

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 145**

51 Int. Cl.:

G03F 7/038

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.07.2003** **E 03766620 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2016** **EP 1553449**

54 Título: **Composición de resina sensible a rayos de energía activa, película de resina sensible a rayos de energía activa y método para formar un motivo usando dicha película**

30 Prioridad:

04.07.2002 JP 2002196577

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

18.03.2016

73 Titular/es:

MURAKAMI CO., LTD. (50.0%)
5-3-10m, Yokokawa Sumida-ku
Tokyo 130-0003, JP y
ICHIMURA, KUNIHIRO (50.0%)

72 Inventor/es:

ICHIMURA, KUNIHIRO;
MORITA, TOMOYUKI;
KAWANOBE, JUNICHI;
ADACHI, DAISAKU y
INOUE, KAZUO

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 564 145 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).

COMPOSICIÓN DE RESINA SENSIBLE A RAYOS DE ENERGÍA ACTIVA, PELÍCULA DE RESINA SENSIBLE A RAYOS DE ENERGÍA ACTIVA Y MÉTODO PARA FORMAR UN MOTIVO USANDO DICHA PELÍCULA

DESCRIPCIÓN

Campo técnico:

Esta invención se refiere a una composición de resina sensible a rayos de energía de activación que comprende un formador de ácido que genera un ácido mediante la acción de rayos de energía de activación y disperso en una disolución acuosa de una resina soluble en agua en presencia o ausencia de un sensibilizador, a la que se añade un agente de insolubilización reactivo con ácido, a una película de resina sensible a rayos de energía de activación que puede obtenerse a partir de la composición anterior, y a un método para formar un motivo usando la película.

Antecedentes de la técnica:

Se utiliza una resina o composición de resina sensible a rayos de energía de activación para un tratamiento de cobertura, etc. para una superficie de un sustrato de formación de imágenes utilizando su cambio en la estructura química creado por la acción de rayos de energía de activación tales como luz, rayos infrarrojos, rayos de infrarrojo lejano, haces de electrones o rayos X. Entre los rayos de activación, se usa ampliamente la luz. Por este motivo, las siguientes descripciones se refieren específicamente de manera ocasional a la luz como los rayos de energía de activación. Sin embargo, los rayos de energía de activación en la composición y las películas que pueden obtenerse a partir de la composición según la presente invención no se limitan a la luz.

Se utilizan resinas o composiciones de las mismas que son sensibles a la luz en muchos campos y en grandes cantidades como materiales de formación de motivos que tienen alta resolución en la tecnología de fotolitografía, etc. (véase "Photopolymer Technology", editado por YAMAOKA, Tsuguo y MATSUNAGA, Gentaro, Nikkan Kogyo Shimbun Ltd.(1988)) Los materiales fotosensibles de tipo polímero, que no sólo tienen buena resolución sino que también permiten fijar una amplia región fotosensible seleccionando las longitudes de onda de la luz, pueden utilizarse dependiendo de sus aplicaciones pretendidas. Además, desempeñan un papel importante porque la capa de resina de la misma decorada con motivos mediante irradiación con luz sirve para funcionar como material protector en el caso de un tratamiento de ataque químico, físico o mecánico del sustrato. Además, se usan realmente como material de confección de planchas para impresión tipográfica, impresión calcográfica, litografía o impresión por estarcido. En virtud de esas características, se utilizan como materiales para el proceso fotolitográfico englobando un amplio intervalo desde un tamaño inferior al micrómetro hasta de centímetros.

En el caso de una resina fotosensible de tipo polímero, se forman motivos a través de un tratamiento de revelado que utiliza un cambio en las propiedades físicas, tales como la solubilidad, provocado como resultando de un cambio en la estructura química en la región expuesta o no expuesta. Cuando se usa la resina como material para un tratamiento de cobertura de superficie, un cambio en la estructura química provocado por la exposición a la luz induce un cambio significativo en la propiedad física del mismo para expresar la función de protección de un sustrato. Un cambio de este tipo en la estructura química de la resina no se atribuye a la reacción fotoquímica sola. Más bien, el cambio se basa en el total de reacciones químicas incluyendo diversas reacciones secundarias inducidas por la reacción fotoquímica. Por tanto, por ejemplo, es posible seleccionar arbitrariamente la solubilidad de una capa de resina en un disolvente antes y después de la exposición a la luz. Concretamente, cuando disminuye la solubilidad de la región expuesta, la resina sirve como resina fotosensible de tipo negativo mediante un tratamiento de revelado con disolvente. Cuando mejora la solubilidad de la zona expuesta, entonces la resina sirve como resina fotosensible de tipo positivo.

Cuando se realiza una decoración con motivos mediante el revelado con un disolvente, es indispensable usar agua como disolvente que es lo más barato y lo más seguro, puesto que está relacionado directamente con problemas ambientales incluyendo el tratamiento de residuos y el entorno de trabajo. Cuando se usa agua que es neutra y que tiene alta polaridad como disolvente, se requiere que el material que va a disolverse en la misma deba ser también de alta polaridad. Por tanto, los ejemplos de resina fotosensible que puede revelarse con agua neutra están restringidos tal como se describirá más adelante en el presente documento.

Desde el punto de vista anterior, se espera desde hace mucho la producción de películas fotosensibles usando agua neutra por sí misma como disolvente y la provisión de una resina fotosensible o una composición de resina fotosensible que puede revelarse con agua neutra sola. Sin embargo, existe disponible un número limitado de resinas fotosensibles que pueden revelarse con agua neutra tal como se describirá más adelante en el presente documento. Aunque se ha usado en el pasado en la práctica una resina fotosensible que comprende un polímero soluble en agua, tal como gelatina, caseína o poli(alcohol vinílico), y un dicromato añadido a la misma, la utilización de la misma se ha restringido o excluido, puesto que contiene iones de metal pesado y puesto que tiene escasa estabilidad de conservación. De manera similar, se ha utilizado ampliamente una resina fotosensible que usa una resina diazoica soluble en agua como agente de fotorreticulación y que contiene el polímero soluble en agua tal como se mostró anteriormente. Sin embargo, el intervalo utilizable de la resina es limitado porque la fotosensibilidad es menor que la de la resina fotosensible de tipo dicromato, porque la resina es inadecuada para una capa

fotosensible gruesa debido a la coloración de la zona expuesta y la reducción resultante de la transmitancia de la luz de la misma y porque el problema de estabilidad de conservación a largo plazo todavía sigue sin resolverse. Además, se ha propuesto una composición que contiene una emulsión de un compuesto etilénicamente insaturado y un iniciador fotopolimerizable en poli(alcohol vinílico), y un agente de fotorreticulación combinado con la emulsión (publicaciones de patente japonesa no examinadas n.º S49-121852, n.º S50-108003, n.º S59-107343, etc.). Sin embargo, la composición es insatisfactoria con respecto a la propiedad de protección frente al agua, puesto que no se forman reticulaciones en el propio poli(alcohol vinílico).

Se han propuesto materiales que contienen poli(alcohol vinílico) al que se unen residuos hidrófilos, de los cuales es representativo el estirilpiridinio, como polímero fotosensible soluble en agua que ha resuelto los problemas anteriores (publicaciones de patente japonesa no examinadas n.º S55-23163, n.º S55-62905, n.º 58-25303, etc.). Estos materiales tienen las ventajas de que la sensibilidad de los mismos es mayor que la de las resinas fotosensibles del tipo de revelado con agua descritas anteriormente y la estabilidad de conservación de los mismos es excelente y, por tanto se usan como materiales formadores de motivos, de los cuales es representativo un material de confección de planchas de serigrafía. Sin embargo, puesto que la insolubilización en agua del polímero fotosensible se logra sólo mediante la reacción de fotodimerización, no se produce un gran cambio en las propiedades físicas, de las cuales es representativa la hidrofiliidad, aunque el cambio en la solubilidad en agua neutra antes y después de la exposición a la luz es significativa. Como consecuencia, cuando se usa el polímero como material de confección de planchas de impresión, tiene escasa resistencia a una tinta acuosa. En esta circunstancia, se concibe una mejora de la propiedad física del polímero usando diversos aditivos. Por ejemplo, se proporcionan composiciones combinadas con una emulsión acuosa en las publicaciones de patente japonesa no examinadas n.º S55-62446, n.º S60-10245, n.º S61-17141, n.º 56-122784, n.º S60-10245, etc. Sin embargo, todavía siguen sin resolverse problemas en diversas propiedades físicas tales como resistencia al agua y resistencias mecánicas.

Por tanto, se adopta ampliamente un método en el que, así como material de protección de tipo quinonadiazido y material de protección de tipo de proliferación química, se produce un grupo ácido tal como un grupo carboxilo o un grupo hidroxilo fenólico mediante la acción catalítica de un ácido generado como resultado de reacción fotoquímica, utilizándose el grupo ácido para la solubilización en una disolución alcalina acuosa. Con este método puede formarse un motivo de tipo positivo o de tipo negativo mediante un tratamiento de revelado con una disolución alcalina acuosa (véase C. P. Wong, *Polymers for Electronic and Photonic Applications*, Academic Press, pág. 67 (1993)). Debido a que estos constituyentes son insolubles o escasamente solubles en agua, la composición se prepara en una disolución en un disolvente orgánico. Como consecuencia, surge el problema de que el disolvente orgánico se evapora y se dispersa durante el recubrimiento de una película. En un proceso fotolitográfico en el que la producción se lleva a cabo en una cantidad extremadamente grande, es necesario neutralizar el líquido de revelado antes de desecharlo. Adicionalmente, dependiendo del uso pretendido, surge el problema de que las propiedades físicas de la capa de protección de motivos se deterioran, puesto que se forman grupos ácidos que tienen una alta polaridad en la zona expuesta. Por otro lado, también se propone un método en el que se forman residuos alcalinos, de los cuales es representativo un grupo amino, mediante reacción fotoquímica y en el que se lleva a cabo el revelado usando agua ácida. Sin embargo, puesto que debe incluirse una etapa de recubrimiento de película usando un disolvente orgánico en este método, resulta inevitable llevar a cabo asimismo un tratamiento de neutralización en el revelado alcalino.

Por tanto, en composiciones fotosensibles que contienen un fotoagente generador de ácido como su componente, es práctica general disolver el agente generador de ácido en un disolvente y otro componente líquido. Como consecuencia, cuando el disolvente para la composición fotosensible y el disolvente para el revelado se limitan a agua, es necesario que el fotoagente generador de ácido o un fotosensibilizador del mismo deba ser soluble en agua. La publicación de patente japonesa no examinada n.º H09-319080 propone una composición fotosensible revelable con agua que contiene poli(alcohol vinílico), un agente de reticulación y un fotoagente generador de ácido soluble en agua. La composición tiene un problema porque la clase de agente generador de ácido soluble en agua está restringida y porque el ácido generado es un ácido carboxílico que tiene baja acidez. Por otro lado, la publicación de patente japonesa no examinada n.º H10-62990 propone una composición fotosensible para serigrafía que puede revelarse con agua y que se prepara emulsionando un compuesto de resina epoxídica líquido en una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) que contiene un fotoiniciador catiónico para formar una emulsión del tipo de aceite en agua. Sin embargo, en la actualidad, se añade a la composición una resina diazoica o un dicromato como agente de fotorreticulación soluble en agua o la composición usa poli(alcohol vinílico) en el que se ha introducido un grupo estilbazolio fotorreticulable. Se considera que el motivo es que, debido a que la resina epoxídica líquida que contiene el fotoiniciador catiónico se emulsiona en la disolución acuosa de poli(alcohol vinílico), la reacción del ácido generado mediante irradiación de una película de resina compuesta por la composición con los grupos hidroxilo del poli(alcohol vinílico) que está en una fase discontinua de la resina epoxídica no tiene lugar fácilmente, aunque el ácido generado puede inducir la polimerización catiónica de la resina epoxídica. Por tanto, la composición propuesta tiene el problema de que la reticulación no avanza suficientemente en ausencia del agente de fotorreticulación.

