100%
Ejemplo 72	S-53	Y-2	0,1	100%
Ejemplo 73	S-53	Y-3	0,1	100%
Ejemplo 74	S-53	Ninguno	-	100%
Ej. comp. 3	S-53	Y-4	0,025	67%
Ej. comp. 4	S-53	Y-5	0,025	86%

Las abreviaturas de la columna "Agente inhibidor de la solubilidad" de la Tabla 10 hacen referencia a los siguientes compuestos :

- 5 Y-1 : éster de ácido naftilsulfónico de resina de pirogalol/acetona (Mw = 2.500), tasa de esterificación : 20%
 Y-2 : éster de ácido p-toluensulfónico de resina de pirogalol/acetona (Mw : 2.500), tasa de esterificación : 20%
 Y-3 : 2-feniletíl p-tolunato
 Y-4 : difeniliodonio p-toluensulfonato
 Y-5 : trifenilsulfonio trifluorometano

10 EJEMPLO 75 Y EJEMPLOS COMPARATIVOS 5, 6 Y 7

Utilizando una barra de alambre, se recubrió una plancha de aluminio (I) preparada mediante el procedimiento descrito anteriormente con un líquido fotosensible con los componentes que se indican a continuación y se secó a 85 °C durante 2 minutos. Posteriormente, se estabilizó en una estufa a 55 °C para obtener una plancha de impresión litográfica fotosensible con una capa fotosensible con un espesor de película de 20 mg/dm².

Líquido fotosensible

- 20 Tinte absorbente de la luz : compuesto identificado en la Tabla 11 0,02 g
 Resina soluble en álcali : resina novolac m-cresol/p-cresol/fenol (SK-188) 0,5 g
 Agente inhibidor de la solubilidad : compuesto identificado en la Tabla 11 Cantidad ident. en la Tabla 11
 Disolvente : ciclohexanona 5,5 g

25 A continuación, se efectuó una evaluación con respecto a los siguientes parámetros. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Características de endurecimiento térmico

30 La placa litográfica fotosensible descrita anteriormente se calentó en una estufa a 200 °C durante 6 minutos y, a continuación, se sumergió en Matsui Cleaning Agent (aceite de limpieza para impresión) durante 5 minutos. Se midió la densidad de reflexión con un densitómetro de reflexión fabricado por Macbeth Company y se evaluó la proporción de película restante.

35 Tabla 11

	Tinte absorbente de la luz	Agente inhibidor de la solubilidad		Características de endurecimiento térmico con inmersión durante 5 minutos
		Tipo	Cantidad (g)	
Ejemplo 75	S-53	Y-6	0,1	100%
Ej. comp. 5	S-53	Y-4	0,025	0%
Ej. comp. 6	S-53	Y-5	0,025	0%
Ej. comp. 7	S-53	Ninguno	-	0%

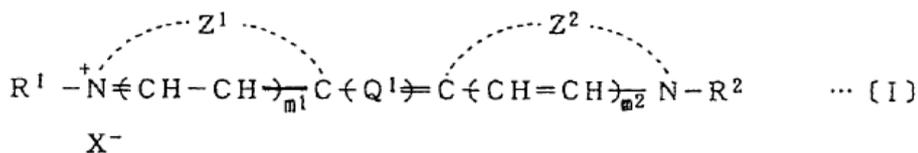
- 40 Y-4 : difeniliodonio p-toluensulfonato
 Y-5 : trifenilsulfonio trifluorometano sulfonato
 Y-6 : éster de ácido 5-naftoquinona diazidasulfónico de resina de pirogalol acetona (tasa de esterificación : 20%)

Entre los agentes inhibidores de la solubilidad, la sal de onium tiene fotosensibilidad propia. En consecuencia, la cantidad se controló de forma que la absorbencia a la misma longitud de onda no fuera excesiva.

Según la presente invención, es posible obtener una plancha de impresión fotosensible positiva con una curva de sensibilidad excelente, más concretamente para el haz láser infrarrojo cercano, que no requiera postratamiento térmico, que posibilite la operación con luz blanca y que tenga una estructura muy sencilla.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para fabricar un material de plancha de impresión litográfico fotosensible positivo, comprendiendo dicho método los pasos de
- granular un soporte de aluminio mediante pulido con cepillo o grabado electrolítico en una solución de ácido clorhídrico o ácido nítrico,
 - anodizar el soporte de aluminio granulado en un disolvente de ácido sulfúrico,
 - recubrir la superficie del soporte con una solución de una composición fotosensible positiva en un disolvente,
- 10 y
- secar,
- en el que la solubilidad en un revelador alcalino de dicha composición, durante una exposición por barrido a la luz en el intervalo de longitud de onda de 650 a 1.300 nm, aumenta en la área expuesta, lo que permite formar una imagen mediante un revelador alcalino,
- 15 en el que la composición contiene como componentes esenciales inductores de dicho aumento de la solubilidad
- (a) un tinte absorbente de la luz cuya banda de absorción cubre parte o la totalidad de la región de longitudes de onda de entre 650 y 1.300 nm como material de conversión fototérmica y
 - (b) una resina soluble en álcali seleccionada de entre una resina novolac, una resina resol, una resina de polivinilfenol y un copolímero de un derivado de ácido acrílico,
- 20 y en el que dicho aumento de la solubilidad en un revelador alcalino se induce por la conversión de luz en calor de la energía lumínica absorbida por el tinte y por un cambio que no es un cambio químico de la resina soluble en álcali en la área sometida a calor, induciendo así un aumento de la solubilidad en dicha área.
- 25 2. Método según la reivindicación 1, en el que el material de plancha de impresión litográfico fotosensible positivo es capaz de funcionar bajo luz blanca.
3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición fotosensible positiva no contiene sustancialmente un generador de fotoácido.
- 30 4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución contiene además un agente inhibidor de la solubilidad capaz de disminuir la velocidad de disolución en el revelador alcalino de una mezcla que comprende un tinte absorbente de la luz infrarroja del componente (a) y la resina soluble en álcali (b).
- 35 5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción en peso del disolvente a la cantidad total de la composición fotosensible es en el rango de 1 a 20.
- 40 6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el disolvente comprende un propilenglicol.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la solución contiene además un agente que mejora las propiedades de recubrimiento.
- 45 8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el tinte absorbente de la luz es un tinte de cianina.
9. Método según la reivindicación 8, en el que el tinte de cianina es un tinte según la Fórmula (I) :



50 en la que cada uno de R¹ y R² es un grupo alquilo C₁₋₈ que puede tener un sustituyente que puede ser un grupo fenilo, un grupo fenoxi, un grupo alcoxi, un grupo ácido sulfónico o un grupo carboxilo, Q¹ es un grupo heptametino que puede tener un sustituyente que puede ser un grupo alquilo C₁₋₈, un átomo de halógeno o un grupo amino o contener un anillo ciclohexeno o un anillo ciclopenteno con un sustituyente, formado por el enlace mutuo de sustituyentes en dos átomos de carbono de metino del grupo heptametino en el que el sustituyente es un grupo alquilo C₁₋₆, o un átomo de halógeno, cada uno de m¹ y m² es 0 o 1, cada uno de Z¹ y Z² es un grupo de átomos necesario para formar un anillo heterocíclico nitrogenado, y X⁻ es un contraión.

55

10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la resina soluble en álcali (b) es una resina novolac.
- 5 11. Método según la reivindicación 10, en el que la resina novolac tiene un peso molecular promedio en peso de entre 1000 y 15000.
12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el agente inhibidor de la solubilidad es una amina aromática.