



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114174071 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(21) 申请号 202080053310.3

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

(22) 申请日 2020.07.13

代理人 周欣

(30) 优先权数据

2019-137000 2019.07.25 JP

(51) Int.Cl.

B41M 5/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09D 11/30 (2014.01)

2022.01.24

G06F 17/11 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/027293 2020.07.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/015046 JA 2021.01.28

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 宫户健志 新井道郎 藤井勇介

白兼研史

权利要求书2页 说明书30页 附图1页

(54) 发明名称

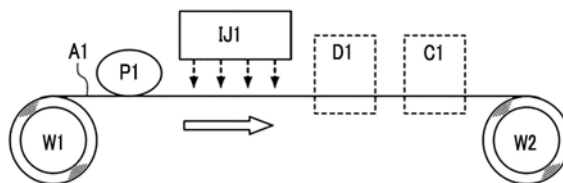
图像记录方法

(57) 摘要

一种图像记录方法,其包括:在具有特定的应变率,且施加有张力的树脂基材A上,赋予含有水及树脂X的预处理液和含有水及着色剂的油墨而获得图像的工序、将上述图像加热至温度 $T_d$ 以使其干燥的工序及将图像冷却至温度 $T_r$ 的冷却工序,通过式(1)计算的 $\sigma_{total}$ 为 $40\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下。 $E(T_d)$ 是温度 $T_d$ 下的树脂X的弹性模量, $\epsilon(T_d)$ 是特定条件下的树脂基材A的膨胀率, $E(T)$ 是冷却工序中的图像的温度 $T$ 下的树脂X的弹性模量, $\alpha_r(T)$ 是温度 $T$ 下的树脂X的线膨胀系数, $\alpha_s(T)$ 是特定条件下的树脂基材A的线膨胀系数。

$\sigma_{total} = |\sigma_{dry} + \sigma_{cool}| \dots \dots \text{式(1)} \quad \sigma_{dry} = E(T_d) \epsilon(T_d) \dots \dots \text{式(2)}$

$\sigma_{cool} = \int_{T_r}^{T_d} E(T)(\alpha_r(T) - \alpha_s(T))dT \dots \dots \text{式(3)}$



1. 一种图像记录方法,其包括下述工序:

准备树脂基材A的工序,所述树脂基材A在施加30N/m的张力的状态下以5°C/分钟的升温速度从25°C加热至60°C,在60°C下保持2分钟,接着在施加30N/m的张力的状态下以5°C/分钟的降温速度冷却至25°C时,由下述式(a1)表示的应变率的绝对值为0.05%以上;

准备含有水及树脂X的预处理液的工序;

准备含有水及着色剂的油墨的工序;

赋予工序,在施加有10N/m以上的张力S1的所述树脂基材A上,依次赋予所述预处理液及所述油墨而获得图像;

干燥工序,在对所述树脂基材A施加有10N/m以上的张力S2的状态下,将所述图像加热至50°C以上的温度 $T_d$ 以使其干燥;及

冷却工序,在对所述树脂基材A施加有10N/m以上的张力S3的状态下,将所述干燥工序后的所述图像冷却至30°C以下的温度 $T_r$ ,

通过下述式(1)计算的 $\sigma_{total}$ 为40kgf/cm<sup>2</sup>以下,

应变率(%) = ((冷却结束时刻的张力施加方向的长度-加热开始时刻的张力施加方向的长度)/加热开始时刻的张力施加方向的长度) × 100式(a1)

$$\sigma_{total} = |\sigma_{dry} + \sigma_{cool}| \dots \dots \text{式(1)}$$

$$\sigma_{dry} = E(T_d) \varepsilon(T_d) \dots \dots \text{式(2)}$$

$$\sigma_{cool} = \int_{T_r}^{T_d} E(T)(\alpha_r(T) - \alpha_s(T))dT \dots \dots \text{式(3)}$$

式(1)中, $\sigma_{dry}$ 通过式(2)计算, $\sigma_{cool}$ 通过式(3)计算,

式(2)中,

$E(T_d)$ 是以kgf/cm<sup>2</sup>的单位表示的所述温度 $T_d$ 下的所述树脂X的弹性模量,

$\varepsilon(T_d)$ 是在施加张力S2的状态下从25°C加热至温度 $T_d$ 并保持在温度 $T_d$ ,接着在施加张力S2的状态下冷却至25°C时的由下述式(a2)表示的所述树脂基材A的张力施加方向的长度的膨胀率,

