

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

G03F 7/033 (2006.01)
C08F 297/04 (2006.01)
C09D 4/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0033875
(43) 공개일자 2006년04월20일

(21) 출원번호 10-2005-7025241

(22) 출원일자 2005년12월29일

번역문 제출일자 2005년12월29일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/013217

(87) 국제공개번호 WO 2005/109101

국제출원일자 2005년04월20일

국제공개일자 2005년11월17일

(30) 우선권주장 10/832,733 2004년04월27일 미국(US)

(71) 출원인 크레이튼 폴리머즈 리서치 비.브이.
네덜란드 엔엘-1031 씨엠 암스테르담 바드위스웨그 3

(72) 발명자 세인트 클레어 데이비드 제이.
미국 텍사스 77079 휴스턴 퀸스버리 13831
헨슨 데이비드 알.
미국 텍사스 77084 휴스턴 브룩킹스 드라이브 18015
드보아 단 에이.
미국 텍사스 77079 휴스턴 신디우드 14310

(74) 대리인 차윤근

심사청구 : 있음

(54) 광경화성 조성물 및 이를 함유하는 플렉소그래피 인쇄판

요약

본 발명은 공액 디엔과 모노알케닐 아렌의 선택적 수소화된 블록 공중합체를 포함하는, 플렉소그래피 인쇄판용 광경화성 조성물 및 이 조성물로 제조된 플렉소그래피 인쇄판에 관한 것이다. 상기 블록 공중합체는 선형 또는 방사형으로서, 불포화 공액 디엔의 말단 블록을 보유한다. 이러한 블록 공중합체는 또한 모노알케닐 아렌 블록 및 수소화된 공액 디엔 블록으로 구성되기도 한다. 본 발명의 조성물은 비교용의 선택적 수소화된 블록 공중합체에 비하여 경화도의 놀라운 향상을 나타낸다.

색인어

광경화성 조성물, 플렉소그래피 인쇄판, 공액 디엔, 모노알케닐 아렌, 블록 공중합체, 선택적 수소화

명세서

기술분야

본 발명은 광경화성 조성물, 이 조성물 유래의 플렉소그래피 인쇄판, 및 이 인쇄판으로 제조한 플렉소그래피 인쇄 양각 조판(flexographic printing relief form)에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 경화성과 내오존성이 함께 향상된 조성물에 관한 것이다.

배경기술

광경화성 인쇄판은 플렉소그래피 인쇄용 조판 제조에 사용되는 것으로 알려져 있다. 인쇄 표면은 광경화성 층을 이미지대로(image-wise) 화학선에 노출시킨 다음, 노출되지 않음으로써 광경화되지 않은 인쇄판 부위를 제거하여 제조한다. 그 예는 하기 특허에서 찾아볼 수 있다: DE C-2215090, US 4,266,005, US 4,320,188, US 4,126,466, US 4,430,417, US 4,460,675 및 US 5,213,948.

이러한 광경화성 인쇄판은 일반적으로 지지체, 임의적인 접착제 층이나 기타 다른 하부층, 1개 이상의 광경화성 층, 임의적인 탄성중합체 중간층 및 커버 층을 포함한다. 이러한 다중 층 광경화성 인쇄판의 바람직한 제조 방법은 사전에 압출시킨 광경화성 조성물을 캘린더(calendar)의 닙(nip)으로 공급하여 지지체 층과 커버 층 사이에서 캘린더 성형함으로써 이들 사이에 광경화성 층을 형성시키는 것이다. EP B-0084851은 커버 층과 광경화성 층 사이에 탄성중합체 층이 부가된 다중 층 광경화성 인쇄판의 제조 방법을 개시하고 있다.

광경화성 층은 중합체 결합제, 광경화성 단량체, 광개시제, 및 가소제, 충전제, 안정화제 등과 같은 추가 보조제를 함유한다. 상기 중합체 결합제는 일반적으로, 예를 들면 US 6,531,263 및 DE-C-2,215,090에 개시된 바와 같은 열가소성 탄성중합체 블록 공중합체이다. 이들은 일반적으로 열가소성 블록 A 및 탄성중합체 블록 B를 포함하는, 화학식 A-B-A, (AB)_n 또는 (AB)_nX의 블록 공중합체로서, 구체적으로는 폴리(모노비닐 방향족 탄화수소) 말단 블록을 갖는 선형 및 방사형 블록 공중합체이다.

미국 특허 4,427,759에 교시된 바와 같이, UV 경화된 플렉소그래피 인쇄판의 제조에는 수소첨가되지 않은 스티렌 디엔 블록 공중합체인 SIS 및 SBS 타입이 모두 사용될 수 있다. 이 공중합체들은 다양하게 사용되고 우수한 성능을 제공하지만, 그러한 불포화 중합체로 제조된 인쇄판이 오존에 의한 내분해성에 한계가 있다는 한가지 단점이 있다. 이러한 단점은 UV 경화된 잉크가 점점 널리 사용되고 있고, 이러한 잉크의 경화에 사용되는 UV 조사 중에 산소로부터 오존이 발생하기 때문에 점점 더 문제가 되고 있다.

