(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098454
(43) 공개일자 2018년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/027 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0025004
(22) 출원일자 2017년02월24일
심사청구일자 2017년02월24일

(71) 출원인
(주)켐베이스
충청남도 논산시 연산면 선비로730번길 58-12
(72) 발명자
이기우
대전 유성구 배울1로 35 (대덕테크노밸리4단지)404동 901호
이재봉
충청남도 천안시 서북구 직산읍 삼은4길 17-5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인오암, 이성렬, 이한욱, 이성준

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **폴리카보네이트 디올을 함유하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물에 관한 것으로, 좀 더 자세하게는 바이닐기를 포함하지 않는 하이드록시기를 갖는 폴리부타디엔과 폴리카보네이트 디올을 함유하는 감광성 프리폴리머를 포함함으로써 인쇄 정밀도 및 인쇄 내구성이 향상된 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 바이닐기를 포함하지 않는 하이드록시기를 갖는 폴리부타디엔, 폴리카보네이트 디올, 디이소시아네이트 및 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트를 함유하는 감광성 프리폴리머를 포함하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류
G03F 7/031 (2013.01)
(72) 발명자
최엽충
경기도 오산시 운암로 122 117동 203호 (부산동,운암주공1단지아파트)
이혜련
충청남도 천안시 서북구 두정중5길 15 (두정동)
김응록
대전 대덕구 동춘당로 178 11동 204호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 R0004985
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 충남지역사업평가단
연구사업명 지역주력산업육성(R&D) 기술개발 사업
연구과제명 LCD 배향막 Flexo인쇄 Flexible Plate용 감광성 Polymer 및 인쇄판 제조 기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 (주)켐베이스
연구기간 2016.03.01 ~ 2017.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

바이닐기를 포함하지 않는 하이드록시기를 갖는 폴리부타디엔, 폴리카보네이트 디올, 디이소시아네이트 및 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트를 함유하는 감광성 프리폴리머를 포함하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 바이닐기를 포함하지 않는 하이드록시기를 갖는 폴리부타디엔의 분자량은 2000 ~ 4000이며, 수산기가는 25 ~ 60인 것을 특징으로 하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 폴리카보네이트 디올의 분자량은 1000 ~ 5000인 것을 특징으로 하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 감광성 프리폴리머에 에틸렌성 불포화 단량체, 광중합개시제, 열중합금지제 및 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 감광성 수지 조성물은 감광성 프리폴리머 100 중량부에 대하여 에틸렌성 불포화 단량체 30 ~ 50 중량부, 광중합개시제 1 ~ 10 중량부, 열중합금지제 0.05 ~ 0.5 중량부 및 첨가제 0.05 ~ 0.5 중량부가 혼합되는 것을 특징으로 하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 에틸렌성 불포화 단량체는 옥틸, 카프릴, 노닐, 데실, 라우릴 또는 세릴의 탄소수가 8 ~ 30인 1가 알코올의 모노(메트)아크릴레이트 및 1,3-부탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노나디올, 1,10-데칸디올, 1,18-스테아란디올의 탄소수가 4 ~ 30인 2가 알코올의 모노 또는 디(메트)아크릴레이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 광중합개시제는 벤조인알킬에테르, 벤질디메틸케탈, 1-하이드록시 사이클로 헥실 페닐케톤으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제 4항에 있어서,

상기 열중합금지제는 하이드로퀴논 또는 그 유도체, 벤조퀴논, 2,5-디페닐-p-벤조퀴논, 피크르산, 디-p-플루오로페닐아민, p-메톡시페놀, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제 4항에 있어서,

상기 첨가제는 디옥틸프탈레이트, 프로세스 오일, 유동 파라핀의 연화제, 부틸 고무, 부타디엔 고무, 스티렌부타디엔 고무, 니트릴 고무와 같은 액상고무 및 산화방지제인 것을 특징으로 하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물에 관한 것으로, 좀 더 자세하게는 바이닐기를 포함하지 않는 하이드록시기를 갖는 폴리부타디엔과 폴리카보네이트 디올을 함유하는 감광성 프리폴리머를 포함함으로써 인쇄 정밀도 및 인쇄 내구성이 향상된 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 인쇄란 일정한 판면에 잉크를 묻혀서 그 잉크를 종이, 셀로판, 폴리에틸렌, 비닐, 목재, 유리, 도자기, 알루미늄 또는 함석판 등의 다른 재료에 옮겨 문자나 그림 등을 다수 복제하는 기술로서 인쇄방식에 따라 오프셋인쇄, 스크린인쇄, 플렉소인쇄, 전사인쇄, 활판인쇄, 전자인쇄 등이 있다. 상기와 같은 다양한 인쇄방식은 인쇄물의 특성에 따라 달리 적용되며, 특히 골판지 및 종이포대 등과 같이 인쇄물의 두께가 일반적인 인쇄물에 비하여 현저히 두꺼운 재료의 경우 플렉소 인쇄방식이 주로 이용된다.

