

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4384963号  
(P4384963)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl. F I  
**B 4 4 C 1/175 (2006.01)** B 4 4 C 1/175 D

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-306309 (P2004-306309)	(73) 特許権者	000001085
(22) 出願日	平成16年10月21日(2004.10.21)		株式会社クラレ
(65) 公開番号	特開2005-145059 (P2005-145059A)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(43) 公開日	平成17年6月9日(2005.6.9)	(74) 代理人	100113181
審査請求日	平成19年6月27日(2007.6.27)		弁理士 中務 茂樹
(31) 優先権主張番号	特願2003-362026 (P2003-362026)	(74) 代理人	100114535
(32) 優先日	平成15年10月22日(2003.10.22)		弁理士 森 寿夫
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100075960
			弁理士 森 廣三郎
		(72) 発明者	日笠 慎太郎
			岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
			クラレ内
		(72) 発明者	磯▲ざき▼ 孝徳
			岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
			クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水圧転写方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリビニルアルコール系重合体フィルム上に印刷層が形成された転写用シートを、印刷層を上にして水溶液の液面上に浮かべてから、成形体を液面に向けて押しつけることにより印刷層を成形体に転写する水圧転写方法において、前記水溶液の表面張力が45mN/m以下であり、かつ、転写する際の前記転写用シートの伸び率が1.30倍以下であることを特徴とする水圧転写方法。

【請求項2】

前記水溶液の表面張力が15mN/m以上である請求項1記載の水圧転写方法。

【請求項3】

転写する際の前記転写用シートの伸び率が1.20倍以下である請求項1又は2記載の水圧転写方法。

【請求項4】

前記水溶液が、0.001~3重量%の界面活性剤を含有する請求項1~3のいずれか記載の水圧転写方法。

【請求項5】

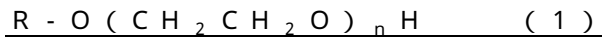
前記界面活性剤が非イオン系界面活性剤である請求項4記載の水圧転写方法。

【請求項6】

前記界面活性剤が下記式(1)で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテルである請求項4記載の水圧転写方法。

10

20



(式中、Rは炭素数6～20の飽和又は不飽和の鎖状炭化水素基であり、nは2～20の整数である。)

【請求項7】

前記水溶液の固形分濃度が0.001～5重量%である請求項1～6のいずれか記載の水圧転写方法。

【請求項8】

前記転写用シートを液面上に浮かべる前に、インキ活性化溶剤を塗布する請求項1～7のいずれか記載の水圧転写方法。

【請求項9】

前記転写用シートを液面上に浮かべてから成形体を液面に向けて押しつけるまでの時間が40～240秒である請求項1～8のいずれか記載の水圧転写方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリビニルアルコール系重合体フィルムに印刷層を形成した転写用シートを用い、凹凸や曲面を有する成形体の表面に印刷パターンを付与する水圧転写方法に関する。

【背景技術】

【0002】

非平面形状の成形体の表面に印刷を施す方法として、一般に、印刷層が形成された転写用シートをその印刷面を上にして水面に浮かべ、十分に膨潤させてから、成形体を水中に向けて上方から押しつけ、成形体の表面に印刷層を転写するという方法が採用されている(例えば、特許文献1、特許文献2など)。従来、このような転写用シートには、ポリビニルアルコール系重合体(以下、ポリビニルアルコール系重合体を「PVA」、ポリビニルアルコール系重合体フィルムを「PVAフィルム」と略称することがある)等の水溶性又は水膨潤性の樹脂を原料としたフィルムがベースフィルムとして用いられている。この用途に用いられるベースフィルムには、印刷適性が優れていること、水面に浮かべたときに膨潤すること、及び成形体にまとわりつく性質(つきまわり性)を有することなどが必要とされ、そのような要求に応えた水圧転写用ベースフィルムが過去に提案されている(例えば、特許文献3、特許文献4など)。

【0003】

しかしながら、PVAフィルムは水に浮かべると膨潤して次第に広がる性質を有しているため、PVAからなるベースフィルムに印刷層を形成して転写印刷した場合、水面上で膨潤したベースフィルムと共に印刷層も伸展を起し、成形体に転写される印刷パターンがベースフィルムに印刷された元の印刷パターンとは異なり、特に印刷パターンが伸展することによりぼやける場合があり、鮮明で高精細な印刷パターンを転写することができないという問題を抱えていた。

