



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201420344 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：102130196

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 23 日

(51)Int. Cl.：

**B32B27/30 (2006.01)**

**C08L29/04 (2006.01)**

**C08L71/08 (2006.01)**

**C08J5/18 (2006.01)**

**B44C1/17 (2006.01)**

(30)優先權：2012/09/21 日本

JP2012-208743

(71)申請人：日本合成化學工業股份有限公司 (日本) THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL  
INDUSTRY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：宮戶學 MIYATO, MANABU (JP)；清水俊宏 SHIMIZU, TOSHIHIRO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 38 頁

(54)名稱

聚乙烯醇系膜及其製造方法、以及使用聚乙烯醇系膜之熱轉印用積層體及使用其之熱轉印方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種具有如可較佳地用於熱轉印用積層體之基礎膜之優異脫模性的聚乙烯醇系樹脂膜、及該聚乙烯醇系膜之製造方法、以及使用該聚乙烯醇系膜之熱轉印用積層體及熱轉印方法。本發明之聚乙烯醇系膜之特徵在於，相對於聚乙烯醇系樹脂(A)100 重量份含有重量平均分子量 1000 以下之聚伸烷基二醇(polyalkylene glycol)(B)1~15 重量份而成。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201420344 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：102130196

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 23 日

(51)Int. Cl.：

**B32B27/30 (2006.01)**

**C08L29/04 (2006.01)**

**C08L71/08 (2006.01)**

**C08J5/18 (2006.01)**

**B44C1/17 (2006.01)**

(30)優先權：2012/09/21 日本

JP2012-208743

(71)申請人：日本合成化學工業股份有限公司 (日本) THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL  
INDUSTRY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：宮戶學 MIYATO, MANABU (JP)；清水俊宏 SHIMIZU, TOSHIHIRO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 38 頁

(54)名稱

聚乙烯醇系膜及其製造方法、以及使用聚乙烯醇系膜之熱轉印用積層體及使用其之熱轉印方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種具有如可較佳地用於熱轉印用積層體之基礎膜之優異脫模性的聚乙烯醇系樹脂膜、及該聚乙烯醇系膜之製造方法、以及使用該聚乙烯醇系膜之熱轉印用積層體及熱轉印方法。本發明之聚乙烯醇系膜之特徵在於，相對於聚乙烯醇系樹脂(A)100 重量份含有重量平均分子量 1000 以下之聚伸烷基二醇(polyalkylene glycol)(B)1~15 重量份而成。

## 發明摘要

※ 申請案號：102130196

※ 申請日：

102.8.23

※IPC 分類：

B32B27/30(2006.01)

C08L29/04(2006.01)

C08L71/08(2006.01)

C08J5/18(2006.01)

B44C1/7(2006.01)

### 【發明名稱】(中文/英文)

聚乙烯醇系膜及其製造方法、以及使用聚乙烯醇系膜之熱轉印用積層體及使用其之熱轉印方法

### 【中文】

本發明之目的在於提供一種具有如可較佳地用於熱轉印用積層體之基礎膜之優異脫模性的聚乙烯醇系樹脂膜、及該聚乙烯醇系膜之製造方法、以及使用該聚乙烯醇系膜之熱轉印用積層體及熱轉印方法。

本發明之聚乙烯醇系膜之特徵在於，相對於聚乙烯醇系樹脂（A）100重量份含有重量平均分子量 1000 以下之聚伸烷基二醇（polyalkylene glycol）（B）1～15 重量份而成。

### 【英文】

無

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**第（ 無 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

聚乙烯醇系膜及其製造方法、以及使用聚乙烯醇系膜之熱轉印用積層體及使用其之熱轉印方法

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種可較佳地用作熱轉印用積層體之基礎膜的聚乙烯醇系膜，更詳細而言，關於一種脫模性優異，可提供所得之加飾成形品之表面優異之熱轉印用積層體的聚乙烯醇系膜、及該聚乙烯醇系膜之製造方法、以及使用該聚乙烯醇系膜之熱轉印用積層體及使用該熱轉印用積層體之熱轉印方法。

## 【先前技術】

【0002】 作為成形品之加飾方法，有使用轉印用膜將轉印用膜之轉印層轉印之方法。轉印用膜係於基礎膜上積層有轉印層者，因此該轉印層為轉印後成為保護被轉印材之表面之保護層的樹脂層，亦為進而於該樹脂層上含有圖樣層、接著層等者。

【0003】 轉印法大致劃分為液壓轉印法、熱轉印法。

【0004】 所謂液壓轉印法，係指如下方法：藉由使液壓轉印用膜之轉印層側之面為上方浮在水面上，將成形品等被轉印物自膜上方與轉印層抵接，而將轉印層轉印至被轉印物上，其後，將被轉印物取出，進行水洗而溶解去除基礎膜，藉此將圖樣等轉印至被轉印物。已知於此種液壓轉印法中使用水溶性優異之聚乙烯醇系膜作為基礎膜(例如參照專利文獻1及2)。

【0005】 另一方面，於熱轉印法中，使用於由熱塑性樹脂膜等所構成

之基礎膜上以可剝離之狀態積層轉印層而成之熱轉印用膜。成為保護層之樹脂層通常由硬度或耐溶劑性等表面物性優異之樹脂組成物構成。使用具有此種構成之轉印膜之熱轉印方法為如下方法：藉由將轉印用膜之轉印層側之面壓接於被轉印物之表面後，自轉印層剝離去除基礎膜，而將轉印層轉印至被轉印物表面。

【0006】 作為此種熱轉印用膜之基礎膜，先前使用聚對苯二甲酸乙二酯膜等聚酯系樹脂膜，但聚酯系樹脂膜通常與轉印層之親和性較高，因此藉由使三聚氰胺樹脂或聚矽氧系、氟系等之脫模劑層介置於轉印層與基礎膜之間而確保脫模性。然而，此種脫模劑處理就環境方面及成本方面而言較為不利，因此業界尋求不需要脫模劑處理之基礎膜。

【0007】 於此種情況下，近年來，正在對亦將聚乙烯醇系膜應用於熱轉印用積層體之基礎膜之情況進行研究。例如於專利文獻 3 中，揭示有於在透明膜（相當於基礎膜）之一面設置有裝飾層（相當於轉印層）的加飾用膜（熱轉印用膜）中，使用聚乙烯醇系樹脂膜作為透明膜。又，於專利文獻 4 中，提出於在基礎膜之單面依序積層剝離層、圖樣層、接著劑層而成之轉印箔中，使用以聚乙烯醇系樹脂作為主成分之樹脂膜作為該基礎膜。

#### 【0008】

[專利文獻 1]日本特開 2007-152622 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2011-11540 號公報

[專利文獻 3]日本特開平 7-40515 號公報

[專利文獻 4]日本特開平 9-277458 號公報

#### 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】 然而，雖然聚乙烯醇系膜作為脫模性優異之膜而為人所知，但於用作未使用脫模劑之熱轉印用膜之基礎膜時，仍需要大幅優於習知的脫模性。實情是通常市售之聚乙烯醇系膜不具備此種高度之脫模性。又，即便將液壓轉印用膜之基礎膜轉用為熱轉印用膜之基礎膜，亦無法滿足脫模性。

【0010】 進而，近年來，業界對使用熱轉印印刷之加飾品之生產要求提高生產性，就高精細之設計形成性之觀點而言，亦要求優異之脫模性。又，關於聚乙烯醇系膜，業界亦正在研究作為脫模膜之用途。然而，若為上述專利文獻中具體使用之聚乙烯醇系膜，則滿足上述要求較為困難。

【0011】 本申請人為了改善聚乙烯醇系膜之脫模性，而提出以乙烯醇系樹脂作為主成分，比通常所使用之界面活性劑之通常之含量相對多地含有包含氧伸乙基（oxyethylene）及氧伸丙基（oxypropylene）之界面活性劑，藉此獲得具有優異之脫模性之聚乙烯醇系膜（日本專利特願 2012-070747 號）。

【0012】 界面活性劑具有作為脫模劑之功能，因此為了提昇作為製膜裝置之滾筒或帶等之金屬表面與經製膜之聚乙烯醇系膜的脫模性，先前有於聚乙烯醇系膜中調配界面活性劑作為脫模劑之情況。然而，熱轉印用積層體之基礎膜所要求的脫模性係可不經由脫模劑層而容易地剝離暫時形成之積層體所構成之層的程度者，而其遠高於聚乙烯醇系膜之製造現場所要求之脫模性。因此，通常製膜時所使用之界面活性劑或其含量並不足。

【0013】 就該方面而言，藉由於上述申請案（日本特願 2012-070747 號）中所提出之聚乙烯醇系膜中含有比通常之含量更多之特定之界面活性劑，可滿足高度之脫模性之要求。然而，可知於使用以該聚乙烯醇系膜作為基礎膜之熱轉印用積層體時，會產生所得之加飾成形品之表面變白等新問題。表面之白化於製造重視表面之美觀之加飾品中為重大問題。

【0014】 於此種背景下，本發明之目的在於提供一種具有非常優異之脫模性，且即便應用於製造使用熱轉印法之加飾品，亦可獲得轉印表面之美觀優異之加飾成形品、作為熱轉印用積層體之基礎膜較佳的聚乙烯醇系膜、及該聚乙烯醇系膜之製造方法、以及使用該聚乙烯醇系膜之熱轉印用積層體及熱轉印方法。