이에, 수소화된 공액 디엔 블록과 불포화 공액 디엔 블록을 모두 보유하는 선택적 수소화된 블록 공중합체를 주성분으로 하는 개선된 광경화성 조성물을 찾아내었다. 이와 같이 개선된 조성물은 광경화 후 높은 젤 함량 또는 경화도를 제공한다. 이러한 높은 젤 함량은 플렉소그래피 인쇄판의 해상도 및 치수 안정성의 향상을 제공할 것으로 예상된다. 더욱이, 이러한 블록 공중합체를 함유하는 광경화성 조성물의 선택적 수소화 특성은 플렉소그래피 판 자체 및 UV 경화성 잉크의 광경화 동안 발생하는 오존에 내성적일 것으로 예상된다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

일 관점으로서, 본 발명은 a) 적어도 하나의 수소화된 폴리부타디엔 블록(EB), 적어도 2개의 중합체 모노비닐 방향족 탄화수소 블록(S) 및 적어도 하나의 중합체 공액 디엔 블록(I)을 보유하되, 상기 I 블록이 말단 블록으로서 S 블록에 부착되어 있는, 선택적 수소화된 블록 공중합체 80 내지 90중량%(wt%); 아크릴계 가교제 5 내지 15wt%; 연화 오일 0 내지 10wt%; 및 광개시제 0.5 내지 4wt%를 함유하는 광경화성 조성물에 관한 것이다.

다른 관점으로서, 본 발명은 상기 광경화성 조성물의 광경화로 제조한 플렉소그래피 인쇄판에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 성분 (a)로서 블록 공중합체를 포함한다. 본 명세서에 사용된 바와 같은 블록 공중합체는 스티렌과 같은 모노 알케닐 아렌(S)의 적어도 2개의 블록, 실질적으로 수소화된 공액 디엔(EB)의 적어도 하나의 블록 및 실질적으로 불포화된 공액 디엔(I)의 적어도 하나의 블록을 보유하는 것을 의미한다.

이러한 블록 공중합체는 일반적으로 공지된 리빙 음이온 중합 기술을 이용하여 제조한다. 이 기술은 일반적으로 유기 리튬 화합물과 같은 알칼리 금속 개시제를 이용한다. 상기 공액 디엔 블록 및 상기 모노알케닐 아렌 블록을 구성하는 단량체는 일반적인 음이온 중합성 단량체 부류 중에서 선택할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 사용할 수 있는 공액 디엔 단량체는 1,3-부타디엔(일반적으로, 부타디엔이라 한다), 및 치환된 부타디엔, 예컨대 이소프렌, 피페릴렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 및 1-페닐-1,3-부타디엔, 또는 이의 혼합물이다. 본 발명에 가장 바람직한 단량체는 부타디엔 및 이소프렌이다. 본 발명에 사용할 수 있는 모노비닐 아렌 단량체는 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 파라-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, 비닐나프탈렌 및 파라-부틸 스티렌이다. 본 발명에서 가장 바람직한 모노비닐 아렌 단량체는 스티렌이다.

본 발명의 양태들은 선형 테트라블록, 선형 펜타블록, 선형 멀티블록, 대칭 방사형, 비대칭 방사형 블록 공중합체 또는 이의 혼합물인 블록 공중합체 조성물을 포함한다. 어떠한 경우든지, 실질적으로 불포화된 공액 디엔 말단 블록(I)이 1개 이상 존재한다. 이러한 I 블록은 양 말단 중 한쪽 말단에만 부착하며 S 블록에 부착한다. 또한, S 블록은 EB 블록에 의해 분리된다.

본 발명에 따른 선형 블록 공중합체의 구조는 일반적으로 $I-(S-EB)_g-S-I_h$ (여기서 g 는 1 내지 20이고, h 는 0 또는 1이다)로 표시되는 것이다. g 가 1이고 h 가 0이면 $I-S-EB-S$ 구조를 갖는 선형 테트라블록 공중합체가 수득된다. 이와 마찬가지로, g 가 1이고 h 가 1이면 $I-S-EB-S-I$ 구조를 갖는 선형 펜타블록 공중합체가 수득된다. 이러한 본 발명의 블록 공중합체는 순수한 테트라블록, 펜타블록 또는 멀티블록 공중합체이거나 이의 혼합물일 수 있다.

본 발명의 대칭 방사형 블록 공중합체의 구조는 일반적으로 $(I-S-EB)_p Y$ (여기서, Y 는 커플링제의 잔기이고 p 는 2 내지 4이다)로 표시되는 것이다. 당 업계의 숙련 가라면 p 가 2일 때, 선형 펜타블록 공중합체가 수득된다는 것을 알고 있을 것이다.