El documento D1 = US 4 341 859 A da a conocer el uso de un formador de ácido insoluble en agua o escasamente soluble en agua, en el que el formador de ácido se disuelve en un disolvente orgánico, dispersándose a su vez la

disolución resultante en forma de gotas de coloide. Así, el formador de ácido está en forma de gotas solvatadas dispersas en agua.

El documento D2 = GB 2 137 626 A da a conocer una dispersión acuosa que utiliza una reacción de insolubilización de un compuesto curable catiónicamente, tal como una resina epoxídica, usando un fotoiniciador tal como una sal de onio. El documento D2 no anticipa ni sugiere la insolubilización de una resina soluble en agua mediante reticulación catalizada por ácido. Aunque la composición del documento D2 puede contener una resina soluble en agua tal como poli(alcohol vinílico), la función de la resina es potenciar la estabilidad de la emulsión.

El problema objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de resina sensible a rayos de energía de activación que puede revelarse con agua neutra, una película de resina sensible a rayos de energía de activación que puede obtenerse a partir de la composición, y un método de formación de motivos usando la película.

Divulgación de la invención

Los presentes inventores realizaron un estudio serio con vistas a resolver los problemas descritos anteriormente y, como resultado, han obtenido la presente invención.

Según la presente invención, se proporcionan una composición de resina sensible a rayos de energía de activación que puede revelarse con agua neutra, una película de resina sensible a rayos de energía de activación que puede revelarse con agua neutra, y un método de formación de motivos tal como sigue.

(1) Una composición de resina sensible a rayos de energía de activación, que comprende:

agua,

una resina soluble en agua disuelta en el agua,

un formador de ácido, en forma de partículas sólidas, disperso en el agua y que genera un ácido cuando se irradia con rayos de energía de activación,

un sensibilizador, en forma de partículas sólidas, disperso en el agua para sensibilizar la generación de ácido por el formador de ácido, y

un agente de insolubilización reactivo con ácido disuelto o disperso en el agua y que puede insolubilizar dicha resina soluble en agua mediante reacción con el mismo en presencia de dicho ácido,

en la que dicho agente de insolubilización reactivo con ácido es un compuesto que contiene nitrógeno N-metilado o N-alcoximetilado, una resina de tipo resol o un derivado de fenol hidroximetilado; un compuesto que tiene al menos un grupo oxetano, grupo viniloxilo, grupo isopropeniloxilo o grupo ortoéster; o un compuesto que tiene al menos un grupo formilo, en la que cada uno de dichos formador de ácido y sensibilizador tiene un diámetro de partícula promedio de 1,5 μm o menos.

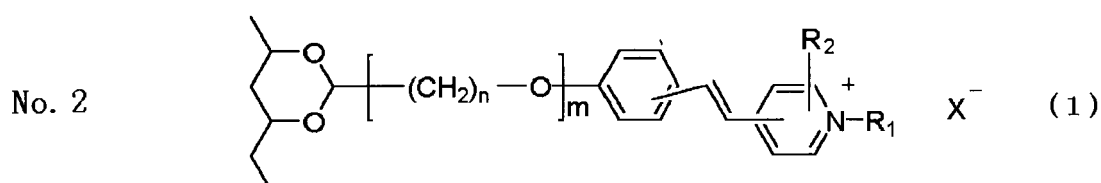
(2) La composición según el punto (1), que comprende además un compuesto que tiene al menos un enlace insaturado polimerizable por radicales y disuelto o disperso en el agua.

(3) La composición según el punto (1), en la que dicho agente de insolubilización reactivo con ácido es una mezcla de un compuesto que tiene al menos un grupo oxetano con un compuesto que tiene al menos un grupo epoxi.

(4) La composición según cualquiera de los puntos (1) a (3), que comprende además una emulsión de resina acuosa.

(5) La composición según cualquiera de los puntos (1) a (4), que comprende además una resina soluble en agua, fotoinsolubilizable.

(6) La composición según el punto (5), en la que dicha resina soluble en agua, fotoinsolubilizable es un poli(alcohol vinílico) fotorreticulable que contiene un grupo estirilpiridinio representado por la siguiente fórmula (1):



en la que R_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo aralquilo, R_2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, X^- representa un ion de halógeno, un ion fosfato, un ion p-toluenosulfonato o una mezcla de estos aniones,

5 m es un número de 0 ó 1 y

n es un número entero de 1 a 6.

10 (7) La composición según uno cualquiera de los puntos (1) a (6) anteriores, caracterizada porque dicha resina soluble en agua, fotoinsolubilizable comprende poli(alcohol vinílico), caseína o gelatina, y un dicromato o una resina diazoica soluble en agua.

15 (8) La composición según cualquiera de los puntos (1) a (7) anteriores, en la que dicho agente de insolubilización reactivo con ácido está presente en una cantidad de 5 a 1.000 partes en peso por 100 partes en peso de dicha resina soluble en agua, dicho formador de ácido está presente en una cantidad de 1 a 100 partes en peso por 100 partes en peso de dicho agente de insolubilización reactivo con ácido, y dicho sensibilizador está presente en una cantidad de 5 a 100 partes en peso por 100 partes en peso de dicho formador de ácido.

20 (9) La composición según cualquiera de los puntos (1) a (8) anteriores, en la que cada uno de dichos formador de ácido y sensibilizador tiene un diámetro de partícula promedio de 0,8 μm o menos.

(10) Una película de resina sensible a rayos de energía de activación que puede obtenerse mediante secado de una capa de la composición según uno cualquiera de los puntos (1) a (9).

25 (11) Uso de la película de resina del punto (10) para un proceso de serigrafía.

(12) Un método de formación de motivos que comprende las etapas de: irradiar una película de resina sensible a rayos de energía de activación según el punto (10) con rayos de energía de activación, y revelar con agua la película irradiada con rayos de energía de activación.

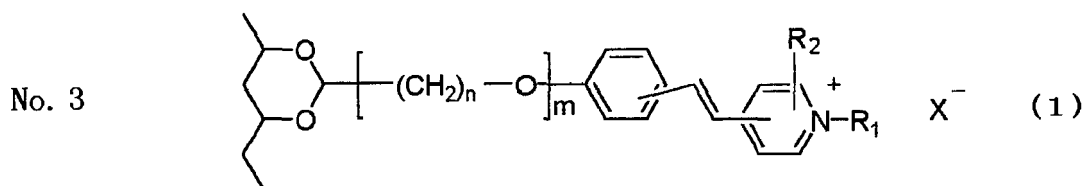
30 (13) Un método de formación de motivos según la reivindicación 12, que comprende además calentar la película irradiada con rayos de energía de activación antes de dicho revelado con agua.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

35 Como la resina soluble en agua que sirve como agente dispersante para dispersar finamente el formador de ácido y/o el sensibilizador en la presente invención, puede usarse cualquier polímero que se produce de manera natural, polímero semisintético y polímero sintético (remítase a "Development Techniques of Soluble en agua Polymers", CMC (1999)). Como polímero que se produce de manera natural, pueden mencionarse quitina, quitosano, caseína, colágeno, albúmina, almidón, carragenanos, goma xantana, dextrano, pululano, etc. Como polímero semisintético, pueden mencionarse almidón dialdehído, hidrolizado parcial de almidón, hidroxietilalmidón, ciclodextrina, dextrina, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, etc. Como polímero sintético, pueden mencionarse poli(alcohol vinílico), poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado, poli(alcohol vinílico) acetalizado de tal manera que la solubilidad en agua no se pierda, poli(vinilpirrolidona) y copolímeros de la misma, poliacrilamida y copolímeros de la misma, N-isopropilacrilamida y copolímeros de la misma, acrilamida y copolímeros de la misma, N,N-dimetilacrilamida y copolímeros de la misma, poli(N-acetilvinilamina), polietilenglicol, etc.

50 Los polímeros que tienen residuos básicos también pueden usarse con el fin de la presente invención, puesto que puede impedirse una reducción de la acidez del ácido generado a partir del formador de ácido ajustando el pH de la disolución acuosa a aproximadamente 7. Sin embargo, se prefiere más que las cadenas de polímero soluble en agua estén libres de grupos amino que son residuos básicos o que la cantidad de grupos amino sea tan pequeña como sea posible. También se prefiere que los polímeros solubles en agua contengan grupos funcionales que pueden reaccionar con el agente de insolubilización reactivo con ácido tales como grupos hidroxilo. A este respecto, se usan de manera adecuada almidón, almidón dialdehído, metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, poli(alcohol vinílico), poliacrilamida, copolímeros de acrilato de hidroxietilo, copolímeros de metacrilato de hidroxietilo, nailon N-metilolado soluble en agua, etc. Puesto que estos polímeros solubles en agua también sirven para funcionar como dispersante para el formador de fotoácido sólido, pueden introducirse en los mismos residuos catiónicos.

60 Estas resinas solubles en agua pueden añadirse como resina aglutinante a una dispersión fina del formador de ácido y/o sensibilizador. Además, estas resinas aglutinantes solubles en agua pueden usarse junto con una resina diazoica o un dicromato como agente de fotorreticulación. Además, un poli(alcohol vinílico) fotorreticulable, dado a conocer en las publicaciones de patente japonesa no examinadas n.º S55-23163, n.º 55-62905, etc. Y que contiene un grupo estirilpiridinio representado por la fórmula general (1) mostrada a continuación, puede usarse de manera adecuada como la resina aglutinante:



En la fórmula anterior, R_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo aralquilo, R_2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, X^- representa un ion de halógeno, un ion fosfato, un ion p-toluenosulfonato o una mezcla de estos aniones, m es un número de 0 ó 1 y n es un número entero de 1 a 6.

El grupo alquilo R_1 tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono.

El grupo aralquilo R_1 tiene de 7 a 13 átomos de carbono, preferiblemente de 7 a 10 átomos de carbono. El grupo aralquilo se deriva de diversos compuestos aromáticos (compuestos de benceno, compuestos de naftaleno, compuestos de antraceno, etc.) que tienen grupos alquilo.

El grupo alquilo R_2 tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 2 átomos de carbono.

