

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97113158

608J 3128 (2006.01)

※ 申請日期： 97.4.11

※IPC 分類：

608F 21638 (2006.01)

B41M 5738 (2006.01)

G03F 71038 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

交聯聚乙烯縮醛樹脂之製造方法及交聯聚乙烯縮醛樹脂

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

積水化學工業股份有限公司

Sekisui Chemical Co., Ltd.

代表人：(中文/英文)

大久保 尚武 / OKUBO, NAOTAKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本大阪府大阪市北區西天滿 2 丁目 4 番 4 號

4-4, Nishitemma 2-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-8565 Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 廣瀨 由貴 / HIROSE, YUKI

2. 竹原 寬明 / TAKEHARA, HIROAKI

3. 一谷 基邦 / ICHITANI, MOTOKUNI

4. 前田 貴之 / MAEDA, TAKAYUKI

國 籍：(中文/英文)

1.2.3.4. 日本 / Japan

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、2007.04.11、JP2007-103775
2. 日本、2007.05.23、JP2007-137214
3. 日本、2007.05.23、JP2007-137215
4. 日本、2007.05.23、JP2007-137216
5. 日本、2007.10.01、JP2007-258080
6. 日本、2007.10.01、JP2007-258082
7. 日本、2007.10.01、JP2007-258083

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

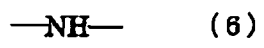
須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。



六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(無)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種交聯聚乙炔縮醛樹脂之製造方法及使用該交聯聚乙炔縮醛樹脂之製造方法所製成的交聯聚乙炔縮醛樹脂，該交聯聚乙炔縮醛樹脂之製造方法可藉由不使用交聯劑之簡便方法製造機械强度高、耐溶劑性優異之交聯聚乙炔縮醛樹脂，從而可解決片材侵害(sheet attack)、強度不足、黏度之經時穩定性等問題。

又，本發明係關於一種熱轉印墨水片材之製造方法，其可藉由不使用交聯劑之簡便方法獲得具有充分之機械強度的交聯聚乙炔縮醛樹脂，從而可解決熱轉印墨水片材之強度不足或耐熱性降低的問題。

進而，本發明係關於一種平版(offset)印刷版之製造方法、負型光阻之製造方法、以及負型光阻用樹脂組成物，上述製造方法可藉由不使用交聯劑之簡便方法製造具有優異感光性及鹼清洗性的交聯聚乙炔縮醛樹脂，從而例如於進行曝光-顯影步驟時，不會殘留不要部分，或者不會溶解必需部分。

【先前技術】

先前，聚乙炔縮醛樹脂由於其於強韌性、造膜性、顏料等無機、有機粉體等之分散性、對塗佈面之接著性等方面優異，因而可用於例如墨水、塗料、燒上彩花用琺瑯、伐銹底漆(wash primer)、陶瓷生胚片等之用途。

又，進一步提高聚乙炔縮醛樹脂之強度或耐溶劑性的

方法，在各種領域已有所研究，目前進行有於聚乙烯縮醛樹脂中添加交聯劑後，進行加熱處理，而使聚乙烯縮醛樹脂於分子間交聯的方法等。

例如，專利文獻 1 中揭示有將聚乙烯縮醛樹脂與異氰酸酯樹脂混合而使其硬化的方法。專利文獻 2 及專利文獻 3 中揭示有藉由熱硬化製作硬化膜的方法。又，專利文獻 4 中揭示有藉由電子束等光照射，使羥基之氫取代為 N-亞甲基丙烯醯胺的聚乙烯縮丁醛進行交聯、硬化的方法。

然而，該等方法中，必須於硬化時添加交聯劑或聚合起始劑等用以引發交聯反應之成分，或者預先於聚乙烯縮醛樹脂中添加上述成分，因此，有於溶液狀態下保存穩定性欠缺的問題、或用以引發交聯反應之成分殘留所引起的著色、劣化等問題。此外，亦存在導致步驟變得複雜化之問題。

又，專利文獻 2 及專利文獻 3 之方法中，雖藉由熱硬化來進行交聯反應，但有如下問題：其於被塗佈材料之耐熱性差，或於製程中無法加熱時而無法使用之問題；或者交聯不充分而導致片材破損等問題。又，如專利文獻 3 之實施例所揭示，亦存在如下課題：於不進行加熱時，至交聯之前需要相當長的時間等。進而有於照射電子束或 X 射線時，會導致聚乙烯縮醛樹脂產生分解等之問題。

因此，業界期待無須添加光聚合起始劑或丙烯酸單體等交聯劑，便可製造具有充分交聯度，且耐溶劑性優異之交聯聚乙烯縮醛樹脂的方法。

又，作為聚乙烯縮醛樹脂之用途之一，可列舉作為熱轉印墨水片材之材料的用途。

自先前以來，作為生成並記錄文字或影像之方法之一，使用有熱轉印方式。如此之熱轉印方式係將分散有顏料或染料之墨水片材重疊在熱轉印墨水受像片材上，再自墨水片材上進行加熱，藉此將顏料或染料轉印至熱轉印墨水受像片材上生成影像的方法。如此之熱轉印方式主要大致分為熔融型及染料昇華型。其中，染料昇華型用於照相印刷，醫療、分析儀器輸出終端，ID卡之照相印刷用途等，隨著近年之數位化，業界期待其未來之發展。

作為如此之染料昇華型熱轉印墨水片材，例如可使用：於支持體之單面上依序形成黃色、深紅色及青色等之墨水層，及用以對轉印後之影像賦予耐光堅牢性之保護層而成者。

近年來，作為用於染料昇華型熱轉印方式之熱轉印墨水片材，正要求可因應高速印刷者。特別是，對於熱轉印墨水片材之墨水層，要求於耐熱性、耐候性、墨水保持性等方面優異者；而關於保護層，於轉印至受像紙後，將其積層於外表面，因此，需要黏合樹脂成分之强度高且耐擦傷性優異。

然而，將先前之聚乙烯縮醛樹脂用於熱轉印墨水片材之墨水層或保護層時，其耐熱性或強度不足，無法應付高速印刷。

又，正研究使用玻璃轉移溫度高之黏合樹脂，或者使

用聚合度高之黏合樹脂等，以提高耐熱性或強度，但存在如下問題：溶解黏合樹脂所需之時間變長；或因塗佈於基材時所調製之溶液的黏度提高，而使泵輸送性降低，從而導致生產性降低。

針對提高此種領域所使用之聚乙烯縮醛樹脂強度的方法，已自各種角度進行研究，例如目前進行有：於聚乙烯縮醛樹脂中添加交聯劑後，進行加熱處理，使聚乙烯縮醛樹脂於分子間產生交聯的方法等。

專利文獻 1~4 中揭示有因應該等課題之聚乙烯縮醛樹脂的硬化、交聯方法。然而，該等方法需要於硬化時添加交聯劑或聚合起始劑等用以引發交聯反應之成分，或預先於聚乙烯縮醛樹脂中添加上述成分，因此，有於溶液狀態下之保存穩定性的問題，或用以引發交聯反應之成分的殘留所引起的著色、劣化等問題。此外，亦有導致步驟複雜化之問題。

又，專利文獻 2 及專利文獻 3 之方法雖係藉由熱硬化來進行交聯反應，但其存在如下問題：於被塗佈材之耐熱性差、或製程中無法加熱時而無法使用之問題；或交聯不充分而導致片材破損等問題。又，如專利文獻 3 之實施例所揭示，亦存在如下問題：於不進行加熱時，實現交聯之前需要相當長的時間等。進而有於照射電子束或 X 射線時，會導致聚乙烯縮醛樹脂分解等之問題。

因此，業界期待無須添加光聚合起始劑或丙烯酸單體等交聯劑，便可獲得具有充分交聯度且機械强度高之交聯

聚乙炔縮醛樹脂的方法。

又，聚乙炔縮醛樹脂可用作分散有導電性粉末、陶瓷粉末等無機微粒子之無機微粒子分散漿料之黏合劑。作為將無機微粒子分散漿料成型為既定形狀之方法，目前進行有利用網版印刷或平版印刷等印刷方式之成型方法，其中，平版印刷由於直線之印刷性非常優異且版之強度高，故嘗試將其應用於電漿顯示器之位址電極或匯流電極等。

藉由平版印刷法進行印刷時所使用之平版印刷版，可藉由對感光性材料層照射紫外線進行顯影，而形成圖案，近年來，圖案之微細化不斷發展，伴隨於此，係要求提高成為凸部之樹脂層的形狀保持力。聚乙炔縮醛樹脂，其對基材之接著性及膜強度優異，但有無法進行圖案化的問題。另一方面，已嘗試於先前之圖案化材料中添加聚乙炔縮醛樹脂而使其兼具圖案化性及保持力，於使用如此之方法時，雖然凸部之形狀保持力有所提高，但由於聚乙炔縮丁醛難以溶解於鹼清洗液，故會引起清洗不良，其結果會產生平版印刷版之凹凸變得不清晰的問題。

針對提高聚乙炔縮醛樹脂之強度或耐溶劑性的方法，業界已自各種角度進行研究，例如目前進行有：於聚乙炔縮醛樹脂中添加交聯劑後，進行加熱處理，使聚乙炔縮醛樹脂於分子間產生交聯的方法等。

例如，專利文獻 1~4 中揭示有因應該等課題之聚乙炔縮醛樹脂的硬化、交聯方法。然而，專利文獻 2 或 3 之方法係藉由加熱來進行硬化，故並不適於形成圖案。又，若

藉由專利文獻 4 之方法，則必需在製造聚乙炔縮丁醛後，藉由後反應於其上加成 N-亞甲基丙炔醯胺基，因此，有製造成本提高，後反應所使用之觸媒等有所殘存，可能會導致著色或保存穩定性降低的問題。又，由於硬化時需要使用觸媒，故存在保存穩定性、或觸媒之殘存所引起的變色或劣化等問題。

因此，業界期待一種可獲得與基材之接著性高、膜強度高、且即使不添加觸媒但藉由照射紫外線等便可產生交聯之聚乙炔縮醛系樹脂的方法。

專利文獻 1：日本專利特開 2006-156493 號公報

專利文獻 2：日本專利特表 2006-522863 號公報

專利文獻 3：日本專利特表 2006-523754 號公報

專利文獻 4：日本專利特公平 7-14973 號公報

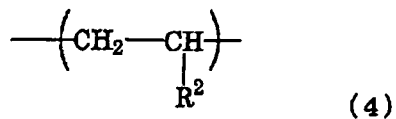
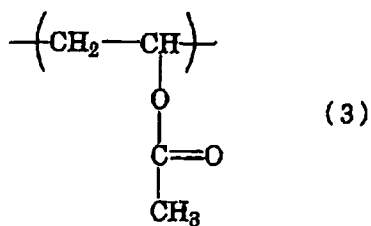
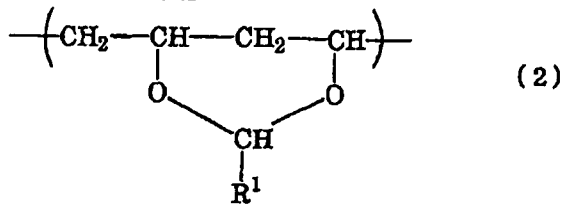
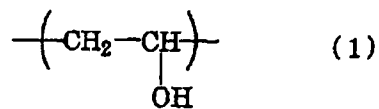
【發明內容】

本發明係鑒於上述現狀而成，其目的在於提供一種交聯聚乙炔縮醛樹脂之製造方法及使用該交聯聚乙炔縮醛樹脂之製造方法所製造之交聯聚乙炔縮醛樹脂，該製造方法可藉由不使用交聯劑之簡便方法來製造機械強度高且耐溶劑性優異之交聯聚乙炔縮醛樹脂，從而解決片材侵害、強度不足、黏度之經時穩定性等問題。

又，本發明之目的在於提供一種熱轉印墨水片材之製造方法，其可藉由不使用交聯劑之簡便方法獲得具有充分機械強度之交聯聚乙炔縮醛樹脂，從而可解決熱轉印墨水片材之強度不足或耐熱性降低的問題。

進而，本發明之目的在於提供一種平版印刷版之製造方法、負型光阻之製造方法、以及負型光阻用樹脂組成物，上述製造方法可藉由不使用交聯劑之簡便方法製造具有優異感光性及鹼清洗性之交聯聚乙烯縮醛樹脂，從而例如於進行曝光-顯影步驟時，不會殘留不要部分，或者不會溶解必需部分。

本發明係一種交聯聚乙烯縮醛樹脂之製造方法，其具有對至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位之聚乙烯縮醛樹脂，照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線的步驟。



式中， R^1 表示氫原子或碳數為 1~20 之烴基， R^2 表示具有合計 2 個以上之選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基的基團。



