(11) Número de Publicação: **PT 1747884 E**

(51) Classificação Internacional:
B41C 1/10 (2011.01) ***B41M 5/36*** (2011.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **1997.08.05**

(30) Prioridade(s): **1996.08.06 JP 20701396**
1996.11.14 JP 30272296
1997.01.22 JP 926497

(43) Data de publicação do pedido: **2007.01.31**

(45) Data e BPI da concessão: **2011.10.12**
233/2011

(73) Titular(es):
AGFA GRAPHICS NV **BE**
SEPTESTRAAT 27 2640 MORTSEL
PAKON, INC. **US**

(72) Inventor(es):
HIDEKI NAGASAKA **JP**
AKIHISA MMURATA **JP**

(74) Mandatário:
JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO
R DO SALITRE 195 RC DTO 1250-199 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **CHAPA DE IMPRESSÃO LITOGRÁFICA FOTOSSENSÍVEL POSITIVA**

(57) Resumo:
UMA CHAPA DE IMPRESSÃO LITOGRÁFICA FOTOSSENSÍVEL POSITIVA QUE É CAPAZ DE FUNCIONAR SOB LUZ BRANCA QUE CONTÉM LUZ ULTRAVIOLETA, EM QUE A REFERIDA CHAPA DE IMPRESSÃO COMPREENDE NUM SUPORTE, UMA COMPOSIÇÃO FOTOSSENSÍVEL POSITIVA QUE, DURANTE UMA EXPOSIÇÃO POR VARRIMENTO A LUZ NO COMPRIMENTO DE ONDA DE 650 A 1.300 NM, POR UMA ALTERAÇÃO QUE NÃO É QUÍMICA, EXIBE UMA DIFERENÇA NA SOLUBILIDADE NUM REVELADOR ALCALINO ENTRE UMA ÁREA EXPOSTA E UMA ÁREA NÃO EXPOSTA, CARACTERIZADA PELO FACTO DE A COMPOSIÇÃO CONTER (I) UM CORANTE ABSORVENTE DA LUZ, (II) UMA RESINA ALCALINO¿ SOLÚVEL E (III) UM AGENTE DE SUPRESSÃO DE SOLUBILIDADE CAPAZ DE BAIXAR A DISSOLUÇÃO NUM REVELADOR ALCALINO DE UMA MISTURA COMPREENDENDO O CORANTE E A RESINA ALCALINO¿ SOLÚVEL, COM A CONDIÇÃO DE O AGENTE DE SUPRESSÃO DE SOLUBILIDADE NÃO SER SELECCIONADO DO GRUPO CONSISTINDO DE UM COMPOSTO DE QUINOLÍNIO, UM COMPOSTO DE BENZOTIAZÓLIO, UM COMPOSTO DE PIRIDÍNIO E UM COMPOSTO DE IMIDAZOLINA.

RESUMO

CHAPA DE IMPRESSÃO LITOGRÁFICA FOTOSSENSÍVEL POSITIVA

Uma chapa de impressão litográfica fotossensível positiva que é capaz de funcionar sob luz branca que contém luz ultravioleta, em que a referida chapa de impressão compreende num suporte, uma composição fotossensível positiva que, durante uma exposição por varrimento a luz no comprimento de onda de 650 a 1.300 nm, por uma alteração que não é química, exibe uma diferença na solubilidade num revelador alcalino entre uma área exposta e uma área não exposta, caracterizada pelo facto de a composição conter (i) um corante absorvente da luz, (ii) uma resina alcalino-solúvel e (iii) um agente de supressão de solubilidade capaz de baixar a dissolução num revelador alcalino de uma mistura compreendendo o corante e a resina alcalino-solúvel, com a condição de o agente de supressão de solubilidade não ser seleccionado do grupo consistindo de um composto de quinolínio, um composto de benzotiazólio, um composto de piridínio e um composto de imidazolina.

DESCRIÇÃO

CHAPA DE IMPRESSÃO LITOGRÁFICA FOTOSSENSÍVEL POSITIVA

O presente invento refere-se a uma nova composição fotossensível positiva, sensível a um raio de luz num comprimento de onda de 650 a 1.300 nm. Mais especificamente, o presente invento refere-se a uma composição fotossensível positiva, adequada para a produção directa de uma chapa através de um laser semicondutor ou de um laser YAG, uma chapa de impressão litográfica fotossensível positiva que use a composição e o método de produção de uma chapa de impressão litográfica fotossensível positiva.

Paralelamente ao progresso tecnológico no tratamento de imagem por computador, foi salientada a atenção para um sistema de produção directa de chapas fotossensíveis ou sensíveis ao calor, em que uma imagem obtida num material fotoresistente é formada directamente a partir da informação digital através de um raio laser ou de uma cabeça térmica, sem usar um filme de máscara com sal de prata.

Mais especificamente regista-se o forte desejo de produzir um sistema de produção directa de chapas fotossensíveis com laser de alta resolução, usando um laser semicondutor de alta potência ou um laser YAG, tendo em vista a redução da luz ambiente durante a operação de produção de chapas e também a redução de custos de produção.

Por outro lado, como métodos de formação de imagem em que existe utilização de fotossensibilidade laser ou sensibilidade térmica, conhecem-se, até à data, um método para formar uma imagem a cores através de um corante de transferência sublimável e um método de produção de uma

chapa de impressão litográfica. Como exemplo do segundo, conhece-se, por exemplo, um método de produção de uma chapa de impressão litográfica através da reacção de cura de um composto diazo (por exemplo : JP-A-52-151024, JP-B-2-51732, JP-A-50-15603, JP-B-3-34051, JP-B-61-21831, JP-B-60-12939 e a patente US 3 664 737), ou um método de produção de uma chapa de impressão litográfica através da reacção de decomposição da nitrocelulose (por exemplo : JP-A-50-102403 e JP-A-50-102401).

Nos últimos anos, foi proposta uma técnica em que um material fotoresistente ("fotoresiste") amplificado quimicamente é combinada com um corante com grande comprimento de onda de absorção de raios de luz. Por exemplo, a JP-A-6-43633 descreve um material fotossensível em que um corante específico de esquarílio é combinado com um gerador de foto-ácido e um aglutinante.

Adicionalmente, como técnica deste tipo, foi ainda proposta uma técnica para produzir uma chapa de impressão litográfica ao expor uma camada fotossensível compreendendo um corante absorvente de raios infravermelhos, um ácido Bronsted latente, uma resina resol e uma resina novolac, num padrão de imagem através de, por exemplo, um laser semicondutor (JP-A-7-20629). Também foi proposta a utilização da mesma técnica em que é utilizado um composto s-triazina em vez do ácido de Bronsted latente acima referido (JP-A-7-271029).

Contudo, estas técnicas convencionais não foram necessariamente adequadas no seu desempenho, do ponto de vista prático. Como um problema mais sério, no caso de uma chapa fotossensível do tipo da amplificação química, era geralmente essencial a existência de uma etapa de tratamento térmico após a exposição e, devido à variação das condições de tratamento térmico, a estabilidade da qualidade da imagem obtida não era necessariamente adequada

e tornou-se desejável a existência de uma técnica que não apresentasse a etapa referida. Nas já citadas JP-A-7-20629 e JP-A-7-271029, é proposto um método para obter uma imagem positiva sem a necessidade da etapa de tratamento térmico acima referida, mas não são apresentados exemplos específicos nem é revelado nenhum método ou facto específico para obter uma imagem positiva. Adicionalmente, neste tipo de técnica, a matéria fotossensível é também sensível à luz ultravioleta e é necessário realizar a operação com luz amarela que não compreende luz ultravioleta, o que representa um problema sob o ponto de vista da eficácia da operação.

Na Patente US 5 491 046 é revelada um método de produção de chapa, mais especificamente um método de exposição utilizando a composição referida, mas não é apresentado qualquer exemplo para uma imagem positiva.

Na JP-A-60-175046 é revelada uma composição sensível à radiação contendo uma resina de fenol alcalino-solúvel e um sal de ónio sensível à radiação e foto-dissolúvel. É revelado que, na composição, a fotodecomposição do sal de ónio induz a resina a recuperar a sua solubilidade, para satisfazer os requisitos básicos de um sistema foto-dissolúvel, e que o sal de ónio pode ser sensibilizado por um amplo espectro electromagnético que varia entre a luz ultravioleta e a luz visível ou até mesmo a luz infravermelha.

Tal imagem é formada essencialmente por uma diferença na solubilidade num revelador tal como entre uma área exposta e uma área não exposta. Para produzir uma tal diferença é usual que um dos componentes da composição seja submetido a uma alteração química e, para induzir essa alteração química, é frequentemente necessário um aditivo como um gerador de foto-ácido, um iniciador de radicais, um

agente reticulante ou um sensibilizador que tenha tido um problema de forma a complicar o sistema.

A US 5 466 557 revela uma composição sensível à radiação, adaptada para produzir uma chapa de impressão litográfica sensível às radiações ultravioleta e infravermelha e capaz de funcionar de forma positiva ou negativa, contendo uma resina resol, uma resina novolac, um ácido de Bronsted latente, um absorvente de infravermelho e tereftalaldeíado.

O presente invento foi desenvolvido tendo em conta os vários problemas acima descritos.

Nomeadamente, é objecto do presente invento fornecer uma composição fotossensível positiva e uma chapa de impressão litográfica positiva, de produção simples e adequadas para registo directo através de, por exemplo, um laser semicondutor ou um laser YAG e que tenham uma elevada sensibilidade e uma excelente estabilidade de armazenamento.

Outro objecto do presente evento é o de fornecer um novo material fotossensível positivo e uma chapa de impressão litográfica fotossensível positiva, altamente sensíveis aos raios infravermelhos e que não requeiram exposição posterior por tratamento térmico.

Ainda outro objecto do presente invento é o de fornecer um material fotossensível e uma chapa de impressão litográfica fotossensível positiva que não necessitem de uma operação sob luz amarela e em que a operação possa ser realizada sob luz branca normal contendo luz ultravioleta.

Ainda outro objecto do presente invento é o de fornecer uma chapa de impressão litográfica fotossensível positiva que seja excelente em termos de propriedades de endurecimento térmico enquanto chapa de impressão litográfica.

Ainda outro objecto do presente invento é o de fornecer um método de produção de chapa em que uma chapa de impressão litográfica fotossensível possa ser exposta a elevada sensibilidade.

Os objectos do presente invento podem ser alcançados através da chapa de impressão litográfica fotossensível positiva compreendendo a referida composição fotossensível positiva formada num suporte, tal como definido na reivindicação 1.

Seguidamente, o presente invento será descrito detalhadamente e com referência às formas de realização preferidas.

Até agora, entendia-se por composição fotossensível positiva um sistema que continha uma resina alcalino-solúvel e um composto que contivesse um grupo de o-quinona diazida como o componente de atribuição da fotossensibilidade. Acredita-se que com este sistema, durante a irradiação dos raios ultravioleta que podem ser absorvidos pelo composto contendo un grupo de o-quinona diazida, a fracção diazo irá decompor-se mais facilmente para formar ácido carboxílico, em que a solubilidade em meio alcalino da resina aumenta, pelo que apenas a área exposta irá dissolver-se num revelador alcalino, formando uma imagem. Adicionalmente, na composição revelada na JP-A-60-175046 acima referida, a fotodecomposição do sal de ónio contribui para a solubilidade da resina. Nestes sistemas, um componente numa composição fotossensível é sujeito a uma alteração química.

Surpreendentemente, o presente invento fornece uma composição fotossensível capaz de formar uma imagem positiva com um sistema muito simples de um material de conversão foto-térmica, um composto de alto peso molecular, também referido no presente documento como "resina alcalino-solúvel", e um agente de supressão de

solubilidade, em que não é esperada qualquer alteração química.

O motivo por que a composição fotossensível do presente invento produz um efeito excelente não é completamente percebido. Contudo, considera-se que a energia da luz absorvida pelo material de conversão foto-térmica é convertida em calor e a resina alcalino-solúvel da área sujeita ao calor sofre uma alteração não-química, como uma alteração na conformação, em que a solubilidade em meio alcalino dessa área aumenta de forma a poder formar-se uma imagem através de um revelador alcalino.

Um tal efeito é atribuível sobretudo a uma alteração que seja não-química. Isto infere-se, por exemplo, a partir de um fenómeno reversível em que, quando a composição fotossensível do presente invento irradiado é aquecido a cerca de 50°C durante 24 horas, a solubilidade em meio alcalino da área exposta, quando aumentada imediatamente após a exposição, regressa geralmente a um estado semelhante ao estado anterior ao da exposição. Assim, a presente invento fornece uma composição fotossensível positiva contendo um material de conversão foto-térmica, uma resina alcalino-solúvel e um agente de supressão de solubilidade, que possui uma característica representada por B<A, em que A é a solubilidade, no revelador alcalino, a uma área exposta de uma composição e B é a solubilidade em meio alcalino após o aquecimento da área exposta. Para além disso, a relação entre a temperatura de transição vítrea (ou a temperatura de amolecimento) da própria composição fotossensível e da probabilidade do fenómeno reversível, foi examinada e foi descoberto que quanto mais baixa for a temperatura, maior a probabilidade do fenómeno. Este facto também suporta o mecanismo acima descrito.