Como formador de ácido que genera un ácido mediante la acción de rayos de energía de activación según la presente invención, pueden usarse compuestos utilizados en materiales de fotoprotección del tipo de amplificación química o en fotopolimerización catiónica (remítase a "Organic Materials for Imaging", editado por Organic Electronics Material Study Group, Bunshin Shuppan (1993)). Como formador de ácido usado en la presente invención, pueden mencionarse un compuesto de onio catiónico, un compuesto que contiene halógeno que genera un haluro de hidrógeno, y un compuesto sulfonado que genera ácido sulfónico. Estos compuestos son insolubles o escasamente solubles en agua. A continuación se muestran ejemplos de compuestos adecuados.

Como formador de ácido iónico, pueden mencionarse sales de cationes de onio, tales como diazonio, amonio, yodonio, sulfonio, fosfonio o ferrocenio, con Cl^- , Br^- , I^- , $ZnCl_3^-$, HSO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, perfluorobutanosulfonato, perfluorooctanosulfonato, canforsulfonato, bencenosulfonato, p-toluenosulfonato, 9,10-dimetoxiantraceno-2-sulfonato, ciclohexilaminosulfonato, $(C_6F_5)_4B^-$, $(C_4H_9)_4B^-$, etc.

Los ejemplos específicos del catión de onio incluyen fenildiazonio, p-metoxidiazonio, α -naftildiazonio, bifenildiazonio, difenilamina-4-diazonio, 3-metoxidifenilamina-4-diazonio, 2,5-dietoxi-4-metoxibenzoilamidofenildiazonio, 2,5-dipropoxi-4-(4-tolil)tiofenildiazonio, 4-metoxidifenilamina-4-diazonio, condensado de 4-diazodifenilamina y formaldehído, 1-metoxiquinolinio, 1-etoxiisquinolinio, 1-fenilpiridinio, 1-bencil-4-benzoilpiridinio, 1-bencilquinolinio, benzotiazolio N-sustituido (remítase a la publicación de patente japonesa no examinada n.º H05-140143), etc.

Además, pueden mencionarse benciltrifenilsulfonio, p-metoxifenildifenilsulfonio, bis(p-metoxifenil)fenilsulfonio, tris(p-metoxifenil)sulfonio, p-feniltiofenildifenilsulfonio, benciltetrametilsulfonio, fenacetiltetrametilsulfonio, fenacildimetilsulfonio, p-metoxifenildietilsulfonio, naftildialquilsulfonio (remítase a las publicaciones de patente japonesa no examinadas n.º H09-118663 y n.º H05-140209), (2-naftilcarbonilmetil)-tetrametilsulfonio, (p-hidroxifenil)dimetilsulfonio, (4-hidroxinaftil)dimetilsulfonio, (4,7-dihidroxinaftil)-1-dimetilsulfonio, (4,8-dihidroxinaftil)-1-dimetilsulfonio, difenilyodonio, fenil(4-metoxifenil)yodonio, fenil{4-(terc-butil)fenil}yodonio, 4-bis{4-(terc-butil)fenil}yodonio, bis(4-dodecilfenil)yodonio, (4-metoxifenil)-4-octiloxifenil)yodonio, fenaciltrifenilfosfonio, cianometiltrifenilfosfonio, etc.

Los ejemplos del formador de ácido que genera un hidrácido halogenado incluyen 1-metil-3,5-bis(triclorometil)-s-triazina, 1-fenil-3,5-bis(triclorometil)-s-triazina, 1-(4-clorofenil)-3,5-bis(triclorometil)-s-triazina, 1-(4-metoxifenil)-3,5-bis(triclorometil)-s-triazina, 1-(4-butoxifenil)-3,5-bis(triclorometil)-s-triazina, 1-(3,4-metilendioxifenil)-3,5-bis(triclorometil)-s-triazina, 1-(3,4-dimetoxifenil)-3,5-bis(triclorometil)-s-triazina, 1-(4-metoxinaftil)-1-3,5-bis(triclorometil)-s-triazina, 1-{2-(4-metoxifenil)etenil}-3,5-bis(triclorometil)-s-triazina, 1-{2-(2-metoxifenil)etenil}-3,5-bis(triclorometil)-s-triazina, 1-{2-(3,4-dimetoxifenil)etenil}-3,5-bis(triclorometil)-s-triazina, 1-{2-(3-cloro-4-metoxifenil)etenil}-3,5-bis(triclorometil)-s-triazina, 1-(bifenil-1)-3,5-bis(triclorometil)-s-triazina, 1-(4-hidroxibifenil-1)-3,5-bis(triclorometil)-s-triazina, 1-(4-metoxibifenil-1)-3,5-bis(triclorometil)-s-triazina, 1-(4-metilbifenil-1)-3,5-bis(triclorometil)-s-triazina, 1,3,5-tris(triclorometil)-s-triazina, 1,3-dicloro-4-triclorometilbenceno, 1,1,1-tricloro-2,2,8-tetraclorofenil)etano, feniltribromometilsulfona, 1-ceto-4-metil-4-triclorometil-2,5-diclorohexadieno, 2-tribromoquinolina y 1-ceto-2,3-benzo-4,4,5,6-tetraclorohexadieno.

Como formador de ácido que genera ácido sulfónico, pueden mencionarse p-toluenosulfonato de 2-nitrobencilo, p-toluenosulfonato de 2,6-dinitrobencilo, 1-(p-toluenosulfoniloxiimino)-1-feniletanonitrilo, 1-(p-toluenosulfoniloxiimino)-1-feniletanonitrilo, p-toluenosulfonato de benzoína, 2-p-toluenosulfoniloxi-2-benzoilpropano, 9,10-dimetoxiantraceno-2-sulfonato de p-nitrobencilo, N-trifluorometanosulfoniloxidifenilmaleimida, N-p-toluenosulfoniloxisuccinimida, N-canforsulfoniloxisuccinimida, N-trifluorometanosulfoniloxisuccinimida, N-perfluorobutanosulfoniloxisuccinimida, N-p-toluenosulfoniloxifalimida, N-canforsulfoniloxifalimida, N-trifluorometanosulfoniloxifalimida, N-

perfluorobutanosulfoniloxiftalimida, N-p-toluenosulfoniloxi-1,8-naftalenocarboxiimida, N-canforsulfoniloxi-1,8-naftalenocarboxiimida, N-trifluorometanosulfoniloxi-1,8-naftalenocarboxiimida, N-perfluorobutanosulfoniloxi-1,8-naftalenocarboxiimida, 1,2,3-tris(p-toluenosulfoniloxi)benceno, bis(fenilsulfona), bis(fenilsulfonil)metano, etc.

Los formadores de ácido descritos anteriormente que son insolubles o escasamente solubles en agua se usan dispersándose finamente en la disolución acuosa de la resina soluble en agua. Por tanto, el ácido generado mediante rayos de energía de activación puede difundir fácilmente en la resina soluble en agua. Como consecuencia, se facilita la reacción catalizada por ácido del agente de insolubilización reactivo con ácido y la resina soluble en agua de modo que puede avanzar de manera eficaz la insolubilización de la resina.

En la presente invención, aunque los formadores de ácido ejemplificados anteriormente pueden generar por sí mismo el ácido correspondiente mediante la acción de rayos de energía de activación, el ácido también puede generarse cuando se irradia, en presencia de un sensibilizador de espectro, con luz que puede absorberse por el sensibilizador. El sensibilizador de espectro usado para el fin de la presente invención es de manera deseable insoluble o escasamente soluble en agua. Por tanto, pueden lograrse los objetos deseados cuando el formador de ácido se dispersa junto con el sensibilizador en forma de polvo fino. Resulta inesperado que la reacción de formación de ácido sensibilizado se produce de manera eficaz para provocar la insolubilización incluso cuando no sólo el formador de ácido sino también el sensibilizador está en forma de sólidos dispersos.

El sensibilizador usado en la presente invención es preferiblemente un compuesto electrodonador en vista del hecho de que los formadores de ácido ejemplificados anteriormente funcionan como electrodonador, tal como se describe en las publicaciones de patente japonesa no examinadas n.º S54-151024, n.º S58-40302, n.º S60-76740, n.º S60-78443, n.º S60-88005, n.º S60-112802, n.º S61-97650, n.º S61-180359, n.º S62-161820 y n.º S63-243102. Como sensibilizador que tiene tal propiedad y adecuado para la presente invención, pueden mencionarse, pero no se limitan a los mismos, un compuesto policíclico aromático, un compuesto de porfirina, un compuesto de ftalocianina, un compuesto de colorante de polimetino, un compuesto de merocianina, un compuesto de cumarina, un compuesto de tiopirilio, un compuesto de pirilio, un compuesto de p-dialquilaminoestirilo, un compuesto de tioxanteno, etc. la mayoría de estos compuestos se dan a conocer en "Dye Handbook" (Kodansha) editado por Ookawara, Hirashima, Matsuoka y Kitao; "Handbook of Coloring Material Engineering" (Asakura Publishing (1989)), editado por Japan Society of Coloring Material; y "Dye Catalogue" de Hayashibara Biochemical Laboratories Photosensitive Dye Lab.

Como compuesto policíclico aromático, pueden mencionarse los que tienen un esqueleto básico de un hidrocarburo tal como naftaleno, fenantreno, pireno, antraceno, tetraceno, criseno, pentaceno, piceno, coroneno, hexaceno u ovaleno. Además, pueden mencionarse compuestos heteropolicíclicos con anillo de cinco miembros aromáticos que contienen un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno o un átomo de azufre como sus átomos constituyentes, tales como benzofurano, dibenzofurano, indol, carbazol, benzotiofeno y dibenzotiofeno. Los compuestos heteropolicíclicos con anillo de seis miembros aromáticos utilizables tienen un esqueleto básico de, por ejemplo, α -benzopirona, β -benzopirona, α -tiabenzopirona, β -tiabenzopirona, flavona, xantona, tioxantona, fenoxazina o fenotiazina. Estos esqueletos básicos pueden tener al menos un grupo electrodonador, como sustituyente, tal como un grupo alquilo, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo o un grupo alquiltio. Los ejemplos del sensibilizador de compuesto policíclico aromático sustituido incluyen 1-metoxinaftaleno, 1,4-dimetilnaftaleno, 1,8-dimetilnaftaleno, 9,10-dimetilfenantreno, 9-metilantraceno, 9,10-dimetilantraceno, 9,10-difenilantraceno, 9,10-bis(feniletinil)antraceno, 1,8-dimetil-9,10-bis(feniletinil)antraceno, 9,10-dimetoxiantraceno, 9,10-dietoxiantraceno, 9,10-dipropoxiantraceno, 9,10-dibutoxiantraceno, 1-metilpireno. Como compuesto heterocíclico policíclico sustituido, pueden mencionarse N-metilcarbazol, N-etilcarbazol, tioxantona, isopropiltioxantona, etc.

El compuesto de porfirina puede ser un compuesto que tiene un esqueleto básico de, por ejemplo, tetrafenilporfirina, octaetilporfirina, mesoporfirina, protoporfirina, hematoporfirina, clorina, tetrabenzoporfirina, tetrabenzoporfirina fenil-sustituida, un complejo de magnesio de las mismas, un complejo de zinc de las mismas. Además, puede mencionarse la clorofila.