【0004】

予めパターンを縮小して版を起すことも行われているが、その場合でも転写用シートの伸展による印刷パターンのぼやけを十分に抑制することはできなかった。この問題を改善するために、転写用シートを水面に浮かべ、該シートをその伸展応力が消失するまで膨潤させた後に、幅方向に漸次強制的に縮小させて設定幅に維持した状態で、被転写体に転写する方法が提案されている(特許文献5)。また、ベースフィルムそのものを改良する試みとして、PVAと特定の天然ガム系粘質物からなる厚さ10～50μmの薄膜からなり、膨潤時間(薄膜を25の水面に浮かべたときに波状のシワが消失して膜面が平滑になる時間)の3倍の時間経過時の面積倍率である膨潤伸展率が1.35倍以下である転写印刷用薄膜が提案されている(特許文献6)。しかしながら、特許文献5に記載の方法では、転写用シートを縮小させる時にシートにシワが入ったり、印刷パターンが均等に縮小されずに変形したりすることがあり、転写用シートに印刷された印刷パターンを正確に成

10

20

30

40

50

形体に転写することができないことがあった。また、特許文献6に記載されている転写印刷用薄膜の場合、薄膜の表面平滑性が低くなり、薄膜に高精細な印刷パターンを形成できなかったり、PVAと天然ガム系粘質物の膨潤性の違いにより、水面に浮かべた時にフィルムにシワが発生することがあり、高精細な印刷パターンの転写印刷ができないことがあった。さらに、転写後の薄膜の洗浄工程で天然ガム系粘質物の除去が困難になることがあり、水面での伸展性を抑制したフィルムとしては十分ではなかった。

【0005】

また、転写用シートを水面に浮かべた後にインキ活性化溶剤を塗布する方法が提案されており（例えば、特許文献7）、この方法によると、転写用シートが膨潤することによってもたらされる印刷パターンの広がりをおある程度抑制することが可能である。しかしながら、この方法では、転写用シートを水面に浮かべる時間やインキ活性化溶剤を塗布してから被転写体に転写するまでの時間を制御すること等については全く配慮されておらず、高精細な柄を転写するという問題を解決することはできなかった。

10

【0006】

【特許文献1】特開昭51-21914号公報

【特許文献2】特開昭54-33115号公報

【特許文献3】特開昭54-92406号公報

【特許文献4】特開昭54-150208号公報

【特許文献5】特開平4-308798号公報

【特許文献6】特開平7-117328号公報

20

【特許文献7】特開昭58-191187号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、ベースフィルムであるポリビニルアルコール系重合体フィルムに印刷層を形成した転写用シートを用い、凹凸や曲面を有する成形体の表面に、高精細な印刷パターンを転写する水圧転写方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

30

上記課題は、ポリビニルアルコール系重合体フィルム上に印刷層が形成された転写用シートを、印刷層を上にして水溶液の液面上に浮かべてから、成形体を液面に向けて押しつけることにより印刷層を成形体に転写する水圧転写方法において、前記水溶液の表面張力が45mN/m以下であり、かつ、転写する際の前記転写用シートの伸び率が1.30倍以下であることを特徴とする水圧転写方法を提供することによって解決される。表面張力を特定の値以下に低下させることによって、水溶液の液面上で転写用シートが膨潤により伸張するのを抑制することができ、その結果、凹凸を有する非平面形状の成形体の表面に、高精細な柄を鮮明に印刷することができる。

【0009】

このとき、前記水溶液の表面張力が15mN/m以上であることが好適である。転写する際の前記転写用シートの伸び率が1.20倍以下であることも好適である。前記水溶液が、0.001~3重量%の界面活性剤を含有することも好適である。前記水溶液の固形分濃度が0.001~5重量%であることも好適である。前記転写用シートを液面上に浮かべる前に、インキ活性化溶剤を塗布することも好適である。また、前記転写用シートを液面上に浮かべてから成形体を液面に向けて押しつけるまでの時間が40~240秒であることも好適である。

40

【発明の効果】

【0010】

本発明の水圧転写方法によれば、ベースフィルムであるポリビニルアルコール系重合体フィルムに印刷層を形成した転写用シートを用い、凹凸や曲面を有する成形体の表面に、

50

高精細な印刷パターンを転写することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の水圧転写方法においては、ポリビニルアルコール系重合体フィルム上に印刷層が形成された転写用シートを、印刷層を上にして水溶液の液面上に浮かべてから、成形体を液面に向けて押しつけることにより印刷層を成形体に転写する。このとき、前記水溶液の表面張力が45 mN/m以下であり、かつ、転写する際の前記転写用シートの伸び率が1.30倍以下であることが重要である。