Por conseguinte, deveria compreender-se que os componentes constituintes essenciais da composição

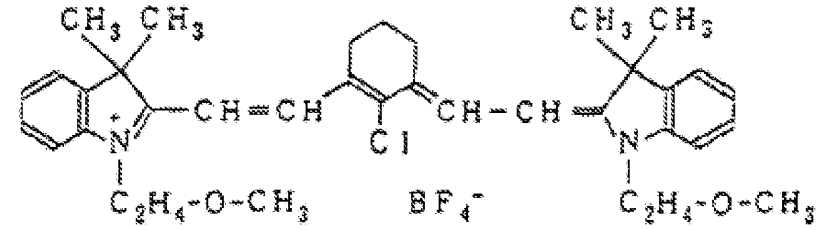
fotossensível positiva do presente invento são somente um material de conversão foto-térmica do componente (a), um composto de alto peso molecular do componente (b) e um agente de supressão de solubilidade (c), e não é substancialmente necessário um material que aumente a solubilidade em meio alcalino de uma resina alcalino-solúvel através de uma acção da radiação activa, como o composto contendo um grupo de o-quinona diazida, acima referido, ou um material como uma combinação de um composto (um gerador de foto-ácido) que forme um ácido através de uma radiação activa, com um composto cuja solubilidade num revelador aumente através de uma acção do ácido. Adicionalmente, a composição fotossensível positiva do presente invento é usada exclusivamente para formar uma imagem positiva e também não será substancialmente necessário um material que se torne insolúvel num revelador através de uma acção de radiação activa, como uma resina diazo, um agente reticulante e uma combinação de um monómero etilénico com um iniciador de polimerização, sendo usados como componentes de uma composição fotossensível negativa, e um sensibilizador para os activar. Assim, a composição do presente invento é também claramente distinta de uma composição fotossensível que é útil para composição fotossensível tanto positiva como negativa. Para além disso, a composição do presente invento não contém um composto susceptível a um efeito sensibilizador fotoquímico induzido por o material de conversão foto-térmica e distingue-se claramente da composição revelada na JP-A-60-175046.

A composição fotossensível positiva do presente invento contém um agente de supressão de solubilidade (inibidor de dissolução) capaz de baixar a solubilidade em meio alcalino da camada fotossensível antes da exposição, tal como se descreve seguidamente.

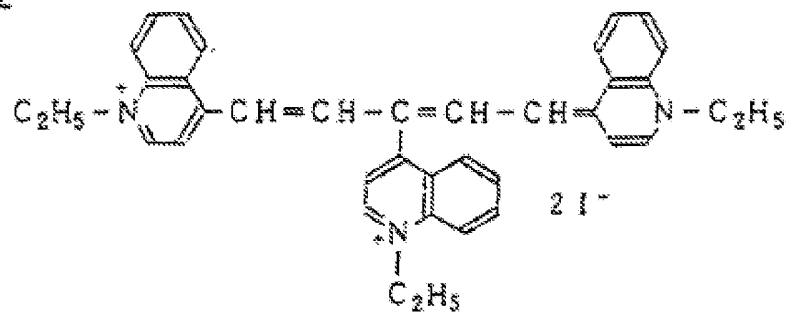
Seguidamente será descrito o material de conversão foto-térmico (seguidamente referido como corante absorvente de luz) como o primeiro componente usado para a composição fotossensível positiva do presente invento. Este material é um corante absorvente de luz (a) com um espectro de absorção que cobre parte ou a totalidade de um comprimento de onda de 650 a 1300 nm. O corante absorvente de luz que deve ser usado preferencialmente no presente invento é um composto que absorve a luz de forma eficaz num comprimento de onda de 650 a 1300 nm, mas que não absorve substancialmente ou que absorve, mas que não é substancialmente sensível à luz de uma região ultravioleta e que não modificará a composição fotossensível através de um raio ultravioleta fraco que possa estar contido na luz branca. Os exemplos específicos deste corante absorvente de luz serão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1