[解決課題之手段]

【0015】 本發明人等潛心研究之結果發現，藉由相對於聚乙烯醇系樹脂調配特定量之通常不用作脫模劑之分子量相對較小的聚伸烷基二醇，可提供脫模性優異、無白化且光澤優異之加飾成形品之表面，從而完成本發明。

【0016】 即，本發明之要旨係關於一種聚乙烯醇系膜，其係相對於聚乙烯醇系樹脂（A）100 重量份含有重量平均分子量為 1000 以下之聚伸烷基二醇（B）1～15 重量份。

【0017】 較佳為下述聚乙烯醇系膜，其係可用於轉印用積層體，具體而言將積層於聚乙烯醇系膜上之硬化性樹脂層及印刷層熱轉印後，上述聚乙烯醇系膜被剝離之熱轉印用積層體，且相對於聚乙烯醇系樹脂（A）100 重量份含有重量平均分子量為 1000 以下之聚伸烷基二醇（B）1～15 重量份而成。

【0018】 較佳為上述聚伸烷基二醇（B）之重量平均分子量為 300～1000。又，較佳為上述聚伸烷基二醇（B）為聚丙二醇。

【0019】 較佳為塑化劑之總含量相對於聚乙烯醇系樹脂（A）100 重量份未達 20 重量份。又，較佳為聚乙烯醇系樹脂（A）之 20℃ 下之 4 重量 % 水溶液黏度為 5～70 mPa·s。

【0020】 本發明之聚乙烯醇系膜之製造方法包含如下步驟：澆鑄（flow casting）相對於聚乙烯醇系樹脂（A）100 重量份含有重量平均分子量



為 1000 以下之聚伸烷基二醇 (B) 1~15 重量份而成之聚乙烯醇系樹脂水溶液並進行製膜。較佳為上述聚乙烯醇系樹脂水溶液之濃度為 10~30 重量%。

【0021】 本發明之熱轉印用積層體系於由上述本發明之聚乙烯醇系膜所構成之基礎膜[I]上積層有硬化性樹脂層[II]，於該硬化性樹脂層[II]上積層有印刷層[III]者。即，本發明之熱轉印用積層體之特徵在於其係由上述本發明之聚乙烯醇系膜所構成之基礎膜[I]、硬化性樹脂層[II]、印刷層[III]依序積層而成。

【0022】 本發明之熱轉印方法包含：使上述本發明之熱轉印用積層體之印刷層[III]密合於被轉印體面，自上述熱轉印用積層體之基礎膜[I]側進行加熱加壓，藉此將上述印刷層[III]轉印至被轉印體上的步驟；

【0023】 對密合於上述被轉印體面之上上述熱轉印用積層體照射活性能量線，使上述硬化性樹脂層[II]硬化的步驟；

【0024】 硬化後，自上述被轉印體剝離上述基礎膜[I]之步驟。

【0025】 又，本發明之另一觀點之熱轉印方法包含：將上述本發明之熱轉印用積層體之基礎膜[I]配置成與成形用模具之固定模相對之步驟；

【0026】 使成形樹脂射出並充滿上述成形用模具內，並成形出接著有上述熱轉印用積層體之印刷層[III]之被轉印體的步驟；

【0027】 於被轉印體之成形後剝離基礎膜[I]之步驟。

【0028】 再者，聚乙二醇所代表之聚伸烷基二醇已知有作為用以賦予柔軟性之塑化劑之一種而先前有被添加於聚乙烯醇系膜中之情況。於本發明中，有如下特徵：並非使用聚伸烷基二醇作為塑化劑，而是為了提昇脫模性而使用聚伸烷基二醇。而且，塑化劑之總含量即便包含作為必須成分而含有之聚伸烷基二醇 (B)，通常亦少於聚乙烯醇系膜所含有之塑化劑之量。

【0029】 於本發明中，藉由使重量平均分子量在特定範圍內之聚伸烷

基二醇之含量比作為塑化劑通常所使用之量更少，可獲得適於脫模性優異之熱轉印用積層體之聚乙烯醇系膜，且可藉由熱轉印而製造表面光澤性、耐表面白化性優異之加飾成形品。本發明人認為藉由聚伸烷基二醇對聚乙烯醇系膜賦予適度之疏水性而提高基礎膜之脫模性。又，本發明人認為因滲出而滲出至表面之聚伸烷基二醇因適度具有親水性而朝作為基礎膜之聚乙烯醇系膜附著，轉印後與聚乙烯醇系膜一併被去除，殘存於保護層表面之量較少亦無問題，結果可抑制加飾成形品之白化。

#### [發明之效果]

【0030】 本發明之聚乙烯醇系膜具有非常優異之脫模性。因此，對隔板或保護膜等需要脫模性之用途有用。而且，於用作熱轉印用積層體之基礎膜之情形時，可不介置脫模劑層而使用，進而可提供一種無白化、具有優異之光澤表面的加飾成形品。

#### 【圖式簡單說明】

無。

#### 【實施方式】

##### [聚乙烯醇系膜]

【0031】 首先，對本發明之聚乙烯醇系膜進行說明。

【0032】 本發明之聚乙烯醇系膜含有聚乙烯醇系樹脂（A）與重量平均分子量 1000 以下之聚氧伸烷基二醇（B）1～15 重量份。

##### （1）聚乙烯醇系樹脂（A）

【0033】 本發明中所使用之聚乙烯醇系樹脂（A）係依照常法將乙烯酯系化合物聚合，繼而將其皂化所得。於本發明中，聚乙烯醇系樹脂（A）不僅可單獨使用，視需要亦可將兩種以上混合使用。

【0034】 作為上述乙烯酯系化合物，可列舉：甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、三氟乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、新癸酸（versatic acid）乙烯酯、棕櫚酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等。該等可單獨使用或將兩種以上一併使用，實用上可較佳地使用乙酸乙烯酯。

【0035】 又，作為本發明中所使用之聚乙烯醇系樹脂（A），較佳為使用通常未改質之聚乙烯醇樹脂，亦可使用經部分改質之改質聚乙烯醇系樹脂。作為改質聚乙烯醇系樹脂，可列舉使乙烯酯系化合物與其他單體少量共聚合而成者，此情形時之單體之比率在不阻礙本發明之效果之範圍內，例如為 10 莫耳%以下，較佳為 7 莫耳%以下。

【0036】 作為上述其他單體，例如可列舉：乙烯、丙烯、異丙烯、 $\alpha$ -辛烯、 $\alpha$ -十二烯、 $\alpha$ -十八烯等烯烴類；丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、衣康酸等不飽和酸類或其鹽或單烷基酯或二烷基酯等；丙烯腈、甲基丙烯腈等腈類；丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺等醯胺類；乙二磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸等烯烴磺酸或其鹽、烷基乙烯醚類；聚氧乙烯(甲基)烯丙醚、聚氧丙烯(甲基)烯丙醚等聚氧伸烷基(甲基)烯丙醚；聚氧乙烯(甲基)丙烯酸酯、聚氧丙烯(甲基)丙烯酸酯等聚氧伸烷基(甲基)丙烯酸酯、聚氧乙烯(甲基)丙烯醯胺、聚氧丙烯(甲基)丙烯醯胺等聚氧伸烷基(甲基)丙烯醯胺；聚氧乙烯[1-(甲基)丙烯醯胺-1,1-二甲基丙基]酯、聚氧乙烯乙烯醚、聚氧丙烯乙烯醚、聚氧乙烯烯丙胺、聚氧丙烯烯丙胺、聚氧乙烯烯胺、聚氧丙烯烯胺、二丙烯酸基丙酮醯胺、N-丙烯醯胺甲基三甲基氯化胺、烯丙基三甲基氯化胺、二甲基二烯丙基氯化銨、二甲基烯丙基乙烯酮、N-乙烯基吡咯啉酮、氯乙烯、偏二氯乙烯等。該等其他單體可單獨使用或將兩種以上一併使用。

【0037】 再者，於本發明中，所謂(甲基)烯丙基，意指烯丙基或甲基烯丙基，所謂(甲基)丙烯酸基，意指丙烯酸基或甲基丙烯酸基，所謂(甲基)

丙烯酸酯，意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

【0038】 而且，於使用上述乙烯酯系化合物進行聚合(或共聚合)時，並無特別限制，可使用公知之聚合方法，通常進行以甲醇、乙醇或異丙醇等醇作為溶劑之溶液聚合。又，除溶液聚合以外，亦可進行乳化聚合、懸浮聚合。

【0039】 又，聚合反應係使用偶氮二異丁腈、過氧化乙醯、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等公知之自由基聚合觸媒而進行，反應溫度通常選自35℃～沸點、更佳為50～80℃左右之範圍。

【0040】 繼而，於將所得之乙烯酯系聚合體皂化時，將上述乙烯酯系聚合體溶解於醇中並於鹼性觸媒之存在下進行。作為上述醇，可列舉：甲醇、乙醇、丁醇等，上述醇中之乙烯酯系共聚物之濃度可於20～50重量%之範圍內適當選擇。