본 발명의 비대칭 방사형 블록 공중합체의 구조는 일반적으로 $(I-S-EB)_q Y(EB-S)_r$ (여기서, q 는 평균적으로 1 이상이고, $(q+r)$ 은 2 내지 4이다)로 표시되는 것이다. 당 업계의 숙련 가라면 $(q+r)$ 이 2일 때 선형 테트라블록 공중합체가 수득된다는 것을 알고 있을 것이다.

이러한 블록 공중합체의 제조방법은 널리 공지된 블록 공중합체 중합 방법을 통한 방법이다. 특히, 리빙 음이온 중합을 수반하는 방법이 바람직하다. 구체적으로, 선형 블록 공중합체는 적당한 단량체를 첨가하고 완전 중합시켜, 원하는 구조가 수득 될 때까지 각 블록을 순차 방식으로 형성시키는 순차 중합으로 제조할 수 있다.

본 발명의 선형 블록 공중합체의 혼합물은 다른 구조의 2종 이상의 블록 공중합체를 배합하거나 재개시(reinitiation) 중합을 통해 제조할 수 있다. 재개시 중합을 이용한 블록 공중합체 구조 혼합물의 제조는 본원에 참고 인용된 미국 특허 5,693,718에 교시되어 있다. 이러한 재개시 중합법에서, 일부 음이온 개시제는 초기 개시제 첨가에 이어 순차 첨가되어, 유사한 구조이지만 어떤 점에서는 절두된 구조의 동일계 내 중합을 개시한다. 본 발명에서, 절두는 구체적으로 I 블록의 부재를 의미한다.

본 발명의 대칭 방사형 블록 공중합체는 리빙 블록 공중합체 아암을 순차 중합시킨 뒤, 방사형 구조로 커플링시켜 제조한다. 당업자는 2개의 아암을 가진 방사형 구조는 선형이라는 것을 잘 알 것이다. 이러한 구조는 아암이 커플링 부위로부터 뻗어있다는 점에서 방사형이다.

본 발명의 비대칭 방사형 블록 공중합체는 여러 구조의 리빙 블록 공중합체 아암의 혼합물을 커플링하여 제조할 수 있다. 또는, 비대칭 방사형 블록 공중합체는 리빙 아암의 제조 동안의 재개시 공정과 후속 커플링을 통해 제조할 수 있다. 중요한 것은, 비대칭 방사형 블록 공중합체는 분자 당 평균 하나의 I 블록을 보유해야 한다는 것이다.

광경화성 조성물의 배합, 경화 전 플렉소그래피 인쇄판으로서 조성물의 사용 및 경화된 플렉소그래피 인쇄판의 현상 중의 세척 동안의 점도 제한으로 인해, 선형 블록 공중합체가 가장 바람직하다.

각 블록의 분자량을 조절하는 것 역시 중요하다. 각 말단 공액 디엔 블록 I의 분자량은 5,000 내지 50,000 범위이다. 더욱 바람직한 I 블록의 분자량은 7,500 내지 40,000 범위이고, 가장 바람직한 범위는 10,000 내지 30,000 범위이다. 각 모노알케닐 아렌 블록 S는 분자량이 3,000 내지 30,000 범위이다. 더욱 바람직한 S 블록 분자량은 4,000 내지 25,000 범위이고, 가장 바람직하게는 5,000 내지 20,000 범위이다. 실질적으로 수소화된 EB 블록의 분자량은 10,000 내지 60,000이다. 더욱 바람직한 EB 블록의 분자량은 12,500 내지 50,000 범위, 가장 바람직하게는 15,000 내지 40,000 범위이다.

커플링 동안 커플링 부위는 EB 분질의 말단이라는 것은 자명한 것이다. 커플링 공정은 각각 EB 분질을 보유한 2 이상의 리빙 아암을 연결함으로써 최종 EB 블록을 생산한다. 본 명세서에 구체화된 EB 분자량 자체는 두 모노알케닐 아렌 S 블록 사이에 존재하는 수소화된 공액 디엔의 분자량을 의미한다. 커플링된 중합체가 2개의 리빙 아암(선형 블록 공중합체) 또는 그 이상의 리빙 아암의 커플링으로부터 산출되는 것인지의 여부를 불문하고, 커플링 전의 리빙 아암에 존재하는 공액 디엔 분질의 분자량은 본 명세서에 구체화된 EB 분자량의 절반일 수 있다.