El compuesto de ftalocianina puede ser un compuesto de naftocianina y puede tener al menos un sustituyente, tal como un grupo alquilo, un grupo alcoxilo, un grupo alquiltio, un grupo arilo y un grupo de halógeno, introducido en su esqueleto básico. Además, como metal central, se prefiere particularmente magnesio, zinc, cadmio o aluminio.

Como compuesto de colorante de polimetino, puede usarse un compuesto de la serie de la cianina o de la serie de la merocianina que tiene una estructura de este tipo en la que un heterociclo que contiene un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, etc. está conectado por polimetino. Por ejemplo, pueden mencionarse los compuestos dados a conocer en "Dye Handbook" editado por Makoto OOKAWARA, Tejiro KITAO, Tsuneaki HIRAOKA y Ken MATSUOKA, (Kodansha Scientific (1986)), páginas 382-417. Los ejemplos específicos de los compuestos de colorante incluyen la serie de la cianina que comprende un anillo de quinolina, la serie de la indiocianina que comprende un anillo de indol, la serie de la tiocianina que comprende un anillo de benzotiazol y la serie del polimetino que comprende un anillo de iminociclohexadieno, y, adicionalmente, la serie del benzoxazol, la serie del pirilio, la serie del tiapirilio, la serie del escuarilio, la serie del croconio.

Como compuesto de cumarina, pueden mencionarse compuestos de monocumarina descritos en "Dye Handbook"

editado por Makoto OOKAWARA, Tejiro KITAO, Tsuneaki HIRAOKA y Ken MATSUOKA, (Kodansha Scientific (1986)), páginas 432-438 y, adicionalmente, 3-(2-benzotiazolil)-7-(dietilamino)cumarina, 3-(2-benzotiazolil)-7-(dibutilamino)cumarina, 3-(2-benzotiazolil)-7-(dioctilamino)cumarina, 3-(2-benzimidazolil)-7-(dietilamino)cumarina, 10-(2-benzotiazolil)-2,3,6,7-tetrahidro-1,1,7,7-tetrametil-1H,5H,11H-[1]benzopirano[6,7,8-ij]quinolizin-11-ona, 3,3-carbonilbis(7-dietilaminocumarina), 3,3-carbonilbis(7-dibutilaminocumarina), etc.

Como compuesto de p-dialquilaminoestirilo, pueden mencionarse 4-dietilaminobencilidenacetofenona, 4-dietilaminobenciliden(p-metoxi)acetofenona, 4-dietilaminobencilidenmalondinitrilo, éster etílico del ácido 4-dimetilaminobencilidenacetoacético, éster dietílico del ácido 4-dimetilaminobencilidenmalónico, 4-dimetilaminobenciliden- α -cianoacetofenona, 2,6-bis(4-dimetilaminobenciliden)ciclohexanona, 4-dimetilaminocinamilidenacetofenona, 4-dimetilaminocinamilidenmalondinitrilo, éster etílico del ácido 4-dimetilaminocinamilidencianoacético, éster dietílico del ácido 4-dimetilaminocinamilidenmalónico, 4-dimetilaminocinamiliden- α -cianoacetofenona, 4-dimetilaminocinamilidenbis(4-dimetilaminobenciliden)ciclohexanona, etc.

Las longitudes de onda de absorción de estos sensibilizadores de espectro engloban un amplio intervalo desde las de los rayos ultravioleta hasta las de los rayos infrarrojos. Por tanto, pueden usarse individualmente o como una mezcla de dos o más de los mismos de modo que pueda absorberse de manera eficaz luz de un amplio intervalo de longitudes de onda para la generación del ácido. El término "agente de insolubilización reactivo con ácido" tal como se usa en el presente documento pretende referirse a un compuesto que provoca reacciones de condensación por deshidratación, reacciones de adición, reacciones de polimerización catiónica, etc. mediante la acción catalítica de un ácido generado mediante la acción de rayos de energía de activación, de modo que la resina soluble en agua contenida en la composición se insolubiliza a través de reticulación, polimerización, etc. En particular, se prefiere que el agente de insolubilización se una de manera catalizada por ácido a sitios de cadena principal o de cadena secundaria de la resina soluble en agua. El agente de insolubilización puede ser soluble, insoluble o escasamente soluble en agua. Un agente de insolubilización que es insoluble o escasamente soluble en agua puede usarse en forma de una dispersión. Los agentes de insolubilización que se ejemplificarán a continuación pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más de los mismos.

Como agente de insolubilización que experimenta condensación por deshidratación con grupos hidroxilo alcohólicos de poli(alcohol vinílico), derivados de celulosa, polisacáridos tales como almidón, nailon N-metilolado, etc. como resina soluble en agua, pueden mencionarse N-hidroximetilacrilamida, urea N-hidroximetilada, malonamida N-hidroximetilada, ftalamida N-hidroximetilada, melamina hexahidroximetilada, p-hidroximetilfenol, o-hidroximetilfenol, 2,6-bis(hidroximetil)-p-cresol, resina de tipo resol, etc. También puede usarse derivados de estos compuestos en los que se reemplaza el grupo hidroximetilo por un grupo alcóximetilo que tiene 1-6 átomos de carbono.

Como agente de insolubilización que experimenta reacción de adición con grupos hidroxilo alcohólicos de poli(alcohol vinílico), derivados de celulosa, polisacáridos tales como almidón, y derivados de los mismos como resina soluble en agua, puede usarse de manera adecuada un compuesto que tiene al menos un grupo oxetano opcionalmente en mezcla con un compuesto que tiene al menos un grupo epoxi. Un compuesto de este tipo provoca también polimerización catiónica y se prefiere particularmente. Como agente de insolubilización que tiene dos o más grupos epoxi de tipo glicídilo usado en una mezcla con un compuesto que tiene al menos un grupo oxetano, pueden mencionarse EX-611, EX-612, EX-614, y EX-614B, EX-622, EX-512, EX-521, EX-411, EX-421, EX-313, EX-314, EX-321, EX-211, EX-212, EX-252, EX-810, EX-811, EX-850, EX-851, EX-821, EX-830, EX-832, EX-841, EX-861, EX-911, EX-941, EX-920, EX-721, EX-221, EM-150, EM-101 y EM-103, que son productos de la serie DENAKOL descritos en un catálogo de Nagase Chemtex Co., Ltd.; YD-115, YD-115G, YD-115CA, YD-118T y YD-127, que se describen en un catálogo de Toto Kasei Co., Ltd.; y 40E, 100E, 200E, 400E, 70P, 200P, 400P, 1500NP, 1600, 80MF, 100MF, 4000, 3002 y 1500, que son productos de la serie EPOLITE descritos en un catálogo de Kyoeisha chemical Co., Ltd. Como compuesto de epoxi alicíclico que va a usarse en una mezcla con un compuesto que tiene al menos un grupo oxetano, pueden mencionarse CELOXIDE 2021, CELOXIDE 2080, CELOXIDE 3000, EPOLEAD GT300, EPOLEAD GT400, EPOLEAD D-100ET, EPOLEAD D-1000T, EPOLEAD D-100DT, EPOLEAD D-100ST, EPOLEAD D-200HD, EPOLEAD D-200E, EPOLEAD D-204P, EPOLEAD D-210P, EPOLEAD D-210P, EPOLEAD PB3600, EPOLEAD PB4700, etc. descritos en un catálogo de Daicel Chemical Industries, Ltd.

Como compuesto de epoxi monofuncional que va a usarse en una mezcla con un compuesto que tiene al menos un grupo oxetano, pueden mencionarse EX-111, EX-121, EX-141, EX-145, EX-146, EX-171, EX-192, EX-111 y EX-147, que son productos de la serie DENAKOL descritos en un catálogo de Nagase Chemtex Co., Ltd.; y M-1230, EHDG-L y 100MF que son productos de la serie EPOLITE descritos en un catálogo de Kyoeisha chemical Co., Ltd. Usando estas sustancias como diluyente reactivo, puede usarse una resina epoxídica altamente viscosa o sólida. Por ejemplo, pueden usarse resinas epoxídicas de tipo BPF, resinas epoxídicas de tipo BPA, resinas epoxídicas de tipo BPF, resinas epoxídicas de tipo novolaca, resinas epoxídicas de tipo bromado y resinas de tipo flexible, que se describen en un catálogo de Tohto Kasei Co., Ltd.; de tipo sólido básico EPIKOTE y de tipo sólido EPIKOTE bis-F descritas en un catálogo de Yuka Shell Epoxi Kabushiki Kaisha; y resinas epoxídicas de tipo sólido alicíclico EHPE descritas en un catálogo de Daicel Chemical Industries, Ltd.

Como compuesto de oxetano, pueden usarse compuestos descritos en J. V. Crivello y H. Sasaki, J. M. S. Pure Appl.

Chem., A30 (2&3), 189 (1993) o J. H. Sasaki y V. Crivello, J. M. S. Pure Appl. Chem., A30 (2&3), 915 (1993). Por ejemplo, pueden mencionarse OXT-101 OXT-121, OXT-211, OXT-221, OXT-212, OXT-611, etc. de Toa Gosei, Inc. Estos compuestos de oxetano pueden usarse como una mezcla con el compuesto de epoxi mencionado anteriormente.

Como agente de insolubilización que provoca polimerización catiónica, pueden mencionarse, además de los grupos epoxi y grupos oxetano anteriores, monómeros que tienen un grupo vinil éter, un grupo propenil éter o un grupo ortoéster cíclico. Como vinil éter, pueden mencionarse divinil éter de butanodiol, divinil éter de hexanodiol, divinil éter de ciclohexanodiol, monovinil éter de dietilenglicol, divinil éter de dietilenglicol, hidroxibutil vinil éter, hidroxietil vinil éter, octadecil vinil éter, monovinil éter de butanodiol.

En la composición según la presente invención, puede usarse un compuesto que tiene al menos uno, más preferiblemente al menos dos grupos formilo o grupos acetal como agente de insolubilización reactivo con ácido, cuando se usa poli(alcohol vinílico) como resina soluble en agua. En este caso, tiene lugar acetilización en la cadena de poli(alcohol vinílico) con un ácido generado que sirve como catalizador, de modo que se pierde la solubilidad en agua del mismo. Los ejemplos del compuesto que tiene un grupo formilo incluyen salicilaldehído, m-hidroxibenzaldehído, p-hidroxibenzaldehído, tereftaldehído, bisetil-acetal de tereftaldehído, bisetilen-acetal de tereftaldehído, trimetilen-acetal de tereftaldehído, bisdietil-acetal de glutaraldehído y bisetilen-acetal de glutaraldehído.