【0041】 作為上述皂化時之鹼性觸媒，可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲醇鈉、乙醇鈉、甲醇鉀等鹼金屬之氫氧化物或醇化物之類之鹼性觸媒。上述鹼性觸媒之使用量只要於相對於乙烯酯系聚合體為1～100毫莫耳當量之範圍內適當選擇即可。再者，根據情況亦可藉由酸觸媒進行皂化。

【0042】 可以此種方式獲得聚乙烯醇系樹脂(A)。

【0043】 又，亦較佳為使用側鏈上具有1,2-二醇結構之聚乙烯醇系樹脂作為聚乙烯醇系樹脂(A)，上述側鏈上具有1,2-二醇結構之聚乙烯醇系樹脂例如可藉由如下方法等而獲得：(i)將乙酸乙烯酯與3,4-二乙醯氧基-1-丁烯之共聚物皂化之方法、(ii)將乙酸乙烯酯與碳酸乙烯基乙二酯之共聚物皂化及進行脫羧之方法、(iii)將乙酸乙烯酯與2,2-二烷基-4-乙烯基-1,3-二氧戊環之共聚物皂化及脫縮酮化之方法、(iv)將乙酸乙烯酯與甘油單烯丙醚之共聚物皂化之方法。

【0044】 於本發明中，上述聚乙烯醇系樹脂(A)之平均皂化度通常

為 70 莫耳%以上，例如於重視 100℃ 以上之高溫下之加工適應性的用途中平均皂化度較佳為 70~90 莫耳%，另一方面，於重視耐熱性之用途中平均皂化度較佳為 90 莫耳%以上。然而，根據加工條件或目的平均皂化度可自 70 莫耳%以上之範圍內適當選擇。再者，若聚乙烯醇系樹脂（A）之平均皂化度過低，則有不僅膜強度下降，而且製造時難以自澆鑄面將膜剝離之傾向。

【0045】 再者，上述平均皂化度係依照 JIS K 6726 而測定。

進而，聚乙烯醇系樹脂（A）之 20℃ 下之 4 重量%水溶液黏度較佳為 5~70 mPa·s 之範圍，更佳為 15~60 mPa·s 之範圍。若 4 重量%水溶液黏度過低，則有膜之強度下降之傾向。另一方面，若 4 重量%水溶液黏度過高，則有黏度較高而難以進行製膜之傾向。再者，上述 20℃ 下之 4 重量%水溶液黏度係依照 JIS K 6726 而測定。

## （2）聚伸烷基二醇（B）

【0046】 本發明中所使用之聚伸烷基二醇（B）係為了提昇熱轉印印刷時之聚乙烯醇系膜之脫模性而含有。

【0047】 於本發明中，就耐白化性、表面光澤性之方面而言，較佳為聚伸烷基二醇（B）之重量平均分子量為 1000 以下，尤佳為 800 以下，更佳為 600 以下，較佳為 100 以上，尤佳為 200 以上，進而較佳為 300 以上。若重量平均分子量過大，則有容易產生白化，難以獲得有光澤之加飾成形品之傾向。另一方面，若過小，則有脫模性下降之情形。

【0048】 又，於本發明中，聚伸烷基二醇（B）中之氧伸烷基之烷基的碳數較佳為 2~6，尤佳為 2~4，更佳為 3。若該烷基之碳數過短，則有脫模性下降之傾向，若過長，則有表面之白化變顯著之傾向。

【0049】 進而，於本發明中，聚伸烷基二醇（B）中之氧伸烷基之結構單元數較佳為 4~30，尤佳為 5~20。若該單元數過小，則有脫模性下降之傾向，若過大，則有表面之白化變顯著之傾向。

【0050】 於本發明中，作為聚伸烷基二醇（B）之具體例，例如可列舉：聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、聚乙二醇甘油醚、聚丙二醇甘油醚、聚丙二醇二甘油醚等，就脫模性之方面而言，尤佳為聚丙二醇。

【0051】 上述聚伸烷基二醇（B）可將一種或兩種以上組合使用。

【0052】 於本發明中，就脫模性及膜外觀之方面而言，聚伸烷基二醇（B）之含量相對於聚乙烯醇系樹脂（A）100 重量份較佳為 1~15 重量份，更佳為 2~10 重量份，尤佳為 3~8 重量份。若聚伸烷基二醇（B）之含量變得過多，則藉由熱轉印所得之加飾成形品之表面發生白化，若過少，則脫模性下降。

### （3）其他成分

【0053】 本發明之聚乙烯醇系膜並不限定於由僅包含上述聚乙烯醇系樹脂（A）及聚伸烷基二醇（B）之組成物製造之聚乙烯醇系膜。亦較佳為藉由適當調配界面活性劑或塑化劑等進行製膜而製造聚乙烯醇系膜。又，亦可於無損本發明之目的之範圍內調配填料。

#### （3-1）界面活性劑

【0054】 界面活性劑係為了提昇作為聚乙烯醇系膜之製膜裝置之滾筒或帶等的金屬表面與經製膜之膜的脫模性而調配。

【0055】 關於界面活性劑，作為非離子系界面活性劑，例如可列舉：聚氧伸烷基烷基醚類、聚氧伸烷基烷基苯基醚類、聚氧伸烷基烷基酯類、山梨醇酐脂肪酸酯類、聚氧伸烷基烷基胺類、聚氧伸烷基烷基醯胺類、聚丙二醇醚類、乙炔二醇類、烯丙基苯基醚類等。

【0056】 又，亦可使用陰離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、兩性界面活性劑，作為陰離子系界面活性劑，例如較佳為月桂酸鉀等羧酸型、硫酸辛酯等硫酸酯型、苯磺酸十二烷基酯等磺酸型陰離子系界面活性劑。作為陽離子系界面活性劑，例如可列舉：月桂基胺鹽酸鹽等胺類、月

桂基三甲基氯化胺等四級銨鹽類、月桂基吡啶鎨氯化物等吡啶鎨（pyridinium）鹽等。作為兩性界面活性劑，例如可列舉 N-烷基-N,N-二甲基銨甜菜鹼等。

【0057】 界面活性劑可將一種或兩種 2 種以上組合使用。

【0058】 對於上述聚乙烯醇系樹脂（A）中所調配之界面活性劑之調配量，只要為無損本發明之目的之程度即可，又，只要為不會進行滲出，例如不會使表面發生白化等膜表面之外觀特性下降的程度即可，通常相對於聚乙烯醇系樹脂 100 重量份為 1 重量份以下，較佳為 0.8 重量份以下，尤佳為 0.5 重量份以下。

### （3-2）塑化劑

【0059】 塑化劑係為了對膜賦予柔軟性而調配。

【0060】 作為塑化劑，例如可列舉：甘油、二甘油、三甘油等甘油類或三羥甲基丙烷、甘露醇、山梨糖醇、新戊四醇等三元以上之多元醇類等。該等可單獨使用將兩種以上一併使用。

【0061】 上述聚乙烯醇系樹脂（A）中所調配之塑化劑之調配量相對於聚乙烯醇系樹脂（A）100 重量份，較佳為 10 重量份以下，更佳為 8 重量份以下。若上述塑化劑之調配量過多，則有膜之韌性（stiffness）消失變得不易處理之傾向，進而有導致白化等所得之加飾成形品之表面外觀下降之傾向。再者，塑化劑之含量可根據塑化劑之種類而適當選擇，例如若為可塑效果較高之甘油，則 0.5~5 重量份左右已足夠。另一方面，已知作為必須成分而含有之聚伸烷基二醇（B）作為塑化劑而發揮作用，與通常較佳地使用之甘油相比可塑效果較低。因此，於使用聚伸烷基二醇作為塑化劑之情形時，必須使用 20 重量份以上。本發明即便於為了提昇脫模性而將作為必須成分而含有之聚伸烷基二醇（B）視為塑化劑之情形時，亦將聚伸烷基二醇（B）與其以外之塑化劑之總含量設為未達 20 重量份。因此，於本發

明中，塑化劑之含量較聚乙烯醇系膜中通常所調配之量更少。

### (3-3) 填料

【0062】 作為填料，例如可列舉：澱粉（不僅為各種未加工品，亦可為醚化、氧化、改質品）或聚甲基丙烯酸甲酯等有機粉末、滑石、雲母、二氧化矽等無機粉末等。該等可單獨使用或將兩種以上一併使用。其中，可較佳地使用澱粉。

【0063】 上述聚乙烯醇系樹脂（A）中所調配之填料之調配量相對於聚乙烯醇系樹脂（A）100 重量份，較佳為 20 重量份以下，尤佳為 15 重量份以下。若上述填料之調配量過多，則於實用方面有膜強度下降之傾向。

### (3-4) 其他添加劑

【0064】 進而，亦可於不妨礙本發明之效果之範圍內適當調配抗氧化劑（酚系、胺系等）、穩定劑（磷酸酯類等）、著色料、香料、增量劑、消泡劑、防銹劑、紫外線吸收劑、以及其他水溶性高分子化合物（聚丙烯酸鈉、聚乙烯基吡咯啉酮、糊精、殼聚糖、甲殼素、甲基纖維素、羥乙基纖維素等）等其他添加劑。