[0003] 플렉소인쇄는 플렉소그래피라고도 하며, 볼록판을 이용하는 볼록판인쇄의 일종으로 탄성이 있는 수지 또는 고무와 같이 유연한 인쇄판을 사용하여 액체 잉크로 인쇄하는 방식이다.

[0004] 이와 같은 플렉소 인쇄용 인쇄판은 자외선에 의해 광중합반응을 일으켜 경화되는 감광성 수지 조성물을 통해 제조된다. 감광성 수지 조성물 위에 인쇄하고 싶은 문자, 도형, 그림 등의 화상이 그려진 네거티브필름을 밀착시키고, 이어서 상기 네거티브필름을 밀착시킨 측으로 자외선을 조사함으로써, 감광성 수지 조성물의 특정 부분을 선택적으로 경화하여 용제에 불용시킨 후, 네거티브필름을 제거하고 경화하지 않은 부분을 염소계 용제나 석유계 용제를 사용하여 제거하는 현상공정에 의해 화상이 되는 부분인 화상판면을 양각으로 형성함으로 플렉소 인쇄용 인쇄판을 얻을 수 있다.

[0005] 한편, 종래의 감광성 수지 조성물로서 대한민국 공개특허 제10-2005-0024790호(플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물)에 1,2-바이닐 : 4-바이닐의 비가 9 : 1 이상인 하이드록시기를 갖는 폴리부타다디엔 폴리올이 함유된 감광성 수지 조성물이 개시되어 있으며, 이처럼 1,2-부타디엔 구조를 가지면서 말단에 이중결합을 갖는 프리폴리머에 에틸렌성 불포화 단량체, 광중합 개시제를 배합한 감광성 수지 조성물 등이 이용되어 왔다. 그러나 상기와 같은 종래의 감광성 수지 조성물의 경우 플렉소 인쇄용 잉크에 함유되어 있는 각종 용제에 대한 내구성이 떨어진다는 단점이 존재해 사용 횟수에 제한이 있다.

[0006] 이에 본 발명자들은 바이닐기를 포함하지 않는 하이드록시기를 갖는 폴리부타디엔 폴리올을 사용하여 부타디엔 폴리올에 포함된 불포화 화합물의 영향으로 인한 수축을 통해 치수 안정성을 최소화 시키며, 잉크에 함유되는 각종 용제에 대해 탁월한 내구성을 가지고 인쇄 정밀도 및 인쇄 내구성을 대폭 향상시킬 수 있는 폴리카보네이트 디올을 함유하는 감광성 프리폴리머를 포함하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물을 개발하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2005-0024790호 (발명의 명칭 : 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물, 출원인 : 장한진, 공개일 : 2005년03월11일)

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2015-0011308호 (발명의 명칭 : 양말단 수산기 부타디엔 올리고머, 플렉소 인쇄판, 액정 배향막 및 양말단 수산기 부타디엔 올리고머로부터 저분자량 성분을 제거하는 방법, 출원인 : 스미토모 고무 고교 가부시키가이샤, 공개일 : 2015년01월30일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 인쇄 용제에 대한 내구성이 뛰어난 바이닐기를 포함하지 않는 하이드록시기를 갖는 폴리부타디엔 및 폴리카보네이트 디올을 함유하는 감광성 프리폴리머를 포함하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 바이닐기를 포함하지 않는 하이드록시기를 갖는 폴리부타디엔, 폴리카보네이트 디올, 디이소시아네이트 및 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트를 함유하는 감광성 프리폴리머를 포함하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[0010] 상기 감광성 프리폴리머는 바이닐기를 포함하지 않는 하이드록시기를 갖는 폴리부타디엔 100 중량부에 대하여 폴리카보네이트 디올 5 ~ 20 중량부, 디이소시아네이트 5 ~ 25 중량부 및 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트 5 ~ 20 중량부가 혼합되는 것이 바람직하다.