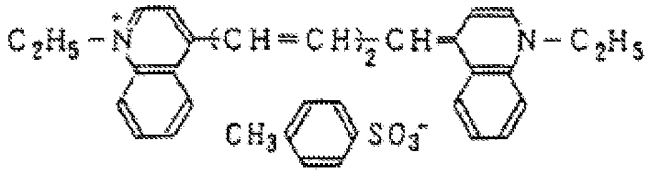
S – 1



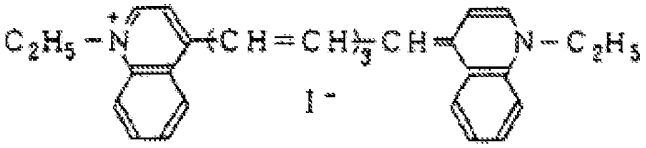
S – 2



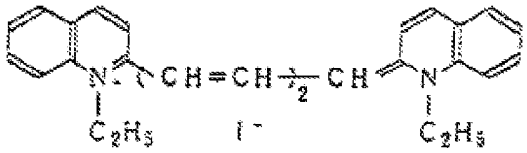
S – 3



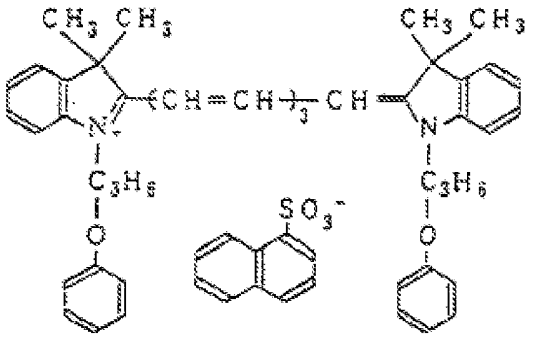
S – 4



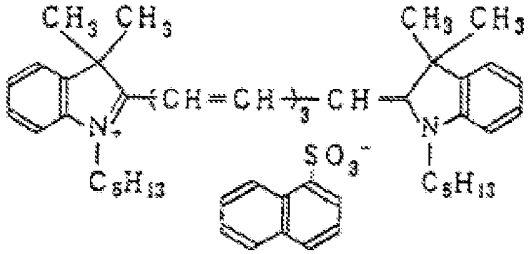
S – 5



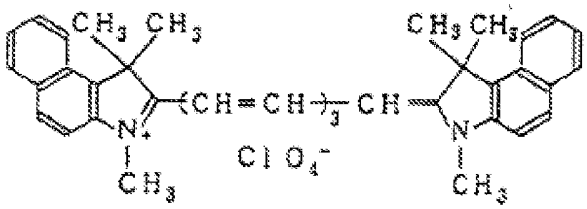
S – 6



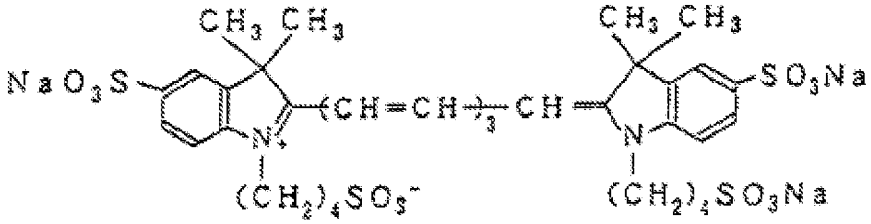
S – 7



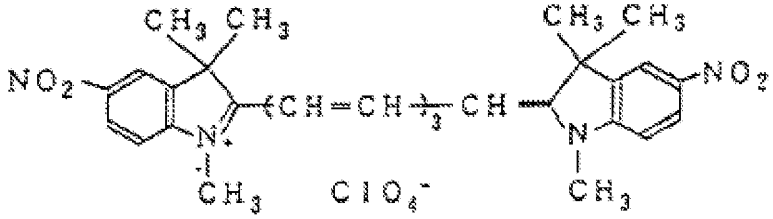
S – 8



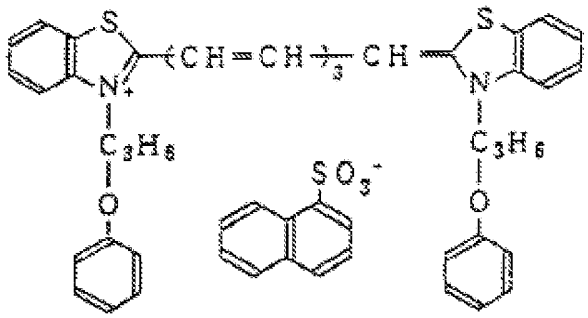
S－9



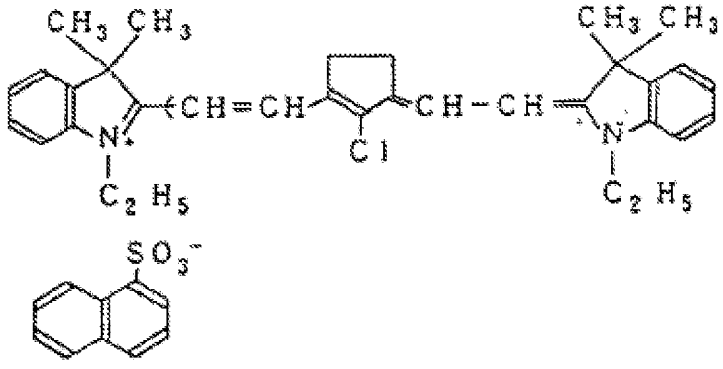
S－10



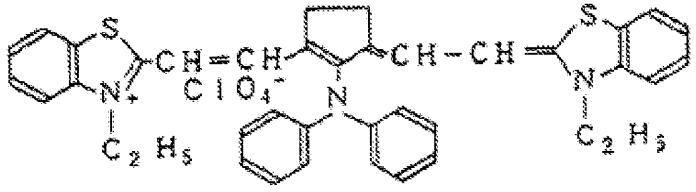
S－11



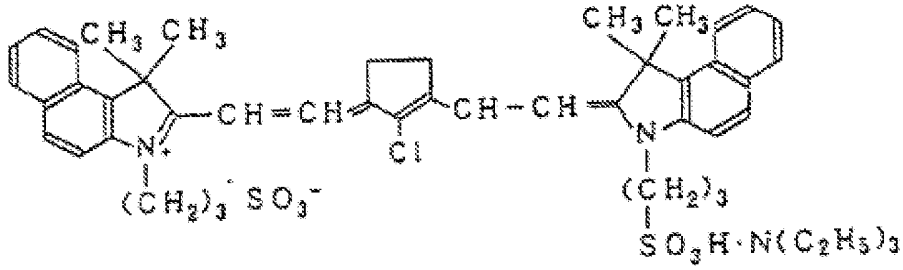
S－12



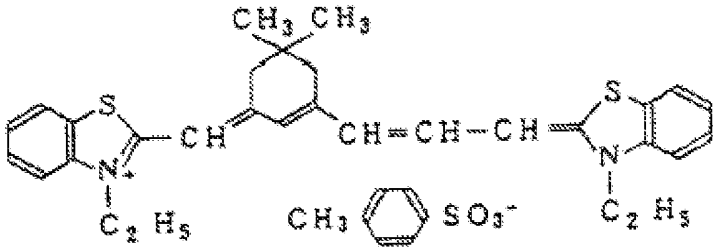
S－13



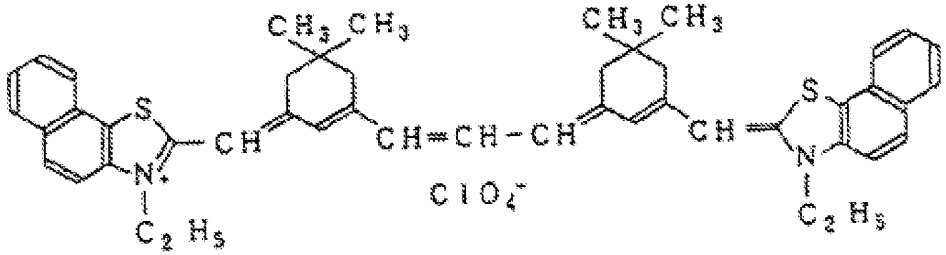
S－14



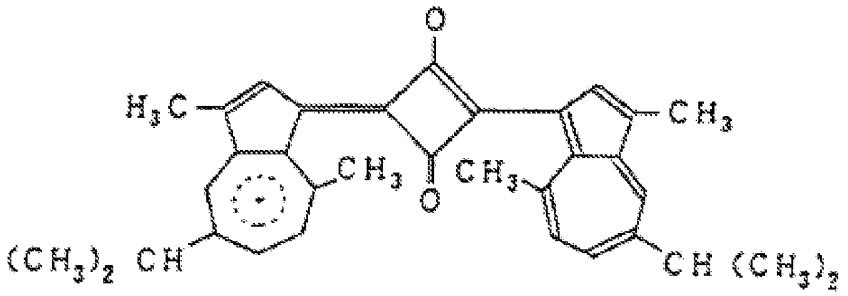
S－15



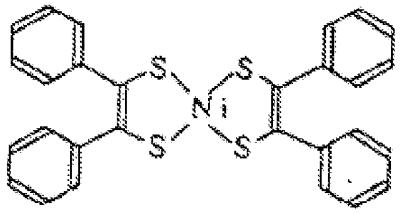
S－16



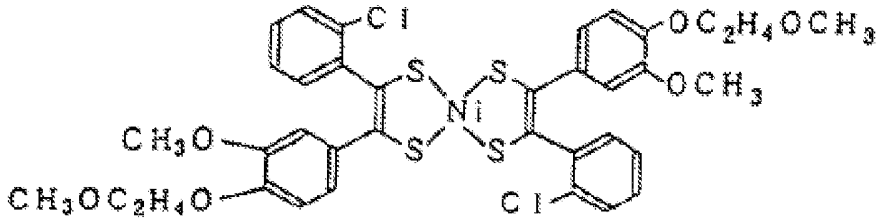
S－17



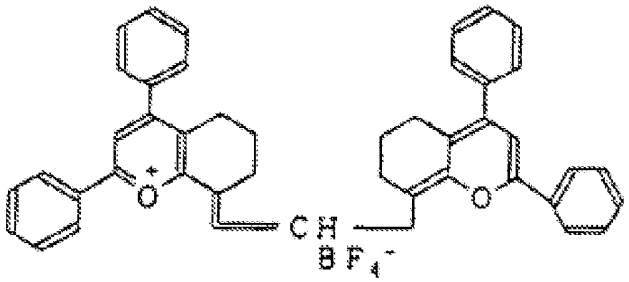
S－18



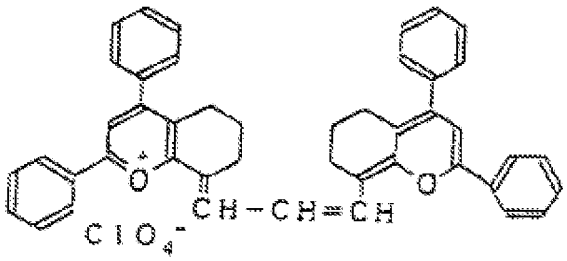
S－19



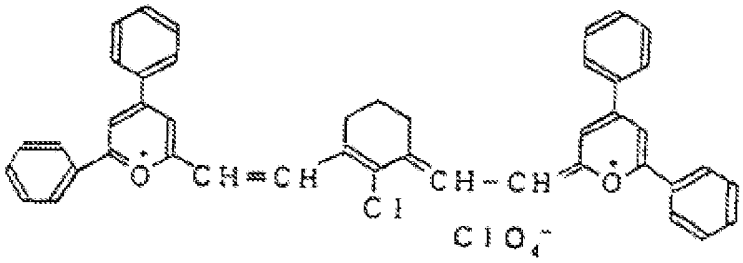
S－20



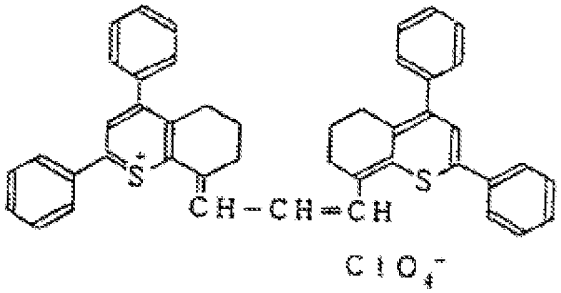
S－21



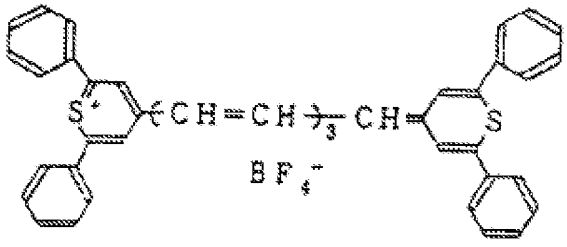
S－22



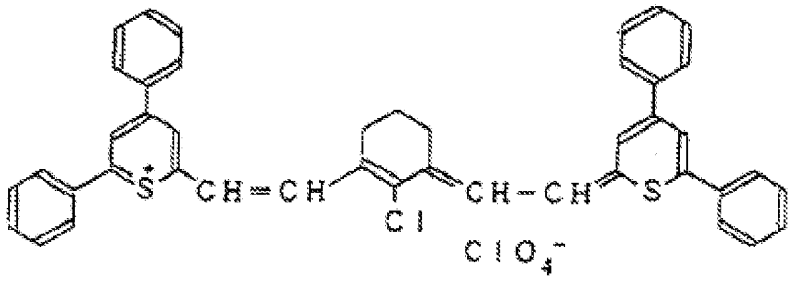
S－23



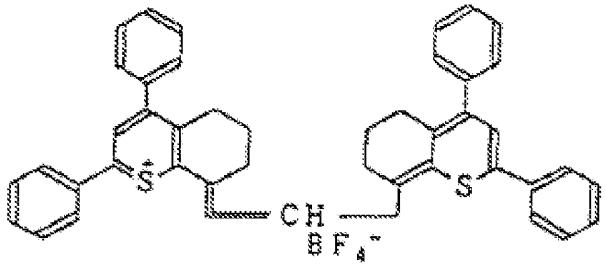
S－24



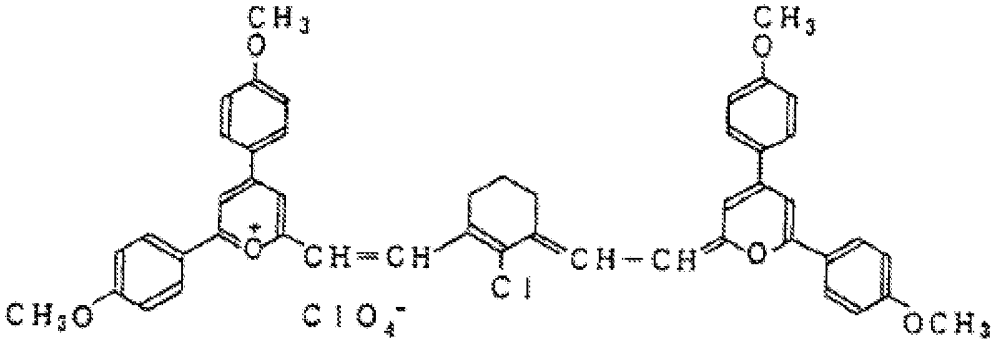
S－25



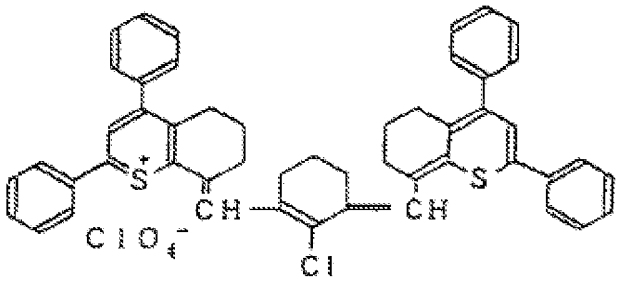
S－26



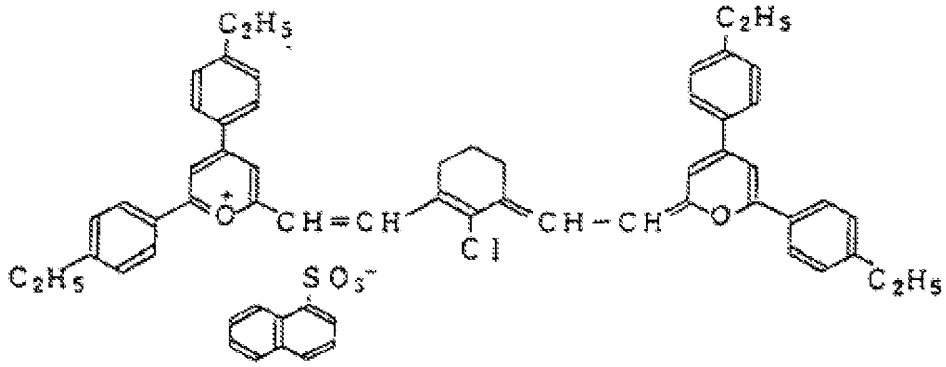
S－27



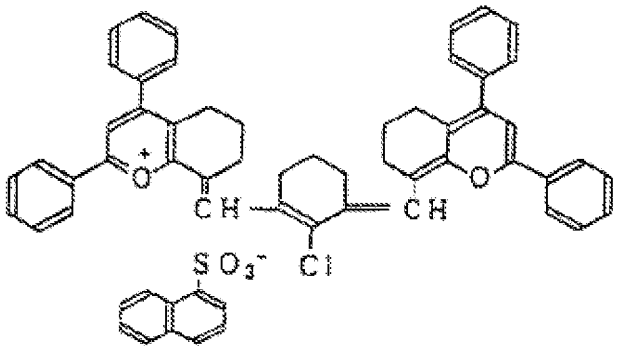
S－28



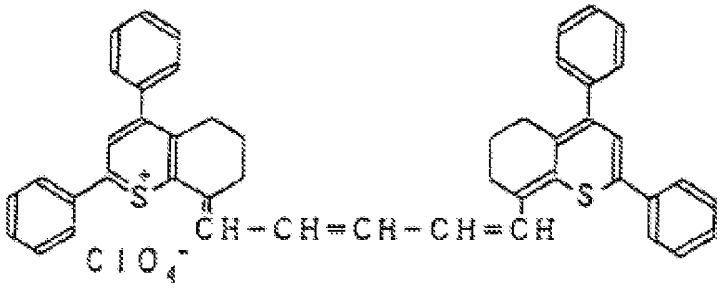
S－29



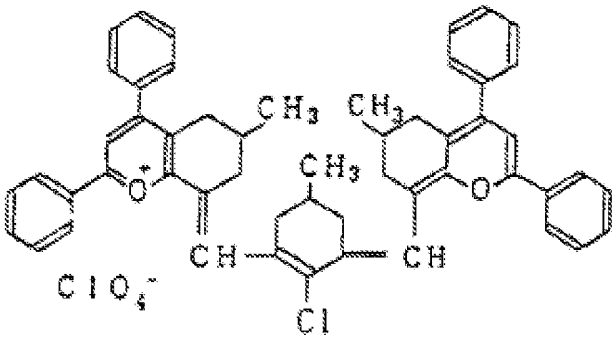
S－30



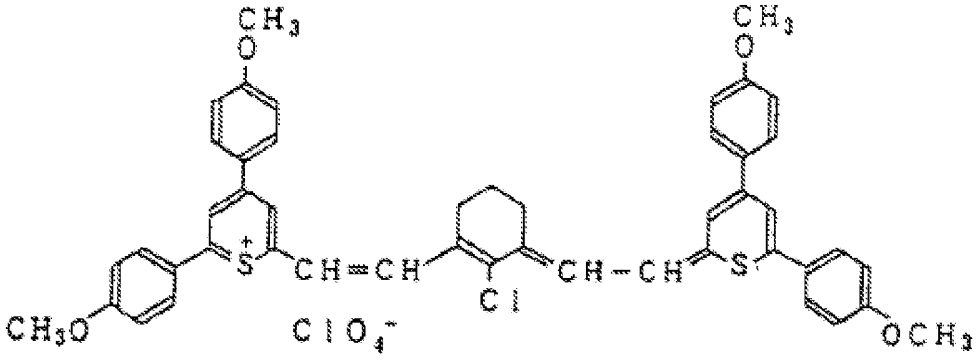
S－31



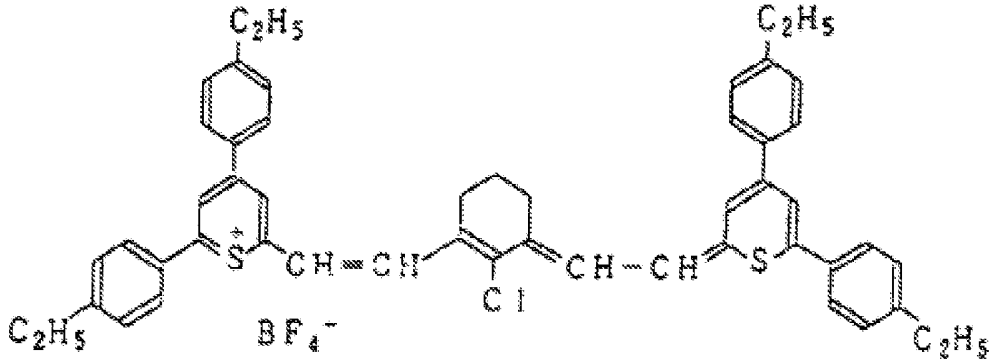