【0065】 具有如以上之構成之本發明之聚乙烯醇系膜的脫模性優異，因此於製成熟轉印用積層體之情形時，即便於硬化性樹脂層與聚乙烯醇系膜之間不設置脫模劑層，亦可於熱轉印後容易地將轉印至加飾成形品表面之硬化性樹脂層（保護層）與作為基礎膜之聚乙烯醇系膜剝離，進而，藉由熱轉印所得之加飾成形品之表面光澤性或耐表面白化性優異。

【0066】 再者，本發明之聚乙烯醇系膜儘管可賦予如上述般優異之脫模性，但保持作為先前之聚乙烯醇系膜之特性即親水性、水溶性、耐有機溶劑性、阻氣性等優異之特性，因此並不限定於熱轉印用積層體之基礎膜，亦可用作液壓轉印用積層體之基礎膜，進而，作為其他聚乙烯醇系膜之用途，亦可用於先前公知之用途。



[聚乙烯醇系膜之製造方法]

【0067】 以下，對本發明之聚乙烯醇系膜之製造方法進行說明。

【0068】 首先，以特定之調配量調配上述聚乙烯醇系樹脂（A）、聚伸烷基二醇（B）、視需要之界面活性劑、塑化劑、其他添加劑等，並溶解於水中，而製備聚乙烯醇系樹脂水溶液。

【0069】 作為聚乙烯醇系樹脂水溶液之濃度，通常較佳為 10～30 重量%，尤佳為 15～25 重量%。若該濃度過低，則有膜厚之穩定性下降之傾向，若過高，則有黏度變高而製膜變困難之傾向。

【0070】 繼而，藉由如下方式而製造：藉由自 T 字模（T-die）澆鑄聚乙烯醇系樹脂水溶液於製膜帶上或製膜滾筒上，並使其乾燥而膜狀化，視需要進而進行熱處理。

【0071】 此處，所謂上述製膜帶，係指具有架設於一對輥間移行之環形帶，將自 T 字模中流出之聚乙烯醇系樹脂水溶液澆鑄於環形帶上並且使其乾燥者。上述環形帶例如較佳為由不鏽鋼所構成，且其外周表面實施鏡面拋光者。

【0072】 又，所謂上述製膜滾筒，係指進行旋轉之滾筒型輥，為使自 T 字模中流出之聚乙烯醇系樹脂水溶液澆鑄於一個以上之旋轉滾筒型輥上並使其乾燥者。

【0073】 關於乾燥溫度，於使用製膜帶之情形時，通常較佳為 80～160℃，尤佳為 90～150℃。若乾燥溫度過低，則有乾燥不充足而自帶之剝離變沉重之傾向，若過高，則有水分率變得過低，膜變脆之傾向。

【0074】 又，於使用製膜滾筒之情形時，製膜第一滾筒通常較佳為 80～100℃，尤佳為 82～99℃。若乾燥溫度過低，則有乾燥不充足而自滾筒之剝離變沉重之傾向，若過高，則有水分率變得過低，膜變脆之傾向。此處，所謂上述製膜第一滾筒，係指位於自 T 字模中流出之聚乙烯醇系樹脂

水溶液所澆鑄之最上游側的滾筒型輥。

【0075】 上述乾燥後，視需要可進行熱處理，作為該熱處理之方法，例如可列舉：熱輥（包含研光輥）、熱風、遠紅外線、介電加熱等之方法。又，經熱處理之面較佳為成為與接觸於製膜帶或製膜滾筒之面相反側的面。又，實施熱處理之膜之水分含量通常較佳為 4~8 重量%左右。進而，經熱處理後之膜之水分含量通常較佳為 2~6 重量%。

【0076】 再者，聚乙烯醇系膜之水分率例如可使用卡氏水分計（京都電子工業公司製造之「MKS-210」）測定。

【0077】 上述藉由熱處理機之熱處理通常較佳為於 50~130℃下進行，更佳為 60~120℃。即，若上述熱處理之溫度過低，則有產生與製膜帶或製膜第一滾筒接觸之面之捲曲的傾向，而變得不易處理，若熱處理之溫度過高，則膜變柔軟，因此若以無褶皺之方式進行捲取拉伸，則可看到向長邊方向之配向變強，寬度縮短之傾向。進而，關於上述熱處理所需要之時間，於熱處理輥之情形時，亦取決於其表面溫度，通常設為 0.2~15 秒，較佳為設為 0.5~12 秒。上述熱處理通常繼用以乾燥膜之乾燥輥處理後，通常藉由另一個熱處理輥或浮動乾燥機等而進行。

【0078】 如此可獲得聚乙烯醇系膜。

【0079】 本發明之聚乙烯醇系膜之膜厚較佳為 15~100  $\mu\text{m}$ ，尤佳為 20~80  $\mu\text{m}$ ，進而較佳為 30~60  $\mu\text{m}$ 。

【0080】 作為上述中獲得之聚乙烯醇系膜之水分率，較佳為 0.5~8 重量%之範圍，更佳為 1~6 重量%。若水分率過低，則有聚乙烯醇系膜變脆之傾向，若水分率過高，則有發生黏連之傾向。

【0081】 作為上述聚乙烯醇系膜之水分率之調整方法，例如可列舉如下所示之方法。即，可依照如下所示之水分率之調整方法設定為上述範圍內之聚乙烯醇系膜之水分率。

【0082】 (i) 藉由使聚乙烯醇系樹脂水溶液乾燥並製膜時之乾燥機溫度上升下降進行聚乙烯醇系膜之加濕、除濕的方法進行水分率之調整。樹脂水溶液之溫度係依該溫度而對乾燥效率造成影響，因此於 70~98℃之範圍內進行調整。又，於乾燥時，較佳為於較佳為於 150~50℃之間、更佳為於至少兩個以上之 145~60℃間具有溫度梯度的熱風乾燥機中進行，就水分調整之觀點而言，較佳為進而乾燥 1~12 分鐘，更佳為乾燥 1~11 分鐘。

【0083】 若上述乾燥溫度之梯度範圍過大或乾燥時間過長，則有乾燥過度之傾向，反之若乾燥溫度之梯度範圍過小或乾燥時間過短，則有乾燥不充足之傾向。

【0084】 上述溫度梯度係於 150~50℃間分階段地逐漸改變乾燥溫度，通常較為有效的是：自乾燥開始時起緩慢地提高溫度，達到暫時設定之乾燥溫度範圍之最高乾燥溫度即直至成為特定之含水率，繼而緩慢地降低乾燥溫度，藉此成為最終目標之含水率。其係為了控制結晶性或脫模性、生產性等而進行，例如可列舉 120℃-130℃-115℃-100℃、130℃-120℃-110℃、115℃-120℃-110℃-90℃等溫度梯度設定，可進行適當選擇地實施。

【0085】 (ii) 藉由於捲取聚乙烯醇系膜前使其通過調濕槽，而進行聚乙烯醇系膜之加濕、除濕，進行水分率之調整。

【0086】 (iii) 藉由在捲取聚乙烯醇系膜前或捲取聚乙烯醇系膜後進行熱處理而進行聚乙烯醇系膜之除濕，進行水分率之調整。

【0087】 又，本發明之聚乙烯醇系膜視需要亦可賦予緞光加工面圖案或壓花圖案 (emboss)、磨砂圖案 (matte pattern) 等凹凸圖案，該凹凸圖案可使用壓花輥等而進行。

【0088】 又，本發明之聚乙烯醇系膜亦可作為未延伸膜而直接用於各種用途，又，亦可製成經單軸延伸或二軸延伸之膜而使用。

【0089】 於製成經延伸之膜而使用之情形時，延伸方法可應用眾所周知之方法，作為通常之方法，例如可列舉：(1) 夾頭 (chuck) 固定式延伸、(2) 輥式延伸、(3) 拉幅 (tenter) 式延伸等。(1) 適合分批式之延伸膜之製作，(2) 適合單軸之延伸。又，雖然裝置規模變大，(3) 對工業規模中製作經延伸之膜較為有效。亦可藉由組合(2)與(3)而進行逐次二軸延伸。延伸方法可採用單軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸中之任一者，其中，就膜厚之均一性之觀點而言，較佳為組合(2)與(3)之二軸延伸。

【0090】 就膜之表面均一性之方面而言，該經延伸之膜之總延伸倍率較佳為 1.5~16 倍，尤佳為 2~12 倍，進而較佳為 3~10 倍。或於二軸延伸之情形時，就膜之表面均一性之方面而言，較佳為延伸倍率於縱方向延伸至 1.5~10 倍、尤其是 2~8 倍、進而 3~5 倍、於橫方向上延伸至 1.5~10 倍、尤其是 2~8 倍、進而 3~5 倍而成者，進而較佳為縱橫均為相同倍率。於延伸倍率過低之情形時，容易殘留延伸不均，於延伸倍率過高之情形時，有膜變得容易斷裂之傾向。

【0091】 關於聚乙烯醇系膜之保存，例如較佳為進行先前公知之防濕包裝之處理，於 10~25℃ 之環境下且於懸空狀態下進行保存。

#### [熱轉印用積層體]

【0092】 本發明之熱轉印用積層體係由上述本發明之聚乙烯醇系膜所構成之基礎膜[I]、硬化性樹脂層[II]、印刷層[III]積層而成者。具體而言，為於該基礎膜[I]上積層有硬化性樹脂層[II]，於該硬化性樹脂層[II]上積層有印刷層[III]者。又，亦較佳為於印刷層[III]上設置後述接著層[IV]。

