



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118556211 A

(43) 申请公布日 2024.08.27

(21) 申请号 202280085934.2

(22) 申请日 2022.12.22

(30) 优先权数据

2021-214548 2021.12.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/047473 2022.12.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/127702 JA 2023.07.06

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

(72) 发明人 上野庆和 上原阳介

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 马倩 杨思捷

(51) Int.Cl.

G03F 7/027 (2006.01)

B41N 1/00 (2006.01)

G08L 9/00 (2006.01)

G08L 53/02 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物

(57) 摘要

感光性树脂组合物,其包含热塑性弹性体

(A)、液态法呢烯系橡胶(B)、烯属不饱和化合物

(C)和光引发剂(D)。

1. 感光性树脂组合物,其包含热塑性弹性体(A)、液态法呢烯系橡胶(B)、烯属不饱和化合物(C)和光引发剂(D)。

2. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,所述热塑性弹性体(A)为选自苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯嵌段共聚物和苯乙烯-(乙烯-丙烯)-苯乙烯嵌段共聚物中的至少1种。

3. 根据权利要求1或2所述的感光性树脂组合物,其中,所述液态法呢烯系橡胶(B)中的源自法呢烯的单体单元的含量为10质量%以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,所述液态法呢烯系橡胶(B)的数均分子量为7000~150000。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,所述液态法呢烯系橡胶(B)的玻璃化转变温度为-60°C以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,所述液态法呢烯系橡胶(B)的乙烯基含量为5~80摩尔%。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,所述热塑性弹性体(A)为选自苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物中的至少1种。

8. 根据权利要求7所述的感光性树脂组合物,其中,所述热塑性弹性体(A)包含苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

9. 根据权利要求7所述的感光性树脂组合物,其中,所述热塑性弹性体(A)包含苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,相对于感光性树脂组合物总量,所述热塑性弹性体(A)的含量为40~87.9质量%,所述液态法呢烯系橡胶(B)的含量为10~40质量%,所述烯属不饱和化合物(C)的含量为2~30质量%,且所述光引发剂(D)的含量为0.1~10质量%。

11. 柔性印刷版,其具有由权利要求1~10中任一项所述的感光性树脂组合物形成的感光层。

12. 层叠体,其具有由权利要求1~10中任一项所述的感光性树脂组合物形成的层。

## 感光性树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂组合物和使用该感光性树脂组合物得到的柔性印刷版。

### 背景技术

[0002] 柔性印刷版中使用的感光性树脂组合物通常含有热塑性弹性体、光聚合性不饱和单体、共轭二烯橡胶等增塑剂和光聚合引发剂(例如参照专利文献1~4)。

[0003] 柔性印刷版用构成体通常以聚酯膜等作为支承体,并在其上设置有由上述感光性树脂组合物形成的感光层。另外,根据需要出于与负片顺滑接触的目的,在感光层上设置滑动层或保护层。

[0004] 为了由这种柔性印刷版用构成体制版出柔性印刷版,一般而言,首先隔着支承体对整面实施紫外线曝光(背部曝光),在感光层的支承体界面设置薄且均匀的固化层,接着,隔着对感光层上部加以覆盖的负片,利用紫外线对感光层的面进行图像曝光(浮雕曝光)。其后,将感光层的未曝光部分用显影剂冲洗或者在加热熔融后利用吸收层进行吸收去除后,再进行后处理曝光,由此进行制造。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2000-155418号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2007-148322号公报

[0009] 专利文献3:国际公开第2005/121896号

[0010] 专利文献4:日本特开平4-342258号公报

### 发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 在柔性印刷中,通常利用1张负片来形成多个印刷版。感光层通常具有粘合性,因此,在感光层上直接设置有负片的情况下,在图像曝光后从感光层上剥离负片时,有时粘贴于感光层的负片发生破损而无法再利用。因此,对于感光层而言,要求负片容易剥离而能够再利用的低粘合性。

[0013] 然而,使用上述专利文献1~4中记载的感光性树脂组合物得到的感光层无法充分降低粘合性。

[0014] 另外,对于上述印刷版而言,也要求抑制印刷时的污物附着和被印刷物的破损,印刷性优异。进而,对于上述印刷版而言,也要求物性的经时变化少,印刷性的稳定性优异。

[0015] 因而,本发明的第一课题在于,提供固化前后的粘合性低且固化后的提取率低的感光性树脂组合物。

[0016] 另外,本发明的第二课题在于,提供能够将固化后的提取率维持得较低且固化前后的粘合性低的感光性树脂组合物。

[0017] 用于解决问题的方法

[0018] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现:通过使感光性树脂组合物包含液态法呢烯系橡胶,从而能够解决该课题,由此完成了本发明。

[0019] 即,本发明如下所述。

[0020] [1]感光性树脂组合物,其包含热塑性弹性体(A)、液态法呢烯系橡胶(B)、烯属不饱和化合物(C)和光引发剂(D)。

[0021] [2]根据[1]所述的感光性树脂组合物,其中,前述热塑性弹性体(A)为选自苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯嵌段共聚物和苯乙烯-(乙烯-丙烯)-苯乙烯嵌段共聚物中的至少1种。

[0022] [3]根据上述[1]或[2]所述的感光性树脂组合物,其中,前述液态法呢烯系橡胶(B)中的源自法呢烯的单体单元的含量为10质量%以上。

[0023] [4]根据上述[1]~[3]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,前述液态法呢烯系橡胶(B)的数均分子量为7,000~150,000。

[0024] [5]根据上述[1]~[4]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,前述液态法呢烯系橡胶(B)的玻璃化转变温度为-60°C以下。

[0025] [6]根据上述[1]~[5]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,前述液态法呢烯系橡胶(B)的乙烯基含量为5~80摩尔%。

[0026] [7]根据上述[1]~[6]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,前述热塑性弹性体(A)为选自苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物中的至少1种。

[0027] [8]根据[7]所述的感光性树脂组合物,其中,前述热塑性弹性体(A)包含苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

[0028] [9]根据[7]所述的感光性树脂组合物,其中,前述热塑性弹性体(A)包含苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

[0029] [10]根据上述[1]~[9]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,相对于感光性树脂组合物总量,前述热塑性弹性体(A)的含量为40~87.9质量%,前述液态法呢烯系橡胶(B)的含量为10~40质量%,前述烯属不饱和化合物(C)的含量为2~30质量%,且前述光引发剂(D)的含量为0.1~10质量%。

[0030] [11]柔性印刷版,其具有由上述[1]~[10]中任一项所述的感光性树脂组合物形成的感光层。

[0031] [12]层叠体,其具有由上述[1]~[10]中任一项所述的感光性树脂组合物形成的层。

[0032] 发明效果

[0033] 根据本发明,可提供固化前后的粘合性低且固化后的提取率低的感光性树脂组合物。

### 具体实施方式

[0034] 以下,根据本发明的实施方式的一例进行说明。其中,以下示出的实施方式是用于使本发明的技术思想具体化的例示,本发明不限于以下的记载。

[0035] 另外,在本说明书中示出实施方式的优选形态,将各个优选形态组合2个以上而得

到的形态也是优选形态。关于用数值范围表示的事项,存在若干个数值范围时,可以将它们的下限值与上限值选择性组合而设为优选形态。

[0036] 需要说明的是,在本说明书中,存在“XX~YY”这一数值范围的记载时,是指“XX以上且YY以下”。

[0037] <感光性树脂组合物>

[0038] 本发明所述的感光性树脂组合物的特征在于,其包含热塑性弹性体(A)、液态法呢烯系橡胶(B)、烯属不饱和化合物(C)和光引发剂(D)。

[0039] [热塑性弹性体(A)]