[0011] 이때, 상기 바이닐기를 포함하지 않는 하이드록시기를 갖는 폴리부타디엔의 분자량은 2000 ~ 4000인 것이 바람직하며, 수산기가는 25 ~ 60인 것이 바람직하다.

[0012] 또한, 상기 폴리카보네이트 디올의 분자량은 1000 ~ 5000인 것이 바람직하다.

[0013] 상기 감광성 프리폴리머를 포함하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물은 에틸렌성 불포화 단량체, 광중합개시제, 열중합금지제 및 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0014] 상기 감광성 수지 조성물은 감광성 프리폴리머 100 중량부에 대하여 에틸렌성 불포화 단량체 30 ~ 50 중량부, 광중합개시제 1 ~ 10 중량부, 열중합금지제 0.05 ~ 0.5 중량부 및 첨가제 0.05 ~ 0.5 중량부가 혼합되는 것이 바람직하다.

[0015] 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 옥틸, 카프릴, 노닐, 데실, 라우릴 또는 세릴 등의 탄소수가 8 ~ 30인 1가 알코올의 모노(메트)아크릴레이트 및 1,3-부탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노나디올, 1,10-데칸디올, 1,18-스테아란디올 등의 탄소수가 4 ~ 30인 2가 알코올의 모노 또는 디(메트)아크릴레이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0016] 상기 광중합개시제는 벤조인알킬에테르, 벤질디메틸케탈, 1-하이드록시 사이클로 헥실 페닐케톤으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0017] 상기 열중합금지제는 하이드로퀴논 또는 그 유도체, 벤조퀴논, 2,5-디페닐-p-벤조퀴논, 피크르산, 디-p-플루오로페닐아민, p-메톡시페놀, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0018] 상기 첨가제는 디옥틸프탈레이트, 프로세스 오일, 유동 파라핀의 연화제, 부틸 고무, 부타디엔 고무, 스티렌부타디엔 고무, 니트릴 고무와 같은 액상고무 및 산화방지제일 수 있다.

[0019] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0020] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 바이닐기를 포함하지 않는 하이드록시기를 갖는 폴리부타디엔, 폴리카보네이트 디올, 디이소시아네이트 및 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트를 함유하는 감광성 프리폴리머를 포함하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[0021] 상기 감광성 프리폴리머는 바이닐기를 포함하지 않는 하이드록시기를 갖는 폴리부타디엔 100 중량부에 대하여 폴리카보네이트 디올 5 ~ 20 중량부, 디이소시아네이트 5 ~ 25 중량부 및 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트 5 ~ 20 중량부가 혼합되는 것이 바람직하다.

[0022] 이때 바이닐기를 포함하지 않는 하이드록시기를 갖는 폴리부타디엔 100 중량부에 대하여, 폴리카보네이트 디올의 함량이 5 중량부 미만이거나 20 중량부를 초과하는 경우, 인쇄 용제에 대한 내구성이 감소하여 바람직하지 않다.

[0023] 또한, 디이소시아네이트의 함량이 5 중량부 미만일 경우에는 경화 현상이 미미한 문제점이 있고, 25 중량부를 초과하는 경우에는 과도한 경화 현상이 발생할 수 있어 바람직하지 않다.

[0024] 또한, 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트의 함량이 5 중량부 미만이거나 20 중량부를 초과하는 경우, 에틸렌성 이중 결합과 활성 수소기의 양이 부족하거나 과도하여 프리폴리머의 합성에 어려움이 있어 바람직하지 않다.

[0025] 상기 바이닐기를 포함하지 않는 하이드록시기를 갖는 폴리부타디엔의 분자량은 2000 ~ 4000인 것이 바람직하다. 폴리부타디엔의 분자량이 2000 미만인 경우에는 경도가 높아지며, 4000을 초과하는 경우에는 경화속도가 저하되어 바람직하지 않다.

[0026] 또한, 바이닐기를 포함하지 않는 폴리부타디엔의 수산기가는 25 ~ 60인 것이 바람직하다. 이때 수산기가는 화합물 내 수산기(-OH)의 함유량을 나타내는 값이다. 상기 폴리부타디엔의 수산기가가 25 미만이거나 60을 초과하는 경우, 인쇄 용제에 대한 내구성이 감소되어 바람직하지 않다.