Un compuesto que tiene al menos un enlace etilénicamente insaturado activo con luz puede disolverse o dispersarse en la composición fotosensible de la presente invención. Al contener un compuesto de este tipo, no sólo se genera un ácido mediante la descomposición del formador de fotoácido sino que también se generan especies radicales conjuntamente, de modo que se confiere a la composición una capacidad para iniciar una polimerización por radicales. El compuesto etilénicamente insaturado activo con luz es un compuesto que tiene al menos un enlace insaturado polimerizable por radicales tal como un grupo acrilóilo, un grupo metacrilóilo o un grupo alilo. El compuesto etilénicamente insaturado implica un prepolímero o un oligómero que tiene un peso molecular de 10.000 o menos.

Como compuesto insaturado, pueden mencionarse (met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, isocianurato de trialilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de metoxietilenglicol, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de hexildiglicol, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trimetilen-etilenglicol, di(met)acrilato de tetrametilenglicol, di(met)acrilato de pentametilenglicol, di(met)acrilato de hexametilenglicol, (met)acrilato de diglicidil éter de etilenglicol, (met)acrilato de fenil glicidil éter, (met)acrilato de poliglicidil éter de trimetilolpropano, (met)acrilato de diglicidil éter de ácido tereftálico, un producto de reacción de diisocianato de tolieno y (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, un producto de reacción de isocianurato de fenilo y (met)acrilato de 2-hidroxietilo y un poliéster insaturado con un peso molecular de 10000 o menos y que tiene un enlace etilénicamente insaturado tal como un éster de glicol del ácido maleico.

Estos compuestos insaturados activos con luz pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más y se usan en una cantidad de 0,5 a 5 partes, preferiblemente de 0,1 a 3 partes, por 1 parte de la resina soluble en agua.

Estos compuestos polimerizables por radicales generan no sólo ácidos sino también especies radicales cuando se irradian con luz en presencia de un formador de fotoácido solo o en combinación con un sensibilizador. Por tanto, tiene lugar polimerización para provocar solubilización. Adicionalmente, puede usarse conjuntamente un fotoiniciador de radicales conocido para facilitar la fotoreacción por radicales.

A continuación, se describirá un método para dispersar los constituyentes descritos anteriormente en una disolución acuosa de una resina soluble en agua de modo que se obtenga la composición de la presente invención.

El formador de ácido y el sensibilizador que se usan, si es necesario, mezclándolos con la misma son escasamente solubles o insolubles en agua y se dispersan en una disolución acuosa de una resina soluble en agua después de previamente haberse triturado finamente y pulverizarse adicionalmente para dar un polvo fino. Alternativamente, estas sustancias se pulverizan en una disolución acuosa de una resina soluble en agua para dar un polvo fino para obtener una suspensión en la que se dispersan finamente en estado sólido. Puesto que la composición de la presente invención se usa como líquido de suspensión en agua, se prefiere que el formador de ácido y/o el sensibilizador se dispersen finamente en agua. Por tanto, como dispersante, la resina soluble en agua se usa de manera adecuada, aunque puede usarse conjuntamente un tensioactivo, etc.

Por tanto, la presente invención se caracteriza porque el formador de fotoácido en estado sólido se dispersa en agua en forma de polvo fino. Para ello, pueden usarse métodos conocidos de pulverización fina, métodos de dispersión fina y aparatos para los mismos usados para la fabricación de materiales de recubrimiento, pigmentos, tintas, pinturas, diversos recubrimientos, materiales electrónicos, materiales magnéticos, productos farmacéuticos, productos químicos para agricultura, cosméticos, alimentos, etc.

Estos métodos y aparatos se dan a conocer, por ejemplo, en Taiichi TSURITANI y Masumi OISHI, "Industrial Dispersing Technique", Nikkan Kogyo Shimbun Ltd. (1985); Noboru MORIYAMA, "Chemistry of Dispersion and Aggregation", Sangyo Tosho Publishing (1995), págs. 150-154; "Fine Particle Control" editado por Society of Chemical Engineers, Japan, Maki-Shoten Publishing (1996), págs. 1-14; "Coating", editado por Processing Technique Study Group, Processing Technique Study Group (2002), págs. 84-139. Concretamente, pueden usarse individualmente o en combinación dispositivos tales como un molino coloidal, un molino de bolas, un molino de arena, un molino de perlas, un molino de tres cilindros y, adicionalmente, una amasadora, una extrusora y una dispersadora de alta velocidad. En una pulverización fina de tipo seco del formador de ácido y/o el sensibilizador, se dispersa el polvo fino pulverizado en una disolución acuosa de una resina soluble en agua. En este caso, la propia resina soluble en agua sirve como dispersante. Si se desea, también puede añadirse un tensioactivo de bajo peso molecular o alto peso molecular como dispersante. En el caso de pulverización en húmedo, puesto que la pulverización y la dispersión fina se llevan a cabo en una disolución acuosa de una resina soluble en agua, puede prepararse fácilmente una composición fotosensible a partir de la propia suspensión. En este caso también, puede añadirse un tensioactivo con el fin de realizar de manera eficaz la dispersión.

Pueden emplearse los siguientes métodos para la pulverización de tipo seco o de tipo húmedo del formador de fotoácido en presencia del sensibilizador espectral:

En el primer método, se pulverizan sólidos del formador de fotoácido y el sensibilizador conjuntamente para dar un polvo fino en una disolución acuosa de una resina soluble en agua y se dispersa en la misma. Concretamente, el formador de fotoácido y el sensibilizador en forma de una mezcla se someten a un tratamiento de pulverización fina en seco o en húmedo.

En el segundo método, el formador de ácido y el sensibilizador en estado sólido se dispersan finamente por separado en disoluciones acuosas de una resina soluble en agua. Entonces, se mezclan conjuntamente las dispersiones resultantes.

Aunque los presentes inventores esperaban que, cuando se dispersa finamente un fotoácido como un sólido y se irradia la dispersión con rayos de energía de activación, se genera un ácido. Sin embargo, resulta inesperado que se produce la reacción de generación de ácido sensibilizado incluso cuando tanto el formador de fotoácido como el sensibilizador están en forma de sólidos. Es decir, se dice que para tenga lugar una reacción de transferencia electrónica o una transferencia de energía, que es una reacción de sensibilización, es necesario que la distancia intermolecular entre una molécula que proporciona energía electrónica o de excitación (se denominará la molécula "molécula donadora") y una molécula que recibe la energía electrónica o de excitación (se denominará la molécula "molécula aceptora") debe ser de hasta aproximadamente 10 ángstrom. Por este motivo, ha sido práctica general que la molécula donadora y la molécula aceptora se combinen en la misma molécula, o se disuelvan para tener una concentración de la molécula mayor que un nivel predeterminado. Por tanto, resulta sorprendente que se produzca una reacción de sensibilización y, así, puede obtenerse la tasa de sensibilización de alta sensibilidad, incluso aunque el formador de fotoácido y el sensibilizador estén presentes en la composición de la presente invención en estado disperso como sólidos porque son escasamente solubles o insolubles en agua. Se deduce que el formador de ácido y el sensibilizador podrían formar un eutéctico durante el transcurso del mezclado y dispersarlos finamente, o podrían formar una disolución sólida con el agente de insolubilización reactivo con ácido y la resina soluble en agua durante el transcurso de un proceso de formación de película.

Aunque el tamaño de partícula del formador de ácido y/o el sensibilizador que van a dispersarse varía con el método y propósito de la dispersión, el diámetro de partícula promedio de los mismos es de 1,5 μm o menos, preferiblemente 0,8 μm o menos. El tamaño de partícula del formador de ácido y/o el sensibilizador dispersos tiene una distribución. Por tanto, se expresa fotosensibilidad incluso cuando el diámetro de partícula promedio es, por ejemplo, de 1,0 μm debido a la presencia de partículas más finas. Si se desea, después de pulverizar completamente y dispersar finamente el formador de ácido y/o el sensibilizador en una disolución acuosa de una resina soluble en agua, pueden retirarse partículas grandes del formador de ácido y/o el sensibilizador mediante separación centrífuga o mediante filtración con un filtro de vidrio o un filtro de membrana, etc. Se sabe que puede obtenerse un agente de coloración transparente mediante la retirada de las partículas de pigmento que tienen un tamaño de partícula más grande que uno determinado, tal como se describe en la publicación de patente japonesa no examinada n.º S60-129707. En el caso de la presente invención también, puede obtenerse una composición fotosensible en la que se reduce notablemente el efecto de dispersión de la luz, retirando partículas grandes del formador de fotoácido y el sensibilizador.

Es deseable añadir un agente antiespumante durante o después de dispersar finamente el formador de ácido y/o el sensibilizador en una disolución acuosa de una resina soluble en agua. Como agente antiespumante adecuado para la composición fotosensible de la presente invención, pueden usarse agentes antiespumantes de tipo silicona y, adicionalmente, agentes antiespumantes de tipo alcohol, tipo éter, tipo jabón metálico, tipo éster y tipo ácido graso superior, tal como se describe en "Application of Antifoaming Agent", Tsunetaka SASAKI (supervisión editorial), CMC (1991).

A la composición así obtenida puede añadirse además una resina aglutinante soluble en agua para controlar las

propiedades, tales como viscosidad, de la composición fotosensible y mejorar las propiedades de una película fotosensible, tal como las resistencias mecánicas, la sensibilidad y resistencia al agua. Como resina aglutinante, puede usarse la resina soluble en agua usada como dispersante. Es deseable que la resina tenga un alto grado de polimerización.

5 La formulación de la composición fotosensible de la presente invención es tal que la cantidad del agente de insolubilización reactivo con ácido es de 5 a 1.000 partes, preferiblemente de 10 a 500 partes, por 100 partes de la resina soluble en agua que sirve como dispersante y una resina aglutinante; la cantidad del formador de ácido es de 1 a 100 partes, preferiblemente de 5 a 50 partes, por 100 partes del agente de insolubilización reactivo con ácido; la
10 cantidad del sensibilizador es de 5 a 100 partes, preferiblemente de 10 a 50 partes, por 100 partes del formador de ácido; y la cantidad total de estos componentes es de 5 a 400 partes, preferiblemente de 10 a 200 partes, por 100 partes de agua. Cuando la cantidad del formador de ácido y el agente de insolubilización reactivo con ácido es menor que los intervalos anteriores, no se produce suficiente fotoinsolubilización, mientras que la tasa de fotoinsolubilización no cambiará ni siquiera cuando las cantidades de los mismos aumentan más allá de los
15 intervalos anteriores. Cuando la cantidad del sensibilizador es menor que el intervalo anterior, no puede obtenerse un efecto de sensibilización suficiente. Incluso cuando el sensibilizador se añade más allá del intervalo anterior, no aumenta la tasa de sensibilización sino que, más bien, se reduce de manera indeseable la transmitancia de luz.

20 A la composición fotosensible de la presente invención, puede añadirse un extensor finamente disperso tal como óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de titanio o blanco de zinc. También puede añadirse a la misma un pigmento orgánico que no proporcione un efecto de sensibilización al formador de ácido, tal como un complejo de cobre, níquel o hierro de ftalocianina.