[0040] 本发明中使用的热塑性弹性体(A)是能够在高温下进行增塑化而成型,在常温下显示出作为橡胶弹性体的性质的高分子。热塑性弹性体(A)没有特别限定,从获取容易性、印刷版的成型性的观点出发,优选为苯乙烯系嵌段共聚物。

[0041] 苯乙烯系嵌段共聚物是至少具有主要由源自苯乙烯的结构单元形成的聚合物嵌段(以下有时称为“聚合物嵌段(a)”)和由源自共轭二烯的结构单元形成的聚合物嵌段(以下有时称为“聚合物嵌段(b)”)的嵌段共聚物。主要由源自苯乙烯的结构单元形成的聚合物嵌段优选包含90质量%以上的源自苯乙烯的结构单元,更优选包含95质量%以上,进一步优选仅由源自苯乙烯的结构单元组成。主要由源自苯乙烯的结构单元形成的聚合物嵌段可以包含源自除苯乙烯之外的苯乙烯系单体的结构单元。作为除苯乙烯之外的苯乙烯系单体,可列举出 $\alpha$ -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽等。另一方面,作为由源自共轭二烯的结构单元形成的聚合物嵌段中的共轭二烯,可列举出丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯等。其中,从获取性的观点出发,优选为丁二烯、异戊二烯。

[0042] 上述单体、共轭二烯可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0043] 上述苯乙烯系嵌段共聚物的烯属双键优选未经氢化,源自共轭二烯的结构单元的碳-碳双键之中的10摩尔%以下可以进行了氢化。

[0044] 从有效表现出粘合性降低的观点出发,上述苯乙烯系嵌段共聚物中的聚合物嵌段(a)的含量优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上,另外,从成型性的观点出发,优选为50质量%以下、更优选为40质量%以下、进一步优选为35质量%以下。

[0045] 另外,上述苯乙烯系嵌段共聚物中的聚合物嵌段(b)的含量优选为50质量%以上、更优选为60质量%以上、进一步优选为65质量%以上,另外,优选为95质量%以下、更优选为90质量%以下、进一步优选为85质量%以下。

[0046] 作为热塑性弹性体(A)的具体例,可列举出苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-(乙烯-丙烯)-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)等。其中,从印刷版的成型性、图像再现性的观点出发,热塑性弹性体(A)优选为选自苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物中的至少1种。在一个实施方式中,热塑性弹性体(A)包含苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物。在另一个实施方式中,热塑性弹性体(A)包含苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。该另一个实施方式适合于想要制作与通常的印刷版相比薄且硬的印刷版的情况。热塑性弹性体(A)可以包含苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和

苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。另外,热塑性弹性体(A)可以为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和苯乙烯-丁二烯/异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。此处,“丁二烯/异戊二烯”是指以丁二烯和异戊二烯作为构成单体的共聚物嵌段。

[0047] 作为热塑性弹性体(A)的市售品,可列举出例如クレイトンポリマー公司制的“クレイトンD”(商品名);旭化成ケミカルズ公司制的“タフプレン(注册商标)”(商品名)和“アサプレン(注册商标)T”(商品名);JSR公司制的“JSR TR”(商品名)和“JSR SIS”(商品名);日本ZEON公司制的“クインタック(注册商标)”(商品名);クラレ公司制的“ハイブラー5125”(商品名)、“ハイブラー5127”(商品名)等。

[0048] 热塑性弹性体(A)的重均分子量(M<sub>w</sub>)没有特别限定,优选为10,000~1,000,000,更优选为50,000~400,000,进一步优选为80,000~250,000,更进一步优选为80,000~200,000。若热塑性弹性体(A)的M<sub>w</sub>为10,000以上,则能够提高印刷版的机械强度,若为1,000,000以下,则能够提高印刷版的成型性。若热塑性弹性体(A)的M<sub>w</sub>为10,000以上,则能够提高印刷版的机械强度,若为1,000,000以下,则能够提高印刷版的成型性。

[0049] 需要说明的是,本说明书中的重均分子量是指利用凝胶渗透色谱(GPC)而测得的聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0050] 从组合物的固化性的观点出发,热塑性弹性体(A)中的由源自共轭二烯的结构单元形成的聚合物嵌段的乙烯基含量优选为1~50摩尔%,更优选为5~50摩尔%,进一步优选为5~40摩尔%,更进一步优选为5~30摩尔%,特别优选为10~30摩尔%。另外,从组合物的耐冷流性的观点出发,该乙烯基含量优选为40~80摩尔%,更优选为50~80摩尔%,进一步优选为50~75摩尔%。

[0051] 热塑性弹性体(A)的含量相对于感光性树脂组合物总量优选为40~87.9质量%,更优选为50~85质量%,进一步优选为60~80质量%。若热塑性弹性体(A)的含量为40质量%以上,则能够进一步降低组合物的固化前后的粘合性,若为87.9质量%以下,则能够提高组合物的柔软性。

[0052] [液态法呢烯系橡胶(B)]

[0053] 本发明中使用的液态法呢烯系橡胶(B)是能够以液态进行处理的橡胶。

[0054] 需要说明的是,在本说明书中,“液态”表示液态法呢烯系橡胶(B)在38°C下测得的熔融粘度为0.1~4,000Pa·s。该熔融粘度优选为1~2,000Pa·s,更优选为2~1,000Pa·s,进一步优选为10~750Pa·s,更进一步优选为10~500Pa·s。在另一实施方式中,熔融粘度优选为0.3~2,000Pa·s,更优选为0.5~1,000Pa·s,进一步优选为0.7~750Pa·s,更进一步优选为0.7~500Pa·s。液态法呢烯系橡胶(B)的熔融粘度是在38°C下利用Brookfield型粘度计而测得的值。

[0055] 〈单体单元(a)〉

[0056] 液态法呢烯系橡胶(B)是包含源自法呢烯的单体单元(a)(以下有时也简称为“单体单元(a)”)的液态聚合物。

[0057] 单体单元(a)可以是源自 $\alpha$ -法呢烯的单体单元,另外,可以是源自下述式(I)所示的 $\beta$ -法呢烯的单体单元,可以包含源自 $\alpha$ -法呢烯的单体单元和源自 $\beta$ -法呢烯的单体单元,从制造容易性的观点出发,优选含有源自 $\beta$ -法呢烯的单体单元。