[0027] 상기 폴리카보네이트 디올의 분자량은 미세패턴의 인쇄, 액정 배향막의 균일 도포 및 인쇄판의 치수안정성, 내구성의 중요한 인자로서, 1000 ~ 5000인 것이 바람직하다. 폴리카보네이트 디올 분자량이 1000 미만일 경우에는 유연성 및 내용제성이 저하되는 문제가 발생하며, 5000을 초과하는 경우에는 유연성은 증가하나 각종 용제에 대해 팽윤이 발생하여 미세 패턴의 인쇄 등 인쇄판의 치수안정성 확보에 어려움이 있어 바람직하지 않다.

[0028] 상기 디이소시아네이트는 굴절률을 높여 자외선에 의한 경화성을 향상시킬 수 있는 방향족 디이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 톨루엔디이소시아네이트인 것이 좋다.

[0029] 상기 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트는 폴리부타디엔 말단에 에틸렌성 이중 결합과 활성 수소기를 포함하는 화합물을 반응시켜 프리폴리머를 합성하기 위한 것으로 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필메타크릴레이트, 하이드록시사이클로헥실메타크릴레이트, 4-하이드록시부틸메타크릴레이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종일 수 있다.

[0030] 상기 감광성 프리폴리머는 열중합금지제 및 촉매를 더 포함할 수 있다.

[0031] 상기 열중합금지제는 열 이력에 의한 열중합반응을 방지하여 저장 안정성을 향상시키기 위한 것으로서, 하이드로퀴논 또는 그 유도체, 벤조퀴논, 2,5-디페닐-p-벤조퀴논, 피크르산, 디-p-플루오로페닐아민, p-메톡시페놀, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸로 이루어진 군중에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 광가교반응에 영향을 주지 않으며, 열중합반응을 방지할 수 있는 p-메톡시페놀 및 하이드로퀴논 또는 그 유도체인 것이 좋다.

[0032] 또한, 열중합금지제는 바이닐기를 포함하지 않는 하이드록시기를 갖는 폴리부타디엔 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 0.1 중량부가 혼합되는 것이 바람직하다. 상기 열중합금지제의 함량이 폴리부타디엔 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 미만일 경우에는 열중합반응을 방지하여 안정성을 향상시키는 효과를 충분히 얻지 못하며, 0.1 중량부를 초과하는 경우에는 안정성은 증가하나 인쇄판 제조 시 자외선을 조사할 경우 충분한 경화가 이루어지지 않아 내용제성이 감소된다. 또한, 열중합금지제가 형광등 등으로 인한 가시광에 반응하여 황변을 일으킬 수 있어 바람직하지 않다.

[0033] 상기 촉매는 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민, 디부틸틴라우레이트, 염화제일주석, 테트라-엔-부틸틴, 트리-엔-부틸틴아세테이드, 엔-부틸틴트리클로라이트, 트리메틸틴하이드록사이드 및 디메틸틴디클로라이드로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 디부틸틴라우레이트인 것이 좋다. 또한, 촉매는 바이닐기를 포함하지 않는 하이드록시기를 갖는 폴라부타디엔 100 중량부에 대하여, 0.001 ~ 0.01 중량부가 혼합되는 것이 바람직하다. 상기 촉매의 함량이 폴리부타디엔 100 중량부에 대하여 0.001 중량부 미만일 경우에는 중합이 충분히 일어나지 않으며, 0.01 중량부를 초과하는 경우에는 과도한 중합현상이 발생할 수 있어 바람직하지 않다.

[0034] 상기 감광성 프리폴리머를 포함하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물은 에틸렌성 불포화 단량체, 광중합개시제, 열중합금지제 및 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0035] 상기 감광성 수지 조성물은 감광성 프리폴리머 100 중량부에 대하여 에틸렌성 불포화 단량체 30 ~ 50 중량부, 광중합개시제 1 ~ 10 중량부, 열중합금지제 0.05 ~ 0.5 중량부 및 첨가제 0.05 ~ 0.5 중량부가 혼합되는 것이 바람직하다.