25 A la composición fotosensible de la presente invención, puede añadirse una emulsión de resina acuosa que contiene un dispersoide de partículas de polímero hidrófobo. Como polímero hidrófobo que constituye una emulsión de resina acuosa de este tipo, pueden usarse poli(acetato de vinilo), un polímero de poli(acetato de vinilo)/etileno, un polímero de poli(acetato de vinilo)/éster acrílico, un copolímero de estireno/butadieno, un copolímero de metacrilato de metilo/butadieno, un copolímero de acrilonitrilo/butadieno, un copolímero de cloropreno, un copolímero de isopreno, una resina poli(met)acrílica, poliuretano, una resina de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno),
30 poliestireno, una resina de silicona, polietileno, una fluororesina, etc. Estas emulsiones de resina se usan en una cantidad de 0,05 a 5 partes, preferiblemente de 0,1 a 3 partes, por 1 parte de la resina soluble en agua.

La composición fotosensible de la presente invención es adecuada para formar un recubrimiento (película de resina) sobre cualquier sustrato tal como madera; materiales textiles; papel; cerámica; vidrio; una resina sintética, por
35 ejemplo poliéster, poliolefina, acetato de celulosa, poliimida y resina epoxídica; resina reforzada con fibra de vidrio; un metal, por ejemplo aluminio, cobre, níquel, hierro, zinc, magnesio y cobalto; un material semiconductor, por ejemplo silicio y galio-arseniuro-germanio; y un material aislante, por ejemplo nitruro de silicio y óxido de silicio. Es deseable que se someta el sustrato a un tratamiento para conferir hidrofiliidad de antemano especialmente en el caso de resina sintética con el fin de mejorar la eficiencia de formación de película de la misma. Puede formarse un
40 motivo o una capa protectora mediante irradiación del recubrimiento, compuesto por la composición fotosensible de la presente invención y formado sobre estos sustratos, con luz.

La composición puede aplicarse sobre una superficie del sustrato mediante cualquier método conocido que pueda formar un recubrimiento uniforme, tal como mediante recubrimiento por rotación, cepillado, rociado, recubrimiento
45 con cilindros inverso, un recubrimiento por inmersión, recubrimiento con rasqueta o recubrimiento en cortina. El grosor de la película puede oscilar entre 0,1 μm y 1.000 μm en cuanto al grosor promedio, pensándose que el grosor depende del propósito, de la clase del sustrato y del tamaño de partícula del formador de ácido o el sensibilizador.

La composición fotosensible aplicada sobre el sustrato se expone a la luz después de evaporar el agua. La región de longitud de onda de sensibilización está determinada por la clase del formador de ácido y el sensibilizador. Puesto que puede usarse una amplia gama de sensibilizadores, la longitud de onda de la luz oscila entre la región de rayos de ultravioleta lejano y la región de infrarrojo. Como fuente de luz, puede usarse de manera adecuada una lámpara de mercurio de baja presión, una lámpara de mercurio de alta presión, una lámpara de mercurio de presión súper alta, una lámpara de xenón, una lámpara de mercurio-xenón, una lámpara de halógeno, una lámpara fluorescente y,
55 si no, diversas fuentes de luz láser que oscilan entre rayos ultravioleta, rayos visibles y rayos infrarrojos. La exposición puede realizarse a través de una fotomáscara. Alternativamente, la película fotosensible puede escribirse directamente con un haz láser. Además, no hace falta decir que la exposición puede llevarse a cabo usando rayos de energía de activación tales como haces de electrones y rayos X.

60 La película fotosensible que se ha sometido a exposición a la luz es insoluble en agua. Para facilitar la insolubilización, la exposición a la luz puede estar seguida por un tratamiento térmico. La temperatura usada en el tratamiento térmico puede variar dependiendo de la clase del sustrato pero está generalmente en el intervalo de desde temperatura ambiente hasta 250°C, preferiblemente en el intervalo de desde temperatura ambiente hasta 150°C. El tiempo de tratamiento térmico depende de la clase de la composición fotosensible y la temperatura de calentamiento pero es de 30 segundos a 60 minutos.
65

La película que se ha sometido a la exposición a la luz y, si es necesario, al tratamiento térmico, se revela con agua neutra. El revelado puede lograrse mediante la inmersión de la película fotosensible en agua para la disolución y retirada de la zona no expuesta o mediante la puesta en contacto con flujos de agua procedentes de una pistola de rociado para la retirada de la zona no expuesta.

Puede prepararse una plancha para impresión serigráfica mediante un método convencional que incluye aplicar la composición fotosensible de la presente invención sobre una pantalla, seguido por secar, exponer a la luz y revelar. Alternativamente, también puede prepararse una plancha para impresión serigráfica mediante un método convencional que incluye aplicar la composición fotosensible sobre una película de plástico, secar el recubrimiento para obtener una película fotosensible para preparar una plancha para impresión serigráfica, aplicar la película sobre una plancha de serigrafía usando agua, etc., secar el conjunto, retirar la película de plástico, seguido por exponer a la luz y revelar.

Además, la composición sensible a rayos de energía de activación de la presente invención puede usarse como material de recubrimiento acuoso. Por tanto, la composición se aplica sobre una superficie de un sustrato, irradiándose el recubrimiento con rayos ultravioleta, luz visible, rayos de infrarrojo cercano o un haz de electrones para endurecer la superficie.

Aplicabilidad industrial:

Puesto que la composición sensible a rayos de energía de activación, una película sensible a rayos de energía de activación que puede obtenerse a partir de la composición y un método de formación de motivos según la presente invención tienen la constitución descrita anteriormente, se obtienen los siguientes efectos.

(1) Puesto que sólo se usa agua como disolvente para la preparación de la composición sensible a rayos de energía de activación y para el tratamiento de revelado, la composición es adecuada para garantizar la seguridad del entorno de trabajo, la prevención de incendios, la prevención de contaminación, etc.

(2) Puesto que el formador de ácido puede generar un ácido no sólo mediante la acción de la luz sino también mediante la acción de rayos de energía de activación tales como haces de electrones o rayos X, la composición no sólo es sensible a la luz sino que también es sensible a haces de electrones y rayos X.

(3) Puesto que pueden usarse conjuntamente diversos sensibilizadores, la composición obtenida puede ser sensible a rayos de una amplia longitud de onda que oscila entre la región de rayos de ultravioleta lejano y una región de rayos de infrarrojo cercano.

(4) La composición puede aplicarse a una película o un sustrato de serigrafía para formar una película sensible a rayos de energía de activación que sirve como película fotosensible que puede almacenarse durante un largo periodo de tiempo.

(5) Puede obtenerse un motivo de alta resolución ajustando el tamaño de partícula del formador de ácido y el sensibilizador insolubles en agua o escasamente solubles en agua a un pequeño tamaño.

(6) La composición puede proporcionar un material de recubrimiento de superficie endurecible mediante exposición a la luz o irradiación con haz de electrones.

(7) La composición sensible a rayos de energía de activación y una película que puede obtenerse a partir de la misma se utilizan ventajosamente en el campo de la impresión tal como confección de planchas de serigrafía y también se usan ventajosamente como composición de recubrimiento, composición de adhesivo, etc.

Ejemplos:

La presente invención se describirá a continuación en más detalle mediante los ejemplos.

Ejemplos 1 a 12

Preparación de dispersiones de formador de fotoácido y sensibilizador:

Se preparó una dispersión de un formador de fotoácido usando un pulverizador fino de tipo planetario (modelo P-7 fabricado por Fritsch Inc., Alemania) y un recipiente de pulverización de 45 ml compuesto por acero inoxidable o zircona de la siguiente manera.

Se disolvió poli(alcohol vinílico) (PVA, fabricado por Nihon Gosei Kagaku Co., Ltd.) como dispersante en agua para obtener una disolución acuosa al 15% en peso. Se cargaron la disolución acuosa (15 ml) y un formador de fotoácido y/o sensibilizador en el recipiente de pulverización, al que se añadieron aproximadamente 15 ml de perlas de pulverización de acero inoxidable o zircona que tenían un diámetro de 5/32 pulgadas y compuestas por el mismo

material que el del recipiente de pulverización y un agente antiespumante (AQUAREN 1488 fabricado por Kyoeisha). Se cerró el recipiente y se hizo rotar a una velocidad de revolución de 500 rpm durante 5 minutos en un sentido. Se realizó tal tratamiento de pulverización 4 veces en total al tiempo que se cambiaba de manera alterna el sentido de rotación. Después de eso, se retiraron las perlas de pulverización mediante filtración para obtener una dispersión fotosensible. Las dispersiones fotosensibles así obtenidas fueron tal como se muestra en la tabla 1. El diámetro de partícula promedio de las partículas finas en las dispersiones fue de 0,51 a 0,72 μm .

Tabla 1

Preparación de dispersiones de formador de fotoácido y sensibilizador			
Ejemplo	Dispersante: disolución de PVA	Formador de fotoácido y cantidad añadida	Sensibilizador y cantidad añadida
1	10 partes en peso	Tribromometilfenilsulfona: 4 partes en peso	
2	10 partes en peso	Hexafluorofosfato de bis(terc-fenil)yodonio: 4 partes en peso	
3	10 partes en peso	Hexafluorofosfato de 3-metoxifenilamina-4-diazonio: 4 partes en peso	
4	10 partes en peso	2-(p-metoxifenil)4,6-bis(triclorometil)triazina: 4 partes en peso	
5	10 partes en peso	2-{2-(p-metoxifenil)etenil}4,6-bis(triclorometil)triazina: 4 partes en peso	
6	10 partes en peso	Tetra(pentafluorofenil)borato de dimetilfenilfosfonio: 4 partes en peso	
7	10 partes en peso		2-Clorotioxantona: 1 parte
8	10 partes en peso	Tribromometilfenilsulfona: 4 partes en peso	9,10-Dietoxiantraceno: 1 parte en peso
9	10 partes en peso	Tribromometilfenilsulfona: 4 partes en peso	Bis(p-dietilamino)benzofenona: 1 parte en peso
10	10 partes en peso	Tribromometilfenilsulfona: 4 partes en peso	3,3-Carbonilbis(7-dietilaminocumarina): 1 parte en peso
11	10 partes en peso	Tribromometilfenilsulfona: 4 partes en peso	2-Clorotioxantona: 1 parte en peso
12	10 partes en peso	Hexafluorofosfato de bis(terc-fenil)yodonio: 4 partes en peso	3,3-Carbonilbis(7-dietilaminocumarina): 1 parte en peso

Ejemplos 13 a 56

Preparación de composiciones fotosensibles:

Mientras se agitaba la dispersión del formador de fotoácido o el sensibilizador obtenida en cada uno de los ejemplos 1 a 12, se añadieron a la misma un agente de insolubilización reactivo con ácido y una disolución acuosa de una resina aglutinante. Como agente de insolubilización reactivo con ácido, se usó N-metilolacrilamida (fabricada por Soken Chemical Co., Ltd.), metilolmelamina (M-3, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), resina de tipo resol (RESITOP PL-4668, fabricado por Gun-ei Chemical Industry Co., Ltd.), urea metilolada (EX-211 o EX-321, fabricados por Nagase Chemtex Inc.) o un compuesto de oxetano (OXT-121, fabricado por Toa Gosei Co., Ltd.). Como monómero acrílico, se usó diacrilato de etilenglicol (PET-30, fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.). Como resina aglutinante, se usó una disolución acuosa al 15% en peso de K-217 (fabricado por Kuraray Co., Ltd) o una disolución acuosa al 10% en peso de poli(alcohol vinílico) (PVA-SbQ) que contenía el 1,4% molar de sustituyente estilbazolio. Como emulsión de resina, se usó HA-100 fabricado por Clariant Polymer Co., Ltd.. A cada una de estas composiciones fotosensibles, se le añadió azul FL-GB (fabricado por Dainichiseika Kogyo Co., Ltd.). Las composiciones fotosensibles así obtenidas fueron tal como se muestra en las tablas 2 a 5.