2개의 반응성 부위를 가진 커플링제는 본 발명에서 커플링된 선형 중합체를 제조하는데 사용된다. 예를 들어, 선형 중합체를 제조하는데 사용되는 하나의 커플링제는 미국 특허 3,766,301에 개시된 바와 같은 메틸 벤조에이트이다. 방사형 중합체는 2개 이상의 반응성 부위를 보유한 커플링제를 이용하여 제조한다. 이러한 커플링제의 예에는 미국 특허 3,244,664, 3,692,874, 4,076,915, 5,075,377, 5,272,214 및 5,681,895에 교시된 바와 같은 알콕시 실란류 및 사염화규소를 비롯한 다양한 실리카 화합물; 미국 특허 3,281,383에 교시된 바와 같은 폴리에폭사이드류, 폴리이소시아네이트류, 폴리이민류, 폴리알데하이드류, 폴리케톤류, 폴리안하이드라이드류, 폴리에스테르류, 폴리할라이드류; 미국 특허 3,594,452에 교시된 바와 같은 디에스테르류; 미국 특허 3,880,954 및 공개된 미국 특허 출원 2003/0232928 A1에 교시된 바와 같은 알콕시 실란류; 미국 특허 3,985,830에 교시된 바와 같은 디비닐 벤젠; 미국 특허 4,104,332에 교시된 바와 같은 1,3,5-벤젠트리 카르복실산 트리클로라이드; 미국 특허 4,185,042에 교시된 바와 같은 글리시독시트리메톡시 실란류; 및 미국 특허 4,379,891에 교시된 바와 같은 옥시디프로필비스(트리메톡시 실란)이 있다.

커플링 반응의 유효성은 커플링 효율로 언급한다. 커플링 효율은 일반적인 것처럼 본 명세서에서도, 커플링 전의 총 아암 수를 기준으로 적어도 2개의 아암을 보유한 커플링된 구조에 혼입된 리빙 음이온 중합체 아암의 비율로서 표현한다. 본 발명에는 1% 내지 100% 범위의 커플링 효율이 바람직하다. 더욱 바람직한 커플링 효율은 20% 초과인 것이고, 가장 바람직한 효율은 40%를 초과하는 것이다.

본 발명의 또 다른 중요한 관점은 실질적으로 수소화된 공액 디엔 블록의 미세구조 또는 비닐 함량을 조절하는 것이다. "비닐 함량"이란 용어는 1,2-첨가반응(부타디엔의 경우; 이소프렌의 경우에는 3,4-첨가반응이 된다)을 통해 중합된 공액 디엔을 의미한다. 순수한 "비닐"기는 1,3-부타디엔의 1,2-첨가 중합 반응의 경우에만 형성되지만, 블록 공중합체의 최종 성질에 미치는 이소프렌의 3,4-첨가 중합 반응(및 다른 공액 디엔의 유사한 첨가반응)의 효과는 유사할 것이다. "비닐"이란 용어는 중합체 사슬 상의 측쇄형 비닐 기의 존재를 의미한다. 공액 디엔으로서 부타디엔의 사용에 관해 언급할 때, 공중합체 블록에 존재하는 축합된 부타디엔 단위의 약 20 내지 약 90몰%(mol%)는 H-1 NMR 분석으로 측정했을 때 1,2 비닐 형태를 보유하는 것이 바람직하다. 특히, 축합된 부타디엔 단위의 약 35 내지 80mol%가 1,2-비닐 형태를 보유하는 것이 바람직하다. 이 비율은 분배제(distribution agent)의 상대적 함량 및/또는 종류를 변화시켜 효과적으로 조절할 수 있다. 분배제 대 리튬 중합 개시제의 비율과 적당한 종류는 본원에 참고원용되는 미국 특허 Re27,145 및 5,795,944에 개시 및 교시되어 있다.

블록 공중합체는 선택적으로 수소화된다. 수소화는 당 업계에 공지된 여러 수소화 방법 또는 선택적 수소화 방법 중 임의의 방법으로 수행할 수 있다. 예를 들어, 이러한 수소화는 미국 특허 3,494,942; 3,634,549; 3,670,054; 3,700,633; 및 Re. 27,145에 교시된 바와 같은 방법을 사용하여 완수했다. 수소화는 EB 블록에 존재하는 공액 디엔 이중 결합의 적어도 약 90%가 환원되고 아렌 이중 결합의 0 내지 10%가 환원되는 조건하에서 수행할 수 있다. 바람직한 범위는 EB 블록 이중 결합의 적어도 약 95%가 환원되고, 더욱 바람직하게는 공액 디엔 이중 결합의 적어도 약 98%가 환원되는 것이다. 중요한 것은, 이러한 수소화가 I 블록을 실질적으로 수소화하지 않으면서 EB 블록을 실질적으로 수소화하는 방식으로 수행된다는 것이다. "실질적으로 수소화된"의 의미는 이중 결합의 10mol% 미만만 불포화 상태로 남아 있는 것을 뜻한다. "실질적으로 수소화되지 않은"이란 의미는 본래 이중 결합의 적어도 50mol% 및 가장 바람직하게는 50 내지 90mol%가 불포화 상태로 남아있는 것을 뜻한다.