S－32



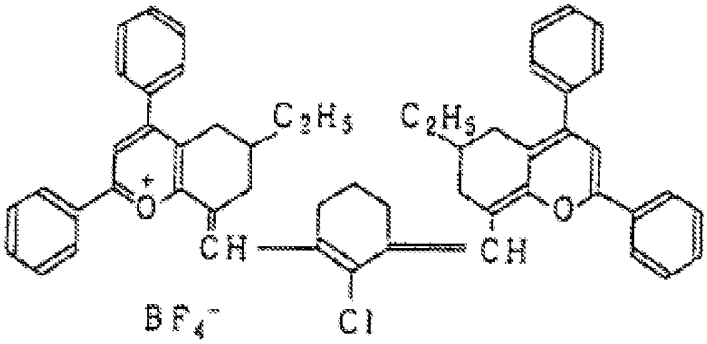
S－33



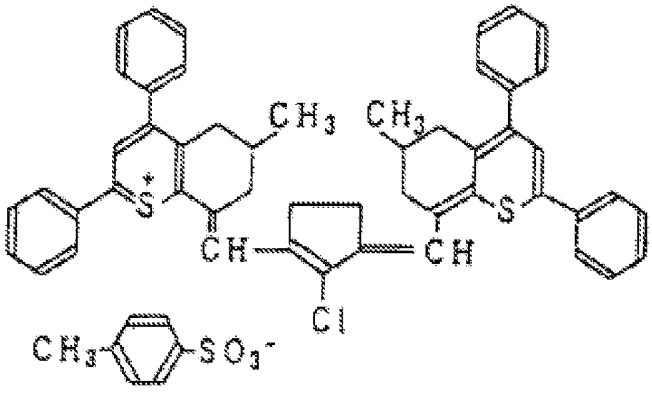
S－34



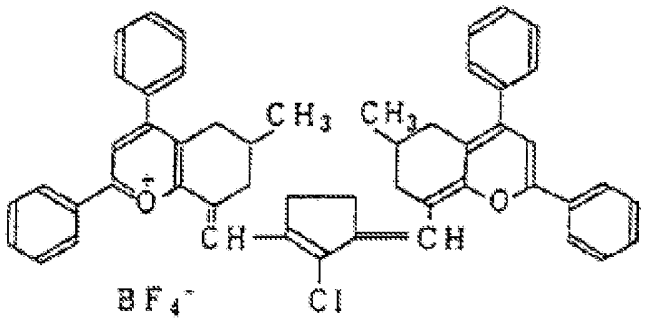
S－35



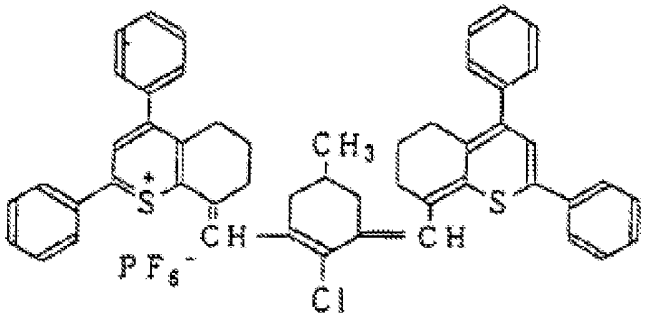
S－36



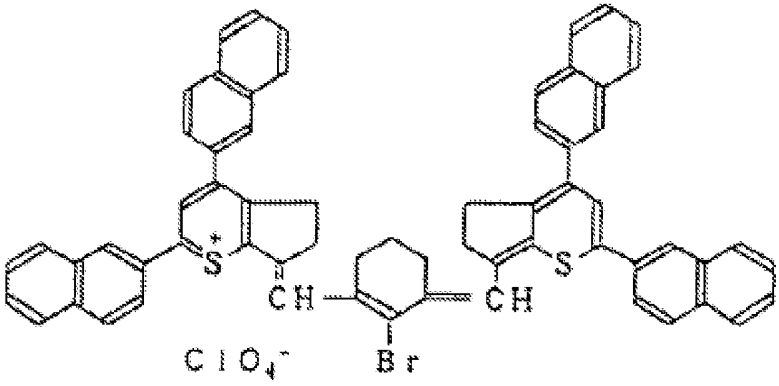
S－37



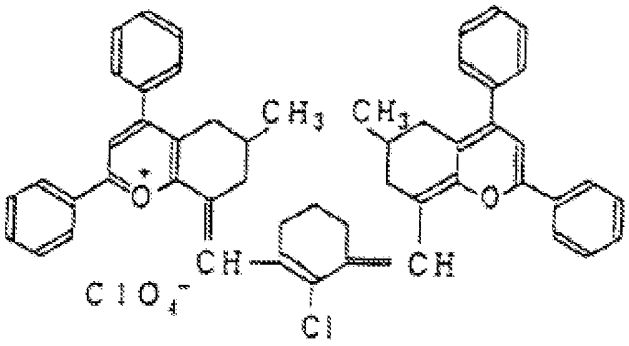
S－38



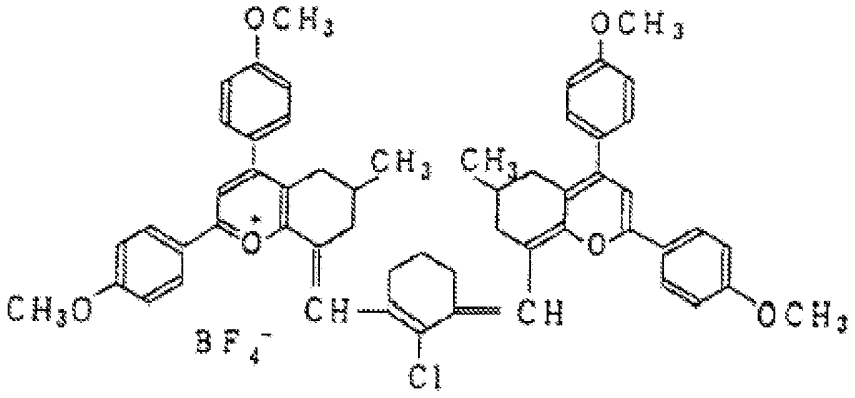
S－39



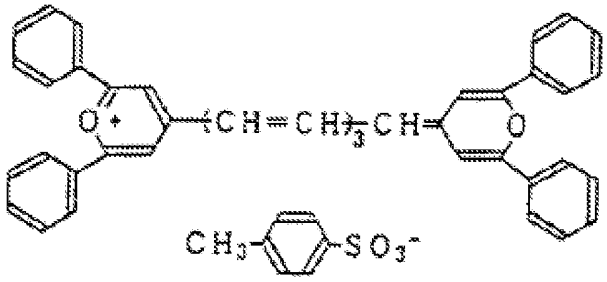
S-40



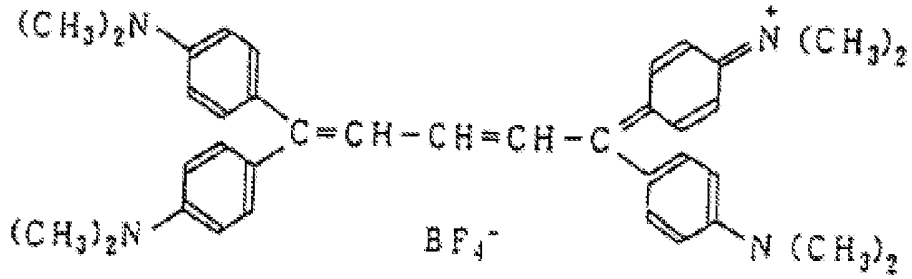
S-41



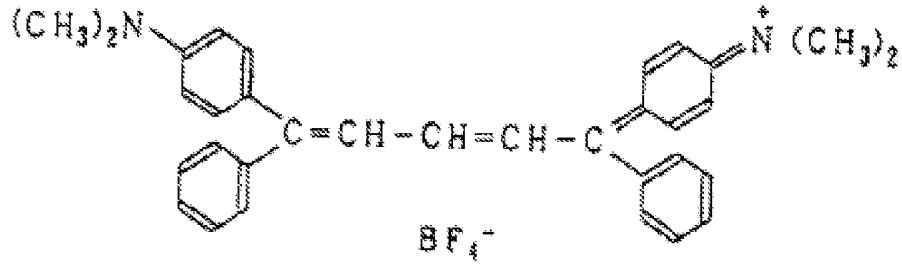
S-42



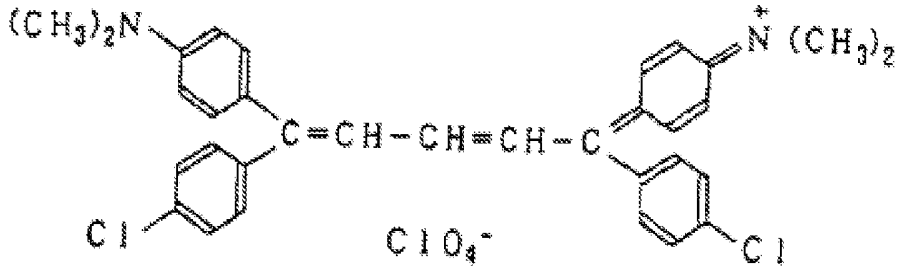
S-43


(CH3)2N
N (CH3)2
C=CH-CH=CH-C
(CH3)2N
N (CH3)2
BF4-

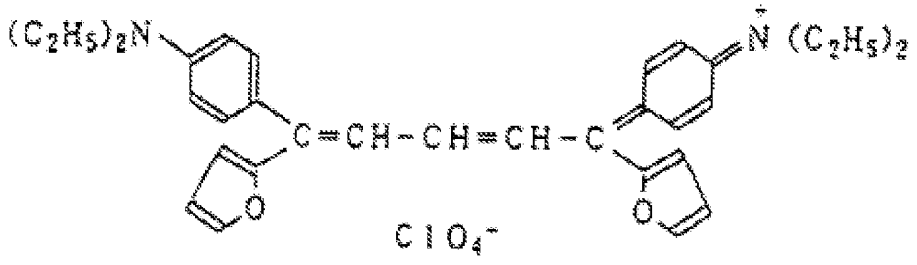
S-44


(CH3)2N
N (CH3)2
C=CH-CH=CH-C
BF4-

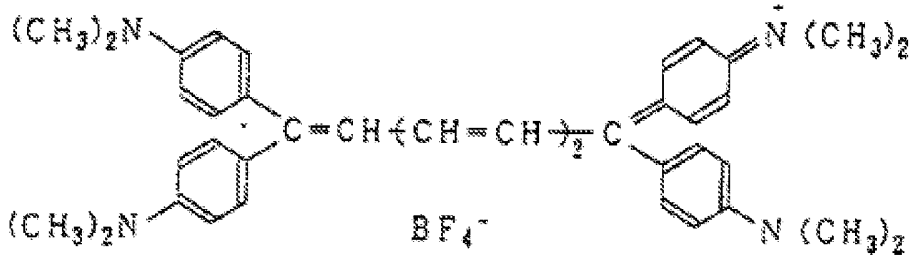
S-45


(CH3)2N
N (CH3)2
C=CH-CH=CH-C
Cl
ClO4-
Cl

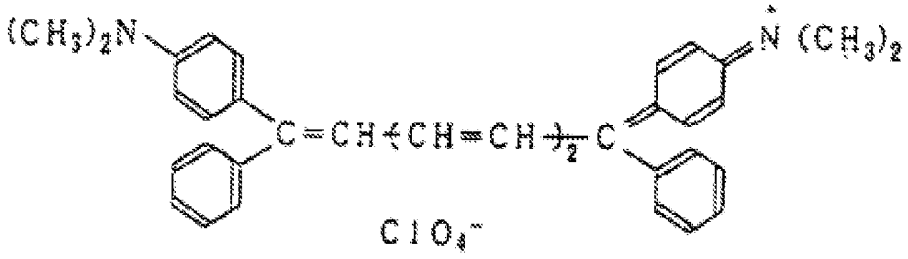
S-46



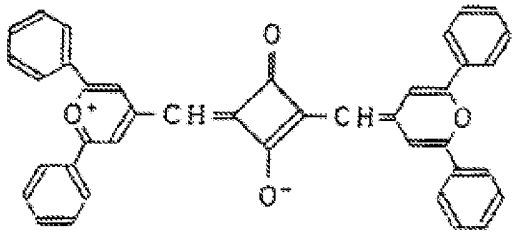
S-47



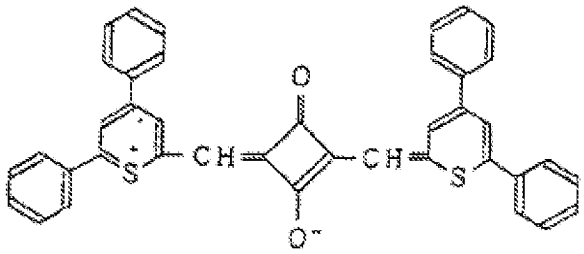
S-48



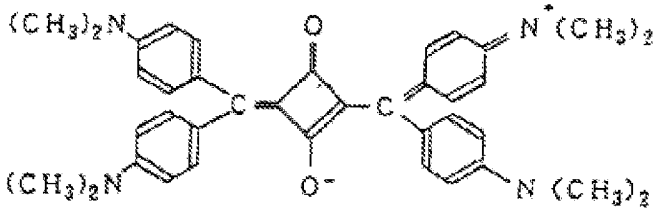
S－49



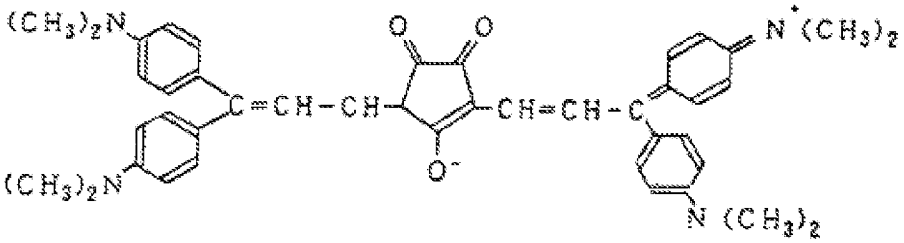
S－50



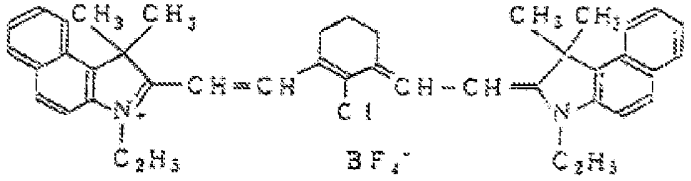
S－51



S－52



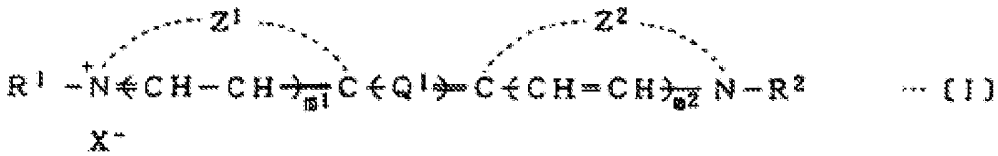
S－53



Estes corantes podem ser preparados através de métodos convencionais.

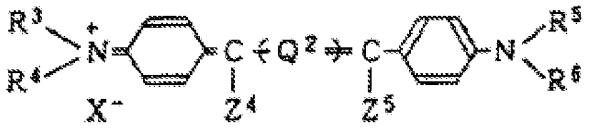
Entre estes, os mais preferíveis são um corante de cianina, um corante de polimetina, um corante de esquarílio, um corante de crocónio, um corante de pirílio e um corante de tiopirílio. Mais preferencialmente, destacam-se um corante de polimetina, um corante de pirílio e um corante de tiopirílio.