[0058] 从制造容易性的观点出发,源自 $\beta$ -法呢烯的单体单元的含量在单体单元(a)中优

选为80摩尔%以上、更优选为90摩尔%以上、进一步优选为100摩尔%，即，单体单元(a)全部为源自 $\beta$ -法呢烯的单体单元。

[0059] 从进一步降低组合物的固化性和固化前后的粘合性的观点出发，液态法呢烯系橡胶(B)中的单体单元(a)的含量优选为10质量%以上，更优选为30质量%以上，进一步优选为50质量%以上。另外，液态法呢烯系橡胶(B)中的单体单元(a)的含量上限没有特别限定，可以为100质量%，也可以设为小于100质量%、99质量%以下、90质量%以下或80质量%以下。在一个实施方式中，液态法呢烯系橡胶(B)包含其它单体单元，单体单元(a)的含量小于100质量%、优选为99质量%以下。在另一个实施方式中，液态法呢烯系橡胶(B)中的单体单元(a)的含量为100质量%。

[0060] [化1]



[0062] 〈单体单元(b)〉

[0063] 液态法呢烯系橡胶(B)可以为包含单体单元(a)和源自除法呢烯之外的其它单体的单体单元(b) (以下有时也简称为“单体单元(b)”)的液态共聚物。

[0064] 液态法呢烯系橡胶(B)为单体单元(a)与单体单元(b)的共聚物时，液态法呢烯系橡胶(B)中的单体单元(b)的含量优选为10~90质量%，更优选为20~70质量%，进一步优选为20~50质量%。若液态法呢烯系橡胶(B)中的单体单元(b)的含量为10质量%以上，则能够降低玻璃化转变温度，若为90质量%以下，则粘度降低，能够提高处理性。

[0065] 作为能够形成液态法呢烯系橡胶(B)的除法呢烯之外的其它单体，只要能够与法呢烯进行共聚就没有特别限定。除法呢烯之外的其它单体可列举出例如芳香族乙烯基化合物、除法呢烯之外的共轭二烯化合物、丙烯酸及其衍生物、甲基丙烯酸及其衍生物、丙烯酰胺及其衍生物、甲基丙烯酰胺及其衍生物、以及丙烯腈等。这些除法呢烯之外的其它单体可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0066] 作为上述芳香族乙烯基化合物，可列举出苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、N,N-二乙基-4-氨基乙基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、单氯苯乙烯、二氯苯乙烯等苯乙烯衍生物；1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基吡啶等。这些之中，优选为苯乙烯及其衍生物，更优选为苯乙烯。这些芳香族乙烯基化合物可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0067] 作为上述共轭二烯化合物，可列举出丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、2-苯基丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,3-环己二烯、2-甲基-1,3-辛二烯、1,3,7-辛三烯、香叶烯、氯丁二烯等。这些之中，优选为丁二烯、异戊二烯和香叶烯，更优选为丁二烯。这些共轭二烯可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0068] 作为上述丙烯酸的衍生物，可列举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、丙烯酸四乙

二醇酯、丙烯酸三丙二醇酯、丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸3-羟基-1-金刚烷基酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯等。这些丙烯酸的衍生物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0069] 作为上述甲基丙烯酸的衍生物,可列举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸二环戊酯、甲基丙烯酸苜酯、甲基丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸3-羟基-1-金刚烷基酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油基甲基丙烯酰胺等。这些甲基丙烯酸的衍生物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0070] 作为上述丙烯酰胺的衍生物,可列举出二甲基丙烯酰胺、丙烯酰基吗啉、异丙基丙烯酰胺、二乙基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基丙烯酰胺氯化甲基季盐、羟基乙基丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸等。这些丙烯酰胺的衍生物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0071] 作为上述甲基丙烯酰胺的衍生物,可列举出二甲基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰基吗啉、异丙基甲基丙烯酰胺、二乙基甲基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、羟基乙基甲基丙烯酰胺等。这些甲基丙烯酰胺的衍生物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0072] 上述除法呢烯之外的其它单体之中,优选为芳香族乙烯基化合物和除法呢烯之外的共轭二烯化合物,更优选为除法呢烯之外的共轭二烯化合物。

[0073] 液态法呢烯系橡胶(B)的数均分子量(Mn)优选为10,000~150,000,更优选为20,000~100,000,进一步优选为25,000~80,000。若液态法呢烯系橡胶(B)的Mn为10,000以上,则能够进一步降低组合物的固化性的提高和固化前后的粘合性,若为150,000以下,则组合物的成型性优异。在另一个实施方式中,液态法呢烯系橡胶(B)的数均分子量(Mn)优选为7,000~150,000,更优选为8,000~100,000,进一步优选为8,500~80,000。若液态法呢烯系橡胶(B)的Mn为7,000以上,则能够进一步降低组合物的固化性的提高和固化前后的粘合性,若为150,000以下,则组合物的成型性优异。

[0074] 作为液态法呢烯系橡胶(B)的分子量分布(Mw/Mn),没有特别限定,优选为1.0~2.0,更优选为1.0~1.5,进一步优选为1.0~1.2,更进一步优选为1.0~1.1。若液态法呢烯系橡胶(B)的Mw/Mn为上述范围内,则能够抑制组合物的固化性和粘合性的波动幅度。

[0075] 需要说明的是,液态法呢烯系橡胶(B)的数均分子量和分子量分布是通过后述实施例中记载的方法并通过GPC测定而求出的基于聚苯乙烯换算的值。

[0076] 液态法呢烯系橡胶(B)的玻璃化转变温度(Tg)也可能因键合方式(微相结构)、源自法呢烯的单体单元(a)和根据需要而使用的除法呢烯之外的其它单体单元(b)的含量等而发生变化,优选为-65°C以下,更优选为-70°C以下,进一步优选为-75°C以下。若液态法呢烯系橡胶(B)的Tg为-65°C以下,则将本发明的组合物用作印刷版时,可期待前述印刷版的高速印刷性的提高。另外,作为液态法呢烯系橡胶(B)的Tg的下限,没有特别限定,优选为-100°C以上,更优选为-90°C以上,进一步优选为-85°C以上。在另一个实施方式中,液态法呢烯系橡胶(B)的玻璃化转变温度(Tg)优选为-60°C以下,更优选为-65°C以下,进一步优选

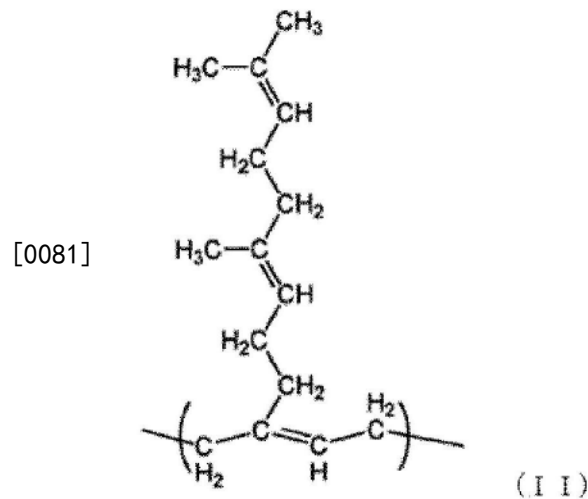
为-70°C以下,可以为-75°C以下。若液态法呢烯系橡胶(B)的T<sub>g</sub>为-60°C以下,则将本发明的组合物用作印刷版时,可期待前述印刷版的高速印刷性的提高。另外,作为液态法呢烯系橡胶(B)的T<sub>g</sub>的下限,没有特别限定,优选为-100°C以上,更优选为-90°C以上,进一步优选为-85°C以上。