본 발명의 선택적 수소화를 달성하기 위하여 EB 블록 및 I 블록은 상이한 공액 디엔으로 구성되는 것이 좋다. EB 블록의 공액 디엔은 수소화에 이용된 촉매 및 공정 조건에 의해 I 블록의 공액 디엔보다 더 빠르고 더 완전하게 포화될 것이다. 따라서, EB 블록의 바람직한 공액 디엔은 1,3-부타디엔(이하, 부타디엔이라 언급한다)이다. I 블록의 바람직한 공액 디엔은 이소프렌이다.

블록 공중합체 성분 (a)의 바람직한 양은 성분 (a), (b), (c) 및 (d)의 총 함량을 기준으로 60 내지 98wt% 범위이다. 더욱 바람직한 성분 (a)의 함량은 70 내지 95wt% 범위이고, 가장 바람직한 함량은 80 내지 90wt% 범위이다.

본 발명의 광경화성 조성물은 성분 (b)로서 일가 또는 다가 알코올, 아민, 아미노알코올과 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르류 또는 아미드류, 및 하이드록시에테르류 또는 하이드록시에스테르류와 같은 단일불포화 또는 다중불포화 단량체 중에서 선택되는 아크릴계 가교 화합물을 포함한다. 또한, DE-C 3744243 및 DE-A-3630474에 기술된 바와 같은 단일 불포화 및 다중불포화 화합물의 혼합물도 적당하다. 첨가 중합성 화합물의 더욱 구체적인 예에는 부틸 아크릴레이트; 이소데실 아크릴레이트; 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트; 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(HDDA); 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 디펜타에리스리톨 모노하이드록시펜타크릴레이트가 있다. 바람직한 아크릴계 가교제는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트이다.

성분 (b)의 바람직한 함량은 성분 (a), (b), (c) 및 (d)의 총 중량을 기준으로 2 내지 50wt% 범위이다. 성분 (b)의 더욱 바람직한 함량은 3 내지 30wt% 범위이고, 가장 바람직한 함량은 5 내지 15wt% 범위이다.

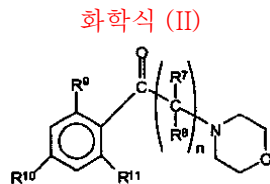
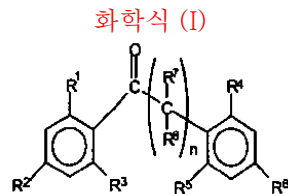
광경화성 조성물은 선택적으로 성분 (c)로서 연화 오일을 함유한다. 특히 바람직한 오일은 블록 공중합체의 탄성중합체 분절과 혼화성인 오일 종류이다. 방향족 화합물의 함량이 높은 오일도 사용가능하지만, 휘발성이 낮고 방향족 화합물 함량이 50% 미만인 석유계 화이트 오일이 바람직하다. 이러한 오일에는 파라핀계 오일 및 나프텐계 오일이 모두 포함된다. 이 오일들은 휘발성이 낮아서, 바람직하게는 초기 비등점이 약 500°F 이상이어야 한다. 파라핀계 오일의 예는 펜레코(Penreco)사에서 입수할 수 있는 Drakeol 34가 있다. 나프텐계 오일의 예는 셸 케미컬에서 입수할 수 있는 Shellflex 371이 있다.

본 발명에 사용할 수 있는 대체 가소화제의 예는 무작위 또는 순차 중합된 스티렌 및 공액 디엔의 올리고머, 부타디엔이나 이소프렌과 같은 공액 디엔의 올리고머, 액체 폴리부텐-1 및 에틸렌-프로필렌-디엔 고무로서, 모두 중량 평균 분자량이 300 내지 35,000 범위, 바람직하게는 약 25,000 분자량 미만이다.

연화 오일 성분 (c)의 바람직한 양은 성분 (a), (b), (c) 및 (d)의 총 중량을 기준으로 25wt% 미만이다. 더욱 바람직한 양은 15wt% 미만이고, 가장 바람직한 양은 0 내지 10wt% 범위이다.

또한, 광경화성 조성물은 성분 (d)로서 광개시제 또는 광개시제 시스템을 포함한다. 적당한 광개시제의 예는 본원에 참고 인용된 유럽 특허 명세서 0 696 761 및 미국 특허 4,894,315; 4,460,675 및 4,234,676에 개시되어 있다. 일반적으로, 광개시제는 선택적으로 치환된 다핵 퀴논류, 방향족 케톤류, 벤조인 및 벤조인 에테르류 및 2,4,5-트리아릴이미다졸릴 이량체류 중에서 선택되는 것이다.