[0036] 이때 감광성 프리폴리머 100 중량부에 대하여, 에틸렌성 불포화 단량체의 함량이 30 중량부 미만일 경우에는 플렉소 인쇄판의 고무 탄성이 불충분하며, 50 중량부를 초과하는 경우에는 점도의 저하로 인해 작업성이 현저히 떨어지며, 또한 감광성 프리폴리머의 강도 및 탄성이 나빠져 미세패턴의 인쇄성이 저하되므로 바람직하지 않다.

[0037] 또한, 광중합개시제의 함량이 1 중량부 미만일 경우에는 감광속도가 저하되는 문제가 발생하며, 10 중량부를 초과하는 경우에는 반응 제어에 어려움이 있다. 또한 경화 시 상부의 경우 과경화가 일어나며 하부의 경우 경화가 미흡하여 미세패턴이 형성되지 않아 바람직하지 않다.

[0038] 또한, 열중합금지제의 함량이 0.05 중량부 미만일 경우에는 열중합반응을 방지하여 저장 안정성을 향상시키는 효과를 충분히 얻지 못하며, 0.5 중량부를 초과하는 경우에는 열중합금지제가 형광등 등으로 인한 가시광에 반응하여 플렉소 인쇄판이 단기간에 황변될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0039] 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 감광성 프리폴리머를 가교시키는 가교제로서, 옥틸, 카프릴, 노닐, 데실, 라우릴 또는 세릴 등의 탄소수가 8 ~ 30인 1가 알코올의 모노(메트)아크릴레이트 및 1,3-부탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노나디올, 1,10-데칸디올, 1,18-스테아란디올 등의 탄소수가 4 ~ 30인 2가 알코올의 모노 또는 디(메트)아크릴레이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 플렉소 인쇄판에 요구되는 인쇄 특성 등에 따라 2종 이상을 병용하여 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0040] 이때, 1가 알코올의 모노(메트)아크릴레이트는 라우릴메타크릴레이트인 것이 바람직하며, 2가 알코올의 모노 또는 디(메트)아크릴레이트는 1,3-부탄디올디메타크릴레이트인 것이 바람직하다.

[0041] 상기 광중합개시제는 벤조인알킬에테르, 벤질디메틸케탈, 1-하이드록시 사이클로 헥실 페닐케톤으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 상기 벤조인알킬에테르는 벤조인에틸에테르, 벤조인-n-프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르인 것이 바람직하다.

[0042] 광중합개시제는 보조광중합개시제를 더 포함할 수 있으며, 상기 보조광중합개시제는 2-벤질-2-디메틸아미노-1-부타논, 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 벤질 디메틸케탈, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 올리고(2-히드록시-2-메틸-1-(4-(메틸비닐)페닐 프로판), 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 1-히드록시-시클로헥실페닐케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2,4-디에틸티옥산토인, 3,3-디메틸-4-메톡시-벤조페논, 에틸 p-디메틸아미노벤조에이트, 이소아밀 p-디메틸아미노벤조에이트, 비스(2,6-디클로르벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디클로르벤조일)-2,5-디메틸페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디클로르벤조일)-4-에톡시페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디클로르벤조일)-4-프로필페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀옥사이드로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 장파장 광개시제일 수 있다.

[0043] 상기 첨가제는 점도 및 플렉소 인쇄판의 고무 탄성, 강도, 내구성 등을 조정하기 위한 것으로서, 디옥틸프탈레이트, 프로세스 오일, 유동 파라핀의 연화제, 부틸 고무, 부타디엔 고무, 스티렌부타디엔 고무, 니트릴 고무와 같은 액상고무 및 산화방지제일 수 있다.

발명의 효과

[0044] 본 발명에서 제공하는 바이닐기를 포함하지 않는 하이드록시기를 갖는 폴리부타디엔과 폴리카보네이트 디올을 함유하는 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물을 통해 잉크에 함유되는 각종 용제에 대해 내구성이 우수하여 인쇄 정밀도가 향상된 플렉소 인쇄판을 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 내용이 철저하고 완전해지도록, 당업자에게 본 발명의 사상을 충분히 전달하기 위해 제공하는 것이다.

[0046] **<실시예 1>**

[0047] 양말단 수산기 포화 부타디엔 올리고머(수산기가 : 48, 분자량 : 2000) 68.6g에 폴리카보네이트 디올(분자량 : 2000) 10.4g, 톨루엔디이소시아네이트(TDI, 2.6 TDI와 2.4 TDI의 혼합물) 12g, 2-하이드록시 에틸메타크릴레이트 9g, p-메톡시페놀 0.01g, 디부틸틴라우레이트 0.005g을 가하여 80℃에서 10시간 동안 반응시켜 프리폴리머를 얻었다.