#### (1) 基礎膜[I]

【0093】 作為基礎膜[I]，可使用上述本發明之聚乙烯醇系膜。關於該聚乙烯醇系膜，亦可直接使用未經延伸之膜，又，亦可製成經單軸延伸或二軸延伸之膜而使用。

【0094】 於本發明中，基礎膜[I]之厚度尤佳為設定於 5~120  $\mu\text{m}$  之範圍內，更佳為 10~100  $\mu\text{m}$ ，進而較佳為 20~80  $\mu\text{m}$

又，於本發明中，就表面光澤性之方面而言，基礎膜[I]之硬化性樹脂層[II]側之表面粗糙度 (Ra) 較佳為 1  $\mu\text{m}$  以下，尤佳為 0.001~0.7  $\mu\text{m}$ ，進而較佳為 0.01~0.5  $\mu\text{m}$ 。若該表面粗糙度 (Ra) 過大，則有表面光澤性下降之傾向。再者，即便使該表面粗糙度 (Ra) 小於 0.001  $\mu\text{m}$ ，亦有幾乎未見表面光澤性之改善傾向之傾向。於該基礎膜[I]中，作為將硬化性樹脂層[II]側之表面粗糙度 (Ra) 調整為上述範圍之方法，可列舉：使基礎膜[I]製膜時之澆鑄帶之表面粗度為 1 S 以下或將基礎膜[I]之製膜時之延伸倍率設為至少 1.5 倍以上的方法、或組合兩者之方法等。

【0095】 再者，表面粗糙度 (Ra) 係使用 Keyence 股份有限公司製造之「彩色 3D 雷射顯微鏡 VK-9700」，依據 JIS B 0601-2001 測量算術平均粗糙度 (Ra) 所得者。

## (2) 硬化性樹脂層[II]

【0096】 該硬化性樹脂層[II]為因基礎膜[I]之剝離而成為加飾成形品之最表層，於將基礎膜[I]剝離前之期間或剝離後受到硬化，而形成用以保護被轉印體之表面之保護層。

【0097】 作為構成硬化性樹脂層[II]之材質，例如可列舉：聚丙烯酸系樹脂、聚酯樹脂、聚氯乙烯樹脂、纖維素樹脂、橡膠樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚乙酸乙烯酯樹脂之熱塑性樹脂；紫外線硬化性樹脂組成物或電子束硬化性樹脂組成物等活性能量線硬化性樹脂組成物；熱硬化性樹脂組成物等。作為保護層，就賦予耐化學品性、耐磨耗性之觀點而言，較佳為使用活性能量線硬化性樹脂組成物。

【0098】 該活性能量線硬化性樹脂組成物例如較佳為含有丙烯酸系樹脂及(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯系化合物而成者。

【0099】 作為該丙烯酸系樹脂，例如可列舉：丙烯酸酯系單體之均聚物或共聚物、或者以其他乙烯性不飽和單體作為共聚成分之丙烯酸系共聚物等。

【0100】 作為丙烯酸酯系單體，例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯等，其中較佳為烷基之碳數為 1~12 之丙烯酸烷基酯，可尤佳地使用(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯。

【0101】 作為其他乙烯性不飽和單體，例如可列舉：(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、3-氯(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、2-羥基(甲基)丙烯酸 3-苯氧基丙酯、二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺等含羥基之不飽和單體；甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸烯丙基縮水甘油酯等含縮水甘油基之不飽和單體；異氰酸 2-丙烯醯氧基乙酯、異氰酸 2-甲基丙烯醯氧基乙酯等含異氰酸酯基之不飽和單體；丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-(正丁氧基烷基)丙烯醯胺、N-(正丁氧基烷基)甲基丙烯醯胺等含醯胺基之不飽和單體；丙烯醯胺-3-甲基丁基氨基胺、二甲基氨基烷基丙烯醯胺、二甲基氨基烷基甲基丙烯醯胺等含胺基之不飽和單體；乙二磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸等烯烴磺酸；2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸或其鹽等含磺酸基之不飽和單體；苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯醯胺等。

【0102】 該丙烯酸酯系單體及其他乙烯性不飽和單體之含有比率(共聚合比)並無特別限定，例如較佳為將丙烯酸酯系單體設為 20~100 重量%，

將其他乙烯性不飽和單體設為 0~80 重量%，尤佳為將丙烯酸酯系單體設為 40~100 重量%，將其他乙烯性不飽和單體設為 0~60 重量%，進而較佳為將丙烯酸酯系單體設為 80~100 重量%，將其他乙烯性不飽和單體設為 0~20 重量%。若丙烯酸酯系單體之含有比率過少，則有硬化性樹脂層之硬化物（保護層）之耐水性、耐濕熱性等之耐久性下降之傾向。

【0103】 上述丙烯酸系樹脂可利用如使上述聚合成分於有機溶劑中自由基共聚合即本發明所屬技術領域者眾所周知之方法而容易地製造。

【0104】 作為活性能量線硬化性樹脂組成物所使用之丙烯酸系樹脂，較佳為玻璃轉移溫度（ $T_g$ ）為 20~130℃，尤佳為 30~120℃，進而較佳為 40~110℃。若玻璃轉移點（ $T_g$ ）過低，則有因活性能量線硬化性樹脂組成物等之硬化性樹脂層帶有黏著性而成為於實施後處理時產生不良情況（步驟中之捲縮、印刷不良等）之原因的傾向，若過高，則有於使活性能量線硬化性樹脂組成物等之硬化性樹脂層硬化製成保護層時變脆之傾向。

【0105】 又，丙烯酸系樹脂之重量平均分子量（ $M_w$ ）較佳為 10,000~500,000，進而較佳為 20,000~100,000，尤佳為 30,000~80,000。

【0106】 若該丙烯酸系樹脂之重量平均分子量（ $M_w$ ）過小，則有因硬化前之硬化性樹脂層帶有柔軟化及黏著性，而成為於在該層上實施後處理時產生不良情況（步驟中之捲縮、印刷不良等）之原因之傾向，若過大，則有如下傾向：變得難以獲得塗敷硬化性樹脂層時之膜厚均一性，並且乾燥後塗膜之硬度高於所需，成為於實施後處理時產生不良情況（產生塗膜之龜裂、層間剝離等）之原因。

【0107】 （甲基）丙烯酸胺基甲酸酯系化合物係於分子內具有胺基甲酸酯鍵之（甲基）丙烯酸酯系化合物，可使含有羥基之（甲基）丙烯酸系化合物與多價異氰酸酯化合物、進而視需要之多元醇進行反應而製造。

【0108】 作為上述含有羥基之（甲基）丙烯酸系化合物，例如可列舉：

(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 6-羥基己酯、鄰苯二甲酸 2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-(甲基)丙烯酸醯氧基丙酯、己內酯改質(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、己內酯改質二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、己內酯改質新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、氧化乙烯改質二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、氧化乙烯改質新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等，其中可較佳地使用具有 3 個以上之丙烯酸醯基之含羥基之(甲基)丙烯酸系化合物。又，該等可使用一種或組合兩種以上使用。

【0109】 作為上述多價異氰酸酯化合物，例如可列舉：芳香族系、脂肪族系、脂環式系等之聚異氰酸酯，其中，可列舉：甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、氫化二苯基甲烷二異氰酸酯、聚苯基甲烷聚異氰酸酯、改質二苯基甲烷二異氰酸酯、氫化苯二甲基二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯 (xylylenediisocyanate)、六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、四甲基苯二甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、降莧烯二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸酯基甲基)環己烷、二異氰酸伸苯酯、離胺酸二異氰酸酯 (lysine diisocyanate)、離胺酸三異氰酸酯、萘二異氰酸酯等聚異氰酸酯或該等聚異氰酸酯之三聚物化合物或多聚物化合物、縮二脲型聚異氰酸酯、水分散型聚異氰酸酯 (例如日本聚胺酯股份有限公司製造之「AQUANATE100」、「AQUANATE110」、「AQUANATE200」、「AQUANATE210」等)、或該等聚異氰酸酯與多元醇之反應產物等。

【0110】 作為該多元醇，例如可列舉：乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、聚丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、環己烷二甲醇、氫化雙酚 A、聚己內酯、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、聚三羥甲基丙烷、新戊四醇、聚新戊四醇、山梨糖



醇、甘露醇、甘油、聚甘油、聚 1,4-丁二醇等多元醇；具有聚氧乙烯、聚氧丙烯、氧乙烯/氧丙烯之嵌段或無規共聚合中之至少 1 種結構的聚醚多元醇；作為該多元醇或聚醚多元醇與順丁烯二酸酐、順丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸酐、衣康酸、己二酸、間苯二甲酸等多元酸之縮合物之聚酯多元醇；己內酯改質聚四亞甲基多元醇等己內酯改質多元醇；聚烯烴系多元醇；氫化聚丁二烯多元醇等聚丁二烯系多元醇等。