[0077] 需要说明的是,液态法呢烯系橡胶(B)的T<sub>g</sub>根据差示扫描量热测定方法来求出,更详细而言,通过后述实施例中记载的方法来求出。

[0078] 从组合物的固化性和源自上述T<sub>g</sub>的印刷版的高速印刷性的观点出发,液态法呢烯系橡胶(B)的单体单元(a)的乙烯基含量优选为0.5~70摩尔%,更优选为1~60摩尔%,进一步优选为1~50摩尔%,更进一步优选为1~40摩尔%,更进一步优选为3~30摩尔%,特别优选为5~15摩尔%。

[0079] 本说明书中,“单体单元(a)的乙烯基含量”是指:源自法呢烯的单体单元之中除下述式(II)那样的1,13键合之外的键合方式的含量。

[0080] [化2]



[0082] 从组合物的固化性和源自上述T<sub>g</sub>的印刷版的高速印刷性的观点出发,液态法呢烯系橡胶(B)的乙烯基含量优选为5~80摩尔%,更优选为5~60摩尔%,进一步优选为5~50摩尔%,更进一步优选为5~45摩尔%。

[0083] 本说明书中,“液态法呢烯系橡胶(B)的乙烯基含量”是指:源自法呢烯的单体单元(a)的乙烯基含量和除法呢烯之外的其它单体单元(b)的乙烯基含量的合计。液态法呢烯系橡胶(B)的乙烯基含量通过计算源自法呢烯的单体单元(a)和除法呢烯之外的其它单体单元(b)各自的乙烯基含量,并将它们进行合计来求出。源自法呢烯的单体单元(a)的乙烯基含量和除法呢烯之外的其它单体单元(b)的乙烯基含量可分别通过后述实施例中记载的使用<sup>1</sup>H-NMR的方法来测定。

[0084] 液态法呢烯系橡胶(B)的含量相对于感光性树脂组合物总量优选为10~40质量%,更优选为10~35质量%,进一步优选为10~30质量%。若液态法呢烯系橡胶(B)的含量为10质量%以上,则在能够降低组合物的成型时的粘度、提高加工性的基础上,能够提高所得成型体的柔软性。前述成型体可优选用作印刷版。另外,若液态法呢烯系橡胶(B)的含量为40质量%以下,则能够进一步降低将组合物成型而得到的成型体的固化前后的粘合性。该特性在将前述成型体用作印刷版的实施方式中特别受到重视。

[0085] [烯属不饱和化合物(C)]

[0086] 本发明中使用的烯属不饱和化合物(C)可列举出丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸等的酯类;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺的衍生物、烯丙基酯、苯乙烯及其衍生物、N取代马来酰亚胺化合物等。作为其具体例,可列举出己二醇、壬二醇等烷烃二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯;乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、丁二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异佛尔酮酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇(甲基)丙烯酸酯、N,N'-六亚甲基双丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺;苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、二丙烯酸基邻苯二甲酸酯、氰脲酸三烯丙酯、富马酸二乙酯、富马酸二丁酯、富马酸二辛酯、富马酸二硬脂酯、富马酸丁基辛酯、富马酸二苯酯、富马酸二苄酯、马来酸二丁酯、马来酸二辛酯、富马酸双(3-苯基丙基)酯、富马酸二月桂酯、富马酸二山嵛酯、N-月桂基马来酰亚胺等。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0087] 这些之中,作为烯属不饱和化合物(C),从固化性的观点出发,优选为烷烃二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0088] 烯属不饱和化合物(C)的含量相对于感光性树脂组合物总量优选为2~30质量%,更优选为2~20质量%,进一步优选为3~15质量%。若烯属不饱和化合物(C)的含量为2质量%以上,则固化性提高,能够提高印刷版的细点、文字的形成性,若为30质量%以下,则能够提高柔软性。

[0089] [光引发剂(D)]

[0090] 作为本发明中使用的光引发剂(D),可以使用芳香族酮类、苯偶姻醚类等公知的光引发剂,可列举出例如1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、二乙氧基苯乙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙酮、1-(4-十二烷基苯基)-2-羟基-2-甲基丙酮、4-(2-羟基乙氧基)苯基(2-羟基-2-丙基)酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-吗啉基丙酮、苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻正丁基醚、苯偶姻苯基醚、苯偶酰二甲基缩酮、二苯甲酮、苯甲酰基苯甲酸、苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、4-甲氧基二苯甲酮、噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、乙醛酸甲基苯酯、苯偶酰、樟脑醌、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦等。光引发剂(D)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。其中,从固化性的观点出发,优选为苯偶酰二甲基缩酮、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦,更优选为苯偶酰二甲基缩酮。

[0091] 另外,作为光引发剂(D),适合使用例如商品名“イルガキュア184”、“イルガキュア127”、“イルガキュア149”、“イルガキュア261”、“イルガキュア369”、“イルガキュア500”、“イルガキュア651”、“イルガキュア754”、“イルガキュア784”、“イルガキュア819”、“イルガキュア907”、“イルガキュア1116”、“イルガキュア1173”、“イルガキュア1664”、“イルガキュア1700”、“イルガキュア1800”、“イルガキュア1850”、“イルガキュア2959”、“イルガキュア4043”、“ダロキュア(注册商标;以下省略表述)1173”、“ダロキュアMBF”(以上为BASF公司制)等市售品。

[0092] 光引发剂(D)的含量相对于感光性树脂组合物总量优选为0.1~10质量%,更优选

为0.5~5质量%。若光引发剂(D)的含量为0.1质量%以上,则能够提高印刷版的细点、文字的形成性,若为10质量%以下,则能够提高紫外线等活性光的透射率。

[0093] [其它成分]

[0094] 本发明的感光性树脂组合物中,除含有上述热塑性弹性体(A)、液态法呢烯系橡胶(B)、烯属不饱和化合物(C)和光引发剂(D)之外,也可以含有抗氧化剂、增塑剂、填料、着色剂、抗热聚合剂、紫外线吸收剂、抗晕影剂、光稳定剂等其它成分。

[0095] 上述其它成分的含量只要不损害本发明的效果就没有特别限定,相对于感光性树脂组合物总量,优选为0.1~50质量%,更优选为0.5~40质量%,进一步优选为0.5~30质量%。

[0096] 本发明的感光性树脂组合物总量中,热塑性弹性体(A)、液态法呢烯系橡胶(B)、烯属不饱和化合物(C)和光引发剂(D)的总含量优选为85质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,可以为100质量%以下,可以为98质量%以下,可以为96质量%以下。

[0097] (感光性树脂组合物的制造方法)

[0098] 本发明的感光性树脂组合物的制造方法没有特别限定,可优选采用能够将热塑性弹性体(A)、液态法呢烯系橡胶(B)、烯属不饱和化合物(C)、光引发剂(D)和上述其它成分均匀混合的方法。混合通常优选采用使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、捏合机、班伯里密炼机等进行熔融混炼的方法。

[0099] 混炼温度优选为100~200°C,更优选为120~180°C。

[0100] 上述混炼后的感光性树脂组合物可通过压延辊、加压或挤出成型等而成型为期望厚度的片。

[0101] 成型时的温度优选为100~200°C,更优选为120~180°C。

[0102] 本发明的感光性树脂组合物也可用作构成层叠体的层。

[0103] (感光性树脂组合物的物性)