바람직한 광개시제는 (1) 적어도 하나의 3차 아민이 선택적으로 함께 이용되는, 하기 화학식 (I)로 표시되는 벤조페논; (2) 카르보닐 기가 적어도 하나의 방향족 고리에 직접 결합되어 있고, 바람직하게는 하기 화학식 (II)로 표시되는 것인, 함황 카르보닐 화합물; 및 (3) 상기 (1)과 (2)의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택한다:



상기 식에서, R¹ 내지 R⁶은 독립적으로 수소 또는 탄소원자 1 내지 4개의 알킬 기, 바람직하게는 메틸을 나타내고, R⁷ 및/또는 R⁸은 R¹ 내지 R⁶과 동일한 의미이거나 또는 탄소원자 1 내지 4의 알콕시 기를 나타내며, n은 0, 1 또는 2의 수치이며, R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 수소, 탄소원자 1 내지 4의 알킬 또는 탄소원자 1 내지 4의 알킬티오를 나타낼 수 있다.

상기 카테고리 (1)에 속하는 적당한 화합물의 예에는 벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논 및 2,4,6-트리메틸벤조페논과 4-메틸벤조페논의 공유 혼합물(ESACURE TZT), 및 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온(IRGACURE 651)이 있다(ESACURE 및 IRGACURE는 상표이다). 이러한 화합물들은 3차 아민과 함께 이용될 수 있다(예컨대, UVECRYL 7100, 여기서 UVECRYL은 상표이다).

카테고리 (2)는 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1(IRGACURE 907로서 시중에서 입수할 수 있고, 여기서 IRGACURE는 상표이다)과 같은 화합물을 포함한다.

적당한 혼합물(카테고리 (3))의 예에는 2-이소프로필-티오크산톤과 4-이소프로필티오크산톤의 혼합물 15wt% 및 2,4,6-트리메틸벤조페논과 4-메틸-벤조페논의 혼합물 85wt%로 이루어진 혼합물이 있다. 이 혼합물은 상표 ESACURE X15로서 시중에서 입수할 수 있다.

본 발명의 바람직한 양태에서, 광개시제는 (i) 벤조페논, (ii) 적어도 하나의 방향족 고리에 직접 결합되는 카르보닐기를 함유한 3차 아민과 벤조페논의 혼합물, (iii) 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1-(IRGACURE 907), (iv) 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온(IRGACURE 651)으로 이루어진 그룹 중에서 선택하며, 이 중에서 (iii)과 (iv)가 가장 바람직하다.

광개시제 성분 (d)의 바람직한 함량은 성분 (a), (b), (c) 및 (d)의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10wt% 범위이다. 보다 바람직한 성분 (c)의 함량은 0.2 내지 6wt% 범위이고, 가장 바람직한 함량은 0.5 내지 4wt% 범위이다.

보조 성분의 예에는 방향족 수지, 추가 혼화성 고무, 충전제, 염료 및/또는 안료, 산화방지제(예, IRGANOX 1010), 오존화방지제, 열중합 억제제 및 액체 폴리(이소프렌), 액체 폴리(부타디엔) 및/또는 액체 S-B 또는 S-I 디블록 공중합체가 포함된다.

본 발명에 따른 플렉소그래피 인쇄판은 추가로 지지체 층을 포함할 수 있다는 것은 자명한 것이며, 이러한 지지체 층은 다양한 필름 형성 합성 중합체의 시트로 구성될 수 있다. 접착제 층 및/또는 할레이션방지 층을 선택적으로 보유하는 폴리에스테르 및/또는 폴리에스테르/폴리아미드 시트가 바람직하고, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트 시트가 바람직하다. 또한, 상기 플렉소그래피 인쇄판은 일반적으로 가요성 커버 필름, 선택적으로 가요성 중합체 필름 및/또는 탄성중합체 조성물 층으로 구성되는 커버 부재를 추가로 포함할 수도 있다. 가요성 커버 필름은 광 조사 전에 제거되어야 한다. 이러한 제거는 가요성 커버 밑에 미세 이형제 시트를 적용함으로써 용이하게 수행될 수 있다.

본 발명에 따라 사용되는 광경화성 조성물은 각 성분을 예컨대 용액에서, 또는 반죽기, 혼합기 또는 압출기에서 균일하게 혼합하여 통상적인 방식으로 제조할 수 있다. 상기 조성물은 가공성이 양호하며, 이러한 조성물을 이용하여, 예컨대 톨루엔, 크실렌, 사이클로헥산, 사이클로펜탄, 테트라하이드로푸란, 메틸 이소부틸 케톤 또는 테트라클로로 에틸렌과 같은 적당한 용매 중의 용액을 적당한 베이스 상에서 주조함으로써 원하는 두께의 층을 제조할 수 있다. 또한, 조성물의 층은 압축 성형, 압출 또는 캘린더링에 의해 제조될 수도 있고, 적당한 공정 온도와 적당한 억제제가 함께 사용된다면 초기 열 가교 결합은 일어나지 않을 것이다. 이러한 층의 두께는 광범위한 영역 내에서 다양할 수 있으며, 특정 용도에 적합하게 용이하게 선택할 수 있다. 층의 두께는 0.01 내지 6.5mm 범위인 것이 일반적이다.