[0048] **<실시예 2>**

[0049] 양말단 수산기 포화 부타디엔 올리고머(수산기가 : 48, 분자량 : 2000) 72.3g에 폴리카보네이트디올(분자량 : 2000) 6.9g, 톨루엔디이소시아네이트(2,6 TDI와 2,4 TDI의 혼합물) 12g, 2-하이드록시 에틸메타크릴레이트

8.8g, p-메톡시페놀 0.01g, 디부틸틴라우레이트 0.005g을 가하여 80℃에서 10시간 동안 반응시켜 프리폴리머를 얻었다.

[0050] **<실시예 3>**

[0051] 양말단 수산기 포화 부타디엔 올리고머(수산기가 : 30, 분자량 : 3000) 77.8g에 폴리카보네이트디올(분자량 : 2000) 7.3g, 톨루엔디이소시아네이트(2,6 TDI와 2,4 TDI의 혼합물) 8.5g, 2-하이드록시 에틸메타크릴레이트 6.4g, p-메톡시페놀 0.01g, 디부틸틴라우레이트 0.005g을 가하여 80℃에서 10시간 동안 반응시켜 프리폴리머를 얻었다.

[0052] **<비교예 1>**

[0053] 양말단 수산기 1.2 부타디엔 올리고머(1.2 vinyl 90% 이상, 수산기가 : 28, 분자량 : 3000) 86.8g, 톨루엔디이소시아네이트(2,6 TDI와 2,4 TDI의 혼합물) 7.5g, 2-하이드록시 에틸메타크릴레이트 5.7g, p-메톡시페놀 0.01g, 디부틸틴라우레이트 0.005g을 가하여 80℃에서 10시간 동안 반응시켜 프리폴리머를 얻었다.

[0054] **<비교예 2>**

[0055] 양말단 수산기 포화 부타디엔 올리고머(수산기가 : 48, 분자량 : 2000) 68.6g에 톨루엔디이소시아네이트(2,6 TDI와 2,4 TDI의 혼합물) 12g, 2-하이드록시 에틸메타크릴레이트 9g, p-메톡시페놀 0.01g, 디부틸틴라우레이트 0.005g을 가하여 80℃에서 10시간 동안 반응시켜 프리폴리머를 얻었다.

[0056] **<비교예 3>**

[0057] 양말단 수산기 포화 부타디엔 올리고머(수산기가 : 73, 분자량 : 1400) 62.9g에 폴리카보네이트 디올(분자량 : 2000) 12.3g, 톨루엔디이소시아네이트(2,6 TDI와 2,4 TDI의 혼합물) 14.2g, 2-하이드록시 에틸메타크릴레이트 10.6g, p-메톡시페놀 0.01g, 디부틸틴라우레이트 0.005g을 가하여 80℃에서 10시간 동안 반응시켜 프리폴리머를 얻었다.

[0058] **<비교예 4>**

[0059] 양말단 수산기 포화 부타디엔 올리고머(수산기가 : 48, 분자량 : 2000) 70.5g에 폴리카보네이트 디올(분자량 : 500) 5.1g, 톨루엔디이소시아네이트(2.6 TDI와 2.4 TDI의 혼합물) 14g, 2-하이드록시 에틸메타크릴레이트 10.4g, p-메톡시페놀 0.01g, 디부틸틴라우레이트 0.005g을 가하여 80℃에서 10시간 동안 반응시켜 프리폴리머를 얻었다.

[0060] **<비교예 5>**

[0061] 양말단 수산기 포화 부타디엔 올리고머(수산기가 : 48, 분자량 2000) 70.9g에 폴리카보네이트 디올(분자량 : 800) 6.1g, 톨루엔디이소시아네이트(2.6 TDI와 2.4 TDI의 혼합물) 13.1g, 2-하이드록시 에틸메타크릴레이트 9.9g, p-메톡시페놀 0.01g, 디부틸틴라우레이트 0.005g을 가하여 80℃에서 10시간 동안 반응시켜 프리폴리머를 얻었다.