树脂基材A的张力施加方向的长度的膨胀率 = (冷却结束时刻的张力施加方向的长度-加热开始时刻的张力施加方向的长度)/加热开始时刻的张力施加方向的长度 式(a2)

式(3)中,

$E(T)$ 是以kgf/cm<sup>2</sup>的单位表示的所述冷却工序中的所述图像的温度T下的所述树脂X的弹性模量,

$\alpha_r(T)$ 是所述温度T下的所述树脂X的线膨胀系数,

$\alpha_s(T)$ 是所述温度T下的施加所述张力S3的状态的所述树脂基材A的张力施加方向的线膨胀系数,

$T_d$ 是所述温度 $T_d$ ,

$T_r$ 是所述温度 $T_r$ 。

2. 根据权利要求1所述的图像记录方法,其中,

所述 $\sigma_{total}$ 为30kgf/cm<sup>2</sup>以下。

3. 根据权利要求1或2所述的图像记录方法,其中,

所述张力S1、所述张力S2及所述张力S3分别独立地为10N/m~60N/m。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的图像记录方法,其中,

所述树脂基材A的厚度为12 $\mu$ m~60 $\mu$ m。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的图像记录方法,其中,

所述树脂基材A是聚丙烯基材或尼龙基材。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的图像记录方法,其中,

所述树脂X是丙烯酸树脂及聚酯树脂中的至少一种。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的图像记录方法,其中,

所述树脂基材A的形状为长条薄膜形状,

所述赋予工序中的所述预处理液及所述油墨的赋予、所述干燥工序中的所述图像的干燥以及所述冷却工序中的所述图像的冷却在沿所述树脂基材A的长度方向以辊对辊方式输送所述树脂基材A的同时进行。

## 图像记录方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种图像记录方法。

### 背景技术

[0002] 以往,已知有一种对塑料薄膜等树脂基材赋予含有树脂的预处理液(还称为底漆油墨等),在树脂基材的赋予预处理液的面上赋予油墨而记录图像的技术。

[0003] 例如,专利文献1中公开了一种喷墨记录用底漆油墨,其是作为保存稳定性优异,能够提高用喷墨记录用油墨组合在由塑料薄膜制成的被记录介质上打印时的图像的密合性、渗色性及耐水性的喷墨记录用底漆油墨,设置在由塑料薄膜制成的被记录介质上的喷墨记录用底漆油墨,该喷墨记录用底漆油墨含有作为(A)成分的水溶性多价金属盐、作为(B)成分的氯化聚烯烃乳胶、作为(C)成分的丙烯酸系乳胶或乙酸乙烯酯乳胶中的至少任一个及作为(D)成分的水。专利文献1中还公开了在塑料薄膜上使用上述喷墨记录用底漆油墨形成底漆层,在所形成的底漆层上赋予喷墨记录用油墨而形成图像的技术。

[0004] 专利文献1:日本特开2017-88646号公报

### 发明内容

[0005] 发明要解决的技术课题

[0006] 然而,通过本发明人等的研究确认到,在对特定的树脂基材施加张力的状态下,依次赋予含有树脂的预处理液和油墨而获得图像,在对上述特定的树脂基材施加张力的状态下,通过对所获得的图像加热干燥而冷却的工艺记录图像的情况下,所记录的图像与上述特定的树脂基材的密合性容易下降。

[0007] 本发明的一方式的课题在于提供一种图像记录方法,该图像记录方法是对施加张力的状态的特定的树脂基材记录图像的方法,且能够抑制所记录的图像与特定的树脂基材的密合性的下降。

[0008] 用于解决技术课题的手段

[0009] 用于解决课题的具体方法包括以下方式。

[0010] <1>一种图像记录方法,其包括:

[0011] 准备树脂基材A的工序,所述树脂基材A在施加30N/m的张力的状态下以5℃/分钟的升温速度从25℃加热至60℃,在60℃下保持2分钟,接着在施加30N/m的张力的状态下以5℃/分钟的降温速度冷却至25℃时的由下述式(a1)表示的应变率的绝对值为0.05%以上;

[0012] 准备含有水及树脂X的预处理液的工序;

[0013] 准备含有水及着色剂的油墨的工序;

[0014] 赋予工序,在施加有10N/m以上的张力S1的树脂基材A上,依次赋予预处理液及油墨而获得图像;