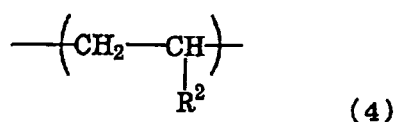
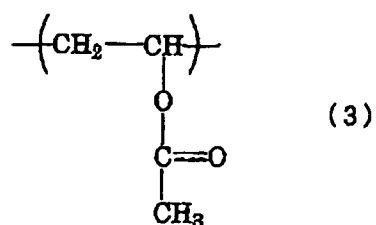
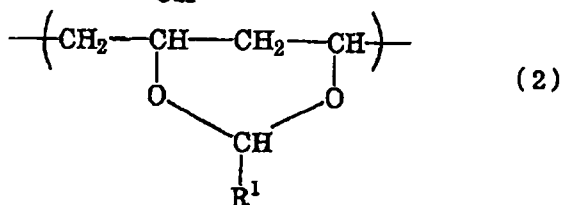
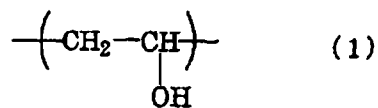


以下，對本發明進行詳細說明。

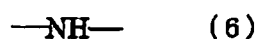
本發明者等人經潛心研究，結果發現：於對具有既定結構單位之聚乙烯縮醛樹脂照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線，以使聚乙烯縮醛樹脂交聯時，不使用交聯劑而藉由簡便方法，即可獲得具有高交聯度之交聯聚乙烯縮醛樹脂，如此之交聯聚乙烯縮醛樹脂具有充分之機械強度且耐溶劑性亦優異，從而完成本發明。

本發明之交聯聚乙烯縮醛樹脂之製造方法中，進行有對至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位的聚乙烯縮醛樹脂，照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線之步驟。

上述步驟中，使用至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位的聚乙烯縮醛樹脂：



式中， R^1 表示氫原子或碳數為 1~20 之烴基， R^2 表示具有合計 2 個以上之選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基的基團。



上述聚乙烯縮醛樹脂中，以上述通式(1)表示之乙烯醇單位之含量的較佳下限為 17 莫耳%，較佳上限為 40 莫耳%。若不足 17 莫耳%，則對溶解時所使用之有機溶劑的溶解性降低。若超過 40 莫耳%，則變得容易吸濕，故於用作黏合樹脂時，保存穩定性變差。

上述聚乙烯縮醛樹脂中，以上述通式(2)表示之縮醛單位之含量的較佳下限為 35 莫耳%，較佳上限為 80 莫耳%。若不足 35 莫耳%，則變得不溶於溶解時所使用之有機溶劑。若超過 80 莫耳%，則殘存羥基量降低，而使所獲得之交聯聚乙烯縮醛樹脂的強度降低。

再者，於本說明書中，作為縮醛度之計算方法，由於聚乙烯縮醛樹脂之縮醛基係將 2 個羥基縮醛化所獲得者，故採用計數經縮醛化之 2 個羥基的方法，來計算縮醛度之莫耳%。

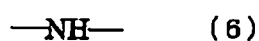
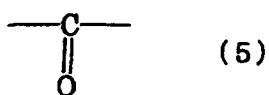
以上述通式(2)表示之縮醛單位中，較佳為 R^1 係由氫原子、甲基及/或丁基所構成。更佳為 R^1 係由甲基及丁基所構成。藉由使用如此之聚乙烯縮醛樹脂，可實現乙烯醇

單位之分子內氫鍵力與縮醛單位之立體阻礙的平衡，可以少量能量進行交聯反應，而獲得機械強度、耐溶劑性、柔軟性、接著性等各種特性優異之交聯聚乙烯縮醛樹脂。

上述聚乙烯縮醛樹脂中，以上述通式(3)表示之乙醯單位之含量的較佳下限為 0.1 莫耳%，較佳上限為 25 莫耳%。若超出上述範圍，則原料之聚乙烯醇之溶解性會降低，而使縮醛化反應變得困難。較佳上限為 15 莫耳%。

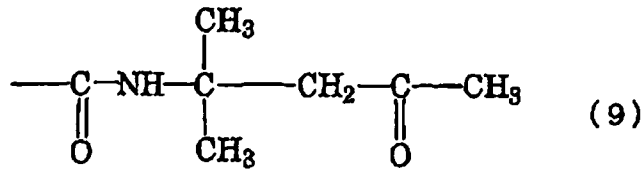
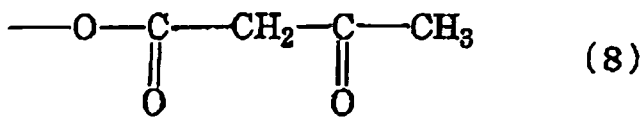
上述聚乙烯縮醛樹脂中，以上述通式(4)表示之結構單位具有交聯性，藉由照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線，而與其他分子中之官能基形成交聯結構。因此，硬化後之交聯聚乙烯縮醛樹脂，成為具有高機械強度並且具有適度彈性者。

以上述通式(4)表示之結構單位中，較佳為 R^2 具有：選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基彼此直接鍵結之部分，或透過與選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基不同的 1 個官能基而鍵結之部分。



以上述通式(4)表示之結構單位中，作為上述 R^2 ，例如可列舉：以下述通式(8)表示之基團、以下述通式(9)表示之

基團等。



上述聚乙烯縮醛樹脂中，以上述通式(4)表示之結構單位之含量的較佳下限為 0.01 莫耳%，較佳上限為 50 莫耳%。若不足 0.01 莫耳%，則無法充分獲得形成交聯結構所產生之效果，並會導致機械強度降低。若超過 50 莫耳%，則所獲得之交聯體之交聯度變得過高，而使可撓性降低。

上述聚乙烯縮醛樹脂之聚合度之較佳下限為 200，較佳上限為 4000。藉由將聚合度設為上述範圍內，則所獲得之交聯體於機械強度等方面優異。

作為製造上述聚乙烯縮醛樹脂之方法，例如可列舉：於製造上述 R^2 為以通式(8)表示之基團的聚乙烯縮醛樹脂時，將具有 β -二羰基之改質聚乙烯醇進行縮醛化之方法、與將未改質之聚乙烯醇進行縮醛化之後，使 β -二羰基加成之方法等。較佳為將具有 β -二羰基之改質聚乙烯醇進行縮醛化之方法。

作為上述 β -二羰基之加成方法，並無特別限定，可使用先前公知之方法，例如可列舉：於二甲亞砜(DMSO)溶液中，添加 4-亞甲基-2-氧雜環丁酮等之方法等。

作為上述縮醛化之方法，並無特別限定，可使用先前公知之方法，例如可列舉：於酸觸媒存在下，於改質聚乙

烯醇之水溶液、醇溶液、水/醇混合溶液、二甲亞砜(DMSO)溶液中添加各種醛之方法等。

作為上述縮醛化所使用之醛，並無特別限定，例如可列舉：甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、庚醛、2-乙基己醛、環己醛、糠醛、乙二醛、戊二醛、苯甲醛、2-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、對羥基苯甲醛、間羥基苯甲醛、苯乙醛、 β -苯丙醛等。其中，較佳為分別單獨使用乙醛及丁醛，或者併用乙醛與丁醛。

作為上述酸觸媒，並無特別限定，有機酸、無機酸均可使用，例如可列舉：醋酸、對甲苯磺酸、硝酸、硫酸、鹽酸等。

為了終止上述縮醛化之反應，較佳為利用鹼進行中和。作為上述鹼，並無特別限定，例如可列舉：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氨水、醋酸鈉、碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀、碳酸氫鉀等。

又，較佳為於上述中和步驟前後，使用水等清洗所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂。再者，為了防止清洗水中所含之雜質的混入，更佳為以純水進行清洗。

本發明中，藉由進行對上述聚乙烯縮醛樹脂照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線的步驟，可使上述聚乙烯縮醛樹脂產生交聯。本發明中，藉由光照射而非加熱處理而使上述聚乙烯縮醛樹脂產生交聯，由此可藉由簡便方法獲得交聯聚乙烯縮醛樹脂。又，由於不添加交聯劑亦可產生交聯，故可獲得黏度穩定性優異之交聯聚乙烯縮醛樹

脂。

又，藉由使用上述聚乙烯縮醛樹脂，不使用電子束或 X 射線，即可獲得交聯度高之交聯聚乙烯縮醛樹脂。藉此，可防止於照射電子束或 X 射線時所引起之聚乙烯縮醛樹脂之分解，並且可利用簡易裝置來進行聚乙烯縮醛樹脂之交聯、硬化。

於照射上述波長未滿 200 nm 之光時，會引起樹脂分解；於照射超過 365 nm 之光時，交聯變得不充分。較佳為 215~280 nm。又，上述波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線，既可為連續光譜之光，亦可為線光譜之光。再者，於上述紫外線為連續光譜之光時，為至少包含波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線者即可。

作為照射上述波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線時之光源，若可發出上述波長之紫外線，則並無特別限定，例如可使用：超高壓水銀燈、高壓水銀燈、低壓水銀燈、金屬鹵素燈、準分子燈、冷陰極管、紫外光發光二極體 (Ultraviolet Light-Emitting Diodes, UV-LED) 燈、鹵素燈、高頻感應型 UV 燈等。

本發明之交聯聚乙烯縮醛樹脂之製造方法，例如可用於如下各種用途：墨水、塗料、燒上彩花用珐瑯、伐銹底漆、染料昇華用塗料、分散劑、接著劑、陶瓷生胚片、電極漿料、積層陶瓷電容器、熱顯影性感光材料、光阻劑、密封劑、用於製造電漿顯示面板之乾膜光阻、介電層、壓電膜、平版 (offset) 印刷漿料、固體氧化物型燃料電池用

電解質膜、夾層玻璃用中間膜、增層(build up)基板、樹脂濾光片、壓粉成型體、電漿顯示面板之隔壁層(rib)、中空微粒子、反射片材、偏光膜、相位差膜等。

例如，夾層玻璃用中間膜之製造中，於使用本發明之方法時，藉由交聯，即便於高溫時亦可維持中間膜之黏度，因此，於積層玻璃時，可防止玻璃產生偏移。

增層基板之製造中，於使用本發明之方法時，因交聯而不易產生吸濕或變形，故可提高所獲得之增層基板之吸濕性或尺寸穩定性，並可防止基板發生翹曲等異常情況。

樹脂濾光片之製造中，於使用本發明之方法時，即於獲得含有既定之聚乙烯縮醛樹脂之成型體後，照射本發明所規定之紫外線時，可獲得具有高交聯度之聚乙烯縮醛樹脂，其結果可大幅提高所獲得之樹脂濾光片之耐久性。

又，壓粉成型體之製造中，於使用本發明之方法時，因交聯而可大幅提高壓粉成型體之機械強度，並可防止壓粉成型體發生破裂、缺損等異常情況。

構成電漿顯示面板之隔壁層之製造中，於使用本發明時，可提高隔壁層前驅物之強度，並可藉由噴砂處理進行成型，因此，可非常良好地用於成批燒成之製造方法。又，構成電漿顯示面板之隔壁層之製造中，可對隔壁層用漿料賦予 UV 硬化性，因此，即便不進行噴砂處理，亦可藉由顯影形成隔壁層。

進而，於用於平版印刷漿料時，即便不使用交聯劑，亦可進行圖案化、顯影，因此，可防止劣化或變色，而獲

得形狀保持性優異之平版印刷漿料。

中空微粒子之製造中，於使用本發明之方法時，因交聯而提高強度，藉此可保持形狀，因此可實現粒子之小粒徑化。

進而，反射片材之製造中，於使用本發明之方法時，藉由交聯，可大幅提高由聚乙烯縮醛樹脂所構成之片材與蒸鍍鋁層之接著性，因此可防止發生兩者剝離等異常情況。

偏光膜之製造中，於使用本發明之方法時，因交聯而不易產生吸濕，故即便不形成保護層，亦可防止膜發生翹曲等異常情況。

相位差膜之製造中，於使用本發明之方法時，藉由交聯可提高耐熱性，因此亦可應付耐久性試驗。

藉由使用本發明之交聯聚乙烯縮醛樹脂之製造方法，可獲得交聯聚乙烯縮醛樹脂。如此之交聯聚乙烯縮醛樹脂亦為本發明之一。

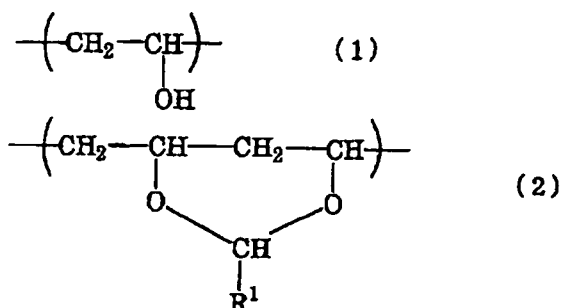
本發明之交聯聚乙烯縮醛樹脂，藉由使用上述之製造方法，可成為具有充分機械強度且耐溶劑性亦優異者。藉此，可防止發生片材侵害或生胚片破損等異常情況。