[0062] **<비교예 6>**

[0063] 양말단 수산기 포화 부타디엔 올리고머(수산기가 : 48, 분자량 2000) 75.8g에 폴리카보네이트 디올(분자량 : 2000) 3.4g, 톨루엔디이소시아네이트(2.6 TDI와 2.4 TDI의 혼합물) 11.9g, 2-하이드록시 에틸메타크릴레이트 8.9g, p-메톡시페놀 0.01g, 디부틸틴라우레이트 0.005g을 가하여 80℃에서 10시간 동안 반응시켜 프리폴리머를 얻었다.

[0064] 상기 각 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 조성물의 성분비는 하기 표 1 및 표 2에 기재하였으며, 표 2는 표 1의 값을 폴리부타디엔 100 중량부 기준으로 환산하여 표기한 값이다.

표 1

[0065]

조성(g)		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예5	비교예6
폴리부타디엔		68.6	72.3	77.8	86.8	68.6	62.9	70.5	70.9	75.8
폴리카보네이트디올		10.4	6.9	7.3	0	0	12.3	5.1	6.1	3.4
디이소시아네이트	톨루엔 디이소시아네이트	12	12	8.5	7.5	12	14.2	14	13.1	11.9

하이드록시알킬(메트)아크릴레이트	2-하이드록시 에틸메타크릴레이트	9	8.8	6.4	5.7	9	10.6	10.4	9.9	8.9
열중합금지제	p-메톡시페놀	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
촉매	디부틸틴라우레이트	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005

표 2

[0066]

조성(중량부)		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교에 3	비교예 4	비교예5	비교예6
폴리부타디엔		100	100	100	100	100	100	100	100	100
폴리카보네이트디올		15.2	9.5	9.4	0	0	19.6	7.2	8.6	4.5
디이소시아네이트	톨루엔 디이소시아네이트	17.5	16.6	11	8.6	17.5	22.6	19.9	18.5	15.7
하이드록시알킬(메트)아크릴레이트	2-하이드록시 에틸메타크릴레이트	13.1	12.2	8.2	6.6	13.1	16.9	14.8	14	11.7
열중합 금지제	p-메톡시페놀	0.015	0.014	0.013	0.012	0.015	0.016	0.014	0.014	0.013
촉매	디부틸틴라우레이트	0.007	0.007	0.006	0.006	0.007	0.008	0.007	0.007	0.007

[0067] **<제조예 - 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물 제조>**

[0068] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 6에서 합성한 프리폴리머 69.6g에 에틸렌성 불포화 단량체로서 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트 5g, 라우릴메타아크릴레이트 22.9g 및 광중합개시제로서의 벤조인이소부틸에테르 2g, 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀옥사이드 0.3g, 열중합금지제인 p-메톡시페놀 0.1g, 산화방지제인 Basf사제 Irganox 1076 0.1g 배합하여 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[0069] 상기 각 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 6에서 합성한 프리폴리머를 이용하여 제조된 제조예 1 내지 3 및 비교제조에 1 내지 6의 조성물의 성분비는 하기 표 3 및 표 4에 기재하였으며, 표 4는 표 3의 값을 감광성 프리폴리머 100 중량부 기준으로 환산하여 표기한 값이다.

표 3

[0070]

조성(g)	제조예 1	제조예 2	제조예 3	비교 제조예 1	비교 제조예 2	비교 제조예 3	비교 제조예4	비교 제조예 5	비교 제조예 6
실시예 1의 프리폴리머	69.6	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 2의 프리폴리머	-	69.6	-	-	-	-	-	-	-
실시예 3의 프리폴리머	-	-	69.6	-	-	-	-	-	-
비교예 1의 프리폴리머	-	-	-	69.6	-	-	-	-	-
비교예 2의 프리폴리머	-	-	-	-	69.6	-	-	-	-
비교예 3의 프리폴리머	-	-	-	-	-	69.6	-	-	-
비교예 4의 프리폴리머	-	-	-	-	-	-	69.6	-	-
비교에 5의 프리폴리머	-	-	-	-	-	-	-	69.6	-

비교예 6의 프리폴리머		-	-	-	-	-	-	-	-	69.6
에틸렌성 불포화 단량체	1,3-부탄디올디메타크릴레이트	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	라우릴 메타크릴레이트	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9
광 개시제	벤조인 이소부틸에테르	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀옥사이드	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
열중합금지제	p-메톡시 페놀	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
첨가제 (산화방지제)	Irganox 1076	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

표 4

[0071]