플렉소그래피 인쇄판은 일반적으로 사용되는 방법에 의해 원판(negative)을 통해 이미지대로 노출된다. 이미지대로 노출되기 전에, 플렉소그래피 인쇄판의 커버 층은 통상적으로 제거한다. 화학선의 모든 종류 및 근원을 플렉소그래피 인쇄판 양각 조판의 제조에 사용할 수 있다. 적당한 방사선원에는 예컨대 수은 증기 램프, 자외선 램프, 자외선을 방출하는 특정 인광물질을 보유한 백열 램프, 아르곤 백열 램프, 자외선 형광 램프 및 포토 램프가 있다.

이미지대로 노출 전과 후에는 전반적인 후면 노출이 실시될 수 있다. 이러한 노출은 확산성 또는 지향성일 수 있다. 노출 근원은 이미지대로 드러내는데 통상적으로 사용되는 모든 방사선 근원일 수 있다.

인쇄판의 광경화되지 않은 부위는 적당한 현상제 용액, 예컨대 n-헥산, 석유 에테르, 수소화된 석유 분획, 리모넨 또는 다른 테르펜, 톨루엔, 이소프로필 벤젠 등과 같은 지방족 또는 방향족 탄화수소류; 메틸 에틸 케톤과 같은 케톤류; 할로젠화된 탄화수소류, 예컨대 클로로포름, 트리클로로에탄 또는 테트라클로로에탄; 에스테르류, 예컨대 아세트산 에스테르류, 아세트아세트산 에스테르류; 또는 이러한 용매들의 혼합물로 세척할 수 있다. 계면활성제 또는 알코올과 같은 첨가제도 사용 가능한 성분이다. 건조 후, 수득되는 인쇄 조판은 비점착성 인쇄 표면을 제조하기 위하여 임의 순서로 후노출 또는 화학적 후처리될 수 있다.

놀랍게도, 본 발명의 플렉소그래피 인쇄판은 광경화 후 향상된 젤화성을 보이는 것으로 확인되었는 바, 내오존성 및 투명도가 모두 양호할 것으로 예상된다.

이와 같이, 가시광선 및 UV선 투과성이어서, 수반되는 플렉소그래피 인쇄판의 고화질 선명도를 가능케 한다는 점이 본 발명의 플렉소그래피 인쇄판의 중요한 장점이라는 것을 알 수 있을 것이다.

실시예

이하, 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 것이다. 이러한 실시예는 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니며, 이와 같이 해석되어서는 안 된다. 함량은 다른 표시가 없는 한 중량부 또는 중량%를 나타낸다.

본 실시예의 중합체 및 2개의 비교 중합체는 표 1에 정리했다. 구조 표현에서 I는 폴리이소프렌 블록이고, EB는 수소화 전의 비닐 함량이 약 40%인 수소화된 폴리부타디엔 블록이며, S는 폴리스티렌 블록이다.

[표 1]

구조	중합체 A (I-S-EB) ₂ Y	비교예 1 (S-EB) ₂ Y(I) ₂	비교예 2 SIS
I 블록의 MW	20,700	18,000	11,100
S 블록의 MW	11,500	10,000	96,500
EB 블록의 MW	25,300	21,000	NA
커플링 효율	84	92	NA

실시예 1

오일 첨가 없이 광경화성 조성물을 제조하고, 광경화시킨 뒤 검사했다. 각 성분들을 톨루엔에 첨가하고 혼합하여 20wt% 고형물 용액을 제조했다. 그 다음, 마일라(Mylar) 필름(25μm 두께)으로 제조한 용기에서 용액으로부터 시편을 주조하고, 광에 대한 노출을 제한하기 위하여 불투명 종이를 덮고, 상온에서 3주 동안 건조했다. 수득되는 광경화성 조성물의 필름 두께는 약 2.5mm(0.1인치)였다. 이러한 필름의 경화를 위해, 5개의 8와트 전구(F8T5BL 8W Black Light)가 장착된 ULTRAVIOLET PRODUCTS Model CL-1000 조사 장치를 사용했다. 덮이지 않은 표면의 광경화성 조성물에 대한 노출 시간은 5분이었다. 그 다음, 마일라 필름 백킹을 통해 빛을 10분 동안 필름에 조사했다.

그 다음, 검사를 위해 마일라 필름 백킹으로부터 광경화된 조성물을 분리했다. 경도는 ASTM D2240에 따라 검사했다. 젤 함량은 광경화된 필름에서 절단된 2.5cm(1인치) 평판 상에서 측정했다. 먼저, 이 원반의 무게를 달고, 그 다음 톨루엔에 4 일 동안 침지시켜 경화되지 않은 모든 분획을 추출했다. 팽창된 평판을 그 다음 톨루엔에서 꺼낸 후, 다시 무게를 달았다. 젤 함량은 톨루엔에 용해되지 않은 최초 광경화된 조성물의 백분율로서 계산했다. 그 배합물과 결과는 표 2에 정리했다.