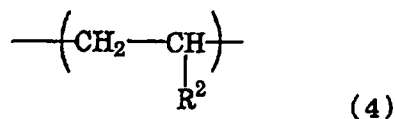
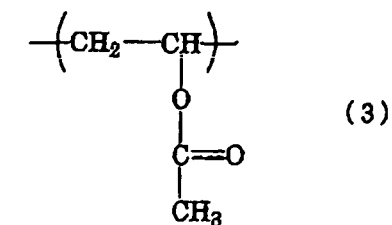
又，於交聯時，並不使用交聯劑或光聚合起始劑等用以引發交聯反應之成分，因此，於將本發明之交聯聚乙烯縮醛樹脂製成溶液狀態時，可實現高保存穩定性。

進而，不存在因交聯劑等之殘留所引起的著色、劣化等問題。

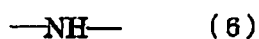
本發明之交聯聚乙烯縮醛樹脂，除先前之聚乙烯縮醛樹脂所具有的強韌性、造膜性、顏料等無機、有機粉體等之分散性等特性以外，可獲得先前之聚乙烯縮醛樹脂所不具有的優異之機械強度及耐溶劑性。由於本發明之交聯聚乙烯縮醛樹脂具有該等優點，故例如可用於如下各種用途：墨水、塗料、燒上彩花用珐瑯、伐銹底漆、染料昇華用塗料、分散劑、接著劑、陶瓷生胚片、電極漿料、積層陶瓷電容器、熱顯影性感光材料、光阻劑、密封劑、用於製造電漿顯示面板之乾膜光阻、介電層、壓電膜、平版印刷漿料、固體氧化物型燃料電池用電解質膜、夾層玻璃用中間膜、增層基板、樹脂濾光片、壓粉成型體、電漿顯示面板之隔壁層、中空微粒子、反射片材、偏光膜、相位差膜等。

本發明之熱轉印墨水片材之製造方法，係於支持體之至少一個面上形成墨水層及/或保護層之熱轉印墨水片材之製造方法，其具有如下步驟：將含有至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位的聚乙烯縮醛樹脂、及有機溶劑的樹脂組成物塗佈於支持體之步驟，將上述樹脂組成物進行乾燥的步驟，及藉由照射波長在 200~365 nm 範圍內之紫外線而使其產生交聯的步驟。





式中， R^1 表示氫原子或碳數為 1~20 之烴基， R^2 表示具有合計 2 個以上之選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基的基團。



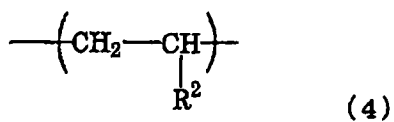
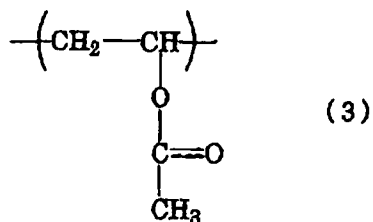
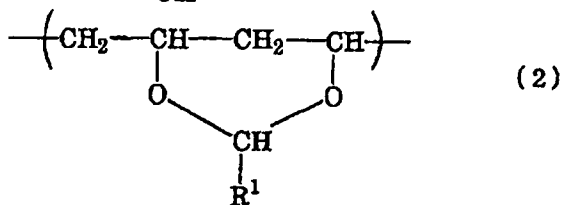
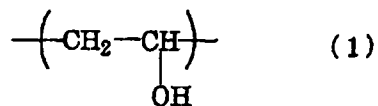
本發明者等人經潛心研究，結果發現：於塗佈含有具有既定結構單位之聚乙稀縮醛樹脂的樹脂組成物並乾燥後，照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線使聚乙稀縮醛樹脂產生交聯時，不使用交聯劑，而以簡便方法獲得具有高交聯度之交聯聚乙稀縮醛樹脂，並且如此之交聯聚乙稀縮醛樹脂具有充分之強度，藉此可解決所獲得之熱轉印墨水片材之墨水層及/或保護層的強度不足或耐熱性下降的問題，從而完成本發明。

藉由使用本發明之製造方法，可大幅提高所獲得之交聯聚乙稀縮醛樹脂的耐熱性或機械強度，亦可因應印刷之高速化。

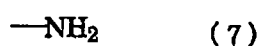
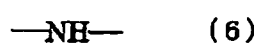
本發明中，墨水層及/或保護層係藉由如下方式形成

者：將含有至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位之聚乙烯縮醛樹脂、及有機溶劑的樹脂組成物塗佈於支持體，並將其乾燥而獲得墨水層前驅物及/或保護層前驅物後，對上述墨水層前驅物及/或保護層前驅物照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線，藉此使其產生交聯。

上述聚乙烯縮醛樹脂至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位。



式中， R^1 表示氫原子或碳數為 1~20 之烴基， R^2 表示具有合計 2 個以上之選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基的基團。



上述聚乙烯縮醛樹脂中，以上述通式(1)表示之乙烯醇

單位之含量的較佳下限為 17 莫耳%，較佳上限為 40 莫耳%。若不足 17 莫耳%，則對溶解時所使用之有機溶劑的溶解性降低。若超過 40 莫耳%，則變得容易吸濕，故於用作黏合樹脂時，保存穩定性變差。

上述聚乙烯縮醛樹脂中，以上述通式(2)表示之縮醛單位之含量的較佳下限為 35 莫耳%，較佳上限為 80 莫耳%。若不足 35 莫耳%，則變得不溶於溶解時所使用之有機溶劑。若超過 80 莫耳%，則殘存羥基量降低，而使所獲得之交聯聚乙烯縮醛樹脂的強度降低。

再者，本說明書中，作為縮醛度之計算方法，由於聚乙烯縮醛樹脂之縮醛基係將 2 個羥基縮醛化所得者，故採用計數經縮醛化之 2 個羥基的方法，來計算縮醛度之莫耳%。

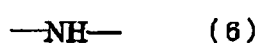
以上述通式(2)表示之縮醛單位中，較佳為 R^1 係由氫原子、甲基及丁基所構成。藉由使用如此之聚乙烯縮醛樹脂，可獲得機械強度、耐溶劑性等各種性質優異之交聯聚乙烯縮醛樹脂。

上述聚乙烯縮醛樹脂中，以上述通式(3)表示之乙醯單位之含量的較佳下限為 0.1 莫耳%，較佳上限為 25 莫耳%。若超出上述範圍，則原料之聚乙烯醇之溶解性會降低，而使縮醛化反應變得困難。較佳上限為 15 莫耳%。

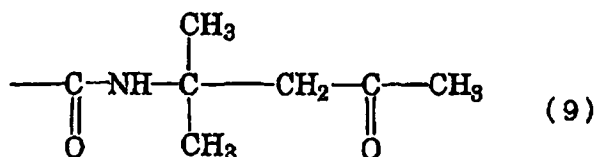
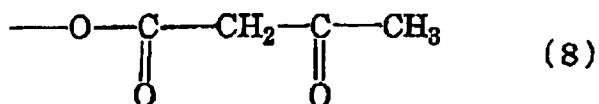
上述聚乙烯縮醛樹脂中，以上述通式(4)表示之結構單位具有交聯性，藉由照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線，而可與其他分子中之官能基形成交聯結構。因此，

硬化後之交聯聚乙炔縮醛樹脂係成為具有高機械強度並且具有適度彈性者。

以上述通式(4)表示之結構單位中，較佳為 R^2 具有：選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基彼此直接鍵結之部分，或透過與選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基不同的 1 個官能基而鍵結之部分。



以上述通式(4)表示之結構單位中，作為上述 R^2 ，例如可列舉：以下述通式(8)表示之基團、以下述通式(9)表示之基團等。



上述聚乙炔縮醛樹脂中，以上述通式(4)表示之結構單位之含量的較佳下限為 0.01 莫耳%，較佳上限為 50 莫耳%。若不足 0.01 莫耳%，則無法充分獲得形成交聯結構所產生之效果，並會導致機械強度降低。若超過 50 莫耳%，則所獲得之交聯體之交聯度變得過高，而使可撓性降低。

上述聚乙烯縮醛樹脂之聚合度之較佳下限為 200，較佳上限為 4000。藉由將聚合度設為上述範圍內，可使所獲得之交聯體於機械強度等方面達到優異。

作為製造上述聚乙烯縮醛樹脂之方法，例如可列舉：於製造上述 R^2 為以通式(8)表示之基團的聚乙烯縮醛樹脂時，將具有 β -二羰基之改質聚乙烯醇進行縮醛化的方法、與將未改質之聚乙烯醇進行縮醛化之後，使 β -二羰基加成之方法等。較佳為將具有 β -二羰基之改質聚乙烯醇進行縮醛化。

作為上述縮醛化之方法，並無特別限定，可使用先前公知之方法，例如可列舉：於酸觸媒存在下，於改質聚乙烯醇之水溶液、醇溶液、水/醇混合溶液、二甲亞砜(DMSO)溶液中添加各種醛之方法等。

作為上述縮醛化所使用之醛，並無特別限定，例如可列舉：甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、庚醛、2-乙基己醛、環己醛、糠醛、乙二醛、戊二醛、苯甲醛、2-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、對羥基苯甲醛、間羥基苯甲醛、苯乙醛、 β -苯丙醛。其中，較佳為分別單獨使用乙醛及丁醛，或者併用乙醛與丁醛。

作為上述酸觸媒，並無特別限定，有機酸、無機酸均可使用，例如可列舉：醋酸、對甲苯磺酸、硝酸、硫酸、鹽酸等。

為了終止上述縮醛化之反應，較佳為利用鹼進行中和。作為上述鹼，並無特別限定，例如可列舉：氫氧化鈉、氫

氧化鉀、氨水、醋酸鈉、碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀、碳酸氫鉀等。

又，較佳為於上述中和步驟前後，使用水等清洗所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂。再者，為了防止清洗水中所含之雜質之混入，更佳為以純水進行清洗。

本發明之熱轉印墨水片材之製造方法所使用之樹脂組成物，既可用於形成上述墨水層，亦可用於形成上述保護層。

於將上述樹脂組成物用於形成上述墨水層時，可調配黃色、深紅色、青色等之染料。再者，作為上述染料，可使用先前公知之各種染料。

本發明中，可藉由進行如下步驟，而使上述聚乙烯縮醛樹脂產生交聯：即，將上述樹脂組成物塗佈於支持體，並將其乾燥獲得墨水層前驅物及/或保護層前驅物後，對上述墨水層前驅物及/或保護層前驅物照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線。

本發明中，藉由光照射而非加熱處理使上述聚乙烯縮醛樹脂產生交聯，因而可藉由簡便方法獲得具有充分之機械強度且耐溶劑性亦優異之交聯聚乙烯縮醛樹脂。

又，藉由使用上述聚乙烯縮醛樹脂，不使用電子束或 X 射線，即可獲得交聯度高之交聯聚乙烯縮醛樹脂。藉此，可防止於照射電子束或 X 射線時所引起之聚乙烯縮醛樹脂之分解，並且可利用簡易裝置來進行聚乙烯縮醛樹脂之交聯、硬化。

於照射上述波長未滿 200 nm 之光時，會引起樹脂分解；於照射超過 365 nm 之光時，交聯變得不充分。較佳為 215~280 nm。

又，上述波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線，既可為連續光譜之光，亦可為線光譜之光。再者，於上述紫外線為連續光譜之光時，為至少包含波長在 200~365 nm 之範圍內的紫外線者即可。

作為照射上述波長在 200~365 nm 之範圍內的紫外線時之光源，若可發出上述波長之紫外線，則並無特別限定，例如可使用：超高壓水銀燈、高壓水銀燈、低壓水銀燈、金屬鹵素燈、準分子燈、冷陰極管、UV-LED 燈、鹵素燈、高頻感應型 UV 燈等。

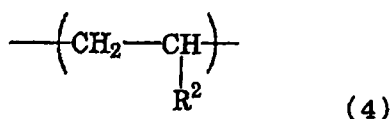
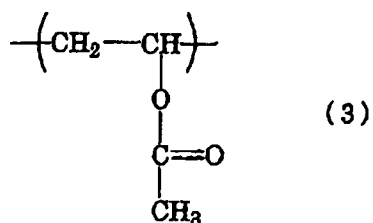
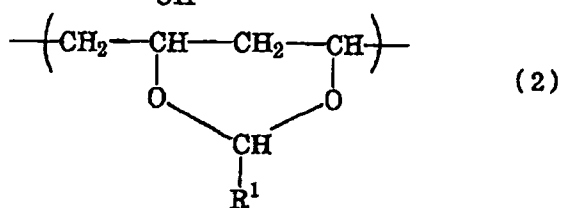
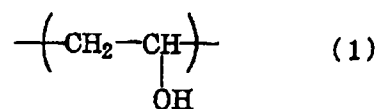
作為本發明之熱轉印墨水片材之製造方法中所使用之支持體、有機溶劑，並無特別限定，可使用通常用作熱轉印墨水片材之材料者。