조성(중량부)		제조예 1	제조예 2	제조예 3	비교 제조예 1	비교 제조예 2	비교 제조예 3	비교 제조예4	비교 제조예 5	비교 제조예 6
실시예 1의 프리폴리머		100	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 2의 프리폴리머		-	100	-	-	-	-	-	-	-
실시예 3의 프리폴리머		-	-	100	-	-	-	-	-	-
비교예 1의 프리폴리머		-	-	-	100	-	-	-	-	-
비교예 2의 프리폴리머		-	-	-	-	100	-	-	-	-
비교예 3의 프리폴리머		-	-	-	-	-	100	-	-	-
비교예 4의 프리폴리머		-	-	-	-	-	-	100	-	-
비교에 5의 프리폴리머		-	-	-	-	-	-	-	100	-
비교예 6의 프리폴리머		-	-	-	-	-	-	-	-	100
에틸렌성 불포화 단량체	1,3-부탄디올디메타크릴레이트	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
	라우릴 메타크릴레이트	32.9	32.9	32.9	32.9	32.9	32.9	32.9	32.9	32.9
광 개시제	벤조인 이소부틸에테르	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
	디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀옥사이드	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
열중합금지제	p-메톡시 페놀	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
첨가제 (산화방지제)	Irganox 1076	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0072] **<실험예 1 - 중량 변화율 측정>**

[0073] 상기 제조예 1 내지 3 및 비교제조예 1 내지 6에서 제조된 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물을 2㎜의 간격을 두고 평행하게 유지한 2장의 투명 평판 사이에 끼우고, 투명 평판을 통해서 자외선을 조사하여 감광성 수지 조성물을 광중합 반응시켜 두께 2㎜의 평판형의 경화 샘플을 제작하였다. 이어서 상기 제작된 경화 샘플을 1cm × 2cm로 잘라, 상온의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용제 내에 24시간 침치시켰다. 그 후 하기 계산식을 이용하여 N-메틸-2-피롤리돈에 대한 중량변화율을 구하였다.

[0074] 중량 변화율(%) = {(침지 후의 중량 - 침지 전의 중량)/침지 전의 중량}×100

[0075] 경화 샘플의 중량 변화율이 작을수록, 중량변화에 의한 플렉소 인쇄판의 강도의 저하가 적고, 단기간에 마모되기 어렵다고 말할 수 있다.

[0076] **<실험예 2 - 쇼어 A 경도 측정>**

[0077] 실험예 1과 동일한 방법으로 제조된 경화 샘플을 통해 KS M ISO 7619-1「가황고무 및 열가소성 고무-압입경도 측정방법-제1부: 듀로미터법(쇼어 경도)」에 실린 측정 방법에 따라 쇼어 A 경도(타입 A 듀로메터 경도)를 측정하였다.

[0078] **<실험예 3 - 내마모 감량 측정>**

[0079] 상기 제조예 1 내지 3 및 비교제조예 1 내지 6에서 제조된 플렉소 인쇄판용 감광성 수지 조성물을 토대로 디씨피주식회사의 인쇄판 제조기를 이용하여 액정 배향막 인쇄용의 시트형 플렉소 인쇄판을 제작하였다. 그 후 디씨피주식회사의 내마모시험기준(마모륜 : H-18, 회전수 : 3000회, 하중 : 250g)으로 상기 제조된 플렉소 인쇄판의 내마모성을 평가하였다.

[0080] 상기 실험예 1 내지 3의 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5

[0081]

평가항목	제조예 1	제조예 2	제조예 3	비교 제조예 1	비교 제조예 2	비교 제조예 3	비교 제조예 4	비교 제조예 5	비교 제조예 6
중량변화율(%)	3	5	4	9	10.5	14	11	12.5	13
경도(쇼어 A)	53	51	52	59	40	45	41	48	42
마모감량(mg)	19.1	19.5	18.3	29.8	21.6	25.4	22.5	21.9	24.1

[0082] 표 5의 제조예 1 내지 3 및 비교제조예 1 내지 6의 결과로부터, 본 발명의 제조예 1 내지 3의 감광성 수지 조성물로 제조된 플렉소 인쇄판의 중량 변화 및 마모감량률이 비교제조예 1 내지 6에 비해 낮음을 확인할 수 있다.

[0083] 이에, 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 수지 조성물의 용제에 대한 내구성이 향상되었음을 확인할 수 있다.