[0015] 干燥工序,在对树脂基材A施加有10N/m以上的张力S2的状态下,将图像加热至50℃以上的温度 $T_d$ 以使其干燥;及

[0016] 冷却工序,在对树脂基材A施加有10N/m以上的张力S3的状态下,将干燥工序后的图像冷却至30℃以下的温度 $T_r$ ,

[0017] 通过下述式(1)计算的 $\sigma_{total}$ 为40kgf/cm<sup>2</sup>以下。

[0018] 应变率(%) = ((冷却结束时刻的张力施加方向的长度-加热开始时刻的张力施加方向的长度)/加热开始时刻的张力施加方向的长度) × 100.....式(a1)

[0019] [数式1]

[0020]  $\sigma_{total} = |\sigma_{dry} + \sigma_{cool}| \dots\dots$ 式(1)

[0021]  $\sigma_{dry} = E(T_d) \varepsilon(T_d) \dots\dots$ 式(2)

[0022] 
$$\sigma_{cool} = \int_{T_r}^{T_d} E(T)(\alpha_r(T) - \alpha_s(T))dT \dots\dots$$
式(3)

[0023] 式(1)中, $\sigma_{dry}$ 通过式(2)计算, $\sigma_{cool}$ 通过式(3)计算。

[0024] 式(2)中,

[0025]  $E(T_d)$  是以kgf/cm<sup>2</sup>的单位表示的温度 $T_d$ 下的树脂X的弹性模量,

[0026]  $\varepsilon(T_d)$  是在施加张力S2的状态下从25℃加热至温度 $T_d$ 并保持在温度 $T_d$ ,接着在施加张力S2的状态下冷却至25℃时的由下述式(a2)表示的树脂基材A的张力施加方向的长度的膨胀率。

[0027] 树脂基材A的张力施加方向的长度的膨胀率 = (冷却结束时刻的张力施加方向的长度-加热开始时刻的张力施加方向的长度)/加热开始时刻的张力施加方向的长度.....式(a2)

[0028] 式(3)中,

[0029]  $E(T)$  是以kgf/cm<sup>2</sup>的单位表示的冷却工序中的图像的温度T下的树脂X的弹性模量,

[0030]  $\alpha_r(T)$  是温度T下的树脂X的线膨胀系数,

[0031]  $\alpha_s(T)$  是温度T下的施加张力S3的状态的树脂基材A的张力施加方向的线膨胀系数,

[0032]  $T_d$ 是温度 $T_d$ ,

[0033]  $T_r$ 是温度 $T_r$ 。

[0034] <2>根据<1>所述的图像记录方法,其中, $\sigma_{total}$ 为30kgf/cm<sup>2</sup>以下。

[0035] <3>根据<1>或<2>所述的图像记录方法,其中,张力S1、张力S2及张力S3分别独立地为10N/m~60N/m。

[0036] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的图像记录方法,其中,树脂基材A的厚度为12μm~60μm。

[0037] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的图像记录方法,其中,树脂基材A是聚丙烯基材或尼龙基材。

[0038] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的图像记录方法,其中,树脂X是丙烯酸树脂及聚酯树脂中的至少一种。

[0039] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的图像记录方法,其中,树脂基材A的形状

为长条薄膜形状，

[0040] 赋予工序中的预处理液及油墨的赋予、干燥工序中的图像的干燥以及冷却工序中的图像的冷却是在树脂基材A的长度方向上以辊对辊方式输送树脂基材A的同时进行。

[0041] 发明效果

[0042] 根据本发明的一方式，提供一种图像记录方法，该图像记录方法是对施加张力的状态的特定的树脂基材记录图像的方法，且能够抑制所记录的图像与特定的树脂基材的密合性的下降。

### 附图说明

[0043] 图1是表示本发明的图像记录方法的一例中的冷却工序中的图像的温度T与“ $E(T) (\alpha_r(T) - \alpha_s(T))$ ”的关系的曲线图。

[0044] 图2是概念性地表示用于本发明的图像记录方法的实施的图像记录装置的一例的图。

### 具体实施方式

[0045] 在本发明中，用“~”表示的数值范围表示将“~”的前后所记载的数值作为下限值及上限值而包含的范围。

[0046] 在本发明中，在组合物中存在多个与各成分对应的物质的情况下，只要没有特别说明，组合物中的各成分的量表示组合物中存在的上述多个物质的合计量。

[0047] 在本发明中阶段性地记载的数值范围中，在某个数值范围内记载的上限值或下限值可以替换为其他阶段性的记载的数值范围的上限值或下限值，并且也可以替换为实施例中所示的值。