又，對於將本發明之熱轉印墨水片材之製造方法中之樹脂組成物塗佈於支持體的步驟、乾燥步驟，並無特別限定，可使用先前公知之方法。

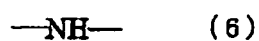
又，本發明之熱轉印墨水片材之製造方法中，於形成墨水層及保護層，並對墨水層照射紫外線時，對於保護層，既可預先進行紫外線照射使其產生交聯而提高強度，亦可於熱轉印至受像片材上之後、或與熱轉印同時進行紫外線照射，而使其產生交聯。

本發明之平版印刷版之製造方法，係具有如下步驟之

製造方法：調製含有至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位之聚乙烯縮醛樹脂、及有機溶劑的平版印刷版用樹脂組成物的步驟、及藉由對上述平版印刷版用樹脂組成物照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線進行交聯的步驟。

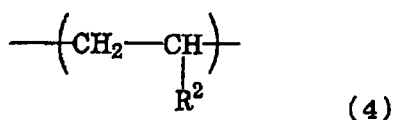
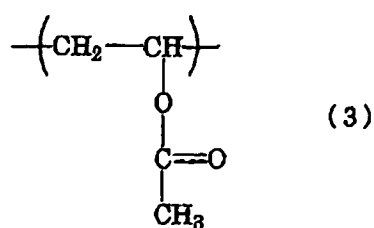
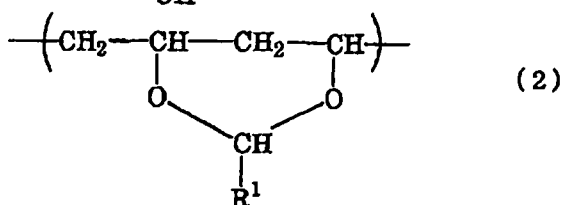
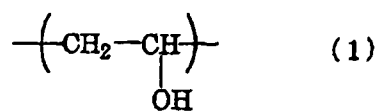


式中， R^1 表示氫原子或碳數為 1~20 之烴基， R^2 表示具有合計 2 個以上之選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基的基團。

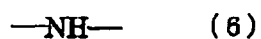


本發明之負型光阻之製造方法係具有如下步驟之製造方法：調製含有至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位之聚乙烯縮醛樹脂、及有機溶劑的負型光阻

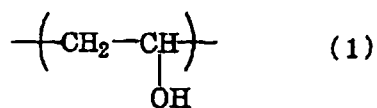
用樹脂組成物的步驟、及藉由對上述負型光阻用樹脂組成物照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線而進行交聯的步驟。

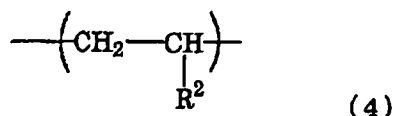
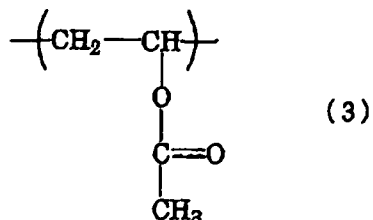
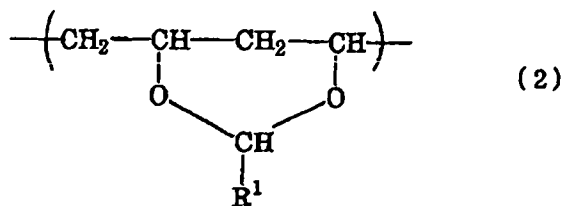


式中， R^1 表示氫原子或碳數為 1~20 之烴基， R^2 表示具有合計 2 個以上之選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基的基團。

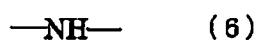


本發明之負型光阻用樹脂組成物，含有至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位之聚乙烯縮醛樹脂、及有機溶劑。





式中， R^1 表示氫原子或碳數為 1~20 之烴基， R^2 表示具有合計 2 個以上之選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基的基團。



以下，對本發明進行詳細說明。

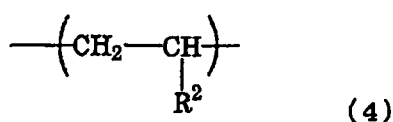
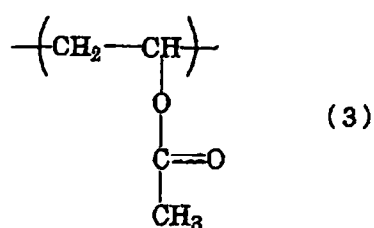
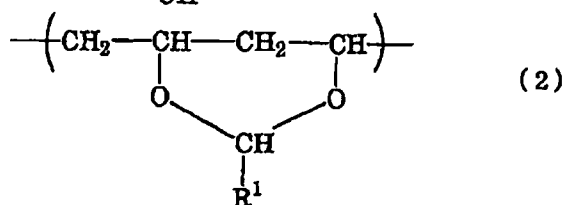
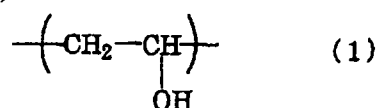
本發明之平版印刷版之製造方法係具有如下步驟之方法：調製含有至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位之聚乙烯縮醛樹脂、及有機溶劑的平版印刷版用樹脂組成物的步驟、及藉由對上述平版印刷版用樹脂組成物照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線而進行交聯的步驟。

本發明者等人經潛心研究，結果發現：於對含有具有既定結構單位之聚乙烯縮醛樹脂的平版印刷版用樹脂組成

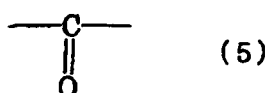
物照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線使聚乙烯縮醛樹脂產生交聯時，可獲得耐溶劑性及強度優異之交聯聚乙烯縮醛樹脂，因此，即便不使用交聯劑，亦可製造形狀保持性優異之平版印刷版。

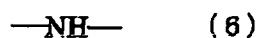
本發明之平版印刷版之製造方法中，進行有如下步驟，即，製作含有至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位之聚乙烯縮醛、及有機溶劑的平版印刷版用樹脂組成物。

上述步驟中，使用至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位的聚乙烯縮醛樹脂。



式中， R^1 表示氫原子或碳數為 1~20 之烴基， R^2 表示具有合計 2 個以上之選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基的基團。





上述聚乙烯縮醛樹脂中，以上述通式(1)表示之乙烯醇單位之含量的較佳下限為 17 莫耳%，較佳上限為 40 莫耳%。若不足 17 莫耳%，則對溶解時所使用之有機溶劑的溶解性降低，或與基材之接著性降低。若超過 40 莫耳%，則變得容易吸濕，故於用作黏合樹脂時，保存穩定性變差。

上述聚乙烯縮醛樹脂中，以上述通式(2)表示之縮醛單位之含量的較佳下限為 35 莫耳%，較佳上限為 80 莫耳%。若不足 35 莫耳%，則變得不溶於溶解時所使用之有機溶劑。若超過 80 莫耳%，則殘存羥基量降低，而使所獲得之交聯聚乙烯縮醛樹脂的強度降低，或與基材之接著性降低。

再者，於本說明書中，作為縮醛度之計算方法，由於聚乙烯縮醛樹脂之縮醛基係將 2 個羥基縮醛化所獲得者，故採用計數經縮醛化之 2 個羥基的方法，來計算縮醛度之莫耳%。

以上述通式(2)表示之縮醛單位中，較佳為 R^1 係由氫原子、甲基及/或丁基所構成。其中，較佳為 R^1 係由甲基及丁基所構成，更佳為 R^1 之甲基與丁基之莫耳比為甲基：丁基 = 10：0~6：4。藉由使用如此之聚乙烯縮醛樹脂，可實現乙烯醇單位之分子內氫鍵力與縮醛單位之立體阻礙的平衡，因此，可以少量能量進行交聯反應，而獲得機械強度、耐溶劑性、柔軟性、接著性等各種特性方面優異之交

聯聚乙烯縮醛樹脂。

上述聚乙烯縮醛樹脂中，以上述通式(3)表示之乙醯單位之含量的較佳下限為 0.1 莫耳%，較佳上限為 25 莫耳%。若超出上述範圍，則原料之聚乙烯醇之溶解性會降低，而使縮醛化反應變得困難。較佳上限為 15 莫耳%。

上述聚乙烯縮醛樹脂中，以上述通式(4)表示之結構單位具有交聯性，藉由照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線，可與其他分子中之官能基形成交聯結構。因此，硬化後之交聯聚乙烯縮醛樹脂之耐溶劑性提高，而使光照射部與非照射部之間產生溶解性之差異。藉由利用該溶解度之差異，可形成目標圖案。又，由於高度交聯部分具有高機械強度，進而與基材之接著性亦優異，故顯影後之凸部的保持力亦較高。

以上述通式(4)表示之結構單位中，較佳為 R^2 具有：選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基彼此直接鍵結之部分，或透過與選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基不同的 1 個官能基而鍵結之部分。



以上述通式(4)表示之結構單位中，作為上述 R^2 ，例如

烯醇之水溶液、醇溶液、水/醇混合溶液、二甲亞砜(DMSO)溶液中添加各種醛之方法等。

作為上述縮醛化所使用之醛，並無特別限定，例如可列舉：甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、庚醛、2-乙基己醛、環己醛、糠醛、乙二醛、戊二醛、苯甲醛、2-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、對羥基苯甲醛、間羥基苯甲醛、苯乙醛、 β -苯丙醛等。其中，較佳為分別單獨使用乙醛及丁醛，或者併用乙醛與丁醛。

作為上述酸觸媒，並無特別限定，有機酸、無機酸均可使用，例如可列舉：醋酸、對甲苯磺酸、硝酸、硫酸、鹽酸等。

為了終止上述縮醛化之反應，較佳為利用鹼進行中和。作為上述鹼，並無特別限定，例如可列舉：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氨水、醋酸鈉、碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀、碳酸氫鉀等。

又，較佳為於上述中和步驟前後，使用水等清洗所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂。再者，為了防止清洗水中所含之雜質之混入，更佳為以純水進行清洗。

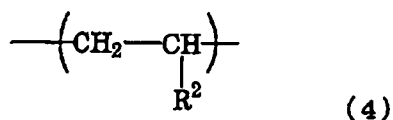
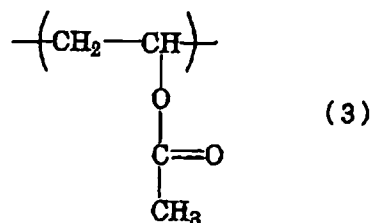
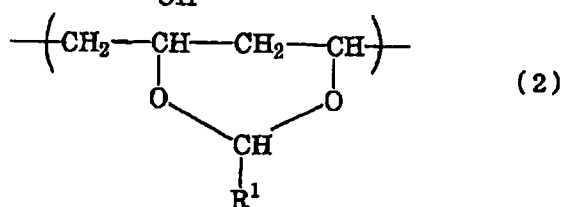
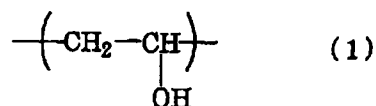
本發明中，藉由進行對上述平版印刷版用樹脂組成物照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線的步驟，而使上述聚乙烯縮醛樹脂產生交聯。

於照射上述波長未滿 200 nm 之光時，會引起樹脂分解；於照射超過 365 nm 之光時，交聯變得不充分。較佳為 215~280 nm。又，上述波長在 200~365 nm 範圍內的紫

外線，既可為連續光譜之光，亦可為線光譜之光。再者，於上述紫外線為連續光譜之光時，為至少包含波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線者即可。

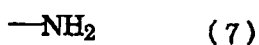
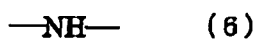
作為照射上述波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線時之光源，若可發出上述波長之紫外線，則並無特別限定，例如可使用：超高壓水銀燈、高壓水銀燈、低壓水銀燈、金屬鹵素燈、準分子燈、冷陰極管、UV-LED 燈、鹵素燈、高頻感應型 UV 燈等。

本發明之負型光阻之製造方法係具有如下步驟之製造方法：製作含有至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位之聚乙烯縮醛樹脂的負型光阻用樹脂組成物的步驟、及對上述負型光阻用樹脂組成物照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線的步驟。