Tabla 2 Preparación de composiciones fotosensibles

Ejemplo	Dispersión de formador de fotoácido	Agente de insolubilización reactivo con ácido	Resina aglutinante
13	Muestra del ejemplo 1: 1 parte en peso Muestra del ejemplo 7: 1 parte en peso	N-metilolacrilamida: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K-217: 100 partes en peso
14	Muestra del ejemplo 1: 1	Metilolmelamina: 1,5	Disolución acuosa de K-

	parte en peso Muestra del ejemplo 7: 1 parte en peso	partes en peso	217: 100 partes en peso
15	Muestra del ejemplo 1: 1 parte en peso Muestra del ejemplo 7: 1 parte en peso	Urea metilolada: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso
16	Muestra del ejemplo 1: 1 parte en peso Muestra del ejemplo 7: 1 parte en peso	Resina de tipo resol: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso
17	Muestra del ejemplo 1: 1 parte en peso Muestra del ejemplo 7: 1 parte en peso	N-metilolacrilamida: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de PVA-SbQ: 10 partes en peso
18	Muestra del ejemplo 2: 1 parte en peso Muestra del ejemplo 7: 1 parte en peso	N-metilolacrilamida: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso
19	Muestra del ejemplo 2: 1 parte en peso Muestra del ejemplo 7: 1 parte en peso	Urea metilolada: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso
20	Muestra del ejemplo 2: 1 parte en peso Muestra del ejemplo 7: 1 parte en peso	Resina de tipo resol: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso

Tabla 3 Preparación de composiciones fotosensibles

Ejemplo	Dispersión de formador de fotoácido	Agente de insolubilización reactivo con ácido	Resina aglutinante
21	Muestra del ejemplo 2: 1 parte en peso Muestra del ejemplo 7: 1 parte en peso	Compuesto de epoxi: 40 partes en peso Compuesto de oxetano: 10 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso
22	Muestra del ejemplo 3: 1 parte en peso	N-metilolacrilamida: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso
23	Muestra del ejemplo 3: 1 parte en peso	Metilolmelamina: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso
24	Muestra del ejemplo 3: 1 parte en peso	Urea metilolada: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso
25	Muestra del ejemplo 3: 1 parte en peso	Resina de tipo resol: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso
26*	Muestra del ejemplo 3: 1 parte en peso	Compuesto de epoxi: 40 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso
27	Muestra del ejemplo 3: 1 parte en peso	N-metilolacrilamida: 1,5 partes en peso Bisdietil-acetal de tereftalaldehído: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso
28	Muestra del ejemplo 4: 1 parte en peso	N-metilolacrilamida: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso
29	Muestra del ejemplo 4: 1 parte en peso	Metilolmelamina: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso
30	Muestra del ejemplo 4: 1 parte en peso	Urea metilolada: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso
31	Muestra del ejemplo 4: 1 parte en peso	Resina de tipo resol: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso
32	Muestra del ejemplo 5: 1 parte en peso	N-metilolacrilamida: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso
33	Muestra del ejemplo 5: 1 parte en peso	Metilolmelamina: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso
34	Muestra del ejemplo 5: 1 parte en peso	Metilolmelamina: 1,5 partes en peso Acrilato de pentaeritritol: 1,5	Disolución acuosa de K- 217: 100 partes en peso

		partes en peso	
35	Muestra del ejemplo 5: 1 parte en peso	Resina de tipo resol: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K-217: 100 partes en peso
<u>* no es según la invención</u>			

Tabla 4 Preparación de composiciones fotosensibles

Ejemplo	Dispersión de formador de fotoácido	Agente de insolubilización reactivo con ácido	Resina aglutinante
36	Muestra del ejemplo 6: 1 parte en peso	N-metilolacrilamida: 1,5 partes en peso Diacrilato de dietilenglicol: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K-217:100 partes en peso
37	Muestra del ejemplo 6: 1 parte en peso	Resina de tipo resol: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K-217:100 partes en peso
38*	Muestra del ejemplo 6: 1 parte en peso	Compuesto de epoxi: 40 partes en peso	Disolución acuosa de K-217:100 partes en peso
39	Muestra del ejemplo 8: 1 parte en peso	N-metilolacrilamida: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K-217:100 partes en peso
40	Muestra del ejemplo 8: 1 parte en peso	Urea metilolada: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K-217:100 partes en peso
41	Muestra del ejemplo 9: 1 parte en peso	Urea metilolada: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K-217:100 partes en peso
42	Muestra del ejemplo 9: 1 parte en peso	Resina de tipo resol: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K-217:100 partes en peso
43	Muestra del ejemplo 10: 1 parte en peso	N-metilolacrilamida: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K-217:100 partes en peso
44	Muestra del ejemplo 10: 1 parte en peso	Urea metilolada: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K-217:100 partes en peso
45	Muestra del ejemplo 11: 1 parte en peso	N-metilolacrilamida: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K-217:100 partes en peso
46	Muestra del ejemplo 11: 1 parte en peso	Resina de tipo resol: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K-217:100 partes en peso
47	Muestra del ejemplo 12: 1 parte en peso	N-metilolacrilamida: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K-217:100 partes en peso
48	Muestra del ejemplo 12: 1 parte en peso	Metilolmelamina: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K-217:100 partes en peso
49	Muestra del ejemplo 12: 1 parte en peso	Resina de tipo resol: 1,5 partes en peso	Disolución acuosa de K-217:100 partes en peso
50*	Muestra del ejemplo 12: 1 parte en peso	Compuesto de epoxi: 40 partes en peso	Disolución acuosa de K-217:100 partes en peso
51*	Muestra del ejemplo 12: 1 parte en peso	Compuesto de epoxi: 20 partes en peso Diacrilato de dietilenglicol: 20 partes en peso	Disolución acuosa de K-217:100 partes en peso
<u>* no es según la invención</u>			

5

Tabla 5

Preparación de dispersiones de formador de fotoácido y sensibilizador				
Ejemplo	Dispersión de formador de fotoácido	Agente de insolubilización reactivo con ácido	Emulsión de resina	Resina aglutinante
52	Muestra del ejemplo 8: 1 parte en peso	N-metilolacrilamida: 1,5 partes en peso	HA-10: 15 partes en peso	Disolución acuosa de K-217: 100 partes en peso
53	Muestra del ejemplo 8: 1 parte en peso	Urea metilolada: 1,5 partes en peso	HA-10: 15 partes en peso	Disolución acuosa de K-217: 100 partes en peso
54	Muestra del ejemplo 8: 1 parte en peso	Resina de tipo resol: 1,5 partes en peso	HA-10: 15 partes en peso	Disolución acuosa de K-217: 100 partes en peso
55	Muestra del ejemplo 9: 1 parte en peso	N-metilolacrilamida: 1,5 partes en peso	HA-10: 15 partes en peso	Disolución acuosa de K-217: 100 partes en peso

56	Muestra, del ejemplo 10: 1 parte en peso	Metilolmelamina: 1,5 partes en peso	HA-10: 15 partes en peso	Disolución acuosa de K-217: 100 partes en peso
----	--	-------------------------------------	--------------------------	--

Ejemplos comparativos 1 a 4

En la tabla 6, se muestran como ejemplos comparativos, composiciones fotosensibles preparadas sin usar el agente de insolubilización reactivo con ácido o usando sólo un monómero polimerizable por radicales.

Tabla 6 Preparación de películas fotosensibles

Ejemplo comparativo	Dispersión de formador de fotoácido	Aditivo	Resina aglutinante
1	Muestra del ejemplo 3: 1 parte en peso	Ninguno	Disolución acuosa de K-217: 100 partes en peso
2	Muestra del ejemplo 3: 1 parte en peso	Diacrilato de dietilenglicol: 15 partes en peso	Disolución acuosa de K-217: 100 partes en peso
3	Muestra del ejemplo 8: 1 parte en peso	Diacrilato de dietilenglicol: 20 partes en peso	Disolución acuosa de K-217: 100 partes en peso
4	Muestra del ejemplo 10: 1 parte en peso	Diacrilato de dietilenglicol: 20 partes en peso	Disolución acuosa de K-217: 100 partes en peso

Ejemplos 57 a 104

Preparación de películas fotosensibles y características de fotosensibilización:

Se aplicaron cada una de las composiciones fotosensibles obtenidas en los ejemplos 13 a 56 sobre una película de poliéster. Se secaron los recubrimientos a 40°C durante 15 minutos para obtener películas fotosensibles que tenían grosores de 25 a 30 µm. Se irradió cada película a través de una fotomáscara puesta en contacto con la misma usando una lámpara de mercurio de alta presión de 4 KW o una lámpara de halógeno de 3 KW separada una distancia de 1 m de la misma. Después de la irradiación, se roció agua sobre la misma usando una pistola rociadora para realizar el revelado. Antes del revelado con agua, se llevó a cabo un tratamiento térmico para una temperatura y un tiempo dados, cuando fue necesario. Se resumen los resultados en las tablas 7 y 8, en las que la evaluación de la formación de imágenes se clasifica de la siguiente manera:

sí: se obtiene un motivo negativo

no: no se forma un motivo

Se obtuvieron buenos motivos cuando se usó el agente de insolubilización reactivo con ácido. Cuando no se añadió agente de insolubilización reactivo con ácido o cuando sólo se añadió un monómero polimerizable por radicales, no se obtuvieron motivos negativos.