[0048] 在本说明书中，术语“工序”不仅是独立的工序，即使在不能够与其他工序明确区分的情况下，只要实现工序的所期望的目的，则也包含在本术语中。

[0049] 在本发明中，优选的方式的组合为更优选的方式。

[0050] 在本发明中， $\text{kgf}/\text{cm}^2$ 是通过换算式“ $1\text{kgf}/\text{cm}^2=9.80665\times 10^{-2}\text{MPa}$ ”换算的单位。

[0051] (图像记录方法)

[0052] 本发明的图像记录方法包括：

[0053] 准备树脂基材A的工序，所述树脂基材A在施加30N/m的张力的状态下以5°C/分钟的升温速度从25°C加热至60°C，在60°C下保持2分钟，接着在施加30N/m的张力的状态下以5°C/分钟的降温速度冷却至25°C时的由下述式(a1)表示的应变率的绝对值为0.05%以上；

[0054] 准备含有水及树脂X的预处理液的工序；

[0055] 准备含有水及着色剂的油墨的工序；

[0056] 赋予工序，在施加有10N/m以上的张力S1的树脂基材A上，依次赋予预处理液及油墨而获得图像；

[0057] 干燥工序，在对树脂基材A施加有10N/m以上的张力S2的状态下，将图像加热至50°C以上的温度 $T_d$ 以使其干燥；及

[0058] 冷却工序，在对树脂基材A施加有10N/m以上的张力S3的状态下，将干燥工序后的图像冷却至30°C以下的温度 $T_r$ ，

[0059] 通过下述式 (1) 计算的  $\sigma_{\text{total}}$  为  $40\text{kgf}/\text{cm}^2$  以下。

[0060] 应变率 (%) = ((冷却结束时刻的张力施加方向的长度 - 加热开始时刻的张力施加方向的长度) / 加热开始时刻的张力施加方向的长度)  $\times 100$ .....式 (a1)

[0061] [数式2]

[0062]  $\sigma_{\text{total}} = |\sigma_{\text{dry}} + \sigma_{\text{cool}}|$ .....式 (1)

[0063]  $\sigma_{\text{dry}} = E(T_d) \varepsilon(T_d)$ .....式 (2)

[0064] 
$$\sigma_{\text{cool}} = \int_{T_r}^{T_d} E(T) (\alpha_r(T) - \alpha_s(T)) dT$$
.....式 (3)

[0065] 式 (1) 中,  $\sigma_{\text{dry}}$  通过式 (2) 计算,  $\sigma_{\text{cool}}$  通过式 (3) 计算。

[0066] 式 (2) 中,

[0067]  $E(T_d)$  是以  $\text{kgf}/\text{cm}^2$  的单位表示的温度  $T_d$  下的树脂 X 的弹性模量,

[0068]  $\varepsilon(T_d)$  是在施加张力  $S_2$  的状态下从  $25^\circ\text{C}$  加热至温度  $T_d$  并保持在温度  $T_d$ , 接着在施加张力  $S_2$  的状态下冷却至  $25^\circ\text{C}$  时的由下述式 (a2) 表示的树脂基材 A 的张力施加方向的长度的膨胀率。

[0069] 树脂基材 A 的张力施加方向的长度的膨胀率 = (冷却结束时刻的张力施加方向的长度 - 加热开始时刻的张力施加方向的长度) / 加热开始时刻的张力施加方向的长度.....式 (a2)

[0070] 式 (3) 中,

[0071]  $E(T)$  是以  $\text{kgf}/\text{cm}^2$  的单位表示的冷却工序中的图像的温度  $T$  下的树脂 X 的弹性模量,

[0072]  $\alpha_r(T)$  是温度  $T$  下的树脂 X 的线膨胀系数,

[0073]  $\alpha_s(T)$  是温度  $T$  下的施加张力  $S_3$  的状态的树脂基材 A 的张力施加方向的线膨胀系数,

[0074]  $T_d$  是温度  $T_d$ ,

[0075]  $T_r$  是温度  $T_r$ 。

[0076] 本发明的图像记录方法是对施加张力的状态的上述树脂基材 A 记录图像的方法, 且能够抑制所记录的图像与树脂基材 A 的密合性的下降。

[0077] 其中, 图像具有源自预处理液的层 (即, 与树脂基材 A 接触的层) 和源自油墨的层层叠而成的层叠结构。

[0078] 以下, 对上述效果更详细地进行说明。

[0079] 上述树脂基材 A 是在在施加张力的状态下实施加热及冷却时的残余应变大的 (具体而言, 上述应变率 (%) 的绝对值为  $0.05\%$  以上) 树脂基材。