式中， R^1 表示氫原子或碳數為 1~20 之烴基， R^2 表示具有合計 2 個以上之選自由以下述通式(5)表示之官能基、

以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少1種官能基的基團。



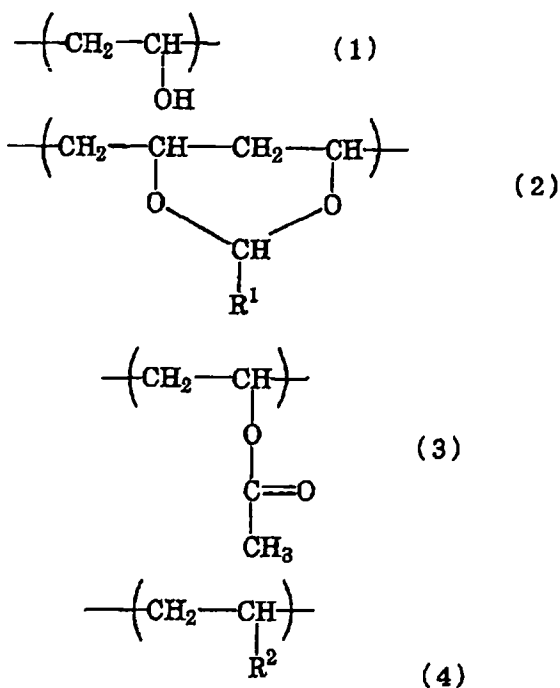
本發明者等人經潛心研究，結果發現：於對含有具有既定結構單位之聚乙烯縮醛樹脂的負型光阻用樹脂組成物照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線使聚乙烯縮醛樹脂產生交聯時，可獲得耐溶劑性優異且強度亦優異之交聯聚乙烯縮醛樹脂，從而完成本發明。

對於本發明之負型光阻之製造方法中所使用之有機溶劑等，並無特別限定，可使用先前公知者。又，可於不損及本發明之效果的範圍內，組合使用先前公知之光聚合性單體、光聚合起始劑等。

又，關於至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位之聚乙烯縮醛樹脂、及照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線的步驟，與本發明之平版印刷版之製造方法相同，故省略其詳細說明。

本發明之負型光阻之製造方法中所使用之含有至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位之聚乙烯縮醛樹脂、及有機溶劑的負型光阻用樹脂組成物，藉由照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線而進行交聯，從而形成具有充分之耐溶劑性及強度的負型光阻。

如此之負型光阻用樹脂組成物亦為本發明之一。



式中， R^1 表示氫原子或碳數為 1~20 之烴基， R^2 表示具有合計 2 個以上之選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基的基團。



根據本發明，可提供一種交聯聚乙炔縮醛樹脂之製造方法及使用該交聯聚乙炔縮醛樹脂之製造方法而製成的交聯聚乙炔縮醛樹脂，該製造方法可藉由不使用交聯劑之簡便方法製造機械强度高且耐溶劑性優異之交聯聚乙炔縮醛樹脂，從而解決片材侵害、強度不足、黏度之經時穩定性等的問題。

又，可提供一種熱轉印墨水片材，其可藉由不使用交聯劑之簡便方法獲得具有充分之機械強度之交聯聚乙炔縮

醛樹脂，從而解決所獲得之熱轉印墨水片材之強度不足或耐熱性下降的問題。

進而，可提供一種平版印刷版之製造方法、負型光阻之製造方法、以及負型光阻用樹脂組成物，上述製造方法可藉由不使用交聯劑之簡便方法製造具有優異之感光性及鹼清洗性之交聯聚乙烯縮醛樹脂，從而例如於進行曝光-顯影步驟時，不會殘留不要部分，或者不會溶解必需部分。

【實施方式】

以下，列舉實施例對本發明進行更詳細說明，但本發明並不僅限於該等實施例。

(實施例 1)

(改質聚乙烯縮醛樹脂之製作)

將皂化度為 98.8%、具有以上述通式(8)表示之 R^2 之結構單位含量為 2 莫耳%的改質聚乙烯醇 100 重量份，加溫溶解於 1200 重量份蒸餾水中之後，保持在 20°C，於其中加入 70%硝酸 10 重量份，進而添加丁醛 16 重量份。繼而，冷卻至 10°C，加入丁醛 45 重量份。於樹脂析出後，保持 30 分鐘，其後，加入硝酸 60 重量份，升溫至 35°C 並保持 3 小時。反應完畢後，利用蒸餾水流水清洗 10 小時，添加氫氧化鈉將溶液之 pH 值調整為 8。將溶液於 50°C 下保持 6 小時後，將其冷卻。

繼而，利用蒸餾水流水清洗溶液 2 小時後，進行脫水、乾燥而獲得改質聚乙烯縮醛樹脂。所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂之殘存羥基量(以上述通式(1)表示之結構單位含量)

為 30 莫耳%、縮丁醛單位含量(以上述通式(2)表示之結構單位含量)為 67 莫耳%、乙醯單位含量(以上述通式(3)表示之結構單位含量)為 1 莫耳%、具有以上述通式(8)表示之 R^2 之結構單位含量(以上述通式(4)表示之結構單位含量)為 2 莫耳%。

(樹脂片材之製作)

將所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂 20 重量份溶解於乙醇/甲苯混合溶劑(混合比：1/1)80 重量份中，利用旋轉混合器攪拌 48 小時使其溶解。以乾燥後之厚度為 20 μm 之方式，使用塗佈器將所獲得之溶液塗佈於經脫模處理之聚酯膜上，於常溫下風乾 1 小時，藉此製作改質聚乙烯縮醛樹脂膜。

使用金屬鹵素燈(SEN 特殊光源股份有限公司製造)，以照射能量 3000 mJ/cm^2 (照射時間 30 秒)，對所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂膜照射波長為 365 nm 之紫外線，藉此製作樹脂片材。

(實施例 2)

實施例 1 之(樹脂片材之製作)中，除使用金屬鹵素燈(SEN 特殊光源股份有限公司製造)，以照射能量 1000 mJ/cm^2 (照射時間 30 秒)，對所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂膜照射波長為 365 nm 之紫外線以外，以與實施例 1 相同之方式製作樹脂片材。

(實施例 3)

實施例 1 之(改質聚乙烯縮醛樹脂之製作)中，除使用

皂化度為 99.2%、具有以上述通式(8)表示之 R^2 之結構單位含量為 4 莫耳%的改質聚乙烯醇 100 重量份以外，以與實施例 1 相同之方式製作改質聚乙烯縮醛樹脂。再者，所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂之殘存羥基量為 29 莫耳%、縮丁醛單位含量為 66 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%、以上述通式(8)表示之 R^2 單位含量為 4 莫耳%。

繼而，除使用所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施例 1 相同之方式製作改質聚乙烯縮醛樹脂膜及樹脂片材。

(實施例 4)

(改質聚乙烯縮醛樹脂之製作)

實施例 1 之(改質聚乙烯縮醛樹脂之製作)中，除使用皂化度為 99%、具有以上述通式(9)表示之 R^2 之結構單位含量為 4 莫耳%的改質聚乙烯醇 100 重量份以外，以與實施例 1 相同之方式製作改質聚乙烯縮醛樹脂。

所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂之殘存羥基量為 28 莫耳%、縮丁醛單位含量為 67 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%、具有以上述通式(9)表示之 R^2 之結構單位含量(以上述通式(4)表示之結構單位含量)為 4 莫耳%。

繼而，除使用所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施例 1 相同之方式製作改質聚乙烯縮醛樹脂膜及樹脂片材。

(實施例 5)

(改質聚乙烯縮醛樹脂之製作)

將皂化度為 98.8%、具有以上述通式(8)表示之 R^2 之結構單位含量為 2 莫耳%的改質聚乙烯醇 100 重量份，加溫溶解於 1200 重量份之蒸餾水中之後，將其冷卻，於其中加入 70%硝酸 76 重量份，進而添加丁醛 40 重量份、乙醛 15 重量份。於樹脂析出後，保持 30 分鐘，其後，升溫至 35°C 並保持 3 小時。反應完畢後，利用蒸餾水流水清洗 10 小時，添加氫氧化鈉將溶液之 pH 值調整為 8。將溶液於 50°C 下保持 6 小時後，將其冷卻。

繼而，利用蒸餾水流水清洗溶液 2 小時後，進行脫水、乾燥而獲得改質聚乙烯縮醛樹脂。所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂之殘存羥基量為 28 莫耳%、縮丁醛單位含量為 38 莫耳%、縮醛單位 (R^1 : 甲基) 含量為 31 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%、具有以上述通式(8)表示之 R^2 之結構單位含量為 2 莫耳%。

除使用所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施例 1 相同之方式製作改質聚乙烯縮醛樹脂膜及樹脂片材。

(實施例 6)

使用實施例 5(改質聚乙烯縮醛樹脂之製作)中所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂，以與實施例 5 相同之方式製作改質聚乙烯縮醛樹脂膜後，使用金屬鹵素燈(SEN 特殊光源股份有限公司製造)，以照射能量 1000 mJ/cm²(照射時間 30 秒)，對所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂膜照射波長為 365 nm 之紫外線，除此以外，以與實施例 5 相同之方式製作改質聚乙烯縮醛樹脂膜及樹脂片材。

(比較例 1)

(聚乙烯縮醛樹脂之製作)

將皂化度為 99.5%之聚乙烯醇 100 重量份加溫溶解於 1200 重量份之蒸餾水中之後，保持在 20°C，於其中加入 70% 硝酸 10 重量份，進而添加丁醛 16 重量份。繼而，冷卻至 10°C，加入丁醛 45 重量份。於樹脂析出後，保持 30 分鐘，其後，加入硝酸 60 重量份，升溫至 35°C 並保持 3 小時。反應完畢後，利用蒸餾水流水清洗 10 小時，添加氫氧化鈉將溶液之 pH 值調整為 8。將溶液於 50°C 下保持 6 小時後，將其冷卻。利用蒸餾水流水清洗溶液 2 小時後，進行脫水、乾燥而獲得聚乙烯縮醛樹脂。

所獲得之聚乙烯縮醛樹脂係殘存羥基量為 32 莫耳%、縮丁醛單位含量為 67 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%的聚乙烯縮醛樹脂。

除使用所獲得之聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施例 1 相同之方式製作聚乙烯縮醛樹脂膜及樹脂片材。

(比較例 2)

除使用比較例 1(聚乙烯縮醛樹脂之製作)中所獲得之聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施例 2 相同之方式製作聚乙烯縮醛樹脂膜及樹脂片材。

(比較例 3)

(聚乙烯縮醛樹脂之製作)

將皂化度為 99.5%之聚乙烯醇 100 重量份加溫溶解於 1200 重量份之蒸餾水中之後，保持在 20°C，於其中加入 70%

硝酸 70 重量份，進而添加丁醛 35 重量份，加入乙醛 20 重量份。於樹脂析出後，保持 30 分鐘，其後，升溫至 35 °C 並保持 3 小時。反應完畢後，利用蒸餾水流水清洗 10 小時，添加氫氧化鈉將溶液之 pH 值調整為 8。將溶液於 50 °C 下保持 6 小時後，將其冷卻。利用蒸餾水流水清洗溶液 2 小時後，進行脫水、乾燥而獲得聚乙烯縮醛樹脂。

所獲得之聚乙烯縮醛樹脂之殘存羥基量為 28 莫耳%、縮丁醛單位含量為 31 莫耳%、縮醛單位(R¹: 甲基)含量為 40 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%。

除使用所獲得之聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施例 1 相同之方式製作聚乙烯縮醛樹脂膜及樹脂片材。

(比較例 4)

以與實施例 1 相同之方法，製作改質聚乙烯縮醛樹脂後，將所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂 20 重量份溶解於乙醇/甲苯混合溶劑(混合比: 1/1)80 重量份中，利用旋轉混合器攪拌 48 小時，而使其溶解。以乾燥後之厚度為 20 μm 之方式，使用塗佈器，將所獲得之溶液塗佈於經脫模處理之聚酯膜上，於常溫下風乾 1 小時後，利用烘箱於 80 °C 下乾燥 30 分鐘，藉此製作樹脂片材。

(比較例 5)

以與實施例 1 相同之方法，製作改質聚乙烯縮醛樹脂後，將所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂 20 重量份溶解於乙醇/甲苯混合溶劑(混合比: 1/1)80 重量份，利用旋轉混合器攪拌 48 小時，而使其溶解。以乾燥後之厚度為 20 μm

之方式，使用塗佈器，將所獲得之溶液塗佈於經脫模處理之聚酯膜上，於常溫下風乾 1 小時後，利用烘箱於 100℃ 下乾燥 6 小時，藉此製作樹脂片材。

(評估)

(1) 溶劑溶解性

將實施例 1~6 及比較例 1~5 中所獲得之樹脂片材浸漬於(A)乙醇/甲苯之混合溶劑(混合比 1:1)、(B)松脂醇及(C)丁醇之各溶劑中，目視觀察浸漬 5 分鐘後及 1 日後之溶解狀態。將結果示於表 1。