Entre estes, ainda mais preferencialmente destaca-se um corante de cianina da seguinte fórmula (I) ou um corante de polimetina da fórmula (II) num comprimento de onda de 650 a 900 nm e um corante de pirílio ou um corante de tiopirílio da fórmula seguinte (III) num comprimento de onda de 800 a 1.300 nm :



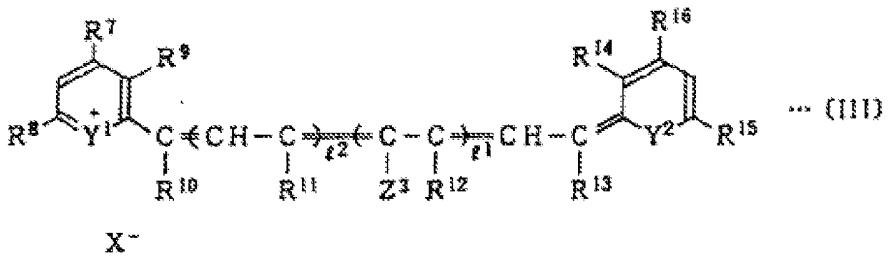
... (I)

em que cada R^1 e R^2 é um grupo alquilo C_{1-8} que pode ter um substituinte, em que o substituinte é um grupo fenilo, um grupo fenóxi, um grupo alcóxi, um grupo de ácido sulfónico ou um grupo carboxilo, Q^1 é um grupo heptametina que pode ter um substituinte, em que o substituinte é um grupo alquilo C_{1-8}, um átomo de halogéneo ou um grupo amino, ou o grupo heptametina que pode conter um anel ciclohexeno ou um anel ciclopenteno com um substituinte, formado por dupla ligação de substituintes em dois átomos de carbono metínico do grupo de heptametina, em que o substituinte é um grupo alquilo C_{1-6} ou um átomo de halogéneo, cada m^1 e m^2 são 0 ou 1, cada Z^1 e Z^2 é um grupo de átomos necessário para formar um anel heterocíclico contendo nitrogénio, e X^- é um contra-anião.



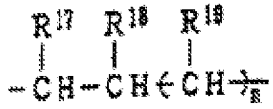
... (II)

em que cada R^3 a R^6 é um grupo alquilo C_{1-8}, cada Z^4 e Z^5 é um grupo arilo que pode ter um substituinte, em que o grupo arilo é um grupo fenilo, um grupo naftilo, um grupo furilo ou um grupo tienilo, e o substituinte é um grupo alquilo C_{1-4}, um grupo dialquilamino C_{1-8}, um grupo alcóxi C_{1-8} e um átomo de halogéneo, Q^2 é um grupo trimetina ou um grupo pentametina, e X^- é um contra-anião.



... (III)

em que cada Y^1 e Y^2 é um átomo de oxigénio ou um átomo de enxofre, cada R^7, R^8, R^{15} e R^{16} é um grupo fenilo ou um grupo naftilo, podendo ter um substituinte, em que o substituinte é um grupo alquilo C_{1-8} ou um grupo alcóxi C_{1-8}, cada λ^1 e λ^2, que são independentes entre si, é de 0 ou 1, cada R^9 a R^{14} é um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C_{1-8}, ou R^9 e R^{10}, R^{11} e R^{12}, ou R^{13} e R^{14} são ligados entre si formando um grupo da fórmula :



(IV)

em que cada R^{17} a R^{19} é um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C_{1-6}, e n é 0 ou 1, Z^3 é um átomo de halogéneo ou um átomo de hidrogénio e X^- é um contra-anião.

O contra-anião X^- em cada uma das fórmulas referidas (I), (II) e (III) pode, por exemplo, ser um anião de ácido inorgânico como Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, BF_4^- ou PF_6^-, ou um anião de ácido orgânico como o ácido benzenosulfónico, o ácido p-toluenosulfónico, o ácido naftaleno-1-sulfónico ou o ácido acético.

A proporção do corante absorvente de luz na composição fotossensível positiva do presente invento é, preferencialmente, de 0,1 a 30% en peso, mais preferencialmente de 1 a 20% em peso.

Irá agora descrever-se o composto de alto peso molecular (b) (doravante referido como polímero ou resina) como o segundo componente utilizado para a composição fotossensível positiva do presente invento. A resina alcalino-solúvel é uma resina novolac, uma resina resol, uma resina polivinilfenólica ou um copolímero de um derivado de ácido acrílico. Entre estes, a resina novolac ou a resina polivinilfenólica são os preferidas.

A resina novolac pode ser preparada através de policondensação de pelo menos um membro seleccionado de hidrocarbonetos aromáticos como um fenol, m-cresol, o-cresol, p-cresol, 2,5-xilenol, 3,5-xilenol, resorcinol, pirogalol, bisfenol, bisfenol-A, trisfenol, o-etilfenol, metilfenil, p-etilfenol, propilfenol, n-butilfenol, t-butilfenol, 1-naftol e 2-naftol, com pelo menos um adeíodo ou cetona seleccionados das adeíodos como o formaldeído, acetoaldeído, propionaldeído, benzaldeído e furfural e cetonas como a acetona, metil etil cetona e isobutil metil cetona, na presença de um catalisador ácido.

Em alternativa ao formaldeído e acetaldeído pode usar-se respectivamente paraformaldeído e paraldeído. O peso

molecular médio em peso calculado como poliestireno, medido pela cromatografia de permeação em gel (seguidamente referida como CPG), da resina novolac (o peso molecular médio em peso através da avaliação CPG irá daqui para a frente ser designada por Mw) é preferencialmente de 1.000 a 15.000, mais preferencialmente de 1.500 a 10.000.

Os hidrocarbonetos aromáticos de uma resina novolac podem, por exemplo, ser preferencialmente uma resina novolac obtida pela policondensação de pelo menos um fenol seleccionado de fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2,5-xilenol, 3,5-xilenol e resorcinol, com pelo menos um membro seleccionado de aldeídos como formaldeído, acetaldeído e propionaldeído.

Entre estes prefere-se uma resina novolac que é um produto de policondensação de um aldeído com um fenol contendo m-cresol/p-cresol/2,5-xilenol/3,5-xilenol/resorcinol numa proporção molar de mistura de 40 a 100/0 a 50/0 a 20/0 a 20/0 a 20, ou com um fenol que contenha fenol/m-cresol/p-cresol numa proporção molar de mistura de 1 a 100/0 a 70/0 a 60. Entre os aldeídos, o formaldeído é particularmente preferido. Tal como descrito posteriormente, a composição fotossensível do presente invento contém um agente de supressão de solubilidade. Neste caso prefere-se uma resina novolac que é um produto de policondensação de um aldeído com um fenol contendo m-cresol/p-cresol/2,5-xilenol/3,5-xilenol/resorcinol numa proporção molar de mistura de 70 a 100/0 a 30/0 a 20/0 a 20, ou com um fenol que contenha fenol/m-cresol/p-cresol numa proporção molar de mistura de 10 a 100/0 a 60/0 a 40.

A resina polivinilfenólica pode ser um polímero de um ou mais hidroxiestirenos como o-hidroxiestireno, m-hidroxiestireno, p-hidroxiestireno, 2-(o-hidroxifenil)propileno, 2-(m-hidroxifenil)propileno e 2-(p-hidroxifenil)propileno. Este hidroxiestireno pode ter um

substituinte, tal como um halogéneo, tal como cloro, bromo, iodo ou flúor, ou um grupo alquilo C_{1-4}, no seu anel aromático. Concomitantemente, o fenol polivinílico pode ser um fenol polivinílico que contenha um halogéneo ou um substituinte alquilo C_{1-4} no seu anel aromático.

A resina polivinilfenólica é habitualmente preparada através da polimerização de um ou mais hidroxiestirenos que pode ter substituintes na presença de um iniciador de polimerização por radicais ou um iniciador de polimerização catiónica. Esta resina polivinilfenólica pode ser sujeita a hidrogenação parcial. Ou esta resina pode ser uma resina que tenha uma parte de grupos OH de um fenol polivinílico protegido por, por exemplo, grupos t-butoxicarbonil, grupo piranilo ou grupos furanilo. O valor Mw da resina polivinilfenólica é preferencialmente de 1.000 a 10.0000, mais preferencialmente de 1.500 a 50.000.

Mais preferencialmente, a resina polivinilfenólica é um fenol polivinílico que pode ter um substituinte alquilo C_{1-4} no seu anel aromático, particularmente preferencialmente um fenol polivinílico não substituído.

Se o valor Mw da resina novolac ou resina polivinilfenólica for inferior ao alcance referido, existe uma forte possibilidade de não obtenção de filme de revestimento adequado, e se exceder o alcance referido, a solubilidade da área não exposta num revelador alcalino tende a ser reduzida, sendo apenas possível obter um padrão.

Entre as resinas acima apresentadas, uma resina novolac é particularmente preferida.

A proporção dessa resina na composição fotossensível positiva que contém os componentes supra-citados (a) e (b) a ser usadas no presente invento é preferencialmente de 70 a 99,9% em peso, mais preferencialmente de 80 a 99% em peso.

A composição fotossensível do presente invento ainda contém, como componente, um agente de supressão de solubilidade (inibidor de dissolução) (c) capaz de reduzir a velocidade de dissolução, no revelador alcalino, de uma mistura contendo um corante absorvente de luz (a) e a resina alcalino-solúvel referida acima (b) (este agente de supressão de solubilidade (c) irá, daqui para a frente, ser referido simplesmente como agente de supressão de solubilidade).

Quando um tal agente de supressão de solubilidade é incorporado na composição fotossensível do presente invento, a composição fotossensível pode, por vezes, exibir uma excelente propriedade fotossensível positiva. A acção do agente de supressão de solubilidade na composição não é necessariamente clara. Contudo, acredita-se que, pelo menos, o material fotossensível formado por esta composição não só demonstra uma característica supressora de solubilidade de uma área não exposta face ao revelador através da adição de um agente de supressão de solubilidade, não demonstrando qualquer efeito numa área exposta, como também exibe frequentemente um efeito de aceleração de dissolução, ou seja, um efeito de aumento do contraste entre a área exposta e a área não exposta, em que pode ser formada uma excelente imagem positiva. Contudo, na composição do presente invento a solubilidade num revelador alcalino é alterada por uma alteração que não é química. Assim, o agente de supressão de solubilidade deve também ser um composto que não sofra qualquer alteração química com a exposição. Por outras palavras, é um composto não susceptível a um efeito sensibilizado fotoquímico através do material de conversão foto-térmica.

O agente de supressão de solubilidade deve ser pelo menos um composto capaz de suprimir, através da sua adição, a velocidade de dissolução, num revelador alcalino, da

mistura que contenha os componentes acima referidos (a) e (b) para um nível máximo de 80%, e é preferencialmente um composto capaz de suprimir a velocidade de dissolução para um nível máximo de 50%, mais preferencialmente para um nível máximo de 30%.

Como um método simples de medição do efeito de supressão de solubilidade, por exemplo, uma mistura de quantidades pré-determinadas dos componentes acima descritos (a) e (b) é inicialmente revestido num suporte, e o suporte revestido é imerso no revelador alcalino, em que a inter-relação entre o tempo de imersão e a redução da espessura do filme é obtida. É então incorporada uma quantidade pré-determinada de uma amostra do agente de supressão de solubilidade na mistura acima referida, depois a mistura é revestida em a mesma espessura de filme descrita acima, e a relação entre o tempo de imersão e a redução na espessura do filme é obtida da mesma forma. A partir destes valores medidos, pode obter-se um rácio das velocidades de dissolução. Assim, o efeito da redução da velocidade de dissolução da amostra do agente de supressão de solubilidade usado pode ser medido como uma velocidade relativa. Os exemplos específicos em que os vários agentes supressores são incorporados numa quantidade correspondente a 20% em peso da resina novolac estão descritos em exemplos referidos mais abaixo.

Foi constatado que pode ser usada uma vasta gama de compostos como agentes de supressão de solubilidade efectivos para o presente invento. Contudo, este agente de supressão de solubilidade tem de ser mantido na camada fotossensível em condição estabilizada, e é portanto preferencialmente sólido à temperatura ambiente sob pressão atmosférica ou um líquido com um ponto de ebulição de, pelo menos 180°C sob pressão atmosférica. Os agentes de supressão de solubilidade do presente invento são

seleccionados de entre os ésteres de ácido sulfónico, os ésteres de ácido fosfórico, os ésteres de ácido carboxílico aromáticos, as dissulfonas aromáticas, os anidridos carboxílicos, as cetonas aromáticas, os aldeídos aromáticos, as aminas aromáticas e os éteres aromáticos. Estes compostos podem ser usados isoladamente ou em combinação como uma mistura de dois ou mais.