【0111】 進而，作為該多元醇，例如亦可列舉：2,2-雙(羥基甲基)丁酸、酒石酸、2,4-二羥基苯甲酸、3,5-二羥基苯甲酸、2,2-雙(羥基甲基)丙酸、2,2-雙(羥基乙基)丙酸、2,2-雙(羥基丙基)丙酸、二羥基甲基乙酸、雙(4-羥基苯基)乙酸、4,4-雙(4-羥基苯基)戊酸、尿黑酸等含羧基之多元醇、或 1,4-丁二醇磺酸鈉等含磺酸基或磺酸鹽基之多元醇等。

【0112】 於使用聚異氰酸酯與多元醇之反應產物之情形時，例如只要使用使上述多元醇與上述聚異氰酸酯進行反應所得之末端含有異氰酸酯基之聚異氰酸酯即可。於該聚異氰酸酯與多元醇之反應中，為了促進反應，亦較佳為使用如二月桂酸二丁基之金屬觸媒或如 1,8-二氮雙環[5.4.0]十一烯-7 之胺系觸媒等。

【0113】 作為上述(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯系化合物之製造方法，例如可列舉如下方法：將含羥基之(甲基)丙烯酸系化合物與多價異氰酸酯化合物於非活性氣體環境下加以混合，通常使其於 30~80℃ 下反應 2~10 小時。於該反應中，較佳為使用辛酸錫、二月桂酸二正丁基錫、辛基酸鉛、辛基酸鉀、乙酸鉀、辛酸亞錫、三乙二胺等胺基甲酸酯化觸媒。

【0114】 (甲基)丙烯酸胺基甲酸酯系化合物之重量平均分子量較佳為 300~4000，進而較佳為 1000~3500，尤佳為 1200~3000。若該重量平均分子量過小，則有將硬化性樹脂層硬化後凝聚力不足之傾向，若過大，則有黏度變得過高，製造變困難之傾向。

【0115】 再者，所謂上述重量平均分子量，係指藉由標準聚苯乙烯分子量換算之重量平均分子量，可藉由使用於高效液相層析法用裝置（昭和電工公司製造，「Shodex GPC system-11 型」）上串聯 3 根管柱：Shodex GPC KF-806L（排除極限分子量： $2 \times 10^7$ 、分離範圍： $100 \sim 2 \times 10^7$ 、理論板數：10,000 板/根、填充劑材質：苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、填充劑粒徑： $10 \mu\text{m}$ ）而成者而測定。

【0116】 如此，可獲得含有丙烯酸系樹脂與(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯系化合物之活性能量線硬化性樹脂組成物，於活性能量線硬化性樹脂組成物為紫外線硬化性樹脂組成物之情形時，較佳為進而含有光聚合起始劑。於電子束硬化性樹脂組成物之情形時，不需要光聚合起始劑。

【0117】 作為該光聚合起始劑，例如可列舉：二乙氧基苯乙酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苄基二甲基縮酮、4-(2-羥基乙氧基)苯基-(2-羥基-2-丙基)酮、1-羥基環己基苯基酮、2-甲基-2-咪啉基(4-硫代甲基苯基)丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉基苯基)丁酮、2-羥基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮寡聚物等苯乙酮類；安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香異丁醚等安息香類；二苯甲酮、鄰苯甲醯基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、4-苯甲醯基-4'-甲基-二苯硫醚、3,3',4,4'-四(過氧化第三丁基羰基)二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-苯甲醯基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧代-2-丙烯氧基)乙基]苯甲溴化銨、(4-苯甲醯基苄基)三甲基氯化銨等二苯甲酮類；2-異丙基 9-氧硫噁、4-異丙基 9-氧硫噁、2,4-二乙基 9-氧硫噁、2,4-二氯 9-氧硫噁、1-氯-4-丙氧基 9-氧硫噁、2-(3-二甲基胺基-2-羥基)-3,4-二甲基-9H-9-氧硫噁-9-酮內消旋氯化物等 9-氧硫噁類；2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦等醯基氧化膦類；等。再者，該等光聚合起始劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0118】 又，亦可併用三乙醇胺、三異丙醇胺、4,4'-二甲基胺基二苯甲酮(米其勒酮)、4,4'-二乙基胺基二苯甲酮、2-二甲基胺基乙基苯甲酸、4-二甲基胺基苯甲酸乙酯、4-二甲基胺基苯甲酸(正丁氧基)乙酯、4-二甲基胺基苯甲酸異戊酯、4-二甲基胺基苯甲酸 2-乙基己酯、2,4-二乙基噻噸酮(2,4-diethylthioxanthone)、2,4-二異丙基噻噸酮等作為該等之助劑。

【0119】 該等之中，較佳為使用苄基二甲基縮酮、1-羥基環己基苯基酮、苯甲醯基異丙醚、4-(2-羥基乙氧基)-苄基(2-羥基-2-丙基)酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮。

【0120】 於本發明中，就耐磨耗性、耐化學品性之方面而言，硬化性樹脂層[II]之厚度較佳為 1~150  $\mu\text{m}$ ，尤佳為 2~120  $\mu\text{m}$ ，進而較佳為 5~100  $\mu\text{m}$ 。若該厚度過薄，則有耐磨耗性或耐化學品性下降之傾向，若過厚，則有轉印後之膜切割性下降，成為毛邊等之原因之傾向。

【0121】 於形成硬化性樹脂層[II]時，只要藉由凹版塗佈法、輥式塗佈法、棒式塗佈法、刮刀式塗佈法、唇式塗佈法等塗佈法，凹版印刷法、網版印刷法等印刷法將上述原料樹脂或原料樹脂組成物積層即可。

【0122】 於使用上述活性能量線硬化性樹脂組成物之情形時，可於在基礎膜[I]上積層由活性能量線硬化性樹脂組成物所構成之層（硬化性樹脂層[II]）後至將印刷層[III]轉印至被轉印體上，剝離基礎膜[I]前之間的任意階段照射活性能量線使其硬化，亦可於剝離基礎膜[I]後照射活性能量線使其硬化而製成保護層（硬塗層）。

【0123】 例如可藉由如下方式使其硬化：(a) 於在基礎膜上積層活性能量線硬化性樹脂組成物層後，照射活性能量線使其硬化；(b) 於在基礎膜上積層活性能量線硬化性樹脂組成物層後，形成後述印刷層，其後自基礎膜側照射活性能量線使其硬化；(c) 於進而積層至後述接著層上後自基礎膜側照射活性能量線使其硬化；(d) 使本發明之熱轉印用積層體與被轉

印體接著後自基礎膜側照射活性能量線使其硬化；(e) 使本發明之熱轉印用積層體與被轉印體接著後，將基礎膜剝離並照射活性能量線使其硬化。就對熱轉印時之被轉印體之追隨性之方面而言，較佳為轉印後使其硬化之(d) 或 (e) 之方法，尤佳為 (e) 之方法。再者，本發明之熱轉印用積層體亦可作為如上述 (a) ~ (c) 般將硬化性樹脂層硬化而成之積層體而提供，較佳為作為如上述 (d) 及 (e) 般含有硬化前之硬化性樹脂層之積層體而提供。

【0124】 再者，於照射活性能量線使硬化性樹脂層硬化時，作為活性能量線，例如除遠紫外線、紫外線、近紫外線、紅外線等光線、X 射線、 $\gamma$  射線等電磁波以外，可利用電子束、質子射線、中子射線等，就硬化速度、照射裝置之獲取之容易性、價格等而言，藉由紫外線照射之硬化較為有利。

【0125】 作為藉由紫外線照射而進行硬化之方法，只要使用發出 150 ~ 450 nm 波長區域之光之高壓水銀燈、超高壓水銀燈、碳弧燈、金屬鹵化物燈、氙氣燈、化學燈等照射 0.01 ~ 10 J/cm<sup>2</sup> 左右即可。紫外線照射後視需要亦可進行加熱以實現完全硬化。

### (3) 印刷層[III]

【0126】 印刷層[III]為印刷有圖樣等之層，作為印刷層之材質，只要使用含有下述樹脂作為黏合劑，含有適當之顏色之顏料或染料作為著色劑之著色油墨即可，該樹脂為聚乙烯基系樹脂、聚醯胺系樹脂、聚酯系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂、聚乙烯醇縮乙醛系樹脂、聚酯胺基甲酸酯系樹脂、纖維素酯系樹脂、醇酸樹脂等樹脂。

【0127】 作為印刷層[III]之形成方法，可使用平版印刷法、凹版印刷法、網版印刷法等通常之印刷法等。尤其是為了進行多色印刷或灰階顯示，較佳為平版印刷法或凹版印刷法。

## (4) 接著層[IV]

【0128】 本發明之熱轉印用積層體系上述基礎膜[I]、硬化性樹脂層[II]、印刷層[III]積層而成者，較佳為於印刷層[III]之上層積層有接著層[IV]。

【0129】 接著層[IV]係使上述積層體與被轉印體面接著者。只要於印刷層與成形品之接著力較弱之情形時形成接著層[IV]即可。作為接著層[IV]之材質，只要適當使用適於被轉印體之原材料之感熱性或感壓性之樹脂即可，例如可列舉：聚酯系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚醯胺系樹脂、氯化聚烯烴樹脂、氯化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物樹脂、環化橡膠、薰草呋-茛樹脂等。