(2) 交聯度

浸漬於(1)溶劑溶解性評估之(A)時，以篩網過濾器(45 篩，篩徑約為 560 μm)，對浸漬 1 日後之溶解溶液進行過濾，根據下述式算出交聯度。將結果示於表 1。

交聯度(%) = (篩網過濾器上之樹脂重量 / 溶解前之樹脂片材重量) × 100

(3) 強度

將實施例 1~6 及比較例 1~5 中所獲得之樹脂片材自聚酯膜剝離後，使用 Tensilon 拉力試驗機測定斷裂點應力、彈性模數。試驗片係使用長度 20 mm × 寬度 50 mm 者，試驗速度係以 50 mm/分鐘之速度進行。將結果示於表 1。

(4) 圖案化

於實施例 1~6 及比較例 1、2 中所獲得之樹脂膜上，放置切去文字之鐵板，使用金屬鹵素燈(SEN 特殊光源股份有限公司製造)，以照射時間 30 秒，自上部照射波長為

365 nm 之紫外線，藉此製作樹脂片材。再者，所照射之紫外線之照射能量為：實施例 1、3~5、比較例 1 係設為 3000 mJ/cm^2 ，實施例 2、6、比較例 2 係設為 1000 mJ/cm^2 。

以甲醇沖洗所獲得之樹脂片材，目視確認是否保持有文字之形狀，並以如下標準進行評估。將結果示於表 1。

○：保持形狀

x：未保持形狀

[表 1]

	溶劑溶解性										交聯度 (%)	強度		圖案化
	乙醇、甲苯混合溶劑		松脂醇		丁醇		斷裂點應力 (MPa)	彈性模數 (MPa)						
	5分鐘後	1日後	5分鐘後	1日後	5分鐘後	1日後								
	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶								
實施例 1	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	80	2500	99	80	2500	○	
實施例 2	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	60	2100	40	60	2100	○	
實施例 3	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	80	2600	99	80	2600	○	
實施例 4	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	70	2000	85	70	2000	○	
實施例 5	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	85	2650	99	85	2650	○	
實施例 6	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	75	2500	80	75	2500	○	
比較例 1	溶解	溶解	不溶	溶解	溶解	溶解	溶解	60	1700	0	60	1700	x	
比較例 2	溶解	溶解	不溶	溶解	溶解	溶解	溶解	60	1700	0	60	1700	x	
比較例 3	溶解	溶解	不溶	溶解	溶解	溶解	溶解	50	1850	0	50	1850	—	
比較例 4	溶解	溶解	不溶	溶解	溶解	溶解	溶解	50	1850	0	50	1850	—	
比較例 5	部分不溶	部分不溶	部分不溶	部分不溶	部分不溶	部分不溶	部分不溶	50	1850	5	50	1850	—	

(實施例 7)

(改質聚乙烯縮醛樹脂之製作)

將皂化度為 98.8%、具有以上述通式(8)表示之 R^2 之結構單位含量為 2 莫耳%的改質聚乙烯醇 100 重量份，加溫溶解於 1200 重量份之蒸餾水中之後，保持在 20°C，於其中加入 70%硝酸 10 重量份，進而添加丁醛 16 重量份。繼而，冷卻至 10°C，加入丁醛 45 重量份。於樹脂析出後，保持 30 分鐘，其後，加入硝酸 60 重量份，升溫至 35°C 並保持 3 小時。反應完畢後，利用蒸餾水流水清洗 10 小時，添加氫氧化鈉將溶液之 pH 值調整為 8。將溶液於 50°C 下保持 6 小時後，將其冷卻。

繼而，利用蒸餾水流水清洗溶液 2 小時後，進行脫水、乾燥而獲得改質聚乙烯縮醛樹脂。所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂之殘存羥基量為 30 莫耳%、縮丁醛單位含量為 67 莫耳%、具有以上述通式(8)表示之 R^2 之結構單位含量為 2 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%。

(樹脂組成物之製作)

使用球磨機，將所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂 10 重量份、甲基乙基酮 40 重量份及甲苯 40 重量份混合 24 小時，進行攪拌溶解而獲得樹脂組成物。

(熱轉印保護層之形成)

使用塗佈機，以乾燥後之厚度為 5 μm 之方式，將所獲得之樹脂組成物塗佈於聚酯支持體上，於常溫下風乾 1 小時後，使用金屬鹵素燈 (SEN 特殊光源股份有限公司製

造)，以照射能量 3000 mJ/cm^2 (照射時間 30 秒)，照射波長為 365 nm 之紫外線，藉此獲得具有熱轉印保護層之熱轉印片材。

(實施例 8)

於實施例 7 之(改質聚乙烯縮醛樹脂之製作)中，使用皂化度為 99.2% 、具有以上述通式(8)表示之 R^2 之結構單位含量為 4 莫耳%的改質聚乙烯醇 100 重量份，而獲得改質聚乙烯縮醛樹脂。

除使用所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施例 7 相同之方式製作具有熱轉印保護層之熱轉印片材。再者，所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂之殘存羥基量為 29 莫耳%、縮丁醛單位含量為 66 莫耳%、具有以上述通式(8)表示之 R^2 之結構單位含量為 4 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%。

(實施例 9)

(改質聚乙烯縮醛樹脂之製作)

將皂化度為 99% 、具有以上述通式(9)表示之 R^2 之結構單位含量為 4 莫耳%的改質聚乙烯醇 100 重量份，加溫溶解於 1200 重量份蒸餾水中之後，保持在 20°C ，於其中加入 70% 硝酸 10 重量份，進而添加丁醛 16 重量份。繼而，冷卻至 10°C ，加入丁醛 45 重量份。於樹脂析出後，保持 30 分鐘，其後，加入硝酸 60 重量份，升溫至 35°C 並保持 3 小時。反應完畢後，利用蒸餾水流水清洗 10 小時，添加氫氧化鈉將溶液之 pH 值調整為 8。將溶液於 50°C 下保持 6

小時後，將其冷卻。

繼而，利用蒸餾水流水清洗溶液 2 小時後，進行脫水、乾燥而獲得改質聚乙烯縮醛樹脂。所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂之殘存羥基量為 28 莫耳%、縮丁醛單位含量為 67 莫耳%、具有以上述通式(9)表示之 R^2 之結構單位含量為 4 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%。

除使用所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施例 7 相同之方式製作具有熱轉印保護層之熱轉印片材。

(實施例 10)

(改質聚乙烯縮醛樹脂之製作)

將皂化度為 98.8%、具有以上述通式(8)表示之 R^2 之結構單位含量為 2 莫耳%的改質聚乙烯醇 100 重量份，加溫溶解於 1200 重量份蒸餾水中之後，進行冷卻，於其中加入 70%硝酸 76 重量份，進而添加丁醛 40 重量份、乙醛 15 重量份。於樹脂析出後，保持 30 分鐘，其後，升溫至 35 °C 並保持 3 小時。反應完畢後，利用蒸餾水流水清洗 10 小時，添加氫氧化鈉將溶液之 pH 值調整為 8。將溶液於 50 °C 下保持 6 小時後，將其冷卻。

繼而，利用蒸餾水流水清洗溶液 2 小時後，進行脫水、乾燥而獲得改質聚乙烯縮醛樹脂。所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂之殘存羥基量為 28 莫耳%、縮丁醛單位含量為 38 莫耳%、縮醛單位(R^1 : 甲基)含量為 31 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%、具有以上述通式(8)表示之 R^2 之結構單位含量為 2 莫耳%。

除使用所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施例 7 相同之方式製作具有熱轉印保護層之熱轉印片材。

(實施例 11)

(具有熱轉印墨水層之熱轉印片材之製作)

於實施例 7 中所獲得之樹脂組成物 50 重量份中，加入黃色染料(ESCYellow155，住友化學公司製造)4 重量份，充分攪拌後，使用塗佈機，以乾燥後之厚度為 5 μm 之方式，將其塗佈於經脫模處理之聚酯膜上，於常溫下風乾 1 小時後，使用金屬鹵素燈(SEN 特殊光源股份有限公司製造)，以照射能量 3000 mJ/cm^2 (照射時間 30 秒)，照射波長為 365 nm 之紫外線，藉此獲得具有熱轉印墨水層之熱轉印片材。

(比較例 6)

使用殘存羥基量為 32 莫耳%、縮丁醛單位含量為 67 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%的聚乙烯縮醛樹脂，來替代實施例 7 之(樹脂組成物之製作)中的改質聚乙烯縮醛樹脂，除此以外，以與實施例 7 相同之方式製作具有熱轉印保護層之熱轉印片材。

(比較列 7)

使用殘存羥基量為 28 莫耳%、縮丁醛單位含量為 31 莫耳%、縮醛單位(R^1 : 甲基)含量為 40 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%的聚乙烯縮醛樹脂，來替代實施例 7 之(樹脂組成物之製作)中的改質聚乙烯縮醛樹脂，除此以外，以與實施例 7 相同之方式製作具有熱轉印保護層之熱轉印片

材。

(比較例 8)

以與實施例 7 相同之方法，製作改質聚乙烯縮醛樹脂及樹脂組成物後，使用塗佈機，以乾燥後之厚度為 $5 \mu\text{m}$ 之方式，將所獲得之樹脂組成物塗佈於經脫模處理之聚酯膜上，於常溫下風乾 1 小時後，利用烘箱於 80°C 下乾燥 30 分鐘，藉此製作具有熱轉印保護層之熱轉印片材。

(比較例 9)

以與實施例 7 相同之方法，製作改質聚乙烯縮醛樹脂及樹脂組成物後，使用塗佈機，以乾燥後之厚度為 $5 \mu\text{m}$ 之方式，將所獲得之樹脂組成物塗佈於經脫模處理之聚酯膜上，於常溫下風乾 1 小時後，利用烘箱於 100°C 下乾燥 6 小時，藉此製作具有熱轉印保護層之熱轉印片材。

(比較例 10)

使用殘存羥基量為 32 莫耳%、縮丁醛單位含量為 67 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%的聚乙烯縮醛樹脂，來替代實施例 11 之(熱轉印墨水層之製作)中的改質聚乙烯縮醛樹脂，除此以外，以與實施例 11 相同之方式製作具有熱轉印墨水層之熱轉印片材。

(評估)

(1)斷裂點應力、彈性模數測定

自實施例及比較例中所獲得之熱轉印片材，剝離聚酯支持體，使用 Tensilon 拉力試驗機，對所獲得之膜測定斷裂點應力、彈性模數。試驗片係使用長度 20 mm ×寬度 50 mm

者：試驗速度係以 50 mm/分鐘之速度進行。

(2)耐擦性評估

以面墊摩擦所獲得之熱轉印片材之熱轉印墨水層及熱轉印保護層的表面，確認有無表面之損傷，並根據以下標準評估耐擦性。

○：未見擦傷。

x：可見少許擦傷。

xx：可見擦傷。

[表 2]

	斷裂點應力 (MPa)	彈性模數 (MPa)	耐擦性
實施例 7	80	2500	○
實施例 8	80	2600	○
實施例 9	70	2000	○
實施例 10	85	2650	○
實施例 11	70	2200	○
比較例 6	60	1700	x
比較例 7	50	1850	x
比較例 8	50	1850	x
比較例 9	50	1850	x
比較例 10	55	1600	x

(實施例 12)

(改質聚乙炔縮醛樹脂之製作)

將皂化度為 98.8%、具有以上述通式(8)表示之 R² 之結構單位含量為 2 莫耳%的改質聚乙炔醇 100 重量份，加溫溶解於 1200 重量份蒸餾水中之後，保持在 20℃，於其中加入 70%硝酸 10 重量份，進而添加丁醛 16 重量份。繼而，

冷卻至 10°C，加入丁醛 45 重量份。於樹脂析出後，保持 30 分鐘，其後，加入硝酸 60 重量份，升溫至 35°C 並保持 3 小時。反應完畢後，利用蒸餾水流水清洗 10 小時，添加氫氧化鈉將溶液之 pH 值調整為 8。將溶液於 50°C 下保持 6 小時後，將其冷卻。

繼而，利用蒸餾水流水清洗溶液 2 小時後，進行脫水、乾燥，而獲得改質聚乙烯縮醛樹脂。所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂之殘存羥基量為 30 莫耳%、縮丁醛單位含量為 67 莫耳%、具有以上述通式(8)表示之 R^2 之結構單位含量為 2 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%。

(平版印刷版用樹脂組成物之製作)

將所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂 15 重量份、溶劑(乙醇)85 重量份攪拌混合，而獲得平版印刷版用樹脂組成物。

(平版印刷版用成型體之製作)

使用線棒式塗佈機，將所獲得之平版印刷版用樹脂組成物塗佈於鋁板上，利用乾燥機於 90°C 下靜置 5 分鐘，於乾燥後，將切去文字型之鐵板置於上部，使用金屬鹵素燈 (SEN 特殊光源股份有限公司製造)，以 3000 mJ/cm²(照射時間 30 秒)，照射波長在 200~365 nm 之範圍內的紫外線，藉此獲得平版印刷版用成型體。