[0104] 本发明的感光性树脂组合物与可成为比较对象的包含液态法呢烯系橡胶(B)替代物的感光性树脂组合物相比,优选显示出固化前的粘合性低的倾向。像这样,通过使固化前的粘合性低,从而即便在由感光性树脂组合物形成的感光层上直接放置负片,在图像曝光后也能够将该负片容易地剥离,能够进行该负片的再利用。另外,本发明的感光性树脂组合物与可成为比较对象的包含液态法呢烯系橡胶(B)替代物的感光性树脂组合物相比,优选显示出固化后的粘合性低的倾向。像这样,通过使固化后的粘合性低,从而具有由感光性树脂组合物形成的感光层的柔性印刷版能够抑制粘腻,抑制印刷时的污物附着和被印刷物的破损,印刷性变得优异。

[0105] 需要说明的是,上述感光性树脂组合物的固化前和固化后的粘合性可利用实施例记载的方法进行测定。

[0106] 一个实施方式所述的感光性树脂组合物在固化前的25°C下的粘合性优选为9.5N以下,更优选为7.5N以下,进一步优选为6.5N以下,更进一步优选为6.0N以下,特别优选为5.5N以下。在该一个实施方式中,所述感光性树脂组合物中,热塑性弹性体(A)优选包含苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物,热塑性弹性体(A)更优选包含苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物,且液态法呢烯系橡胶(B)包含单体单元(a)和单体单元(b)。关于固化前的25°C下

的粘合性的下限值,没有特别限定,例如为0.1N以上。若上述固化前的25°C下的粘合性为9.5N以下,则更显著地发挥出上述效果。

[0107] 另外,前述一个实施方式所述的感光性树脂组合物在固化后的25°C下的粘合性优选为3.0N以下,更优选为2.5N以下,进一步优选为2.0N以下。关于固化后的25°C下的粘合性的下限值,没有特别限定,例如为0.1N以上。若上述固化后的25°C下的粘合性为3.0N以下,则更显著地发挥出上述效果。

[0108] 另一实施方式所述的感光性树脂组合物在固化前的25°C下的粘合性优选小于14.3N,更优选为13.5N以下,进一步优选为13.3N以下。在该另一实施方式中,所述感光性树脂组合物中,热塑性弹性体(A)优选包含苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物,热塑性弹性体(A)更优选包含苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物,且液态法呢烯系橡胶(B)中的单体单元(a)的含量为100质量%。关于固化前的25°C下的粘合性的下限值,没有特别限定,例如为0.1N以上。若上述固化前的25°C下的粘合性小于14.3N,则更显著地发挥出上述效果。

[0109] 另外,前述另一实施方式所述的感光性树脂组合物在固化后的25°C下的粘合性优选小于6.3N,更优选为6.2N以下,进一步优选为6.1N以下。关于固化后的25°C下的粘合性的下限值,没有特别限定,例如为0.1N以上。若上述固化后的25°C下的粘合性小于6.3N,则更显著地发挥出上述效果。

[0110] 本发明的感光性树脂组合物的固化物优选显示出对于溶剂、例如甲苯而言的成分提取率低的倾向。像这样,通过使提取率低,从而具有由所述感光性树脂组合物形成的感光层的柔性印刷版的物性的经时变化受到抑制,因此,印刷性的稳定性优异。例如,可期待长时间使用时的长期运行性、长时间保管时的保存稳定性优异。更优选的是:本发明的感光性树脂组合物的固化物显示出对于溶剂、例如甲苯而言的成分提取率低的倾向,且显示出前述固化前后的粘合性低的倾向。

[0111] 需要说明的是,上述感光性树脂组合物的固化物的液态法呢烯系橡胶(B)的提取率可利用实施例中记载的方法进行测定。

[0112] 前述一个实施方式所述的感光性树脂组合物的固化物在甲苯中以25°C浸渍48小时后的液态法呢烯系橡胶(B)的提取率优选为15.0质量%以下,更优选为10.0质量%以下,进一步优选为8.0质量%以下。若上述提取率为15.0质量%以下,则更显著地发挥出上述效果。

[0113] 前述另一实施方式所述的感光性树脂组合物的固化物在甲苯中以25°C浸渍48小时后的液态法呢烯系橡胶(B)的提取率优选为20.0质量%以下,更优选为19.0质量%以下,进一步优选为18.0质量%以下。若上述提取率为20.0质量%以下,则该另一实施方式所述的感光性树脂组合物的固化物存在能够发挥出下述效果的倾向:显示出提取率低的倾向,且显示出前述固化前后的粘合性低的倾向。

[0114] 本发明的感光性树脂组合物的固化物与可成为比较对象的包含液态法呢烯系橡胶(B)替代物的感光性树脂组合物的固化物相比,优选显示出玻璃化转变温度(Tg)低的倾向。像这样,通过使玻璃化转变温度(Tg)低,从而具有由该感光性树脂组合物形成的感光层的柔性印刷版可期待高速印刷性的提高。

[0115] 需要说明的是,上述感光性树脂组合物的固化物的Tg可利用实施例中记载的方法进行测定。

[0116] 前述一个实施方式所述的感光性树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度(Tg)优选为-80°C以下,更优选为-84°C以下,进一步优选为-86°C以下。若上述Tg为-80°C以下,则更显著地发挥出上述效果。

[0117] 前述另一实施方式所述的感光性树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度(Tg)优选为-57°C以下,更优选为-59°C以下,进一步优选为-61°C以下。若上述Tg为-57°C以下,则更显著地发挥出上述效果。

[0118] [柔性印刷版]

[0119] 本发明的柔性印刷版具有由上述感光性树脂组合物形成的感光层。

[0120] 例如,通过在支承体上配置上述感光性树脂组合物的片,并利用辊层压而使支承体与感光性树脂组合物的片密合后,进行加热加压,从而能够得到在支承体上形成有感光层的柔性印刷版用构成体。

[0121] 上述感光层的厚度通常为0.5~7mm,优选为0.5~3.5mm。

[0122] 上述印刷版的厚度通常为0.5~7.0mm,优选为0.5~3.5mm。印刷版的厚度可根据被印刷物来变更。根据被印刷物而需要减小印刷版的厚度时,例如要求制成3.0mm以下时,在感光性树脂组合物中,可以变更各成分的配混量,另外,参考前述另一实施方式,在感光性树脂组合物中,热塑性弹性体(A)可以包含苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

[0123] 关于上述印刷版的硬度,通常,A类硬度为28~74,优选为30~65。印刷版的硬度可按照JIS K6253-3:2012并利用A类硬度计进行测定。印刷版的硬度可根据被印刷物来变更。根据被印刷物而需要提高印刷版的硬度时,例如,根据将印刷版的厚度制成3.0mm以下而要求将A类硬度制成60以上时,在感光性树脂组合物中,可以变更各成分的配混量,另外,参考前述另一实施方式,在感光性树脂组合物中,热塑性弹性体(A)可以包含苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。前述另一实施方式特别适合于印刷版的厚度小且硬度高的情况。