【0130】 作為接著層[IV]之形成方法，可列舉：凹版塗佈法、輥式塗佈法、棒式塗佈法、刮刀式塗佈法等塗佈法，凹版印刷法、網版印刷法等印刷法。又，亦可藉由層壓法等將由上述材質所構成之具有接著性之片材貼合而製成接著層[IV]。又，接著層[IV]亦可兼作印刷層[III]。

【0131】 就對被接著體之追隨性之方面而言，接著層[IV]之厚度較佳為  $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ ，尤佳為  $1 \sim 40 \mu\text{m}$ ，進而較佳為  $2 \sim 30 \mu\text{m}$ 。若該厚度較薄，則有轉印時對被轉印體之追隨性下降之傾向，若過厚，則有成本變高之傾向，因而較不經濟。

[本發明之熱轉印用積層體之使用方法：熱轉印法]

【0132】 對使用本發明之熱轉印用積層體之熱轉印方法進行說明。

## (2) 對被轉印體面進行裝飾之方法

【0133】 本發明之熱轉印方法之第 1 方法之特徵在於包含：使上述本發明之熱轉印用積層體之印刷層[III]與被轉印體面密合，自上述熱轉印用積層體之基礎膜[I]側進行加熱加壓，藉此將上述印刷層[III]轉印至被轉印體的步驟；

對與上述被轉印體面密合之上述熱轉印用積層體照射活性能量線，而

使上述硬化性樹脂層[II]硬化的步驟；

硬化後自上述被轉印體剝離上述基礎膜[I]之步驟。以下，進行詳述。

【0134】 首先，使熱轉印用積層體之轉印層（為基礎膜[I]之相反面，於轉印層具有接著層[IV]之情形時成為接著層[IV]，於不具有接著層[IV]之情形時成為印刷層[III]）與被轉印體面密合。其次，使用具備矽橡膠等耐熱橡膠狀彈性體之輥轉印機、可逆轉印機等轉印機，經由設定為溫度 80～270℃ 左右、壓力 490～1960 Pa 左右之條件的耐熱橡膠狀彈性體，自轉印用積層體之基礎膜[I]側施加熱與壓力。藉此，接著層[IV]或印刷層[III]與被轉印體表面接著。

【0135】 冷卻後，若藉由活性能量線照射等使硬化性樹脂層[II]硬化而製成保護層（硬塗層）後，最後剝離基礎膜[I]，於基礎膜[I]與保護層（經硬化之硬化性樹脂層[II]：硬塗層）之邊界面處發生剝離，結束轉印。

（2）利用藉由射出成形之成形同時轉印法對作為被轉印體之樹脂成形品之面進行裝飾之方法

【0136】 本發明之熱轉印方法之第 2 方法係利用藉由射出成形之成形同時轉印法對作為被轉印體之樹脂成形品之面進行裝飾者，其包含：將上述本發明之熱轉印用積層體的基礎膜[I]配置為與成形用模具之固定模相對之步驟；

使成形樹脂射出並充滿上述成形用模具內，成形出接著有上述熱轉印用積層體之印刷層[III]的被轉印體之步驟；

於被轉印體之成形後剝離基礎膜[I]之步驟。以下進行詳述。

【0137】 首先，將熱轉印用積層體以基礎膜成為固定模（通常為雌模）側之方式送入至成形用模具中。熱轉印用積層體之送入可每次送入一片單片之熱轉印用積層體，亦可間歇地送入長條之積層體之必要部分。於使用長條之熱轉印用積層體之情形時，只要使用具有定位機構之進給裝置進行

熱轉印用積層體之印刷層[III]與成形用模具之定位（register）即可。又，於間歇地送入熱轉印用積層體時，若於利用感測器檢測出熱轉印用積層體之位置後利用可動模（雄模）與固定模（雌模）固定熱轉印用積層體，則可經常於相同位置固定熱轉印用積層體，不產生印刷層[III]之位置偏移，因此較為便利。

【0138】 於關閉成形用模具後，使熔融之成形樹脂自澆口射出並充滿模具內，對被轉印體進行成形。與被轉印體之成形同時送入熱轉印用積層體，而熱轉印用積層體與被轉印體表面接著。

【0139】 作為成為被轉印體之材料之成形樹脂，可列舉：聚苯乙烯系樹脂、聚烯烴系樹脂、ABS（Acrylonitrile Butadiene Styrene，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯）樹脂、AS（Acrylonitrile Styrene，丙烯腈-苯乙烯）樹脂、AN 樹脂等通用樹脂。又，亦可使用聚苯醚-聚苯乙烯系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚縮醛系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚碳酸酯改質聚苯醚樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯樹脂、超高分子量聚乙烯樹脂等通用工程樹脂或聚砜樹脂、聚苯硫醚系樹脂、聚苯醚系樹脂、聚芳酯樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、液晶聚酯樹脂、聚烯丙基系耐熱樹脂等超級工程樹脂。進而，亦可使用添加有玻璃纖維或無機填料等加強材料之複合樹脂。由該等樹脂所構成之被轉印體可為透明、半透明、不透明中之任一者。又，被轉印體可著色，亦可未著色。

【0140】 將作為被轉印體之樹脂成形品冷卻後，打開成形用模具取出樹脂成形品。本發明之熱轉印用積層體之基礎膜與硬化性樹脂層的剝離強度遠小於被轉印體與轉印層之剝離強度，因此於連續地送入熱轉印用積層體之方法中，於成形品之脫模時，引起硬化性樹脂層與基礎膜之剝離。即便於逐片地送入熱轉印用積層體之情形時，亦可自取出之成形品簡單地僅將基礎膜剝離。

以此種方式獲得硬化性樹脂層成爲最表層之成形品。於在脫模、取出時間點未結束硬化性樹脂層之硬化之情形時，繼而結束硬化。經硬化之硬化性樹脂層[II]成爲成形品之保護層。

【0141】 以此種方式獲得之加飾成形品之表面光澤性優異，耐表面白化性亦優異。雖然理由尙不明確，但推測或許原因如下：滲出至基礎膜[I]與硬化性樹脂層[II]之間的聚伸烷基二醇（B）於剝離基礎膜時與基礎膜緊密度適度，因此與硬化性樹脂層相比更附著於基礎膜之側，殘存於硬化性樹脂層表面之量變少，結果可抑制加飾成形品之白化。

#### [實施例]

【0142】 以下，列舉實施例對本發明進一步具體地進行說明，但本發明只要不超過其要旨，則並不限定於以下之實施例。

【0143】 再者，例中記作「份」、「%」之情況意指重量基準。

#### [評價用樣品之評價]

##### （1）脫模性

【0144】 利用下述基準對用手將基礎膜[I]自評價用樣品剝離時之脫模性進行評價。

○：基礎膜可容易地剝離。

△：雖然可自評價用樣品剝離但伴隨有剝離聲。

×：剝離基礎膜時伴有困難，且於保護層表面殘留有剝離痕跡。

##### （2）保護層之表面光澤性

【0145】 於評價用樣品中，剝離基礎膜[I]後，於保護層（經硬化之硬化性樹脂層）之面使螢光燈反射，藉由目視觀察，並利用下述基準對螢光燈之清晰度進行評價。

○：能清晰地看到螢光燈之輪廓。

△：能模糊地看到螢光燈之輪廓。



×：無法確認螢光燈之輪廓。

### (3) 耐表面白化性

【0146】 對保護層（經硬化之硬化性樹脂層）之面進行目視觀察，利用下述基準對表面白化進行評價。

○：10 人中有 2 人以下評價為發白。

△：10 人中有 3~5 人評價為發白。

×：10 人中有 6 人以上評價為發白。

[熱轉印用積層體 No.1 之製作]

#### (1) 聚乙烯醇膜之製作

【0147】 於聚乙烯醇（A）（平均皂化度 88 莫耳%、4%水溶液黏度 30 mPa·s（20℃））100 份中調配作為聚伸烷基二醇（B）之聚丙二醇（重量平均分子量 400）4 份，進而調配作為界面活性劑之聚氧烷基胺基醚 0.3 份、作為塑化劑之甘油 1 份，調整成以固體成分濃度計為 18%之聚乙烯醇系樹脂水溶液（摻雜物）。

【0148】 將經調整之聚乙烯醇系樹脂水溶液自 T 字模噴出至表面溫度被調整為 90℃之會旋轉的不鏽鋼製環形帶，並進行澆鑄製膜，而獲得厚度 40 μm 之聚乙烯醇膜。

#### (2) 活性能量線硬化性樹脂組成物

【0149】 相對於 Kaneka 股份有限公司製造之聚甲基丙烯酸甲酯「MN」之固體成分 50 份，以總固體成分濃度成為 50%之方式藉由 2-丁酮將日本合成化學工業公司製造之丙烯酸胺基甲酸酯「UV-3520」之固體成分 40 份及大阪有機化學工業公司製造之光聚合性單體「Viscoat#300」10 份進行稀釋混合，於所得之溶液中以相對於固體成分 100 份為 3 份之方式混合作為光聚合起始劑之長瀨產業公司製造之「Irgacure819」。