【0012】

本発明の水圧転写方法において用いられる水溶液の表面張力は45 mN/m以下であり、好ましくは40 mN/m以下であり、より好ましくは35 mN/m以下である。水溶液の表面張力を特定の値以下にすることにより、水溶液の液面上で転写用シートが膨潤により伸張するのを抑制することができ、その結果、凹凸を有する非平面形状の成形体の表面に、高精細な柄を鮮明に印刷することが可能になる。水溶液の表面張力が45 mN/mを超える場合には、水溶液の液面上で転写用シートの伸張が抑制される効果が小さくなり、印刷が広がった状態で柄ボケが発生して、鮮明で高精細な柄を転写することができなくなる。一方、水溶液の表面張力が小さ過ぎる場合には、水溶液を攪拌した際に発生した泡が消えにくくなり、泡が印刷の柄に残存して、成形体に高精細な柄を転写することができなくなることがある。このような理由から、水溶液の表面張力は15 mN/m以上が好ましく、20 mN/m以上がより好ましい。ここで、水溶液の表面張力は、転写印刷を行う時の水溶液の濃度と温度において測定される値である。

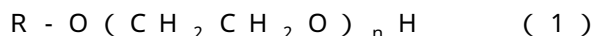
【0013】

水溶液の表面張力を45 mN/m以下にする方法としては、特に限定はなく、一般に市販されている非イオン性、イオン性の界面活性剤や炭化水素類、エーテル類、アルコール類などの有機溶剤等の適量を水に添加することにより、水溶液の表面張力を調整する方法が挙げられるが、これらの中でも界面活性剤を用いて調整することが好ましい。界面活性剤は、水溶液中にそれ自体が添加されてもよいし、ベースフィルムに含まれる界面活性剤が、水溶液中に溶解することによって、結果として添加されてもよい。

【0014】

使用される界面活性剤は、水溶性であり、界面活性能を有するものであれば特に制限はなく、非イオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、両性界面活性剤の何れも使用することができる。中でも、非イオン系界面活性剤、特に、下記式(1)で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテルが、ベースフィルムの製膜時の剥離性が良好で、適当な界面活性能力を有し、比較的安価であることから好適に使用される。

【0015】



(式中、Rは炭素数6～20の飽和又は不飽和の鎖状炭化水素基であり、nは2～20の整数である。)

【0016】

前記式(1)において、Rで表わされる炭素数6～20の飽和又は不飽和の鎖状炭化水素基は、炭素数6～20のアルキル基又はアルケニル基であることができ、これらの基は直鎖状でも、あるいは分岐していてもよい。

【0017】

上記水溶液における界面活性剤の含有量は0.001～3重量%であることが好ましく、0.003～1.5重量%であることがより好ましく、0.005～1重量%であることがさらに好ましい。界面活性剤の含有量が0.001重量%を下回る場合には、水溶液の液面上で転写用シートの伸張が抑制される効果が小さくなり、印刷が広がった状態で柄ボケが発生して、鮮明で高精細な柄を転写することができなくなるおそれがある。一方、界面活性剤の含有量が3重量%を上回る場合には、界面活性剤を含有する水溶液を攪拌した際に発生した泡が消えにくく、泡が印刷の柄に残存するために、成形体への美しい転写

10

20

30

40

50

を実現できなくなるおそれがある。

【0018】

水圧転写に用いられる水溶液は、繰り返し使用することによりベースフィルムの原料であるPVAが溶解して固形分濃度が増加する。そのために、転写用シートが膨潤するまでに要する時間が、時間の経過とともに変化することがある。この傾向は、ロール状に巻き取られた転写用シートを用いて、水圧転写を連続的に行う場合に特に顕著であり、安定した運転を継続することができなくなることがある。このような理由から、本発明の水圧転写方法において、後述するポリビニルアルコール系重合体を原料とする転写用シートを水溶液中に予め溶解しておくことによって、水溶液の固形分濃度を制御することが好ましい。このとき、水溶液の固形分濃度は0.001~5重量%であることが好ましく、0.05~4重量%であることがより好ましく、0.1~3重量%であることがさらに好ましい。水溶液の固形分濃度が5重量%を超えると、水溶液の粘度が上昇して、成形体への転写を行うのが困難になり、あるいは水溶液中に滞留した印刷層が、転写時に水圧転写用フィルムの表面に付着し、高精細な印刷パターンを成形体に転写することができなくなることがある。一方、水溶液の固形分濃度が0.001重量%未満の場合には、水溶液の固形分濃度を制御することによる効果が発現しないことがある。

10

【0019】

ここで、水溶液の固形分濃度(重量%)は、水溶液を105で24時間かけて乾燥させた後の重量をV1とし、乾燥に付する前の水溶液の重量をV2としたときに、 $(V1/V2) \times 100$ で表わされる。