[0124] 作为由柔性印刷版用构成体制版出柔性印刷版的一般方法,首先,隔着支承体对整面实施紫外线曝光(背部曝光),在感光层的支承体界面设置薄且均匀的固化层,接着,隔着对感光层上部加以覆盖的负片,利用紫外线对感光层的面进行图像曝光(浮雕曝光)。其后,将感光层的未曝光部分用显影剂冲洗或者在加热熔融后利用吸收层进行吸收去除后,在进行后处理曝光,由此进行制造。

[0125] 作为用于变更版表面的表面张力的图像曝光,可以在利用200~300nm的波长范围的紫外线进行曝光后,再利用310~400nm的波长范围的紫外线进行曝光。关于来自负片侧的曝光(浮雕曝光)和来自支承体侧的曝光(背部曝光),先进行哪一者均可,另外,也可以同时进行两者。

[0126] 作为曝光光源,可列举出高压汞灯、紫外线荧光灯、碳弧灯、氙灯或二极管灯等。

[0127] 作为用于对未曝光部进行显影的显影溶剂,可列举出乙酸庚酯、乙酸3-甲氧基丁酯等酯类;石油馏分、甲苯、十氢萘等烃类;在四氯乙烯等氯系有机溶剂中混合有丙醇、丁醇、戊醇等醇类的溶剂。

[0128] 基于显影溶剂的未曝光部的冲洗通过来自喷嘴的喷射或基于刷子的刷洗来进行。

[0129] 作为后处理曝光,通常为对表面照射波长300nm以下的光的方法。根据需要也可以组合使用大于300nm的光。

[0130] 实施例

- [0131] 以下,通过实施例和比较例来具体说明本发明,但本发明不限于于它们。
- [0132] 实施例和比较例中使用的各成分如下所示。
- [0133] (热塑性弹性体(A))
- [0134] • 热塑性弹性体(A-1):D-1102JS(商品名、クレイトン公司制、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、 $M_w=120,000$ 、乙烯基含量=11摩尔%、苯乙烯含量=30质量%)
- [0135] • 热塑性弹性体(A-2):クインタック(注册商标)3421(商品名、日本ZEON公司制、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、 $M_w=200,000$ 、乙烯基含量=7摩尔%、苯乙烯含量=14质量%)
- [0136] (液态法呢烯系橡胶(B))
- [0137] • 液态聚法呢烯丁二烯共聚物(B-1):后述制造例1中制造的液态聚法呢烯丁二烯共聚物(B-1)
- [0138] • 液态聚法呢烯丁二烯共聚物(B-2):后述制造例2中制造的液态聚法呢烯丁二烯共聚物(B-2)
- [0139] • 液态聚法呢烯丁二烯共聚物(B-3):后述制造例3中制造的液态聚法呢烯丁二烯共聚物(B-3)
- [0140] • 液态聚法呢烯(B-4):后述制造例7中制造的液态聚法呢烯(B-4)
- [0141] (液态聚丁二烯)
- [0142] • 液态聚丁二烯(b-1):后述制造例4中制造的液态聚丁二烯(b-1)
- [0143] • 液态聚丁二烯(b-2):后述制造例5中制造的液态聚丁二烯(b-2)
- [0144] • 液态聚丁二烯(b-3):后述制造例6中制造的液态聚丁二烯(b-3)
- [0145] (烯属不饱和化合物(C))
- [0146] • 烯属不饱和化合物(C-1):HDDA(商品名、东京化成工业公司制、1,6-己二醇二丙烯酸酯)
- [0147] (光引发剂(D))
- [0148] • 光引发剂(D-1):イルガキュア651(商品名、BASF公司制)
- [0149] (其它成分)
- [0150] • 抗氧化剂:BHT(商品名、川口化学工业公司制、二丁基羟基甲苯)
- [0151] <制造例>
- [0152] [法呢烯的精制步骤]
- [0153]  $\beta$ -法呢烯(纯度为97.6质量%、Amyris Biotechnology公司制)利用 $3\text{\AA}$ 的分子筛进行精制,并在氮气气氛下进行蒸馏,由此去除姜烯、没药烯、法呢烯环氧化物、法呢醇异构体、E,E-法呢醇、鲨烯、麦角甾醇和法呢烯的多种二聚物等烃系杂质,对 $\beta$ -法呢烯进行精制。
- [0154] [制造例1]液态聚法呢烯丁二烯共聚物(B-1)
- [0155] 向进行氮气置换并使其干燥的耐压容器中投入作为溶剂的环己烷1140g、作为聚合引发剂的仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)56.2g,在升温至 $50^{\circ}\text{C}$ 后,添加预先制备的1080g的 $\beta$ -法呢烯与720g的丁二烯的混合液,聚合1小时。将所得聚合反应液用甲醇进行处理,使用水对聚合反应液进行清洗。通过将清洗后的聚合反应液与水进行分离,在 $70^{\circ}\text{C}$ 下干燥12小时,从而制造包含法呢烯单元60质量%和丁二烯单元40质量%的无规共聚物、即液态聚法呢烯丁二烯共聚物(B-1)。

[0156] [制造例2]液态聚法呢烯丁二烯共聚物(B-2)

[0157] 向进行氮气置换并使其干燥的耐压容器中投入作为溶剂的环己烷267g、作为聚合引发剂的仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)7.4g,在升温至50°C后,添加预先制备的160g的 $\beta$ -法呢烯与240g的丁二烯的混合液,聚合2小时。将所得聚合反应液用甲醇进行处理,使用水对聚合反应液进行清洗。通过将清洗后的聚合反应液与水进行分离,在70°C下干燥12小时,从而制造包含法呢烯单元40质量%和丁二烯单元60质量%的无规共聚物、即液态聚法呢烯丁二烯共聚物(B-2)。

[0158] [制造例3]液态聚法呢烯丁二烯共聚物(B-3)

[0159] 向进行氮气置换并使其干燥的耐压容器中投入作为溶剂的环己烷267g、作为聚合引发剂的仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)9.3g,在升温至50°C后,添加预先制备的80g的 $\beta$ -法呢烯与320g的丁二烯的混合液,聚合2小时。将所得聚合反应液用甲醇进行处理,使用水对聚合反应液进行清洗。通过将清洗后的聚合反应液与水进行分离,在70°C下干燥12小时,从而制造包含法呢烯单元20质量%和丁二烯单元80质量%的无规共聚物、即液态聚法呢烯丁二烯共聚物(B-3)。

[0160] [制造例4]液态聚丁二烯(b-1)

[0161] 向进行氮气置换并使其干燥的耐压容器中投入作为溶剂的己烷400g、作为引发剂的正丁基锂(17质量%己烷溶液)48.4g,投入作为极性化合物的N,N,N',N'-四甲基乙二胺5.4g,在升温至50°C后,添加丁二烯400g,聚合1小时。将所得聚合反应液用甲醇进行处理,使用水对聚合反应液进行清洗。通过将清洗后的聚合反应液与水进行分离,在70°C下干燥12小时,从而制造液态聚丁二烯(b-1)。

[0162] [制造例5]液态聚丁二烯(b-2)