Mais especificamente podem, por exemplo, ser ésteres de ácido sulfónico como etil benzenosulfonato, n-hexil benzenosulfonato, fenil benzenosulfonato, benzil benzenosulfonato, feniletil benzenosulfonato, etil p-toluenosulfonato, t-butil p-toluenosulfonato, n-octil p-toluenosulfonato, 2-etilhexil p-toluenosulfonato, fenil p-toluenosulfonato, feniletil p-toluenosulfonato, etil 1-naftalenosulfonato, fenil 2-naftalenosulfonato, benzil 1-naftalenosulfonato, feniletil 1-naftalenosulfonato e bisfenil A dimetil sulfonato, ésteres de ácido fosfórico como o trimetilfosfato, trietilfosfato, tri(2-etilhexil)-fosfato, trifenilfosfato, tritolilfosfato, tricresilfosfato e tri-(1-naftil)-fosfato, ésteres de ácido carboxílico aromáticos como o metilbenzoato, n-heptilbenzoato, fenilbenzoato, 1-nafilbenzoato, carboxilato de n-octil-1-piridina, e tris(n-butoxicarbonil)-s-triazina, anidridos carboxílicos como anidrido mono-, di- ou tricloroacético, anidrido fenilsuccínico, anidrido maléico, anidrido ftálico e anidrido benzóico, cetonas aromáticas como a benzofenona, acetofenona, benzilo e 4,4'-dimetilaminobenzofenona, aldeídos como p-dimetilaminobenzaldeída, p-metoxibenzaldeído, p-clorobenzaldeído e 1-naftoaldeído, aminas aromáticas como trifenilamina, difenilamina, tritolilamina e difenilnaftilamina, e éteres aromáticos como o éter difenílico de etilenoglicol, 2-metoxinaftaleno, éter difenílico e 4,4'-dietoxibisfenol A. Estes compostos podem ser substituídos por um substituinte de um tipo que

não iniba os efeitos do presente invento, como um grupo alquilo, um grupo alcóxi, um átomo de halogéneo ou um grupo fenilo. Além disso, este composto pode ter uma estrutura em que ele seja combinado com um polímero ou uma resina. Por exemplo, poderá ser um éster de ácido sulfónico apoiado por uma ligação éster num grupo hidroxilo de uma resina novolac ou um fenol polivinílico. Tal estrutura pode, por vezes, ter um excelente efeito supressor.

A composição fotossensível do presente invento é preparada normalmente pela dissolução dos vários componentes acima descritos num solvente adequado. O solvente não é particularmente limitado desde que seja um solvente que apresente uma excelente propriedade do filme de revestimento e que permita uma solubilidade suficiente para os componentes usados. Pode, por exemplo, ser um solvente de cellosolve, tal como o metilcellosolve, o etilcellosolve, o acetato de metilcellosolve ou o acetato de etilcellosolve, um solvente de propilenoglicol, tal como éter monometílico de propilenoglicol, éter monoetílico de propilenoglicol, éter monobutílico de propilenoglicol, acetato de éter monometílico de propilenoglicol, acetato de éter monoetílico de propilenoglicol, acetato de éter monobutílico de propilenoglicol ou éter dimetílico de dipropilenoglicol, um solvente de éster como o acetato de butilo, acetato de amilo, butirato de etilo, butilato de butilo, oxalato de dietilo, piruvato de etilo, butirato de metil-2-hidroxi, acetato de etilo, lactato de metilo, lactato de etilo ou 3-metoxipropionato de metilo, um solvente álcoolico como heptanol, hexanol, álcool diacetona ou álcool furfuril, um solvente de cetona como a ciclohexanona ou cetona amilmetílica, um solvente altamente polar como a dimetilformamida, a dimetilacetamida ou a n-metilpirrolidona, ou uma mistura dos solventes acima mencionados ou uma mistura que contenha um hidrocarboneto

aromático a ela adicionado. A proporção em peso do solvente para a quantidade total do material fotossensível varia geralmente entre 1:1 e 20:1.

A composição fotossensível do presente invento pode conter vários aditivos, como um corante, um pigmento, um agente que melhore as propriedades do revestimento, um agente que melhore a revelação, um agente que melhore a adesão, um agente que melhore a sensibilidade, um agente oleofílico, etc., dentro de um limite que não prejudique o desempenho da composição.

Como método de revestimento da composição fotossensível na superfície do suporte, pode usar-se no presente invento um método convencional como o revestimento rotativo, o revestimento por barra de aplicação espiral, o revestimento por imersão, o revestimento faca de ar, o revestimento por rolo, o revestimento lâmina ou o revestimento por cortina. A quantidade revestida varia de acordo com o uso específico, mas é geralmente preferida de 0,1 a 10,0 g/m^2 (como conteúdo sólido). A temperatura da secagem varia, por exemplo, entre 20°C e 150°C, preferencialmente de 30°C a 120°C. O suporte no qual será formada uma camada fotossensível composta por a composição fotossensível do presente invento, é, por exemplo, uma chapa de metal de, por exemplo, alumínio, zinco, aço ou cobre, uma chapa de metal compreendendo crómio, zinco, cobre, níquel, alumínio ou ferro aplicado sobre a chapa por galvanoplastia ou deposição em fase vapor, uma folha de papel, um filme plástico, uma folha de vidro, uma folha de papel revestida com resina, uma folha de papel compreendendo uma película de metal como uma película de alumínio a ela ligada, ou um filme plástico hidrolisado. Entre estas, a chapa de alumínio é preferida. Como suporte para uma chapa de impressão litográfica fotossensível do presente invento, é particularmente preferível utilizar uma

chapa de alumínio granulada por polimento com escova ou gravação electrolítica numa solução de ácido clorídrico ou de ácido nítrico, anodizada num solvente de ácido sulfúrico e, se necessário, sujeito a um tratamento de superfície como um tratamento de selagem de poros.

A fonte de luz para a formação de imagem por exposição sobre a chapa de impressão litográfica fotossensível do presente invento é preferencialmente uma fonte de luz para gerar um raio laser infravermelho de 650 a 1.300 nm. Pode mencionar-se, por exemplo, um laser YAG, um laser semicondutor ou um LED. Prefere-se particularmente um laser semicondutor ou um laser YAG que seja de pequena dimensão e com uma vida útil longa. Com tal fonte de luz laser, é geralmente efectuada uma exposição por varrimento e, em seguida, é realizada uma revelação com um revelador para obter uma chapa de impressão litográfica com uma imagem revelada.

A fonte de luz laser é utilizada para expor, em um movimento de varrimento, a superfície do material fotossensível sob a forma de um raio de luz (feixe) de elevada intensidade focado através de uma lente, e a característica de sensibilidade (mJ/cm^2) da chapa de impressão litográfica positiva do presente invento que responde ao raio pode por vezes depender da intensidade da luz ($mJ/s\ cm^2$) do raio laser recebido à superfície do material fotossensível. Aqui a intensidade da luz ($mJ/s\ cm^2$) do raio laser pode ser determinada pela medida da energia por unidade de tempo (mJ/s) do raio laser na chapa de impressão através de um medidor de potência luminosa que meça também o diâmetro do raio (a área de irradiação: cm^2) na superfície do material fotossensível, e dividindo a energia pela unidade de tempo pela área de irradiação. A área de irradiação do raio laser é geralmente definida pela área de uma parte que exceda a intensidade $1/e^2$ da

intensidade do pico laser, mas pode ser simplesmente medida sensibilizando o material fotossensível que apresente a lei de reciprocidade.

A intensidade de luz da fonte de luminosa a usar no presente invento é preferencialmente de, pelo menos, 2,0 x 10^6 mJ/s cm^2, mais preferencialmente de, pelo menos, 1,0 x 10^7 mJ/s cm^2. Se a intensidade da luz estiver dentro do limite acima referido, a característica de sensibilidade da chapa de impressão litográfica positiva do presente invento pode ser melhorada e o tempo de exposição por varrimento pode ser reduzido, com amplas vantagens práticas.

O revelador usado para revelar a chapa de impressão litográfica fotossensível do presente invento é preferencialmente um revelador alcalino composto essencialmente por uma solução alcalina aquosa.

Tal como o revelador alcalino, pode ser mencionada, por exemplo, uma solução aquosa de um sal de metal alcalino como o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio, o carbonato de sódio, o carbonato de potássio, o metasilicato de sódio, o metasilicato de potássio, o fosfato secundário de sódio ou o fosfato terciário de sódio. A concentração do sal de metal alcalino é preferencialmente de 0,1 a 20% em peso. Podem ainda ser adicionados ao revelador, consoante as necessidades, um tensioactivo aniónico, um tensioactivo anfotérico ou um solvente orgânico como um álcool.

Seguidamente, o presente invento irá ser descrito detalhadamente e com referência a exemplos. Contudo, deve perceber-se que o presente invento não se restringe, de forma alguma, a exemplos específicos.

O rácio de esterificação nos exemplos foi obtido a partir da proporção carga.

Preparação da chapa de impressão litográfica

Preparação de uma chapa de alumínio (I)

Uma chapa de alumínio (material: 1050, dureza: H16) com uma espessura de 0,24 mm foi sujeita a um tratamento de desengorduramento a 60°C durante um minuto numa solução aquosa a 5% em peso de hidróxido de sódio e seguidamente a um tratamento de gravação electrolítica numa solução de ácido clorídrico aquosa com uma concentração de 0,5 mole/λ a uma temperatura de 25°C e a uma densidade de corrente de 60 A/dm^2 durante um tempo de tratamento de 30 segundos. Foi seguidamente sujeita a um tratamento de decapagem numa solução aquosa a 5% em peso de hidróxido de sódio a 60°C durante 10 segundos e depois a um tratamento de anodização numa solução a 20% em peso de ácido sulfúrico a uma temperatura de 20°C e a uma densidade de corrente de 3 A/dm^2 durante um tempo de tratamento de um minuto. Foi ainda sujeita a um tratamento de selagem hidrotérmica dos poros com água quente a 80°C durante 20 segundos para obter uma chapa de alumínio (I) como um suporte para uma chapa de impressão litográfica.

EXEMPLOS 1 a 10

Um líquido fotossensível contendo os seguintes componentes foi revestido por uma barra de aplicação espiral sobre uma chapa de alumínio (I) preparada através do método acima descrito e sendo seca a 85°C durante 2 minutos. Esta etapa foi seguida por uma estabilização num forno de 55°C para obter uma chapa de impressão litográfica fotossensível compreendendo uma camada fotossensível com uma espessura de filme de 24 mg/dm^2.

Líquido fotossensível

Composto de alto peso molecular: 0,9 g
resina novolac tal como identificado na Tabela 2
Corante absorvente de luz: quantidade mencionada
composto identificado na Tabela 2 na Tabela 2
Corante : Victoria Pure Blue BOH 0,008 g
Solvente : ciclohexanona 9 g

A chapa de impressão litográfica fotossensível acima apresentada foi montada num tambor rotativo, e uma exposição por varrimento foi realizada por um raio laser (40 mW) que foi formado focando um laser semicondutor (830 nm, pela Applied Techno K.K.) através de uma lente, para um diâmetro de raio de 25 µm, sob uma lâmpada amarela. Foi então realizada a revelação a 25°C durante 30 segundos com uma solução contendo um revelador alcalino SDR-1 (para uma chapa de impressão positiva, produzido pela Konica K.K.) diluída no número de vezes identificado na Tabela 2. Do número máximo de rotações do tambor que produziu uma linha de imagem positiva com uma largura de 25 µm, a sensibilidade foi obtida em termos do valor de energia. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2

Exemplos	Resina novolac	Corante absorvente da luz (peso em %)	Número de diluições de SDR-1	Sensibilidade (mJ/cm^2)
Ex. 1	SK-188	S-53 (3%)	12 vezes	110
Ex. 2	SK-135	S-53 (3%)	6 vezes	80
Ex. 3	SK-136	S-53 (3%)	12 vezes	100
Ex. 4	SK-223	S-53 (3%)	6 vezes	80

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

Na Tabela 2, as abreviaturas na coluna para "Resina novolac" representam, respectivamente, as seguintes resinas novolac. A proporção entre parênteses () representa uma proporção em % em moles de fenol/m-cresol/p-cresol.

SK-188 : SK-188, produzido por Sumitomo Dures Company (50/30/20)

SK-135 : SK-135, produzido por Sumitomo Dures Company (10/70/30)

SK-136 : SK-136, produzido por Sumitomo Dures Company (0/90/10)

SK-223 : SK-223, produzido por Sumitomo Dures Company (5/57/38)

Na tabela 2, as abreviaturas na coluna "Corante absorvente de luz" representam os compostos tal como identificados na Tabela 1, respectivamente.

EXEMPLOS 11 a 19 e EXEMPLOS DE REFERÊNCIA 1 a 3

Seguidamente foi analisada, através do seguinte método, a influência da intensidade luminosa do raio laser em algumas destas chapas de impressão litográficas fotossensíveis.

Nomeadamente, ao fixar a energia recebida do laser semicondutor (830 nm) à superfície do material

fotossensível a um nível de 40 mJ/s, a intensidade luminosa foi alterada ao ajustar o grau de focagem através da lente, de forma a obter a sensibilidade correspondente a cada intensidade luminosa. A sensibilidade foi obtida através do número de rotações do tambor que produziram uma imagem (positiva) reproduzindo o diâmetro de raio exposto. A energia do laser foi avaliada através da utilização de um medidor de potência luminosa do tipo TQ8210 (produzido pela Advantest Company).

Os resultados da sensibilidade obtida mJ/cm^2 são demonstrados na Tabela 3.

Tabela 3

Chapa de impressão litográfica fotossensível/ Intensidade da luz	Chapa de impressão litográfica do exemplo 2		Chapa de impressão litográfica do exemplo 4		Chapa de impressão litográfica do exemplo 5	
$12,7 \times 10^6$ $mJ/s.cm^2$	Ex. 11	100 $mJ/s.cm^2$	Ex. 14	100 $mJ/s.cm^2$	Ex. 17	90 $mJ/s.cm^2$
$8,13 \times 10^6$	Ex. 12	300	Ex. 15	240	Ex. 18	160
$5,66 \times 10^6$	Ex. 13	3.600	Ex. 16	2.700	Ex. 19	1.800
$1,04 \times 10^6$	ER° 1	> 7.200	ER° 2	>7.200	ER° 3	> 7.200

° ER : exemplo de referência

Na Tabela 3, "> 7.200" significa que não foi formada uma imagem (não foi observada a dissolução da área da imagem) com 7.200 mJ/cm^2.