20

【0020】

本発明において、水圧転写に用いられる水溶液の温度は、10~40が好ましく、20~36がより好ましく、25~33がさらに好ましい。水溶液の温度が10未満の場合には、ポリビニルアルコール系重合体フィルムに印刷層を形成した転写用シートが膨潤するまでに要する時間が長くなり、転写印刷を行うのに時間を要し、生産性が低下することがある。一方、40を越える場合には、転写用シートが膨潤してから溶解するまでの時間が短くなるため、転写時に成形物を水面上の転写用シートに向けて押しつけた時に、膨潤した転写用シートがその押圧に耐えられずに裂けてしまい、高精細な柄を転写印刷することができないことがある。

【0021】

本発明において、ベースフィルムに用いられるポリビニルアルコール系重合体は、未変性のPVAであっても、あるいはPVAの主鎖中に、本発明の効果を阻害しない範囲で、エチレン、プロピレンなどのオレフィン類、アクリル酸及びアクリル酸エステル類、メタクリル酸及びメタクリル酸エステル類、アクリルアミド誘導体、メタクリルアミド誘導体、ビニルエーテル類、ハロゲン化ビニル、アリル化合物、マレイン酸及びその塩又はエステル類、ビニルシリル化合物などのモノマーが1種類又は2種類以上共重合された変性PVAであってもよい。これらのモノマーによる変性量は通常25モル%以下であることが好ましく、5モル%以下であることがより好ましい。モノマーによる変性量が25モル%を超えると、ベースフィルムであるPVAフィルムと印刷層との親和性などが低下する恐れがある。

30

40

【0022】

ポリビニルアルコール系重合体の重合度は好ましくは500~5000であり、より好ましくは700~4000であり、さらに好ましくは1000~3000である。ポリビニルアルコール系重合体の重合度が500未満の場合には、ベースフィルムとしての機械的強度が不足する場合があります。特に連続的に印刷を施す際などにフィルムが破れることがある。一方、ポリビニルアルコール系重合体の重合度が5000を超える場合には、ポリビニルアルコール系重合体の生産効率が低下したり、あるいは水溶性が低下したりして、転写用シートとして経済的な水圧転写速度が得られ難くなることがある。

【0023】

また、ポリビニルアルコール系重合体のケン化度は好ましくは80~99.9モル%で

50

あり、より好ましくは80～99モル%であり、さらに好ましくは85～90モル%である。ポリビニルアルコール系重合体のケン化度が80モル%未満の場合には、PVAフィルムの水に溶解する速度が低下したり、あるいは水に不溶化するなどして、転写用シートにした時に転写工程で通過性が悪化したり、印刷時にフィルムが伸びて、印刷パターンが変形したりすることがある。ケン化度が高すぎるPVAは工業的に製造することが困難な場合が多い。

#### 【0024】

本発明で使用されるPVAフィルムには、柔軟性の付与や水溶性の向上を目的に、可塑剤が含まれていることが好ましい。使用される可塑剤の種類について特に制限はないが、グリセリン、ジグリセリン、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコール系可塑剤が好適であり、特にグリセリンの使用が好ましい。可塑剤の添加量は、ポリビニルアルコール系重合体100重量部に対して、好ましくは20重量部以下であり、より好ましくは15重量部以下であり、さらに好ましくは0.5～10重量部であり、特に好ましくは1～10重量部である。可塑剤の添加量が0.5重量部未満の場合には、フィルムの耐衝撃性が低下することにより、印刷時にフィルムが裂けることがある。一方可塑剤の添加量が20重量部を超える場合には、フィルムが吸湿して印刷時にフィルムに伸びが生じたり、あるいはブロッキングが生じたりすることがあり、好ましくない。

10

#### 【0025】

また、本発明で使用されるベースフィルムには、ベースフィルムに印刷層を形成する際に必要な機械的強度、印刷層が形成された転写用シートを取扱う際の耐湿性、水面に浮かべた転写用シートの吸水による柔軟化の速度、水面での延展性及び水中での拡散に要する時間、水圧転写工程での変形の容易さ等を調整することを目的として、澱粉、前記したポリビニルアルコール系重合体以外の水溶性高分子などが含まれていてもよい。

20

#### 【0026】

この目的に使用される澱粉としては、例えば、コーンスターチ、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、コメ澱粉、タピオカ澱粉、サゴ澱粉などの天然澱粉類；エーテル化加工、エステル化加工、酸化加工などが施された加工澱粉類などを挙げることができ、これらの中でも加工澱粉類が好ましく用いられる。澱粉の添加は、前記の効果に加えて、フィルム同士の密着やフィルムと金属ロールとの密着を抑制させるという効果をもたらす。フィルム同士が密着すると、ベースフィルムに連続的に印刷を施す際などにフィルムが伸びる原因となるため、好ましくない。澱粉の添加量は、ポリビニルアルコール系重合体100重量部に対して、好ましくは15重量部以下であり、10重量部以下がより好ましい。澱粉の添加量が15重量部を超えると、転写用シートの耐衝撃性が低下して、脆くなるため、工程通過性が低下する恐れがある。澱粉の添加量は、ポリビニルアルコール系重合体100重量部に対して、好ましくは0.1重量部以上であり、より好ましくは0.3重量部以上であり、さらに好ましくは0.5重量部以上である。