[0163] 向进行氮气置换并使其干燥的耐压容器中投入作为溶剂的己烷400g、作为引发剂的正丁基锂(17质量%己烷溶液)11.2g,在升温至50°C后,添加丁二烯400g,聚合1小时。将所得聚合反应液用甲醇进行处理,使用水对聚合反应液进行清洗。通过将清洗后的聚合反应液与水进行分离,在70°C下干燥12小时,从而制造液态聚丁二烯(b-2)。

[0164] [制造例6]液态聚丁二烯(b-3)

[0165] 向进行氮气置换并使其干燥的耐压容器中投入作为溶剂的己烷267g、作为引发剂的正丁基锂(17质量%己烷溶液)60.5g,投入作为极性化合物的N,N,N',N'-四甲基乙二胺2.6g,在升温至50°C后,添加丁二烯400g,聚合1小时。将所得聚合反应液用甲醇进行处理,使用水对聚合反应液进行清洗。通过将清洗后的聚合反应液与水进行分离,在70°C下干燥12小时,从而制造液态聚丁二烯(b-3)。

[0166] [制造例7]液态聚法呢烯(B-4)

[0167] 向进行氮气置换并使其干燥的耐压容器中投入作为溶剂的环己烷400g、作为聚合引发剂的仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)29.8g,在升温至50°C后,添加预先制备的400g的 $\beta$ -法呢烯,聚合2小时。将所得聚合反应液用甲醇进行处理,使用水对聚合反应液进行清洗。通过将清洗后的聚合反应液与水进行分离,在70°C下干燥12小时,从而制造液态聚法呢烯(B-4)。

[0168] [液态法呢烯系橡胶(B)和液态聚丁二烯的测定]

[0169] 针对制造例1~7中得到的液态聚法呢烯丁二烯共聚物(B-1)~(B-3)、液态聚法呢

烯(B-4)和液态聚丁二烯(b-1)~(b-3)、(以下也称为液态聚合物),按照以下示出的方法进行物性评价。将结果示于表1。

[0170] (重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)和分子量分布(Mw/Mn))

[0171] 液态聚合物的Mw、Mn和Mw/Mn通过GPC(凝胶渗透色谱)并利用标准聚苯乙烯换算分子量来求出。测定装置和条件如下所示。

[0172] • 装置:东曹公司制的GPC装置“PC8020”

[0173] • 分离柱:东曹公司制的“TSKgelG4000HXL”

[0174] • 检测器:东曹公司制的“RI-8020”

[0175] • 洗脱液:四氢呋喃

[0176] • 洗脱液流量:1.0ml/分钟

[0177] • 样品浓度:5mg/10ml

[0178] • 柱温度:40°C

[0179] (乙烯基含量)

[0180] 针对将液态聚合物50mg溶解于1ml氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ )而得到的溶液,使用Bruker公司制的 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz),以512次的累积次数进行测定。

[0181] 针对源自法呢烯的乙烯基含量,根据通过测定而得到的谱图的下述各部分的累积值,按照下述方法来求出乙烯基含量。

[0182] 4.45~4.85ppm部分:部分A(源自法呢烯单元的乙烯基结构的谱图)

[0183] 4.94~5.22ppm部分:部分B(源自法呢烯单元的乙烯基结构的谱图和源自1,13-键合的谱图的合成谱图)

[0184] 4.85~4.94ppm部分:部分C(源自丁二烯单元的乙烯基结构的谱图)

[0185] 5.22~5.65ppm部分:部分D(源自丁二烯单元的乙烯基结构的谱图和源自1,4键合的谱图的合成谱图)

[0186] 针对液态聚法呢烯丁二烯共聚物(B-1)~(B-3),根据下式来计算乙烯基含量。

[0187] {乙烯基含量(源自法呢烯)} = 部分B的积分值/2 / {部分B的积分值/2 + (部分B的积分值 - 部分A的积分值) / 3 + 部分C的积分值/2 + (部分D的积分值 - (部分C的积分值/2)) / 2} × 100

[0188] {乙烯基含量(源自丁二烯)} = 部分C的积分值/2 / {部分C的积分值/2 + (部分D的积分值 - (部分C的积分值/2)) / 2 + 部分B的积分值/2 + (部分B的积分值 - 部分A的积分值) / 3} × 100

[0189] 液态法呢烯系橡胶(B)的乙烯基含量 = {乙烯基含量(源自法呢烯)} + {乙烯基含量(源自丁二烯)}

[0190] 针对液态聚法呢烯(B-4),根据下式来计算乙烯基含量。

[0191] {乙烯基含量(源自法呢烯)} = 部分B的积分值/2 / {部分B的积分值/2 + (部分B的积分值 - 部分A的积分值) / 3} × 100

[0192] 针对液态聚丁二烯(b-1)~(b-3),根据下式来计算乙烯基含量。

[0193] {乙烯基含量(源自丁二烯)} = 部分C的积分值/2 / {部分C的积分值/2 + (部分D的积分值 - (部分C的积分值/2)) / 2} × 100

[0194] (玻璃化转变温度(Tg))

[0195] 向铝制开口锅中投入液态聚合物10mg, 盖上铝制盖子, 用样品密封器进行折边。利用差示扫描量热测定 (DSC), 在10°C/分钟的升温速度条件下测定温谱图, 将DDSC的峰顶值设为玻璃化转变温度(Tg)。测定装置和条件如下所示。

[0196] (测定装置和测定条件)

[0197] • 装置: セイコーインスツル公司制、差示扫描量热计“DSC6200”

[0198] • 冷却装置: セイコーインスツル公司制、冷却控制器

[0199] • 检测部: 热流速型

[0200] • 样品重量: 10mg

[0201] • 升温速度: 10°C/分钟

[0202] • 冷却条件: 10°C/分钟, 在冷却后以-130°C等温保持3分钟, 开始升温。

[0203] • 参比容器: 铝

[0204] • 参比重量: 0mg

[0205] (熔融粘度 (38°C))

[0206] 针对液态聚合物在38°C下的熔融粘度, 利用Brookfield型粘度计 (BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC. 制) 进行测定。

[0207] [表1]

[0208]

表1

	重均分子量 (Mw)	数均分子量 (Mn)	分子量分布 (Mw/Mn)	乙烯基含量 (摩尔%)		玻璃化 转变温度 Tg (°C)	38℃下的 熔融粘度 (Pa·s)
				源自法呢烯	源自丁二烯		
液态聚法呢烯丁二烯共聚物(B-1)	28800	28000	1.03	6	11	-79	12
液态聚法呢烯丁二烯共聚物(B-2)	54000	53000	1.02	10	33	-69	378
液态聚法呢烯丁二烯共聚物(B-3)	46500	46000	1.01	1	8	-89	227
液态聚法呢烯(B-4)	9600	9000	1.07	8	-	-72	0.9
液态聚丁二烯(b-1)	7400	6000	1.24	-	85	-21	50
液态聚丁二烯(b-2)	27800	27000	1.03	-	10	-94	40
液态聚丁二烯(b-3)	5000	4800	1.04	-	65	-49	2.7