Tabla 7 Características de fotosensibilización de películas obtenidas a partir de composiciones fotosensibles

Ejemplo	Ejemplo de preparación de composición fotosensible	Fuente de luz	Tiempo de exposición (min.)	Condiciones de tratamiento térmico	Formación de imágenes
57	Ejemplo 13	Lámpara de mercurio	3	80°C, 10 minutos	A
58	Ejemplo 14	Lámpara de mercurio	3	80°C, 10 minutos	A
59	Ejemplo 15	Lámpara de mercurio	3	40°C, 20 minutos	A
60	Ejemplo 16	Lámpara de mercurio	3	40°C, 20 minutos	A
61	Ejemplo 17	Lámpara de mercurio	2	40°C, 20 minutos	A
62	Ejemplo 18	Lámpara de halógeno	3	40°C, 20 minutos	A
63	Ejemplo 19	Lámpara de halógeno	3	40°C, 20 minutos	A

64	Ejemplo 20	Lámpara de halógeno	3	40°C, 20 minutos	A
65	Ejemplo 21	Lámpara de halógeno	3	Temperatura ambiente, 120 minutos	A
66	Ejemplo 22	Lámpara de mercurio	2,5	80°C, 10 minutos	A
67	Ejemplo 23	Lámpara de mercurio	2,5	80°C, 10 minutos	A
68	Ejemplo 24	Lámpara de mercurio	2,5	40°C, 20 minutos	A
69	Ejemplo 25	Lámpara de mercurio	2,5	40°C, 20 minutos	A
70	Ejemplo 26	Lámpara de mercurio	2,5	40°C, 20 minutos	A
71	Ejemplo 27	Lámpara de mercurio	2,5	40°C, 20 minutos	A
72	Ejemplo 28	Lámpara de mercurio	4	80°C, 5 minutos	A
73	Ejemplo 29	Lámpara de mercurio	3	80°C, 5 minutos	A
74	Ejemplo 30	Lámpara de mercurio	3	80°C, 5 minutos	A
75	Ejemplo 31	Lámpara de mercurio	3	80°C, 5 minutos	A
76	Ejemplo 32	Lámpara de mercurio	3	80°C, 5 minutos	A
77	Ejemplo 33	Lámpara de mercurio	2,5	80°C, 5 minutos	A
78	Ejemplo 34	Lámpara de mercurio	2,5	80°C, 5 minutos	A
79	Ejemplo 35	Lámpara de mercurio	2,5	40°C, 20 minutos	A
80	Ejemplo 36	Lámpara de mercurio	1	40°C, 20 minutos	A

Tabla 8 Características de fotosensibilización de películas obtenidas a partir de composiciones fotosensibles

Ejemplo	Ejemplo de preparación de composición fotosensible	Fuente de luz	Tiempo de exposición (min)	Condiciones de tratamiento térmico	Formación de imágenes
81	Ejemplo 37	Lámpara de mercurio	2,5	40°C, 20 minutos	A
82	Ejemplo 38	Lámpara de mercurio	2	40°C, 20 minutos	A
83	Ejemplo 39	Lámpara de halógeno	2	40°C, 20 minutos	A
84	Ejemplo 40	Lámpara de halógeno	2	40°C, 20 minutos	A
85	Ejemplo 41	Lámpara de halógeno	1,5	80°C, 20 minutos	A
86	Ejemplo 42	Lámpara de halógeno	1,5	40°C, 20 minutos	A
87	Ejemplo 43	Lámpara de halógeno	1,5	40°C, 20 minutos	A
88	Ejemplo 44	Lámpara de halógeno	1	Temperatura ambiente, 120 minutos	A
89	Ejemplo 45	Lámpara de mercurio	3	40°C, 20 minutos	A
90	Ejemplo 46	Lámpara de mercurio	3	40°C, 20 minutos	A
91	Ejemplo 47	Lámpara de mercurio	1	40°C, 20 minutos	A

92	Ejemplo 48	Lámpara de mercurio	1	80°C, 10 minutos	A
93	Ejemplo 49	Lámpara de mercurio	1	80°C, 10 minutos	A
94	Ejemplo 50	Lámpara de mercurio	1	40°C, 20 minutos	A
95	Ejemplo 51	Lámpara de mercurio	1	40°C, 20 minutos	A
96	Ejemplo 52	Lámpara de mercurio	2	40°C, 20 minutos	A
97	Ejemplo 53	Lámpara de mercurio	2	80°C, 10 minutos	A
98	Ejemplo 54	Lámpara de mercurio	2	80°C, 10 minutos	A
99	Ejemplo 55	Lámpara de mercurio	1,5	40°C, 20 minutos	A
100	Ejemplo 56	Lámpara de mercurio	1	40°C, 20 minutos	A
101	Ejemplo comparativo 1	Lámpara de mercurio	10	40°C, 20 minutos	B
102	Ejemplo comparativo 2	Lámpara de mercurio	5	40°C, 20 minutos	B
103	Ejemplo comparativo 3	Lámpara de mercurio	10	40°C, 20 minutos	B
104	Ejemplo comparativo 4	Lámpara de mercurio	5	80°C, 10 minutos	B

Ejemplos 105 a 117

Preparación de películas para confección de planchas de serigrafía y características de fotosensibilización:

Se aplicaron cada una de las composiciones fotosensibles obtenidas en los ejemplos anteriores sobre una pantalla de poliéster de malla de 250 y entonces se secaron. Se repitieron tales operaciones de aplicación y secado para obtener películas uniformes que tenían grosores de aproximadamente 15 μm . Se irradió cada película a través de una fotomáscara puesta en contacto con la misma usando una lámpara de mercurio de alta presión de 4 KW o una lámpara de halógeno de 3 KW separada una distancia de 1 m de la misma. Después de la irradiación, se roció agua sobre la misma usando una pistola rociadora para realizar el revelado. Antes del revelado con agua, se llevó a cabo un tratamiento térmico para una temperatura y un tiempo dados, cuando fue necesario. Se muestran los resultados en la tabla 9. Los motivos obtenidos presentaron buena resistencia al agua y muestran buena resistencia frente a disolventes orgánicos tales como tolueno, acetona, acetato de etilo y butil-cellosolve. Sin embargo, cuando se usaron las composiciones de los ejemplos comparativos, no se formaron motivos mediante revelado con agua después de la exposición.

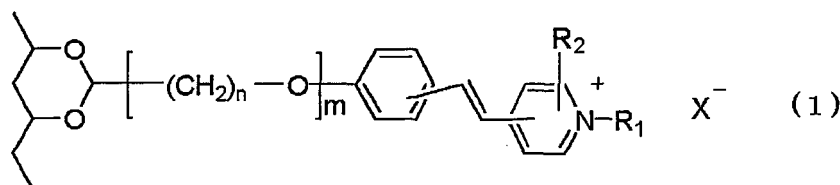
Tabla 9 Características de sensibilización de películas para confección de planchas de serigrafía obtenidas a partir de la composición fotosensible

Ejemplo	Ejemplo de preparación de composición fotosensible	Fuente de luz	Tiempo de exposición (min.)	Condiciones de tratamiento térmico	Formación de imágenes	Resistencia al agua	Resistencia a los disolventes
105	Ejemplo 13	Lámpara de mercurio	3	40°C, 20 minutos	A	A	A
106	Ejemplo 21	Lámpara de mercurio	3	40°C, 20 minutos	A	A	A
107	Ejemplo 22	Lámpara de mercurio	3	40°C, 20 minutos	A	A	A
108	Ejemplo 26	Lámpara de mercurio	4	40°C, 30 minutos	A	A	A
109	Ejemplo 28	Lámpara de mercurio	1	40°C, 20 minutos	A	A	A
110	Ejemplo 36	Lámpara de mercurio	2	40°C, 20 minutos	A	A	A
111	Ejemplo 38	Lámpara de mercurio	2	40°C, 20 minutos	A	A	A

112	Ejemplo 42	Lámpara de mercurio	1,5	40°C, 20 minutos	A	A	A
113	Ejemplo 50	Lámpara de mercurio	2	40°C, 30 minutos	A	A	A
114	Ejemplo 51	Lámpara de mercurio	2	40°C, 30 minutos	A	A	A
115	Ejemplo 52	Lámpara de mercurio	1,5	40°C, 20 minutos	A	A	A
116	Ejemplo. comp. 1	Lámpara de mercurio	10	40°C, 20 minutos	B	B	B
117	Ejemplo. comp. 1	Lámpara de mercurio	10	40°C, 20 minutos	B	B	B

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina sensible a rayos de energía de activación que comprende:
 - 5 agua,
 - una resina soluble en agua disuelta en el agua,
 - 10 un formador de ácido, en forma de partículas sólidas, dispersas en el agua y que genera un ácido cuando se irradia con rayos de energía de activación,
 - un sensibilizador, en forma de partículas sólidas, dispersas en el agua para sensibilizar la generación de ácido por el formador de ácido, y
 - 15 un agente de insolubilización reactivo con ácido disuelto o disperso en el agua y que puede insolubilizar dicha resina soluble en agua mediante reacción con la misma en presencia de dicho ácido, en la que dicho agente de insolubilización reactivo con ácido es un compuesto que contiene nitrógeno N-metilolado o N-alcoximetilado, un derivado de fenol hidroximetilado o una resina de tipo resol; un compuesto que tiene al menos un grupo oxetano, grupo viniloxilo, grupo isopropeniloxilo o grupo ortoéster; o un compuesto que tiene al menos un grupo formilo, en la que cada uno de dichos formador de ácido y sensibilizador tiene un diámetro de partícula promedio de 1,5 μm o menos.
2. Composición según la reivindicación 1, que comprende además un compuesto que tiene al menos un enlace insaturado polimerizable por radicales y disuelto o disperso en el agua.
- 25 3. Composición según la reivindicación 1, en la que dicho agente de insolubilización reactivo con ácido es una mezcla de un compuesto, que tiene al menos un grupo oxetano con un compuesto que tiene al menos un grupo epoxi.
- 30 4. Composición según cualquier reivindicación anterior, que comprende además una emulsión de resina acuosa.
5. Composición según cualquier reivindicación anterior, que comprende además una resina soluble en agua, fotoinsolubilizable.
- 35 6. Composición según la reivindicación 5, en la que dicha resina soluble en agua, fotoinsolubilizable es un poli(alcohol vinílico) fotorreticulable que contiene un grupo estirilpiridinio representado por la siguiente fórmula (1):



- en la que R_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo aralquilo, R_2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior, X^- representa un ion de halógeno, un ion fosfato, un ion p-toluenosulfonato o una mezcla de estos aniones, m es un número de 0 ó 1 y n es un número entero de 1 a 6.
7. Composición según la reivindicación 5, en la que dicha resina soluble en agua, fotoinsolubilizable comprende poli(alcohol vinílico), caseína o gelatina, y una resina diazoica soluble en agua o un dicromato.
 - 50 8. Composición según cualquier reivindicación anterior, en la que dicho agente de insolubilización reactivo con ácido está presente en una cantidad de 5 a 1.000 partes en peso por 100 partes en peso de dicha resina soluble en agua, dicho formador de ácido está presente en una cantidad de 1 a 100 partes en peso por 100 partes en peso de dicho agente de insolubilización reactivo con ácido, y dicho sensibilizador está presente en una cantidad de 5 a 100 partes en peso por 100 partes en peso de dicho formador de ácido.
 - 55 9. Composición según cualquier reivindicación anterior, en la que cada uno de dichos formador de ácido y sensibilizador tiene un diámetro de partícula promedio de 0,8 μm o menos.
 - 60 10. Película de resina sensible a rayos de energía de activación que puede obtenerse mediante secado de una capa de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Uso de la película de resina según la reivindicación 10, para un proceso de serigrafía.
- 5 12. Método de formación de motivos que comprende las etapas de:
- irradiar una película de resina sensible a rayos de energía de activación según la reivindicación 10 con rayos de energía de activación, y
- 10 revelar con agua la película irradiada con rayos de energía de activación.
13. Método de formación de motivos según la reivindicación 12, que comprende además calentar la película irradiada con rayos de energía de activación antes de dicho revelado con agua.