30

#### 【0027】

また、水溶性高分子としては、例えば、デキストリン、ゼラチン、にかわ、カゼイン、シェラック、アラビアゴム、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルメチルエーテル、ビニルメチルエーテルと無水マレイン酸の共重合体、酢酸ビニルとイタコン酸の共重合体、ポリビニルピロリドン、セルロース、アセチルセルロース、アセチルブチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸ソーダなどを挙げることができる。水溶性高分子の添加量は、ポリビニルアルコール系重合体100重量部に対して、好ましくは15重量部以下であり、より好ましくは10重量部以下である。水溶性高分子の添加量が15重量部を超えると、水圧転写時における転写用シートの溶解性や分散性が悪化する恐れがある。

40

#### 【0028】

また、本発明において用いられるPVAフィルムには、本発明の目的を阻害しない範囲

50

で、転写用シートを水面に浮かべたときの吸水による柔軟化の速度、転写時の水中での延展性、水中での拡散に要する時間等を調節する目的で、無機塩類や界面活性剤などの添加剤を添加することができる。

【0029】

無機塩類としては特に制限はなく、ホウ酸又はその誘導体、例えばホウ酸やホウ砂などが挙げられる。その添加量はポリビニルアルコール系重合体100重量部に対して、好ましくは5重量部以下であり、より好ましくは1重量部以下である。5重量部を超えると、ベースフィルムの水溶性が著しく低下するために好ましくない。

【0030】

界面活性剤としては、転写用シートのベースフィルムであるPVAフィルムに由来から添加されている界面活性剤であれば制限なく用いることができる。界面活性剤の添加量は、印刷層のベースフィルムであるPVAフィルムへの密着性などの点から、PVA100重量部に対して、好ましくは5重量部以下であり、より好ましくは1重量部以下である。

【0031】

さらに、本発明において用いられるPVAフィルムには、本発明の目的を阻害しない範囲で、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、充填剤などを添加することもできる。これらの添加剤の添加量は、通常PVA100重量部に対して、好ましくは10重量部以下であり、より好ましくは5重量部以下である。添加剤の添加量が10重量部を超えると、PVAフィルムの耐衝撃性が悪化する恐れがある。

【0032】

本発明においてベースフィルムとして用いられるPVAフィルムは、PVAを含有する製膜原料を流延法等により製膜することにより製造することができる。

【0033】

本発明に用いられるPVAフィルムの厚みは、その水溶性と工程通過性とのバランスを考慮して適宜決定すればよいが、通常10~100 $\mu$ mであり、好ましくは20~80 $\mu$ m、より好ましくは30~50 $\mu$ mである。厚みが10 $\mu$ m未満であると、PVAフィルムの強度が不足して、例えば、印刷層を形成する際になどに支障を来すことがある。また、100 $\mu$ mを超えると、PVAフィルムの水溶性が低下するため、印刷を施した転写用シートを用いて水圧転写を行う際に工程通過性が低下する場合がある。

【0034】

本発明において用いられるPVAフィルムには、フィルム表面のスリップ性を向上させたり、印刷層を形成した転写用シートの外観を向上させたりする目的で、フィルムの片面表面にマット処理が施されていることが好ましい。マット処理を施す方法として、フィルムの製膜時にロール又はベルトのマット表面をフィルムに転写させるオンラインマット処理法、フィルムを一旦ロールに巻き取った後にエンボス処理を施す方法などが挙げられる。マット処理が施されたフィルムの表面粗さは、Raが0.5 $\mu$ m以上であることが好ましく、1 $\mu$ m以上がより好ましい。

【0035】

本発明において用いられるPVAフィルムの長さ及び幅について特に制限はないが、長さの下限としては、PVAフィルムの印刷時の生産性の観点から1m以上が好ましく、100m以上がより好ましく、1000m以上がさらに好ましい。PVAフィルムの長さの上限は5000m以下が好ましく、3000m以下がより好ましい。PVAフィルムの幅の下限としては、50cm以上が好ましく、80cm以上がより好ましく、100cm以上がさらに好ましい。PVAフィルムの幅が50cmより小さいと、印刷時の生産性が低下することがある。PVAフィルムの幅の上限は4m以下が好ましく、3m以下がより好ましい。幅が4mを超えると、均一な厚みを有するPVAフィルムの製造が困難になる場合がある。