[0209] <第一实施例:实施例1-1 ~ 1-5和比较例1-1 ~ 1-3>

[0210] 将表2中记载的种类和配混量的各成分用温度设定至140℃的搅拌器进行混炼,制

备感光性树脂组合物。

[0211] 针对所得感光性树脂组合物,在利用厚度为100 $\mu\text{m}$ 且成为覆盖片的聚酯膜覆盖两面的状态下,利用温度设定至140 $^{\circ}\text{C}$ 的加压机进行成型,得到厚度2mm的片(以下也称为未固化片)。接着,针对所得未固化片,使用UV照射机(Heraeus公司制;汞氙灯),在照度为500 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、累积光量为8000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的条件下照射紫外线,得到固化后的厚度为2mm的片(以下也称为固化片)。

[0212] [评价方法]

[0213] 针对上述实施例和比较例中得到的未固化片和固化片,按照以下示出的方法,进行物性的评价。将结果示于表2。

[0214] (1) 粘合性

[0215] 将未固化片和固化片切成2 $\text{cm} \times 10\text{cm}$ 的尺寸。利用下述方法来测定粘合性(粘腻性):剥离未固化片和固化片的覆盖片,使用ピクマタックテスタ(东洋精机公司制)作为测定装置,使不锈钢板与未固化片和固化片的表面以10 $\text{mm}/\text{分钟}$ 的速度接触4秒钟后,以10 $\text{mm}/\text{分钟}$ 的速度从不锈钢版的表面沿着垂直方向剥离未固化片和固化片。

[0216] (2) 提取率

[0217] 将上述实施例和比较例中得到的固化片冲切成直径32 $\text{mm}$ ,剥离覆盖片,在100 $\text{ml}$ 的甲苯中以25 $^{\circ}\text{C}$ 浸渍48小时后,根据重量变化来计算从固化片中提取的液态聚合物的提取率。

[0218] (3) 玻璃化转变温度( $T_g$ )

[0219] 向铝制开口锅中投入固化后的片10 $\text{mg}$ ,盖上铝制盖子,用样品密封器进行折边。利用差示扫描量热测定(DSC),在10 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度条件下测定温谱图,将DDSC的峰顶值设为玻璃化转变温度( $T_g$ )。需要说明的是,测定装置和条件与上述液态聚合物的玻璃化转变温度的测定相同。

[0220] [表2]

[0221]

表2

	单位	实施例1-1	实施例1-2	实施例1-3	实施例1-4	实施例1-5	比较例1-1	比较例1-2	比较例1-3
热塑性弹性体(A-1)	质量%	68.5	68.5	68.5	76.1	68.5	68.5	68.5	68.5
热塑性弹性体(A-2)	质量%	—	—	—	—	—	—	—	—
液态聚法呢烯(B-1)	质量%	20	—	—	11.1	10	—	—	—
液态聚法呢烯(B-2)	质量%	—	20	—	—	—	—	—	—
液态聚法呢烯(B-3)	质量%	—	—	20	—	—	—	—	—
液态聚法呢烯(B-4)	质量%	—	—	—	—	—	—	—	—
液态聚丁二烯(b-1)	质量%	—	—	—	—	—	20	—	—
液态聚丁二烯(b-2)	质量%	—	—	—	—	—	—	20	—
液态聚丁二烯(b-3)	质量%	—	—	—	—	10	—	—	20
烯属不饱和化合物(C-1)	质量%	8	8	8	8.9	8	8	8	8
光引发剂(D-1)	质量%	2	2	2	2.2	2	2	2	2
抗氧化剂	质量%	1.5	1.5	1.5	1.7	1.5	1.5	1.5	1.5
固化前	N	5.8	2.8	7.4	9.0	7.0	10.0	9.9	7.5
固化后	N	1.9	1.4	2.1	0.7	2.1	3.1	2.1	1.9
提取率	质量%	10.0	5.0	5.6	5.6	14.0	14.0	9.0	17.0
玻璃化转变温度(T <sub>g</sub> )	°C	-88	-87	-90	-88	-85	-80	-92	-82

[0222] 根据表2可知:实施例1-1 ~ 1-5的感光性树脂组合物在固化前后的粘合性低,固化后的液态聚合物的提取率低,固化后的片的玻璃化转变温度也低。

[0223] <第二实施例:实施例2-1~2-2和比较例2-1>

[0224] 将表3中记载的种类和配混量的各成分用温度设定至140°C的搅拌器进行混炼,制备感光性树脂组合物。

[0225] 针对所得感光性树脂组合物,在厚度为100 $\mu\text{m}$ 且成为覆盖片的聚酯膜覆盖两面的状态下,利用温度设定至140°C的加压机进行成型,得到厚度2mm的片(未固化片)。接着,针对所得未固化片,使用UV照射机(Heraeus公司制;汞氙灯),在照度为500 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、累积光量为8000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的条件下照射紫外线,得到固化后的厚度为2mm的片(固化片)。

[0226] [评价方法]

[0227] 针对上述实施例和比较例中得到的未固化片和固化片,按照与第一实施例所示的方法相同的方法,进行物性((1)粘合性、(2)提取率、(3)玻璃化转变温度( $T_g$ ))的评价。将结果示于表3。

[0228] [表3]

[0229] 表3

[0230]

	单位	实施例 2-1	实施例 2-2	比较例 2-1
热塑性弹性体 (A-1)	质量%	—	—	—
热塑性弹性体 (A-2)	质量%	68.5	68.5	68.5
液态聚法呢烯 丁二烯共聚物 (B-1)	质量%	20	—	—
液态聚法呢烯 丁二烯共聚物 (B-2)	质量%	—	—	—
液态聚法呢烯 丁二烯共聚物 (B-3)	质量%	—	—	—
液态聚法呢烯 (B-4)	质量%	—	20	—
液态聚丁二烯 (b-1)	质量%	—	—	20
液态聚丁二烯 (b-2)	质量%	—	—	—
液态聚丁二烯 (b-3)	质量%	—	—	—
烯属不饱和化合物 (C-1)	质量%	8	8	8
光引发剂 (D-1)	质量%	2	2	2
抗氧化剂	质量%	1.5	1.5	1.5
粘合性	固化前	N	13.3	9.2
	固化后	N	6.1	4.2
提取率	质量%	6.8	16.5	13.3
玻璃化转变温度 ( $T_g$ )	°C	-65	-64	-56

[0231] 根据表3可知:实施例2-1~2-2的感光性树脂组合物可提供将固化后的提取率维持得较低且固化前后的粘合性低的感光性树脂组合物。另外,根据表3可知:实施例2-1~2-2的感光性树脂组合物在固化后的片的玻璃化转变温度也低。

[0232] 产业利用性

[0233] 本发明的感光性树脂组合物在固化前的粘合性低,因此,即便在由该感光性树脂组合物形成的感光层上直接设置负片,也能够图像曝光后将该负片容易地剥离,能够进行该负片的再利用。另外,本发明的感光性树脂组合物在固化后的粘合性低,因此,具有由该感光性树脂组合物形成的感光层的印刷版可抑制粘腻,抑制印刷时的污物附着和被印刷物的破损,因此,印刷性优异。另外,本发明的感光性树脂组合物存在固化后的液态聚合物的提取率低的倾向,因此,具有由该感光性树脂组合物形成的感光层的印刷版可抑制物性的经时变化,因此,印刷性的稳定性优异。因此,本实施方式的感光性树脂组合物可适合地

用于柔性印刷版。