#### (3) 設計印刷用油墨

【0150】 調製由黑色顏料 10 份、硝基纖維素 5 份、醇酸樹脂 15 份、甲苯 30 份、乙酸乙酯 30 份、異丙醇 10 份所構成之凹版印刷用油墨。

(4) 接著層用塗佈液

【0151】 將日本合成化學工業公司製造之 Polrester「SP-185」(聚酯樹脂)於加熱環流條件下以相對於甲苯與 2-丁酮之 4:1 (重量比)之混合溶劑成為 20%之方式進行攪拌溶解。

(5) 熱轉印用積層體之製作

【0152】 繼而，使用上述中獲得之聚乙烯醇膜作為基礎膜[I]，如下所述般製造熱轉印用積層體。

【0153】 於上述基礎膜[I]上以厚度成為  $160\ \mu\text{m}$  之方式利用棒式塗佈機塗佈上述活性能量線硬化性樹脂組成物，將其於  $80^{\circ}\text{C}$  下乾燥 15 分鐘，藉此製作於基礎膜[I]上積層有厚度  $80\ \mu\text{m}$  之硬化性樹脂層[II]之積層體 ( $\alpha$ )。

【0154】 使用上述印刷用油墨並藉由凹版印刷法而於積層體 ( $\alpha$ ) 之硬化性樹脂層[II]面上形成格子狀之圖樣，獲得由基礎膜[I]/硬化性樹脂層[II]/印刷層[III]所構成之積層體 ( $\beta$ )。

【0155】 進而，於積層體 ( $\beta$ ) 之印刷層[III]面上以厚度成為  $100\ \mu\text{m}$  之方式利用棒式塗佈機塗佈上述熱壓接接著層用塗佈液，將其於  $80^{\circ}\text{C}$  下乾燥 15 分鐘，藉此形成厚度  $20\ \mu\text{m}$  之熱壓接接著層[IV]，獲得由基礎膜[I]/硬化性樹脂層[II]/印刷層[III]/接著層[IV]所構成之積層體 ( $\gamma$ ) (熱轉印用積層體)。

(6) 評價用樣品之製作

【0156】 使用所得之積層體 ( $\gamma$ )，如下所述般製作評價用樣品，並進行以下之評價。

【0157】 將積層體 ( $\gamma$ ) 與藍板玻璃基板 (厚度  $2.8\ \text{mm}$ ) 於加熱至

130℃之乾燥機內預熱 3 分鐘，使積層體（ $\gamma$ ）之熱壓接接著劑熔解，利用手壓輥將該接著層[IV]面壓抵於藍板玻璃基板而製作貼合樣品。

【0158】 越過基礎膜[I]對所得之貼合樣品照射紫外線 1000 mJ，使硬化性樹脂層[II]硬化而形成保護層（經硬化之硬化性樹脂層：硬塗層），製成評價用樣品。基於上述評價方法對所製作之評價用樣品評價脫模性、表面光澤性、耐表面白化性。將結果示於表 1 中。

<熱轉印用積層體 No.2～8>

【0159】 關於聚乙烯醇系膜用組成物之組成，如表 1 所示般調配重量平均分子量不同之聚丙二醇（PPG）或聚乙二醇（PEG），或不調配聚伸烷基二醇而調配表 1 所示之量之界面活性劑（聚氧烷基胺醚或聚氧乙烯聚氧丙烯月桂醚），除此以外，以與 No.1 相同之方式獲得聚乙烯醇膜及熱轉印用積層體。基於上述評價方法以與 No.1 相同之方式對聚乙烯醇膜及熱轉印用積層體進行評價。將結果一併示於表 1 中。

【0160】 [表 1]

| 熱轉印用積層體 No. |            |        | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6    | 7   | 8   |
|-------------|------------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| 基礎膜組成       | PVA        | 調配量（份） | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100  | 100 | 100 |
|             | PAG        | 種類     | PPG | PEG | PPG | PPG | -   | PPG  | PPG | -   |
|             |            | Mw     | 400 | 200 | 400 | 400 | -   | 1200 | 400 | -   |
|             |            | 調配量（份） | 4   | 4   | 12  | 1   | -   | 4    | 20  | -   |
|             | POAA 酯     | 調配量（份） | -   | -   | -   | -   | 4   | -    | -   | -   |
|             | POEPOP 月桂醚 | 調配量（份） | -   | -   | -   | -   | -   | -    | -   | 10  |
| 評價          | 脫模性        |        | ○   | △   | ○   | △   | ×   | ○    | ○   | ○   |
|             | 表面光澤性      |        | ○   | △   | ○   | △   | ×   | △    | ○   | ○   |
|             | 耐表面白化性     |        | ○   | ○   | △   | ○   | ×   | ×    | ×   | ×   |

PVA：聚乙烯醇系樹脂  
PAG：聚伸烷基二醇  
POAA 醚：聚氧烷基胺醚  
POEPOP 月桂醚：聚氧乙烯聚氧丙烯月桂醚（重量平均分子量 1200）  
PEG：聚乙二醇  
PPG：聚丙二醇

No.1～4 之熱轉印用積層體之基礎膜之脫模性於實用上無問題，而且可

抑制所得之加飾成形品之表面白化產生，加飾成形品之表面光澤亦無問題。另一方面，於 No.5 中，於熱轉印時基礎膜產生剝離不良，因此表面光澤性亦較差，發生表面白化。No.6 於使用重量平均分子量 1200 之聚丙二醇作為聚伸烷基二醇之情形時，雖然可滿足脫模性，但於加飾成形體之表面發生白化，表面光澤性亦較差。又，No.7 於使用大量重量平均分子量 400 之聚丙二醇之情形時，雖然可滿足脫模性，但因含量過多而於加飾成形體之表面發生白化。

又，於符合本發明之實施例之 No.1~4 中，No.2 之聚伸烷基二醇之重量平均分子量較低，因此關於脫模性之效果比較小，No.4 之聚伸烷基二醇之含量過少，因此關於脫模性之效果比較小。因此，可知為了抑制加飾成形體之表面之白化並且獲得優異之脫模性，較為適合的是含有重量平均分子量 1000 以下、較佳為通常 300~1000 之聚伸烷基二醇 1~15 重量份，較佳為含有 2~10 重量份。再者，亦可知若特定之聚伸烷基二醇之量較少，則對脫模性或表面光澤性造成影響，若特定之聚伸烷基二醇之量較多，則對耐表面白化性造成影響。

#### [產業上之可利用性]

本發明之聚乙烯醇系膜之脫模性優異，因此作為隔板或轉印用膜之基礎膜而有用，尤其是大為期待作為熱轉印印刷用之基礎膜。

#### 【符號說明】

無

## 申請專利範圍

1. 一種聚乙烯醇系膜，係相對於聚乙烯醇系樹脂（A）100 重量份含有重量平均分子量為 1000 以下之聚伸烷基二醇（B）1~15 重量份。
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚乙烯醇系膜，其中上述聚伸烷基二醇（B）之重量平均分子量為 300~1000。
3. 如申請專利範圍第 1 項之聚乙烯醇系膜，其中上述聚伸烷基二醇（B）為聚丙二醇。
4. 如申請專利範圍第 1 項之聚乙烯醇系膜，其中塑化劑之總含量相對於聚乙烯醇系樹脂（A）100 重量份未達 20 重量份。
5. 如申請專利範圍第 1 項之聚乙烯醇系膜，其中聚乙烯醇系樹脂（A）之 20℃ 下之 4 重量%水溶液黏度為 5~70 mPa·s。
6. 一種聚乙烯醇系膜，係熱轉印用積層體所使用者，其特徵在於相對於聚乙烯醇系樹脂（A）100 重量份含有重量平均分子量為 1000 以下之聚伸烷基二醇（B）1~15 重量份而成。
7. 一種聚乙烯醇系膜之製造方法，係包含如下步驟：澆鑄相對於聚乙烯醇系樹脂（A）100 重量份含有重量平均分子量為 1000 以下之聚伸烷基二醇（B）1~15 重量份而成之聚乙烯醇系樹脂水溶液並進行製膜。
8. 如申請專利範圍第 7 項之聚乙烯醇系膜之製造方法，其中上述聚乙烯醇系樹脂水溶液之濃度為 10~30 重量%。
9. 一種熱轉印用積層體，係依序積層有由申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之聚乙烯醇系膜所構成之基礎膜[I]、硬化性樹脂層[II]、印刷層[III]而成。
10. 一種熱轉印方法，係包含如下步驟：

使申請專利範圍第 9 項之熱轉印用積層體之印刷層[III]密合於被轉印體面，自上述熱轉印用積層體之基礎膜[I]側進行加熱加壓，藉此將

上述印刷層[III]轉印至被轉印體的步驟；

對密合於上述被轉印體面之上述熱轉印用積層體照射活性能量線，而使上述硬化性樹脂層[II]硬化的步驟；及

硬化後，自上述被轉印體剝離上述基礎膜[I]之步驟。

11. 一種熱轉印方法，係包含如下步驟：

將申請專利範圍第 9 項之熱轉印用積層體之基礎膜[I]配置成與成形用模具之固定模相對的步驟；

使成形樹脂射出並充滿上述成形用模具內，並成形出接著有上述熱轉印用積層體之印刷層[III]之被轉印體之步驟；

於被轉印體之成形後剝離基礎膜[I]之步驟。