【0036】

ベースフィルム上に印刷を施して転写用シートを製造するには、グラビア印刷、凸版印刷、ロールコート等の従来公知の印刷方式を採用することができる。印刷インキとしては

10

20

30

40

50

、従来公知のものを用いることができる。その際に用いられる印刷インキとしては、非水溶性樹脂からなるバインダー、染料、顔料等の着色剤及び溶剤からなる印刷インキが好適に用いられる。非水溶性樹脂としては、硝酸セルロース、アルキド樹脂などが挙げられ、これらは混合して用いてもよい。溶剤としては、トルエン、酢酸エチル、イソプロピルアルコールなどが挙げられ、これらは混合して用いてもよい。

**【 0 0 3 7 】**

前記転写用シートを液面上に浮かべる前に、転写用シートの印刷層を柔軟にし、成形体へのつきまわり性を発現させる目的で、インキ活性化溶剤を塗布することが通常行われており、本発明においてもこの操作を行うことが推奨される。この場合、予め印刷層を柔軟化することによってつきまわり性が改善されるが、転写用シートが膨潤によって伸張しやすくなる。したがって、本発明のように表面張力の制御によって転写用シートの伸張を抑制することが特に重要になる。インキ活性化溶剤としては、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、ブチルメタクリレート、ジブチルフタレート、硫酸バリウムなどが挙げられる。

10

**【 0 0 3 8 】**

転写用シートを用いた成形体への印刷層の転写は、転写用シートを、印刷層を上にして、水溶液の液面上に浮かべ、成形体を液面に向けて押しつけることにより行われる。

**【 0 0 3 9 】**

本発明の水圧転写方法において、転写用シートを水溶液の液面上に浮かべて転写する際の、当該転写用シートの伸び率は1.30倍以下であり、好ましくは1.20倍以下であり、より好ましくは1.10倍以下である。印刷版の柄を忠実に再現するためには、転写用シートの寸法変化がないこと（伸び率が1.0倍）が最も好ましいが、伸び率を1.30倍以下にすることで、従来のように1.5倍以上に広がる場合に比べて高精細な柄の転写が可能になる。一方、伸び率が1.0倍未満の場合には、転写用シートが元の幅より小さくなるため、生産性が低下するだけでなく、連続転写を行う場合には転写用シートが水面上で蛇行して安定した転写印刷ができないなど工程通過性に問題が生じることがあり、好ましくない。したがって、伸び率は好適には1.0倍以上である。ここで転写用シートの伸び率とは、インキ活性化溶剤を塗布した転写用シートを水溶液の液面に浮遊させた後、所定の時間が経過した時点における印刷パターンの広がり具合を示すものであり、後述の実施例に記載された方法によって測定される。

20

30

**【 0 0 4 0 】**

前記転写用シートを液面上に浮かべてから成形体を液面に向けて押しつけるまでの時間が40～240秒であることが好ましい。当該時間は、60～180秒後がより好適である。成形体への転写を開始するのが40秒未満では、転写用シートの膨潤が不十分で、転写用シートの伸展力が一定に達しておらず、伸展力と抑制力の関係が平衡に到達していないために、印刷パターンの拡大が進行している途中である可能性がある。成形体への転写の開始が240秒を超えると、転写用シートの膨潤が進み過ぎ、一部溶解して拡散が始まり、成形体に転写された印刷パターンに伸び斑が生じたり、極端な場合は切れが生じるおそれがある。

**【 0 0 4 1 】**

同一ロットの製品を製造する間、前記水溶液の表面張力の変動が小さくなるように調整することが好ましい。そうすることによって、寸法精度の再現性の良好な印刷パターンを連続的に形成することが可能である。転写操作を繰り返すことによってPVAが水溶液中に溶解するので、水及び界面活性剤を継続的に加えながら、PVA濃度が一定になるように調整することが好ましい。

40

**【 0 0 4 2 】**

本発明において、成形体に転写された印刷パターンの伸び率は、好適には1.35倍以下であり、より好適には1.25倍以下である。印刷版のパターンを忠実に再現するためには、転写用シートの伸び率が1.0倍に近いことが好ましいが、伸び率が1.0倍未満の場合には、生産性や工程通過性に、問題が生じるおそれがある。したがって、印刷パタ