(實施例 13)

(改質聚乙烯縮醛樹脂之製作)

將皂化度為 98.8%、具有以上述通式(9)表示之 R^2 之結構單位含量為 2 莫耳%的改質聚乙烯醇 100 重量份，加溫

溶解於 1200 重量份蒸餾水中之後，進行冷卻，於其中加入 70%硝酸 76 重量份，進而添加丁醛 40 重量份、乙醛 15 重量份。於樹脂析出後，保持 30 分鐘，其後，升溫至 35 °C 並保持 3 小時。反應完畢後，利用蒸餾水流水清洗 10 小時，添加氫氧化鈉將溶液之 pH 值調整為 8。將溶液於 50 °C 下保持 6 小時後，將其冷卻。

繼而，利用蒸餾水流水清洗溶液 2 小時後，進行脫水、乾燥而獲得改質聚乙烯縮醛樹脂。所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂之殘存羥基量為 28 莫耳%、縮醛單位 (R^1 : 甲基) 含量為 38 莫耳%、縮丁醛單位含量為 31 莫耳%、具有以上述通式(9)表示之 R^2 之結構單位含量為 2 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%。

(平版印刷版用樹脂組成物及成型體之製作)

除使用所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施例 12 相同之方式而獲得平版印刷版用樹脂組成物及平版印刷版用成型體。

(實施例 14)

(改質聚乙烯縮醛樹脂之製作)

將皂化度為 98.8%、具有以上述通式(8)表示之 R^2 之結構單位含量為 4 莫耳%的改質聚乙烯醇 100 重量份，加溫溶解於 1200 重量份蒸餾水中之後，進行冷卻，於其中加入 70%硝酸 75 重量份，進而添加丁醛 20 重量份、乙醛 36 重量份。於樹脂析出後，保持 30 分鐘，其後，升溫至 35 °C 並保持 3 小時。反應完畢後，利用蒸餾水流水清洗 10

小時，添加氫氧化鈉將溶液之 pH 值調整為 8。將溶液於 50 °C 下保持 6 小時後，將其冷卻。

繼而，利用蒸餾水流水清洗溶液 2 小時後，進行脫水、乾燥而獲得改質聚乙烯縮醛樹脂。所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂之殘存羥基量為 27 莫耳%、縮醛單位 (R^1 : 甲基) 含量為 58 莫耳%、縮丁醛單位含量為 10 莫耳%、乙醃單位含量為 1 莫耳%、具有以上述通式 (8) 表示之 R^2 之結構單位含量為 4 莫耳%。

(平版印刷版用樹脂組成物及成型體之製作)

除使用所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施例 12 相同之方式獲得平版印刷版用樹脂組成物及平版印刷版用成型體。

(實施例 15)

(改質聚乙烯縮醛樹脂之製作)

將皂化度為 98.8%、具有以上述通式 (8) 表示之 R^2 之結構單位含量為 3 莫耳% 的改質聚乙烯醇 100 重量份，加溫溶解於 1200 重量份蒸餾水中之後，進行冷卻，於其中加入 70% 硝酸 40 重量份，進而添加乙醛 60 重量份。於樹脂析出後，保持 30 分鐘，其後，加入硝酸 70 重量份，升溫至 35 °C 並保持 3 小時。反應完畢後，利用蒸餾水流水清洗 10 小時，添加氫氧化鈉將溶液之 pH 值調整為 8。將溶液於 50 °C 下保持 6 小時後，將其冷卻。

繼而，利用蒸餾水流水清洗溶液 2 小時後，進行脫水、乾燥而獲得改質聚乙烯縮醛樹脂。所獲得之改質聚乙烯縮

醛樹脂之殘存羥基量為 26 莫耳%、縮醛單位(R^1 : 甲基)含量為 70 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%、具有以上述通式(8)表示之 R^2 之結構單位含量為 3 莫耳%。

(平版印刷版用樹脂組成物及成型體之製作)

除使用所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施例 12 相同之方式獲得平版印刷版用樹脂組成物及平版印刷版用成型體。

(實施例 16)

(改質聚乙烯縮醛樹脂之製作)

將皂化度為 99.5%、具有以上述通式(9)表示之 R^2 之結構單位含量為 5 莫耳%的改質聚乙烯醇 100 重量份，加溫溶解於 1200 重量份蒸餾水中之後，進行冷卻，於其中加入 70%硝酸 40 重量份，進而添加乙醛 60 重量份。於樹脂析出後，保持 30 分鐘，其後，加入硝酸 70 重量份，升溫至 35°C 並保持 3 小時。反應完畢後，利用蒸餾水流水清洗 10 小時，添加氫氧化鈉將溶液之 pH 值調整為 8。將溶液於 50°C 下保持 6 小時後，將其冷卻。

繼而，利用蒸餾水流水清洗溶液 2 小時後，進行脫水、乾燥而獲得改質聚乙烯縮醛樹脂。所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂之殘存羥基量為 25 莫耳%、縮醛單位(R^1 : 甲基)含量為 69 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%、具有以上述通式(9)表示之 R^2 之結構單位含量為 5 莫耳%。

(平版印刷版用樹脂組成物及成型體之製作)

除使用所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施

例 12 相同之方式獲得平版印刷版用樹脂組成物及平版印刷版用成型體。

(實施例 17)

(改質聚乙烯縮醛樹脂之製作)

將皂化度為 99.2%、具有以上述通式(9)表示之 R^2 之結構單位含量為 2 莫耳%、且含有 2 莫耳%之羧基的聚乙烯醇 100 重量份，加溫溶解於 1200 重量份蒸餾水中之後，進行冷卻，於其中加入 70%硝酸 40 重量份，進而添加乙醛 60 重量份。於樹脂析出後，保持 30 分鐘，其後，加入硝酸 70 重量份，升溫至 35°C 並保持 3 小時。反應完畢後，利用蒸餾水流水清洗 10 小時，添加氫氧化鈉將溶液之 pH 值調整為 8。將溶液於 50°C 下保持 6 小時後，將其冷卻。繼而，利用蒸餾水流水清洗溶液 2 小時後，進行脫水、乾燥而獲得改質聚乙烯縮醛樹脂。

所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂之羧酸改質基量為 2 莫耳%，殘存羥基量為 25 莫耳%、縮醛單位(R^1 : 甲基)含量為 70 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%、具有以上述通式(9)表示之 R^2 之結構單位含量為 2 莫耳%。

(平版印刷版用樹脂組成物及成型體之製作)

除使用所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施例 12 相同之方式獲得平版印刷版用樹脂組成物及平版印刷版用成型體。

(實施例 18)

(平版印刷版用樹脂組成物及成型體之製作)

使用線棒式塗佈機，將實施例 17 中所獲得之平版印刷版用樹脂組成物塗佈於鋁板上，利用乾燥機，於 90°C 下靜置 5 分鐘，於乾燥後，將切去文字型之鐵板置於上部，使用金屬鹵素燈 (SEN 特殊光源股份有限公司製造)，以 3000 mJ/cm² (照射時間 30 秒)，照射波長為 230~400 nm 之紫外線，藉此獲得平版印刷版用成型體。

(比較例 11)

(聚乙烯縮醛樹脂之製作)

將皂化度為 99.5% 之聚乙烯醇 100 重量份加溫溶解於 1200 重量份蒸餾水中之後，保持在 20°C，於其中加入 70% 硝酸 10 重量份，進而添加丁醛 16 重量份。繼而，冷卻至 10°C，加入丁醛 45 重量份。於樹脂析出後，保持 30 分鐘，其後，加入硝酸 60 重量份，升溫至 35°C 並保持 3 小時。反應完畢後，利用蒸餾水流水清洗 10 小時，添加氫氧化鈉將溶液之 pH 值調整為 8。將溶液於 50°C 下保持 6 小時後，將其冷卻。利用蒸餾水流水清洗溶液 2 小時後，進行脫水、乾燥而獲得聚乙烯縮醛樹脂。

所獲得之聚乙烯縮醛樹脂之殘存羥基量為 32 莫耳%、縮丁醛單位含量為 67 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%。

(平版印刷版用樹脂組成物及成型體之製作)

除使用所獲得之聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施例 12 相同之方式獲得平版印刷版用樹脂組成物及平版印刷版用成型體。

(比較例 12)

(聚乙烯縮醛樹脂之製作)

將皂化度為 99.5%之聚乙烯醇 100 重量份加溫溶解於 1200 重量份蒸餾水中之後，保持在 20°C，於其中加入 70% 硝酸 70 重量份，進而添加丁醛 35 重量份，加入乙醛 20 重量份。於樹脂析出後，保持 30 分鐘，其後，升溫至 35°C 並保持 3 小時。反應完畢後，利用蒸餾水流水清洗 10 小時，添加氫氧化鈉將溶液之 pH 值調整為 8。將溶液於 50°C 下保持 6 小時後，將其冷卻。利用蒸餾水流水清洗溶液 2 小時後，層進行脫水、乾燥而獲得聚乙烯縮醛樹脂。

所獲得之聚乙烯縮醛樹脂之殘存羥基量為 28 莫耳%、縮醛單位(R¹: 甲基)含量為 40 莫耳%、縮丁醛單位含量為 31 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%。

(平版印刷版用樹脂組成物及成型體之製作)

除使用所獲得之聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施例 12 相同之方式獲得平版印刷版用樹脂組成物及平版印刷版用成型體。

(比較例 13)

(聚乙烯縮醛樹脂之製作)

將皂化度為 99.5%之聚乙烯醇 100 重量份加溫溶解於 1200 重量份蒸餾水中之後，保持在 20°C，於其中加入 70% 硝酸 75 重量份，進而添加丁醛 25 重量份，加入乙醛 35 重量份。於樹脂析出後，保持 30 分鐘，其後，升溫至 35°C 並保持 3 小時。反應完畢後，利用蒸餾水流水清洗 10 小時，添加氫氧化鈉將溶液之 pH 值調整為 8。將溶液於 50

°C 下保持 6 小時後，將其冷卻。利用蒸餾水流水清洗溶液 2 小時後，進行脫水、乾燥而獲得聚乙烯縮醛樹脂。

所獲得之聚乙烯縮醛樹脂之殘存羥基量為 29 莫耳%、縮醛單位(R^1 : 甲基)含量為 46 莫耳%、縮丁醛單位含量為 24 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%。

(平版印刷版用樹脂組成物及成型體之製作)

除使用所獲得之聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施例 12 相同之方式獲得平版印刷版用樹脂組成物及平版印刷版用成型體。

(比較例 14)

(聚乙烯縮醛樹脂之製作)

將皂化度為 99.5% 之聚乙烯醇 100 重量份加溫溶解於 1200 重量份蒸餾水中之後，保持在 20°C，於其中加入 70% 硝酸 40 重量份，進而加入乙醛 60 重量份。於樹脂析出後，保持 30 分鐘，其後，加入硝酸 70 重量份，升溫至 35°C 並保持 3 小時。反應完畢後，利用蒸餾水流水清洗 10 小時，添加氫氧化鈉將溶液之 pH 值調整為 8。將溶液於 50°C 下保持 6 小時後，將其冷卻。利用蒸餾水流水清洗溶液 2 小時後，進行脫水、乾燥而獲得聚乙烯縮醛樹脂。

所獲得之聚乙烯縮醛樹脂之殘存羥基量為 27 莫耳%、縮醛單位(R^1 : 甲基)含量為 72 莫耳%、乙醯單位含量為 1 莫耳%。

(平版印刷版用樹脂組成物及成型體之製作)

除使用所獲得之改質聚乙烯縮醛樹脂以外，以與實施

例 12 相同之方式獲得平版印刷版用樹脂組成物及平版印刷版用成型體。

(比較例 15)

(平版印刷版用樹脂組成物及成型體之製作)

使用線棒式塗佈機，將實施例 17 中所獲得之平版印刷版用樹脂組成物塗佈於鋁板上，利用乾燥機，於 90℃ 下靜置 5 分鐘，於乾燥後，將切去文字型之鐵板置於上部，以 2000 mJ/cm²(照射時間 30 秒)，照射波長在 400~600 nm 之範圍內的光，藉此獲得平版印刷版用成型體。

(評估)

(1) 鹼清洗性之評估(清洗性及圖案化評估)

使用冷卻之 0.1% 碳酸鈉水溶液，清洗所獲得之平版印刷版用成型體。利用光學顯微鏡，觀察清洗後所獲得之平版印刷版的狀態，根據以下標準進行評估。

(清洗性)

○：完全獲得清洗。

△：雖不完全但獲得清洗。

x：平版印刷版之凹凸變得不清晰。

(圖案化)