EXEMPLOS 20 a 42 e EXEMPLOS DE REFERÊNCIA 4 a 8

Um líquido fotossensível contendo os seguintes componentes foi revestido por uma barra de aplicação espiral sobre uma chapa de alumínio (I) preparada através do método acima descrito e sendo seca a 85°C durante 2 minutos. Esta etapa foi seguida por uma estabilização num forno de 55°C para obter uma chapa de impressão litográfica fotossensível compreendendo uma camada fotossensível com uma espessura de filme de 20 mg/dm^2.

Líquido fotossensível

Corante absorvente da luz: composto identificado na Tabela 4	0,015 g
Composto de alto peso molecular: resina novolac o SK-188 referido acima	0,5 g
Agente de supressão da solubilidade: composto identificado na Tabela 4	0,1 g
Solvente : ciclohexanona	5,3 g

A avaliação foi então feita para os seguintes parâmetros. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Sensibilidade

Relativamente às chapas de impressão litográficas acima referidas, a sensibilidade foi determinada em termos do valor de energia do mesmo modo como descrito no Exemplo

1. Contudo, o revelador alcalino SDR-1 foi usado após sua diluição até um nível standard (6 vezes).

Efeito supressor da dissolução

As chapas de impressão litográficas fotossensíveis acima referidas foram imersas num revelador alcalino, após o que foi medido o tempo (segundos), até que as respectivas camadas fotossensíveis serem completamente dissolvidas. O efeito de supressão da dissolução foi obtido através da seguinte fórmula:

$$\text{Efeito supressor da dissolução} = \frac{\text{Tempo de dissolução da camada fotossensível em Exemplo de referência 4}}{\text{Tempo de dissolução da camada fotossensível em cada Exemplo}}$$

Quanto mais baixo for o valor do efeito de supressão da dissolução, maior será o tempo necessário para a dissolução, ou seja, maior será o efeito de supressão da dissolução.

Tabela 4

Exemplo	Corante absorvente da luz	Agente de supressão da solubilidade	Sensibilidade (mJ/cm^2)	Efeito supressor da dissolução
Ex. 20	S-1	feniletil p-toluenosulfonato	110	0,25
Ex. 21	S-1	etil p-toluenosulfonato	110	0,4
Ex. 22	S-1	fenil p-toluenosulfonato	110	0,3
Ex. 23	S-1	1,2,3-pirogarolditosilato	80	0,2
Ex. 24	S-1	tris(2-etilhexil)fosfato	110	0,15
Ex. 25	S-1	trifenilfosfato	110	0,1
Ex. 26	S-1	dimetilftalato	110	0,4
Ex. 27	S-1	difenildisulfona	80	0,15
Ex. 28	S-1	benzofenona	80	0,1
Ex. 29	S-1	p-dimetilaminobenzaldeído	80	0,2
Ex. 30	S-1	trifenilamina	80	0,1
Ex. 31	S-1	éter fenílico de etilenoglicol	80	0,15
Ex. 32	S-1	2-metoxinaftaleno	80	0,35
Ex. 33	S-1	anidrido monocloroacético	110	0,05
Ex. 34	S-1	anidrido fenilmaléico	80	0,3
Ex. 35	S-1	éster de ácido p-toluenosulfónico de resina pirogalol-acetona *1	110	0,25
Ex. 36	S-1	éster de ácido 5-naftoquinona-diazida-sulfónico de resina	110	0,2

		pirogalol-acetona *1		
Ex. 37	S-4	feniletil p-toluenosulfonato	220	0,3
Ex. 38	S-43	feniletil p-toluenosulfonato	80	0,25
Ex. 39	S-8	feniletil p-toluenosulfonato	80	0,2
Ex. 40	S-13	feniletil p-toluenosulfonato	110	0,25
Ex. 41	S-21	feniletil p-toluenosulfonato	140	0,25
Ex. 42	S-25	feniletil p-toluenosulfonato	160	0,2
ER° 4	S-1	-	Sem imagem formada	1
ER° 5	S-1	trimetiloletano	Sem imagem formada	0,9
ER° 6	S-1	1,4-ciclohexadiona	Sem imagem formada	1
ER° 7	S-1	1,4-ciclohexadiol	Sem imagem formada	> 1
ER° 8	S-1	acido benzóico	Sem imagem formada	> 1

*1 : peso molecular médio da resina pirogalol-acetona : 2.500, proporção de esterificação : 20%.

° ER: exemplo de referência

Na tabela 4, as abreviaturas na coluna "corante absorvente de luz" representam os compostos tal como identificados na Tabela 1, respectivamente. Seguidamente "sem imagem formada" na coluna "sensibilidade" significa que a camada fotossensível foi completamente dissolvida.

EXEMPLO 43

Foi preparada uma chapa de impressão litográfica fotossensível para ter uma camada fotossensível com a mesma proporção composicional do Exemplo 20 e, usando um laser semicondutor sob as mesmas condições do Exemplo 20, foi termicamente endurecido um padrão de impressão com uma exposição de 150 mJ/cm^2 para obter uma chapa de impressão. Usando esta chapa de impressão, foram impressas 40.000 folhas, obtendo-se imagem com boa impressão.

EXEMPLO 44

O mesmo material fotossensível do Exemplo 20 foi sujeito a uma exposição de toda a superfície, durante 2 horas, a uma distância de 2 m de uma fonte de luz com 2 lâmpadas brancas fluorescentes de 40 W (FLR 40 SW, produzidas pela Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha), e a exposição de imagem foi realizada de forma igual à do Exemplo 20. Como resultado, foi obtida uma boa imagem positiva, semelhante à imagem obtida no Exemplo 20 e não se registou qualquer anomalia especial.

EXEMPLO 45

O mesmo material fotossensível do Exemplo 33 foi avaliado sob as mesmas condições do Exemplo 44, tendo sido obtida uma boa imagem positiva semelhante.

EXEMPLO 46

O mesmo material fotossensível do Exemplo 25 foi avaliado sob as mesmas condições do Exemplo 44, tendo sido obtida uma boa imagem positiva semelhante.

EXEMPLO COMPARATIVO 1

Utilizando o mesmo corante absorvente de luz usado no Exemplo 20 e usando um líquido fotossensível com a seguinte composição, o revestimento e a secagem foram realizados da mesma forma para obter um material fotossensível negativo amplificado quimicamente.

Composto de alto peso molecular: igual ao usado no Exemplo 20 :	0,5 g
Corante absorvente da luz: igual ao usado no Exemplo 20 :	0,015 g
Agente de reticulação Cymel 300 (produzido pela Mitsui Cyanamid Company)	0,1 g
Tris(triclorometil)-s-triazina	0,015 g

O material fotossensível obtido foi sujeito a uma exposição de toda a superfície sob as mesmas condições do Exemplo 44, depois sujeito a exposição de imagem da mesma forma, aquecido a 100°C durante 3 minutos e depois revelado com o mesmo revelador. Como resultado, uma forte formação de névoa foi observada sobre toda a superfície e não foi obtida uma imagem negativa.

EXEMPLO COMPARATIVO 2

Usando uma chapa positiva PS KM-3 comercialmente disponível (produzida pela Konica Company), uma exposição de toda a superfície foi realizada sob as mesmas condições do Exemplo 44, e a revelação foi realizada com o mesmo revelador. Como resultado, a imagem dissolveu-se sobre toda a superfície e não foi obtida uma imagem positiva.

EXEMPLOS 47 a 60 e EXEMPLOS DE REFERÊNCIA 9 a 14

Um líquido fotossensível contendo os seguintes componentes foi revestido por uma barra de aplicação espiral sobre uma chapa de alumínio (I) preparada através do método acima descrito e sendo seca a 85°C durante 2 minutos. Esta etapa foi seguida por uma estabilização num forno de 55°C para obter uma chapa de impressão litográfica fotossensível tal como definida na Tabela 5 (A a F), compreendendo uma camada fotossensível com uma espessura de filme de 24 mg/dm^2.

Líquido fotossensível

Corante absorvente da luz: S-53 (composto identificado na Tabela 1)	0,0135 g
Composto de alto peso molecular: SK-188 acima mencionado	0,5 g
Agente de supressão da solubilidade: composto identificado na Tabela 5	0,15 g
Corante : Victoria Pure Blue BOH	0,004 g
Solvente : ciclohexanona	5,5 g

Tabela 5

Chapa de impressão litográfica fotossensível	Agente de supressão da solubilidade
A	éster de ácido p-toluenosulfónico de resina pirogalol-acetona *1
B	éster de ácido 5-naftoquinona-diazida-sulfónico de resina

	pirogalol-acetona *1
C	trifenilamina
D	éter difenílico de etilenoglicol
E	trifenilfosfato
F	anidrido monocloroacético

*1 peso molecular médio em peso de resina pirogalol-acetona : 2.500, proporção de esterificação : 20%.

De seguida, relativamente a estas chapas de impressão litográficas fotossensíveis, a influência da intensidade luminosa foi examinada pelo mesmo método do Exemplo 11, usado o mesmo laser semicondutor.

Tal como demonstrado na Tabela 6, a intensidade luminosa foi alterada a quatro níveis, em que foram obtidas as sensibilidades correspondentes aos níveis respectivos. Os resultados são apresentados na tabela 6.

Tabela 6

Chapa de impressão litográfica fotossensível/ Intensidade luminosa	A		B		C		D		E		F	
$12,7 \times 10^6$ mJ/s.cm^2	Ex. 7	100 mJ/s. cm^2	Ex. 50	120 mJ/s. cm^2	Ex. 53	80 mJ/s. cm^2	Ex. 55	100 mJ/s. cm^2	Ex. 57	100 mJ/s. cm^2	Ex. 59	120 mJ/s. cm^2
$8,13 \times 10^6$	Ex. 48	690	Ex. 51	400		-		-		-		-
$5,66 \times 10^6$	Ex. 49	3.600	Ex. 52	1.600	Ex. 54	1.300	Ex. 56	3.000	Ex. 58	3.000	Ex. 60	3.600
$1,04 \times 10^6$	ER° 9	> 7.200	ER° 10	> 7.200	ER° 11	> 7.200	ER° 12	> 7.200	ER° 13	> 7.200	ER° 14	> 7.200

° ER : exemplo de referência

Na Tabela 6, "> 7.200" significa que não foi formada uma imagem (não foi observada a dissolução da área da imagem) com 7.200 mJ/cm^2.

EXEMPLOS 61 a 67

Um líquido fotossensível contendo os seguintes componentes foi revestido por uma barra de aplicação espiral sobre uma chapa de alumínio (I) preparada através do método acima descrito e sendo seca a 85°C durante 2 minutos. Esta etapa foi seguida por uma estabilização num forno de 55°C para obter uma chapa de impressão litográfica fotossensível compreendendo uma camada fotossensível com uma espessura de filme de 24 mg/dm^2.

Líquido fotossensível

Composto de alto peso molecular: resina novolac SK-135	0,9 g
Corante absorvente da luz: composto identificado na Tabela 7	0,027 g
Corante: Victoria Pure Blue BOH	0,008 g
Solvente: ciclohexanona/clorofórmio (= 3 V/1V)	12 g

Então, a chapa de impressão litográfica fotossensível acima apresentada foi montada num tambor rotativo, e uma exposição por varrimento foi realizada por um raio laser (480 mW) que foi formado focando um laser YAG (1.064 nm, pela Applied Techno K.K.) através de uma lente, para um diâmetro de raio de 30 µm, sob uma lâmpada amarela. Seguidamente, um revelador alcalino SDR-1 (para uma chapa de impressão positiva, produzida pela Konica K.K.) foi diluído 6 vezes e a revelação foi realizada a 25°C durante 30 segundos. Do número máximo de rotações do tambor que produziu uma linha de imagem positiva com uma largura de 30 µm, a sensibilidade foi obtida em termos do valor de energia. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7

	Corante absorvente da luz	Sensibilidade (mJ/cm^2)
Exemplo 61	S-40	230
Exemplo 62	S-25	170
Exemplo 63	S-31	190
Exemplo 64	S-22	170
Exemplo 65	S-23	210
Exemplo 66	S-28	190
Exemplo 67	S-35	190

EXEMPLOS 68 a 73 e EXEMPLOS DE REFERÊNCIA 15 e 16

Seguidamente foi analisada, através do seguinte método, a influência da intensidade luminosa do raio de um laser YAG em algumas destas chapas de impressão litográficas fotossensíveis.

Nomeadamente, a sensibilidade foi obtida da mesma forma do Exemplo 11, excepto o facto do laser semicondutor (830 nm, 40 mW) do Exemplo 11 ter sido alterado para o laser YAG acima referido (1.064 nm, 480 mW), ou seja, a intensidade luminosa foi alterada através do ajustamento do grau de focagem de uma lente e a sensibilidade correspondente a cada diâmetro do raio foi obtida da mesma forma que no Exemplo 11.

Os resultados da sensibilidade obtida são demonstrados na Tabela 8.

Tabela 8

Chapa de impressão litográfica fotossensível / Intensidade luminosa	Chapa de impressão litográfica do exemplo 61		Chapa de impressão litográfica do exemplo 64	
53 x 10^6 mJ/s.cm^2	Ex. 68	230 mJ/s.cm^2	Ex. 71	170 mJ/s.cm^2
9,8 x 10^6	Ex. 69	2.140	Ex. 72	1.430
4,8 x 10^6	Ex. 70	6.000	Ex. 73	4.500
1,75 x 10^6	ER° 15	> 8.000	ER° 16	> 8.000

° ER: exemplo de referência

Na Tabela 8, "> 8.000" significa que não foi formada uma imagem positiva (não foi observada a dissolução da área da imagem) com 8.000 mJ/cm^s.

Exemplos de referência

Tal como demonstrado nos seguintes Exemplos de referência, o mecanismo de formação de imagem positiva do presente invento é distintamente diferente do mecanismo de formação de imagem positiva convencional acompanhando uma alteração fotoquímica. Nomeadamente, na camada fotossensível do presente invento, o fenómeno da solubilidade aumentada formada numa área exposta a um laser, diminui ou desaparece rapidamente através de um tratamento térmico. Essa constatação será especificamente exemplificada abaixo.