[0080] 通过本发明人等的研究确认到, 在对这样的树脂基材 A 施加张力的状态下, 依次赋予含有树脂的预处理液和油墨而获得图像, 在对树脂基材 A 施加张力的状态下, 对所获得的图像加热干燥, 接着通过冷却的工艺记录图像的情况下, 所记录的图像与树脂基材 A 的密合性容易下降。其中, “加热干燥” 表示加热以使其干燥。

[0081] 根据本发明的图像记录方法, 能够抑制通过上述工艺在树脂基材 A 上记录图像时

的图像与树脂基材A的密合性(以下,还简称为“图像的密合性”)的下降。

[0082] 实现图像的密合性的效果的原因推测如下。

[0083] 认为,由于树脂基材A的应变率的绝对值为0.05%以上,因此经过加热干燥及冷却后的图像与树脂基材A之间的残余应力大,因此发生图像的密合性的下降。认为残余应力起因于树脂基材A的上述残余应变。

[0084] 认为图像与树脂基材A之间的应力主要在图像的加热干燥时,图像保持在升温到达温度即温度 $T_d$ 的期间及图像被冷却的过程中产生。认为,通过这些应力相加来确定残余应力。

[0085] 另一方面,认为在图像的温度到达升温到达温度之前的过程中,不会产生应力。其原因是因为,在图像(包括源自预处理液的层)中残留水等液体成分,图像柔软。

[0086] 并且,认为在图像的加热干燥时,不会产生由图像与树脂基材A的线膨胀系数之差引起的应力。其原因是因为,图像的温度保持在温度 $T_d$ (即,恒定)。

[0087] 鉴于以上几点,在本发明的图像记录方法中,

[0088] 作为与在图像保持在温度 $T_d$ (即,升温到达温度)的期间产生的应力相关的值,求出 $\sigma_{dry}$ ,

[0089] 作为与在图像被冷却的过程中产生的应力相关的值,求出 $\sigma_{cool}$ ,

[0090] 基于 $\sigma_{dry}$ 及 $\sigma_{cool}$ ,作为与残余应力相关的值,求出 $\sigma_{total}$ ,

[0091] 将该 $\sigma_{total}$ 限制在40kgf/cm<sup>2</sup>以下。由此,树脂基材A与图像之间的残余应力减少,因此认为图像与树脂基材A的密合性的下降得到抑制。

[0092] 其中, $\sigma_{dry}$ 及 $\sigma_{cool}$ 能够分别取正值和负值。

[0093] 例如,在图像的加热干燥时,在图像的温度保持在温度 $T_d$ 的期间树脂基材A膨胀的情况下,式(2)中的 $\varepsilon(T_d)$ 为正值, $\sigma_{dry}$ 也为正值。

[0094] 并且,在图像的加热干燥时,在图像的温度保持在温度 $T_d$ 的期间树脂基材A收缩的情况下,式(2)中的 $\varepsilon(T_d)$ 为负值, $\sigma_{dry}$ 也为负值。

[0095] 并且,当冷却时,在温度 $T_r$ ~温度 $T_d$ 的整个范围内,树脂基材A及图像两者都收缩的情况下,树脂基材A的线膨胀系数( $\alpha_r(T)$ )及图像(详细而言,源自预处理液的层)中的树脂X的线膨胀系数( $\alpha_s(T)$ )两者都为正值。在该情况下,在温度 $T_r$ ~温度 $T_d$ 的整个范围内, $\alpha_s(T)$ 小于 $\alpha_r(T)$ 的情况下(概略地说,树脂基材A相对于温度下降的收缩量小于图像相对于温度下降的收缩量时),式(3)中的“ $\alpha_r(T) - \alpha_s(T)$ ”为正值,因此 $\sigma_{cool}$ 也为正值。

[0096] 并且,当冷却时,在温度 $T_r$ ~温度 $T_d$ 的整个范围内,树脂基材A膨胀,且图像收缩的情况下, $\alpha_s(T)$ 为负值, $\alpha_r(T)$ 为正值,因此式(3)中的“ $\alpha_r(T) - \alpha_s(T)$ ”为正值,其结果, $\sigma_{cool}$ 也为正值。