50

ーンの伸び率は好適には1.0倍以上である。

【0043】

本発明の水圧転写方法は、木、合板、パーティクルボードなどの木質基材；各種プラスチック類；パルプセメント板、スレート板、石綿セメント板、GRC（ガラス繊維補強セメント）などの繊維セメント板；石膏ボード、珪酸カルシウム板、珪酸マグネシウム板、コンクリートなどの無機質板状物；鉄、銅、アルミニウムならなる金属板；及びこれらの複合物に適用することができる。被転写体の表面の形状は平坦であっても、粗面であっても、あるいは凹凸形状を有していてもよいが、凹凸のある立体面や曲面を有する成形体の表面に印刷層を形成するのに好ましく適用される。

【実施例】

【0044】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれによって何ら限定を受けるものではない。以下の実施例及び比較例において、水溶液の表面張力、転写用シートの伸び率及び成形物に転写された印刷パターンの伸び率の測定は以下のように行った。

【0045】

（水溶液の表面張力）

協和界面科学（株）製の表面張力計CBVP-A3を使用し、ウィルヘミー法にしたがって測定した。

【0046】

（転写用シートの伸び率）

縦20cm×横20cmの正方形の転写用シートを用い、その中央部に、水性ペンを用いて、直径が4cmの大きさの円を描いた。この転写用シートに、インキ活性化溶剤をスプレー法により塗布した後、30に保たれた水溶液の液面上に浮かべたところ、約10秒が経過すると、シート表面にシワが発生した。シート表面のシワは、時間が経過するとともに徐々に消失し、シート面は完全に平滑になった。転写用シートを水溶液の液面上に浮かべてから、シート面が平滑になるまでに要した時間の4倍の時間が経過した時点において、転写用シートに描かれた円について最大の変化を示した箇所の径を測定し、これを元の直径（4cm）で除して「転写用シートの伸び率」を算出した。

【0047】

（成形体に転写された印刷パターンの伸び率）

前記転写用シートの伸び率の測定と同様にして、転写用シートを水面に浮かべてから、シート面が平滑になるまでに要した時間の4倍の時間が経過した時点において、水面に浮遊している転写用シートの上から厚さ4mm、大きさ20cm×20cmのABS樹脂板を水面に平行に押し当てて、ABS樹脂板に印刷パターンを転写した。ABS樹脂板に印刷パターンとともに転写された円について最大の変化を示した箇所の径を測定し、これを元の直径（4cm）で除して「成形体に転写された印刷パターンの伸び率」を算出した。

【0048】

実施例1

重合度1780、ケン化度88モル%のポリビニルアルコール100重量部、グリセリン5重量部、エーテル化澱粉5重量部からなる組成物の15重量%水溶液を、マット面を有する表面温度が90のドラム面に押し出し、流延製膜することにより、厚さ30μmのマット処理したベースフィルムを得た。ベースフィルムのフラット面（マット処理されていない面）に、顔料（茶色）/アルキッド樹脂/トルエン/酢酸エチル/イソプロピルアルコール=10/20/20/30/20（重量比）からなるグラビアインキを用いて木目柄を印刷し、転写用シートを得た。

【0049】

得られた転写用シートの一部及びポリオキシエチレンラウリルエーテル（0.01重量%水溶液で20にて測定した表面張力27.8mN/m、オキシエチレンの付加モル数（n）=5、親水親油バランスHLB：10.8）を水に溶解し、浴槽に入れて水温を3

10

20

30

40

50

0 に保持した。得られた水溶液の表面張力は30.2 mN/mであり、ポリオキシエチレンラウリルエーテルの含有量は0.01重量%、固形分濃度は0.10重量%であった。前記した転写用シートを縦20 cm×横20 cmの正方形に切り出し、インキ活性化溶剤（ブチルセロソルブアセテート26重量部、ブチルカルビトールアセテート26重量部、ブチルメタクリレート重合体8重量部、ジブチルフタレート20重量部、硫酸バリウム20重量部の混合物）をスプレー塗布した後、印刷面が上になるようにして、水溶液の液面上に浮かべ、転写用シートの伸び率を測定した。転写用シートは、水面に接触した後、13秒でシート表面にシワが発生したが、その7秒後（水面に接触して20秒後）、シワが消失して平滑になった。転写用シートが水面に接触してから80秒後の伸び率は1.10倍であった。また、別途に、前記した転写用シートを縦20 cm×横20 cmの正方形に切り出し、インキ活性化溶剤をスプレー塗布した後、印刷面が上になるようにして、水溶液の液面上に浮かべた後に、ABS樹脂板に印刷パターンを転写し、成形物へ転写した印刷パターンの伸び率を測定したところ、1.12倍であった。ABS樹脂板には印刷抜けや汚れのない高精細な印刷パターンが鮮明に転写されていた。評価結果を表1にまとめて示す。