EXEMPLOS DE REFERÊNCIA 17 a 23

Preparação de uma chapa de alumínio (II)

Uma chapa de alumínio (material: 1050, dureza: H16) com uma espessura de 0,24 mm foi sujeita a um tratamento de desengorduramento a 60°C durante um minuto numa solução aquosa a 5% em peso de hidróxido de sódio e seguidamente a um tratamento de gravação electrolítica numa solução de ácido clorídrico aquosa com uma concentração de 0,5 mole/λ a uma temperatura de 28°C e a uma densidade de corrente de 55 A/dm^2 durante um tempo de tratamento de 40 segundos. Foi seguidamente sujeita a um tratamento de decapagem numa solução aquosa a 4% em peso de hidróxido de sódio a 60°C durante 12 segundos e depois a um tratamento de anodização numa solução a 20% em peso de ácido sulfúrico a uma temperatura de 20°C e a uma densidade de corrente de 3,5 A/dm^2 durante um tempo de tratamento de um minuto. Foi ainda sujeita a um tratamento de selagem hidrotérmica dos poros com água quente a 80°C durante 20 segundos para obter uma chapa de alumínio como um suporte para uma chapa de impressão litográfica (II).

Um líquido fotossensível contendo os seguintes componentes foi revestido por uma barra de aplicação espiral sobre a chapa de alumínio (II) preparada através do método acima descrito e sendo seca a 85°C durante 2 horas.

Líquido fotossensível

Composto de alto peso molecular: um composto tal como identificado na Tabela 5	3,6 g
Corante absorvente da luz: S-53	0,12 g
Agente de supressão da solubilidade: um tal como identificado na Tabela 9	0,72 g

quando utilizado

Corante: Victoria Pure Blue BOH	0,032 g
Ciclohexanona	37 g

Relativamente a uma amostra da chapa de impressão fotossensível obtida, a alteração da propriedade de dissolução de uma área exposta foi examinada da seguinte forma.

Em primeiro lugar, cada amostra foi exposta a um laser semicondutor ou a uma lâmpada de mercúrio de alta pressão e depois revelada. No primeiro caso, a exposição foi realizada com uma exposição de 200 mJ/cm^2 da mesma forma como o Exemplo 1 e, no segundo caso, a exposição foi realizada através de uma escala de cinzentos com uma quantidade de luz dando um cinzento claro. Depois as amostras foram reveladas tal como no Exemplo 1.

A proporção de camada fotossensível remanescente na área exposta da imagem positiva é, obviamente, de 0%. Então foi exposta outra chapa de impressão fotossensível, preparada da mesma forma, sob as mesmas condições e, antes da etapa de revelação, foi inserida uma etapa de tratamento térmico mantida a 55°C a 20 horas, em que a propriedade de dissolução da área exposta foi reduzida e na área da imagem positiva obtida, a camada fotossensível não foi adequadamente removida e foi geralmente observado um filme residual. Nesse caso, a proporção da camada fotossensível remanescente (X) da área exposta pode ser obtida através da medida das velocidades de dissolução das áreas expostas e não expostas, e esse valor será um índice para o grau de reversibilidade. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9

	Componentes da camada fotossensível			Fonte de luz de exposição	Proporção da camada fotossensível remanescente (X)
	Composto de alto peso molecular	Corante absorvente da luz	Agente de supressão da solubilidade		
ER° 17	PR-4 *1	S-53	NQD	IV	66%
ER° 18	PR-4	S-53	NQD	UV	< 5%
ER° 19	SK-135 *2	S-53	-	IV	37%
ER° 20	PR-4	S-53	-	IV	62%
ER° 21	PR-4	S-53	Trifenilamina	IV	71%
ER° 22	PR-4	S-53	Éter difenílico de etilenoglicol	IV	76%
ER° 23	PR-4	S-53	Éster de ácido p-toluenosulfónico de resina pirogalol-acetona (Mw 2.500), proporção de esterificação : 20%	IV	87%

° ER: exemplo de referência

Na Tabela 9, entre as abreviaturas na coluna "Fonte de luz de exposição", o IV representa o mesmo laser semicondutor usado no Exemplo 1 e UV representa uma lâmpada de mercúrio de alta pressão.

Na Tabela 9, uma abreviatura "NQD" na coluna "Agente de supressão de solubilidade" representa um éster de ácido pentahidroxibenzofenona-naftoquinona-diazida-sulfónico, proporção de esterificação : 85%.

*1 e *2 : produzido pela Sumitomo Dures Company.

Dos resultados apresentados na Tabela 9, pode presumir-se o seguinte. Em primeiro lugar, as camadas fotossensíveis usadas nos Exemplos de referência 17 e 18 são as mesmas, e continham diazida de naftoquinona e um corante absorvente de infravermelho, mas no caso do Exemplo de referência 18, em que foi realizada uma exposição UV, resultou uma conhecida alteração fotoquímica, e mesmo através de um tratamento térmico, foi mantida a propriedade de dissolução por exposição. Por outro lado, tal como demonstrado no Exemplo de referência 17, no caso em que a exposição a laser infravermelho foi realizada, a propriedade de dissolução foi substancialmente reduzida e a camada fotossensível na área exposta permaneceu parcialmente. Isto indica que no último caso, a alteração é imputável a qualquer mecanismo de alteração termofísico que seja diferente de uma alteração fotoquímica. Também nos casos em que o laser infravermelho foi aplicado a várias camadas fotossensíveis demonstradas nos Exemplos de referência 19 a 23, foi demonstrado um comportamento semelhante ao Exemplo de referência 17 e assume-se que o mecanismo seja o mesmo do Exemplo de referência 17.

EXEMPLOS 74 a 77 e EXEMPLOS COMPARATIVOS 3 e 4

Um líquido fotossensível contendo os seguintes componentes foi revestido por uma barra de aplicação espiral sobre uma chapa de alumínio (I) preparada através do método acima descrito e sendo seca a 85°C durante 2 minutos. Esta etapa foi seguida por uma estabilização num forno de 55°C para obter uma chapa de impressão litográfica fotossensível compreendendo uma camada fotossensível com uma espessura de filme de 20 mg/dm^2.

Líquido fotossensível

Corante absorvente da luz: composto identificado na Tabela 10 — 0,02 g

Resina alcalino-solúvel: resina novolac de m-cresol/p-cresol/fenol (SK-188) — 0,5 g

Agente de supressão da solubilidade: composto identificado na Tabela 10 — Quantidade tal como identificada na Tabela 10

Solvente: ciclohexanona — 5,5 g

A avaliação foi então feita para os seguintes parâmetros. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

Propriedade da luz de segurança

A chapa de impressão litográfica fotossensível acima referida foi exposta durante 5 horas numa posição de 1,5 m a partir de duas lâmpadas brancas de 40 W e depois revelada com um revelador preparado através da diluição de um revelador positivo SDR-1 produzido pela Konica K.K. até 6 vezes, após o que a densidade de reflexão foi medida por um densitómetro produzido pelo Macbeth Company, e foi convertida para uma proporção de filme remanescente.

Tabela 10

	Corante absorvente da luz	Agente de supressão da solubilidade		Propriedade da luz de segurança
		Tipo	Quantidade (g)	
Exemplo 74	S-53	Y-1	0,1	100%

Exemplo 75	S-53	Y-2	0,1	100%
Exemplo 76	S-53	Y-3	0,1	100%
Exemplo 77	S-53	-	-	100%
Ex. comp. 3	S-53	Y-4	0,025	67%
Ex. comp. 4	S-53	Y-5	0,025	86%

Na Tabela 10, as abreviaturas na coluna "Agente de supressão de solubilidade" representa os seguintes compostos :

Y-1 : éster de ácido naftilsulfónico de resina pirogalol-acetona (Mw = 2.500), proporção de esterificação : 20%

Y-2 : éster de ácido p-toluenosulfónico de resina pirogalol-acetona (Mw = 2.500), proporção de esterificação : 20%

Y-3 : 2-feniletil p-tolunato

Y-4 : p-toluenosulfonato de difeniliodónio

Y-5 : trifluorometano de trifenilsulfónio

EXEMPLO 78 e EXEMPLOS COMPARATIVOS 5, 6 e 7

Um líquido fotossensível contendo os seguintes componentes foi revestido por uma barra de aplicação espiral sobre uma chapa de alumínio (I) preparada através do método acima descrito e sendo seca a 85°C durante 2 minutos. Esta etapa foi seguida por uma estabilização num forno de 55°C para obter uma chapa de impressão litográfica

fotossensível compreendendo uma camada fotossensível com uma espessura de filme de 20 mg/dm^2.

Líquido fotossensível

Corante absorvente da luz: composto identificado na Tabela 11	0,02 g
Resina alcalino-solúvel: resina novolac de m-cresol/p-cresol/fenol (SK-188)	0,5 g
Agente de supressão da solubilidade: composto identificado na Tabela 11	Quantidade tal como identificada na Tabela 11
Solvente: ciclohexanona	5,5 g

A avaliação foi então feita para os seguintes parâmetros. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

Propriedade de endurecimento térmico

A chapa de impressão litográfica fotossensível acima referida foi aquecida num forno a 200°C durante 6 minutos, e seguidamente foi imersa em Matsui Cleaning Agent (óleo de limpeza para impressão) durante 5 minutos. A densidade de reflexão foi medida por um densitómetro de reflexão produzido por Macbeth Company, e foi avaliada a proporção de filme remanescente.

Tabela 11

	Corante absorvente da luz	Agente de supressão da solubilidade	Propriedade de endurecido térmico Imersão durante 5 minutos

		Tipo	Quantidade (g)	
Exemplo 78	S-53	Y-6	0,1	100%
Ex. comp. 5	S-53	Y-4	0,025	0%
Ex. comp. 6	S-53	Y-5	0,025	0%
Ex. comp. 7	S-53	-	-	0%

Y-4 : difeniliodónio de p-toluenosulfonato
Y-5 : trifluormetanosulfonato de trifenilsulfónio
Y-6 : éster de ácido naftoquinona-diazida-5-sulfónico de resina de pirogalol-acetona (proporção de esterificação : 20%)

Entre os agentes de supressão de solubilidade, o sal de ónio tem uma fotossensibilidade própria e, por conseguinte, a quantidade foi controlada para que a absorvência com o mesmo comprimento de onda não fosse excessiva.

De acordo com o presente invento, é possível fornecer uma composição fotossensível positiva com excelente característica de sensibilidade, especialmente a um raio laser infravermelho, que não requeira um pós-tratamento térmico e que torne possível a operação sob uma luz branca com uma estrutura muito simples, e uma chapa de impressão litográfica fotossensível positiva e um método para produzir uma chapa de impressão litográfica fotossensível positiva usando esta composição.

Lisboa, 17 de Novembro de 2011.

REIVINDICAÇÕES

1. Chapa de impressão litográfica fotossensível positiva, compreendendo num suporte, uma composição fotossensível positiva cuja solubilidade num revelador alcalino, durante uma exposição por varrimento a uma luz laser no comprimento de onda de 650 a 1.300 nm, exibe aumento numa área exposta por uma alteração não química, e de forma a que uma imagem possa ser formada por um revelador alcalino, caracterizada pelo facto de a referida composição conter, como componentes que induzem o referido aumento da solubilidade,
(a) um corante absorvente de luz com uma banda de absorção que cubra uma parte ou a totalidade do comprimento de onda de 650 a 1.300 nm como um material de conversão fototérmica, que não absorva substancialmente ou que absorva, mas que não seja substancialmente sensível, à luz de uma região ultravioleta e que não modificará a composição fotossensível através de um raio ultravioleta fraco que possa estar contido na luz branca,
(b) uma resina alcalino-solúvel que é seleccionada de uma resina novolac, uma resina resol, uma resina polivinilfenólica e um copolímero de um derivado de ácido acrílico, e
(c) um agente de supressão de solubilidade capaz de baixar a dissolução num revelador alcalino de uma mistura compreendendo o corante e a resina alcalino-solúvel,
caracterizada pelo facto de o agente de supressão de solubilidade ser pelo menos um membro seleccionado do grupo consistindo de os ésteres de ácido sulfónico, os ésteres de ácido fosfórico, os ésteres de ácido carboxílico aromáticos, as dissulfonas aromáticas, os

anidridos carboxílicos, as cetonas aromáticas, os aldeídos aromáticos, as aminas aromáticas e os éteres aromáticos,
e caracterizada pelo facto de a composição não conter substancialmente um gerador de foto-ácido.

2. Chapa de impressão litográfica de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo facto de o corante ser um corante de cianina.

3. Chapa de impressão litográfica de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo facto de a resina alcalino-solúvel ser uma resina novolac.

4. Chapa de impressão litográfica de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo facto de o agente de supressão de solubilidade ser uma amina aromática.

5. Chapa de impressão litográfica de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizada pelo facto de a composição incluir também um corante, um pigmento, um agente que melhore as propriedades de revestimento, um agente que melhore a revelação, um agente que melhore a adesão, um agente que melhore a sensibilidade ou um agente oleofílico numa quantidade dentro de limites que não prejudiquem o desempenho da composição.

6. Chapa de impressão litográfica de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizada pelo facto de o suporte ser uma chapa de alumínio granulada por gravação electrolítica numa solução de ácido clorídrico ou de ácido nítrico e anodizada num solvente de ácido sulfúrico.

7. Chapa de impressão litográfica de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizada pelo facto de o revelador ser uma solução aquosa de um sal de metal alcalino.

Lisboa, 17 de Novembro de 2011.