[표 2]

조성, wt%	배합물		
	I	II	III
중합체 A	87.8		
비교예 1		87.8	
비교예 2			87.8
HDDA	10.5	10.5	10.5
IRGACURE 651	1.3	1.3	1.3
IRGANOX 1010	0.4	0.4	0.4
성질			
두께, mm	2.6	2.6	1.5

경도, 쇼어 A	70	71	66
젤 함량, %	95	71	96

표 2에 제시된 결과는 본 발명의 중합체 A에 의해 높은 젤 함량이 수득되었음을 보여준다. 이러한 젤 함량은 동일한 경도의 비교예 1에 의해 수득되는 함량보다 훨씬 많은 것이었다. 유사한 젤 함량과 경도가 비교예 2에 의해 수득되었지만, 이 배합물은 수소화된 고무 블록의 결실로 인해 내오존성이 없을 것이다.

실시예 2

연화 오일을 포함하는 연질의 광경화성 조성물을 제조하고 실시예 1의 절차에 따라 검사했다. 그 조성과 검사 결과는 표 3에 정리했다.

[표 3]

조성, wt%	배합물	
	I	II
중합체 A	80.6	
비교예 1		80.6
HDDA	8.1	8.1
Shellflex 371	8.1	8.1
IRGACURE 651	3.2	3.2
성질		
두께, mm	2.9	2.6
경도, 쇼어 A	64	61
젤 함량, %	86	50

표 3에 제시된 결과는 본 발명의 중합체에서의 젤 함량의 향상이 광경화성 조성물에 연화 오일이 함유되는 경우 더욱더 현저하다는 것을 보여준다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- a. 적어도 하나의 수소화된 폴리(공액 디엔) 블록(EB), 적어도 2개의 중합체 모노알케닐 아렌 블록(S) 및 적어도 하나의 중합체 공액 디엔 블록(I)을 보유하되, 상기 I 블록이 말단 블록으로서 S 블록에 부착되어 있는, 선택적 수소화된 블록 공중합체 80 내지 90중량%(wt%);
- b. 아크릴계 가교제 5 내지 15wt%;
- c. 연화 오일 0 내지 10wt%; 및
- d. 광개시제 0.5 내지 4wt%를 함유하는 광경화성 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 블록 공중합체가 $(I-S-EB)_p Y$ 구조의 대칭 블록 공중합체 또는 $(I-S-EB)_q Y(EB-S)_r$ 구조의 비대칭 블록 공중합체이며, 여기서 Y는 커플링제의 잔기이고, p는 2 내지 4이며, 평균적으로 q는 적어도 1이고, (q+r)은 2 내지 4인 것이 특징인 광경화성 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 블록 공중합체는 $I-(S-EB)_g -S-I_h$, $I-S-EB-S$ 또는 $I-S-EB-S-I$ (여기서, g는 1 내지 20이고 h는 0 또는 1이다) 구조의 선형 공중합체인 것이 특징인 광경화성 조성물.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, I는 분자량 10,000 내지 30,000 범위의 폴리이소프렌 블록이고, EB는 수소화 전에 비닐 함량이 35 내지 80mol% 범위이고 분자량이 15,000 내지 40,000 범위인 수소화된 폴리부타디엔 블록이며, S는 분자량이 5,000 내지 20,000 범위이고 p가 2인 폴리스티렌 블록인 것이 특징인 광경화성 조성물.

청구항 5.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 아크릴계 가교제가 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트 또는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트이고, 광개시제가 벤조페논, 벤조페논과 3차 아민의 혼합물, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판, 또는 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온인 것이 특징인 광경화성 조성물.

청구항 6.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 연화 오일이 나프텐계 광유 또는 파라핀계 광유인 것이 특징인 광경화성 조성물.

청구항 7.

제2항에 있어서, 커플링제가 디할로알칸, 트리알콕시실란, 테트라알콕시실란, 글리시딜 디에폭사이드 또는 지방족 디에폭사이드인 것이 특징인 광경화성 조성물.

청구항 8.

제7항에 있어서, 커플링제가 테트라에톡시 실란이고 n이 2인 것이 특징인 광경화성 조성물.

청구항 9.

제1항에 기재된 광경화성 조성물의 광경화 공정으로 제조한 플렉소그래피 인쇄판.

청구항 10.

제9항에 있어서, 광경화 공정이 자외선을 자외선 투과성 백킹을 통해 인쇄판 표면 상의 광경화성 조성물에 조사하는 것을 포함하는 것이 특징인 플렉소그래피 인쇄판.