10

【0050】

## 実施例2

実施例1において、ポリオキシエチレンラウリルエーテル（HLB：10.8）の代わりに、同じ重量のポリオキシエチレンオレイルエーテル（HLB：11.3）を用い、水溶液の表面張力を38.2 mN/mにした以外は実施例1と同様にして、ABS樹脂板への水圧転写を行った。転写用フィルムの伸び率は1.26倍であった。また、水面に接触してから72秒後に成形物へ転写した印刷パターンの伸び率は1.27倍であり、ABS樹脂板には印刷抜けや汚れのない高精細な印刷パターンが鮮明に転写されていた。評価結果を表1にまとめて示す。

20

【0051】

## 比較例1

実施例1において、水溶液におけるポリオキシエチレンラウリルエーテルの含有量を低下させて水溶液の表面張力を50.3 mN/mにした以外は実施例1と同様にして、ABS樹脂板への水圧転写を行った。転写用フィルムの伸び率は1.39倍であった。また、水面に接触してから72秒後に成形物へ転写した印刷パターンの伸び率は1.42倍であった。ABS樹脂板に転写された印刷パターンには、印刷抜けや汚れはなかったが、印刷パターンが膨潤したことによる柄ボケが発生し高精細な印刷パターンを得ることはできなかった。評価結果を表1にまとめて示す。

30

【0052】

## 比較例2

実施例1において、転写用シートのみを水に溶解し、表面張力が60.8 mN/mに調整された水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にして、ABS樹脂板への水圧転写を行った。転写用フィルムの伸び率は1.54倍であった。また、水面に接触してから68秒後に成形物へ転写した印刷パターンの伸び率は1.57倍であった。ABS樹脂板に転写された印刷パターンには、印刷抜けや汚れはなかったが、柄ボケが発生し高精細な印刷パターンを得ることはできなかった。評価結果を表1にまとめて示す。

40

【0053】

## 比較例3

実施例1において、ポリオキシエチレンラウリルエーテル（HLB：10.8）の代わりに、ポリオキシエチレンオレイルエーテル（HLB：15.0）を用い、さらにイソプロパノールを加えて水溶液の表面張力を62.5 mN/mとした以外は実施例1と同様にして、ABS樹脂板への水圧転写を行った。水溶液の固形分濃度は0.10重量%であった。転写用フィルムの伸び率は1.61倍であった。また、水面に接触してから72秒後に成形物へ転写した印刷パターンの伸び率は1.64倍であった。ABS樹脂板に転写された印刷パターンには、印刷抜けや汚れはなかったが、柄ボケが発生し高精細な印刷パタ

50

ーンを得ることはできなかつた。評価結果を表 1 にまとめて示す。

【 0 0 5 4 】

比較例 4

実施例 1 において、浴槽に水のみを入れて、20 にした(20 で測定した表面張力 : 72.8 mN/m) 以外は実施例 1 と同様にして、ABS 樹脂板への水圧転写を行った。転写用フィルムの伸び率は 1.8 倍であった。また、水面に接触してから 68 秒後に成形物へ転写した印刷パターンの伸び率は 1.85 倍であった。ABS 樹脂板に転写された印刷パターンには、印刷抜けや汚れはなかつたが、柄ボケが発生し高精細な印刷パターンを得ることはできなかつた。評価結果を表 1 にまとめて示す。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

	水溶液中の溶解物	水溶液 表面張力 (mN/m)	シート 伸び率 (倍)	印刷パターン 伸び率 (倍)
実施例 1	転写用シート ポリオキシエチレンラウリルエーテル	30.2	1.10	1.12
実施例 2	転写用シート ポリオキシエチレンオレイルエーテル	38.2	1.26	1.27
比較例 1	転写用シート ポリオキシエチレンラウリルエーテル	50.3	1.39	1.42
比較例 2	転写用シート	60.8	1.54	1.57
比較例 3	転写用シート ポリオキシエチレンオレイルエーテル イソプロパノール	62.5	1.61	1.64
比較例 4	なし	72.8	1.80	1.85

【 0 0 5 6 】

表 1 から明らかなように、転写する際の水溶液の表面張力が上昇するにしたがって、液面上に浮かべられた転写用シートの伸び率が大きくなることわかる。したがって、水溶液の表面張力を適当な値に調整することによって所望の伸び率の印刷パターンを成形品上に転写することが可能であることがわかる。

10

20

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 実藤 徹

岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内

(72)発明者 田中 信雄

大阪市中央区平野町2丁目5番4号 クラレトレーディング株式会社内

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特開昭54-092406(JP,A)

特開昭54-150208(JP,A)

特開昭55-017550(JP,A)

特開昭55-065587(JP,A)

特開平07-117328(JP,A)

特開2003-011590(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B44C 1/175