○：保持形狀

x：未保持形狀

(2) 平版印刷性之評估

使用所獲得之平版印刷版進行印刷。目視觀察所獲得之印刷部，並根據以下標準進行評估。

○：印刷部與非印刷部之對比度清晰。

△：印刷部與非印刷部之對比度不清晰。

x：無法印刷

[表 3]

	縮醛基中之比率 甲基：丁基 (整體之莫耳%)	鹼清洗性		平版印刷性
		圖案化	清洗性	
實施例 12	0：10(0 莫耳%：67 莫耳%)	○	x	△
實施例 13	5.5：4.5(38 莫耳%：31 莫耳%)	○	△	○
實施例 14	8.5：1.5(58 莫耳%：10 莫耳%)	○	○	○
實施例 15	10：0(70 莫耳%：0 莫耳%)	○	○	○
實施例 16	10：0(69 莫耳%：0 莫耳%)	○	○	○
實施例 17	10：0(70 莫耳%：0 莫耳%)	○	○	○
實施例 18	10：0(70 莫耳%：0 莫耳%)	○	○	○
比較例 11	0：10(0 莫耳%：67 莫耳%)	x	x	x
比較例 12	5.5：4.5(40 莫耳%：31 莫耳%)	x	△	x
比較例 13	6.6：3.4(46 莫耳%：24 莫耳%)	x	○	x
比較例 14	10：0(72 莫耳%：0 莫耳%)	x	○	x
比較例 15	10：0(70 莫耳%：0 莫耳%)	x	○	x

(產業利用性)

根據本發明，可提供一種交聯聚乙炔縮醛樹脂之製造方法及使用該交聯聚乙炔縮醛樹脂之製造方法所製造之交聯聚乙炔縮醛樹脂，該製造方法可藉由不使用交聯劑之簡便方法製造機械强度高且耐溶劑性優異之交聯聚乙炔縮醛樹脂，從而解決片材侵害、強度不足、黏度之經時穩定性等的問題。

又，可提供一種熱轉印墨水片材之製造方法，其可藉由不使用交聯劑之簡便方法獲得具有充分之機械強度之交聯聚乙烯縮醛樹脂，從而解決熱轉印墨水片材之強度不足或耐熱性下降的問題。

進而，可提供一種平版印刷版之製造方法、負型光阻之製造方法、以及負型光阻用樹脂組成物，上述製造方法可藉由不使用交聯劑之簡便方法製造具有優異之感光性及鹼清洗性之交聯聚乙烯縮醛樹脂，從而例如於進行曝光-顯影步驟時，不會殘留不要部分，或者不會溶解必需部分。

【圖式簡單說明】

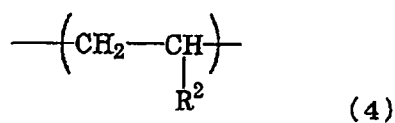
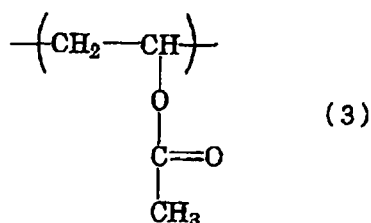
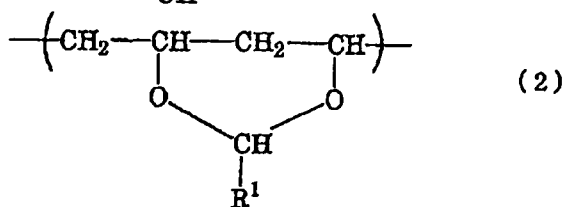
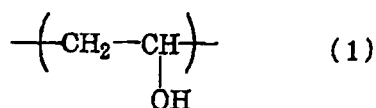
無

【主要元件符號說明】

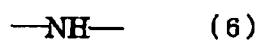
無

十、申請專利範圍：

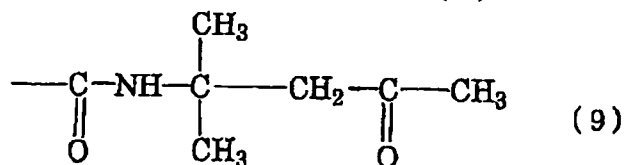
1. 一種交聯聚乙炔縮醛樹脂之製造方法，其特徵在於，具有對至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位之聚乙炔縮醛樹脂，照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線之步驟；



式中， R^1 表示氫原子或碳數為 1~20 之烴基， R^2 表示具有合計 2 個以上之選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基的基團；



該 R^2 係以下述通式(9)表示之基團；



2. 如申請專利範圍第 1 項之交聯聚乙烯縮醛樹脂之製造方法，其中 R^1 係甲基及/或丁基。

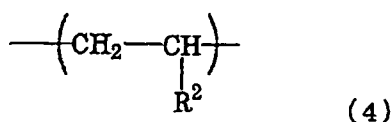
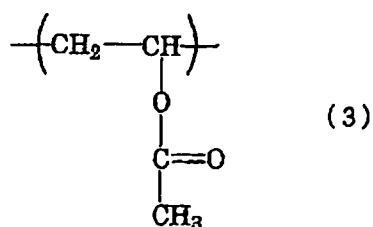
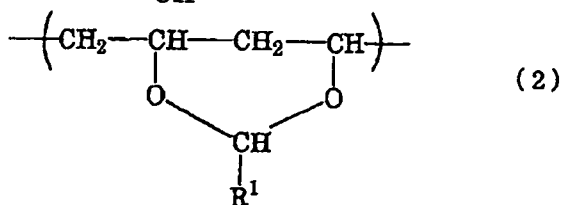
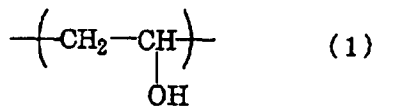
3. 一種交聯聚乙烯縮醛樹脂，其特徵在於，其係使用申請專利範圍第 1 或 2 項之交聯聚乙烯縮醛樹脂之製造方法而製成。

4. 一種熱轉印墨水片材之製造方法，其係於支持體之至少一個面形成墨水層及/或保護層，該製造方法之特徵在於具有如下步驟：

將含有至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位之聚乙烯縮醛樹脂及有機溶劑之樹脂組成物塗佈於支持體之步驟；

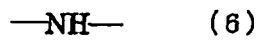
將該樹脂組成物進行乾燥之步驟；及

藉由照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線而使其產生交聯之步驟；

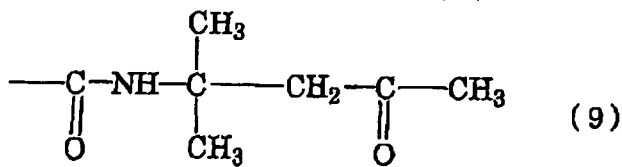


式中， R^1 表示氫原子或碳數為 1~20 之烴基， R^2 表示具

有合計 2 個以上之選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基的基團；



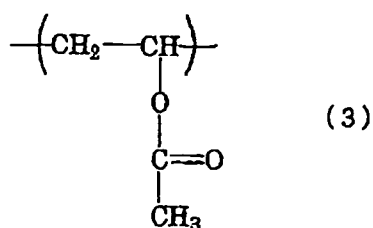
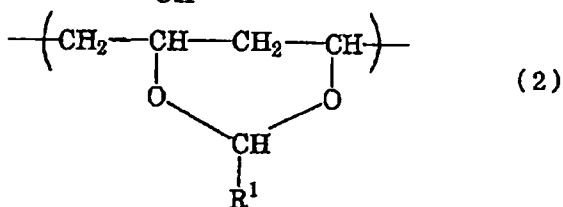
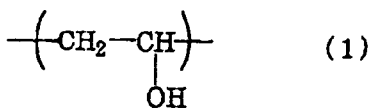
該 R² 係以下述通式(9)表示之基團；

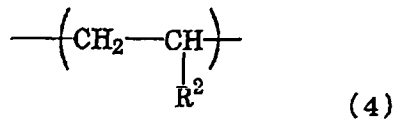


5. 一種平版(offset)印刷版之製造方法，其特徵在於，係具有如下步驟：

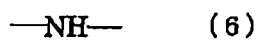
調製含有至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位之聚乙烯縮醛樹脂及有機溶劑之平版印刷版用樹脂組成物之步驟；及

對該平版印刷版用樹脂組成物照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線而使其產生交聯之步驟；

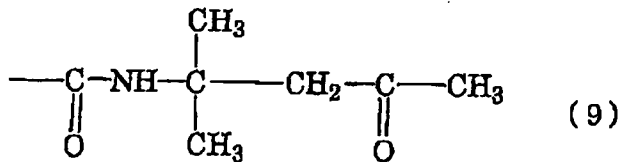




式中， R^1 表示氫原子或碳數為 1~20 之烴基， R^2 表示具有合計 2 個以上之選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基的基團；



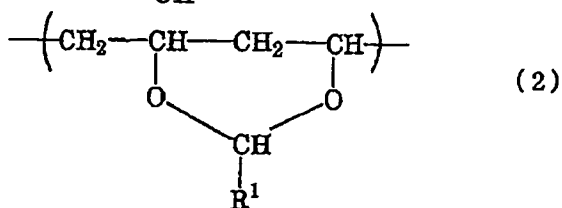
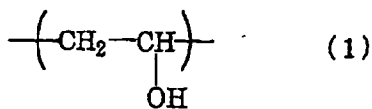
該 R^2 係以下述通式(9)表示之基團；

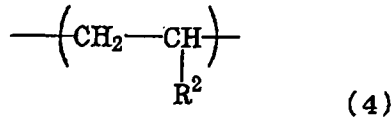
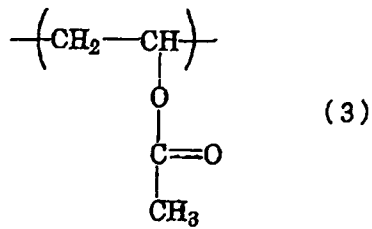


6. 一種負型光阻之製造方法，其特徵在於，係具有如下步驟：

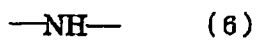
調製含有至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位之聚乙烯縮醛樹脂及有機溶劑之負型光阻用樹脂組成物之步驟；及

對該負型光阻用樹脂組成物照射波長在 200~365 nm 範圍內的紫外線而使其產生交聯之步驟；

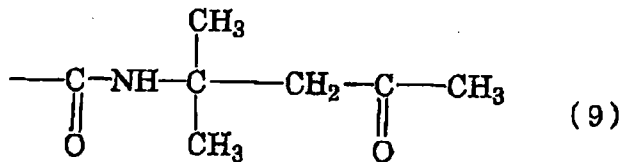




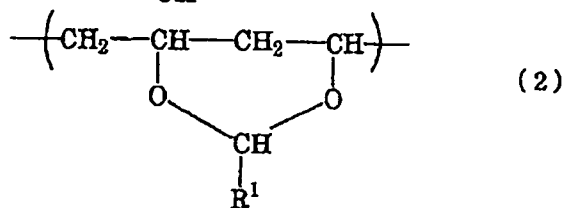
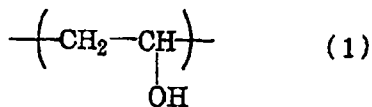
式中， R^1 表示氫原子或碳數為 1~20 之烴基， R^2 表示具有合計 2 個以上之選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基的基團；

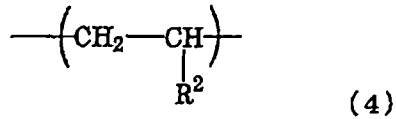
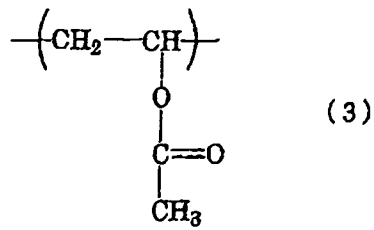


該 R^2 係以下述通式(9)表示之基團；

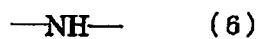


7. 一種負型光阻用樹脂組成物，其特徵在於，含有至少具有以下述通式(1)、(2)、(3)及(4)表示之結構單位之聚乙烯縮醛樹脂及有機溶劑；

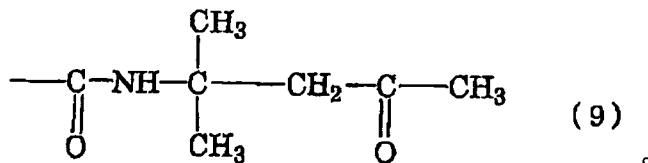




式中， R^1 表示氫原子或碳數為 1~20 之烴基， R^2 表示具有合計 2 個以上之選自由以下述通式(5)表示之官能基、以下述通式(6)表示之官能基、及以下述通式(7)表示之官能基所構成群中之至少 1 種官能基的基團；



該 R^2 係以下述通式(9)表示之基團；



十一、圖式：

無