[0097] 并且,当冷却时,在温度 $T_r$ ~温度 $T_d$ 的整个范围内,树脂基材A及图像两者都收缩,在温度 $T_r$ ~温度 $T_d$ 的整个范围内, $\alpha_s(T)$ 大于 $\alpha_r(T)$ 的情况下(概略地说,树脂基材A相对于温度下降的收缩量大于图像相对于温度下降的收缩量时),式(3)中的“ $\alpha_r(T) - \alpha_s(T)$ ”为负值,因此 $\sigma_{cool}$ 也为负值。

[0098]  $\sigma_{total}$ 是 $\sigma_{dry}$ 与 $\sigma_{cool}$ 的合计的绝对值(式(1)),是与残余应力相关的值。

[0099] 作为一例,在加热干燥时,即使在图像的温度保持在温度 $T_d$ 的期间树脂基材A膨胀而产生应力的情况下(即, $\sigma_{dry}$ 为正值时),当冷却时,在树脂基材A相对于温度下降的收缩量



大于树脂X相对于温度下降的收缩量的情况下， $\sigma_{cool}$  也为负值。此时， $\sigma_{dry}$  与  $\sigma_{cool}$  相互抵消， $\sigma_{total}$  变小。这表示，通过冷却，产生与加热干燥时产生的应力相反方向的应力，其结果，应力缓和，残余应力变小。

[0100] 作为另一例，在加热干燥时，在图像的温度保持在温度 $T_d$ 的期间树脂基材A膨胀而产生应力的情况下（即， $\sigma_{dry}$  为正值时），当冷却时，在树脂基材A相对于温度下降的收缩量小于树脂X相对于温度下降的收缩量的情况下， $\sigma_{cool}$  为正值。此时，正的 $\sigma_{dry}$  与正的 $\sigma_{cool}$  相加， $\sigma_{total}$  变大。这表示，通过冷却，产生与加热干燥时产生的应力相同方向的应力，其结果，应力增大，残余应力变大。

[0101]  $\sigma_{dry}$ 、 $\sigma_{cool}$  及  $\sigma_{total}$  分别可能未必与实际的应力一致，即使在该情况下， $\sigma_{total}$  仍然是与残余应力相关的值。

[0102] 因此，通过将 $\sigma_{total}$  减少至40kgf/cm<sup>2</sup>以下，能够减少实际的残余应力，其结果，能够抑制由残余应力引起的树脂基材A与图像的密合性的下降。

[0103] 以下，首先，对本发明的图像记录方法中的树脂基材A、 $\sigma_{dry}$ 、 $\sigma_{cool}$ 、 $\sigma_{total}$ 、张力S1、张力S2及张力S3进行说明。

[0104] <树脂基材A>

[0105] 在本发明的图像记录方法中，对树脂基材A记录图像。

[0106] 树脂基材A是在施加30N/m的张力的状态下以5℃/分钟的升温速度从25℃加热至60℃，在60℃下保持2分钟，接着在施加30N/m的张力的状态下以5℃/分钟的降温速度冷却至25℃时的由下述式(a1)表示的应变率（以下，还称为“应变率(a1)”）的绝对值为0.05%以上的树脂基材。

[0107] 应变率(%) = ((冷却结束时刻的张力施加方向的长度-加热开始时刻的张力施加方向的长度)/加热开始时刻的张力施加方向的长度) × 100. . . . . 式(a1)

[0108] 在式(a1)中，“冷却结束时刻的张力施加方向的长度-加热开始时刻的张力施加方向的长度”的部分表示施加30N/m的张力的状态的树脂基材A的温度保持在60℃的期间的树脂基材A的长度的变化。

[0109] 作为补充说明，树脂基材A的温度升温的过程中的树脂基材A的长度的变化与树脂基材A的温度降温的过程中的树脂基材A的长度的变化的关系是彼此相互抵消的关系。即，树脂基材A的温度升温的过程中的树脂基材A的膨胀量（即，树脂基材A膨胀时为正值，树脂基材A收缩时为负值的膨胀量。以下相同。）与树脂基材A的温度降温的过程中的树脂基材A的膨胀量的合计为0。因此，根据“冷却结束时刻的张力施加方向的长度-加热开始时刻的张力施加方向的长度”，求出施加30N/m的张力的状态的树脂基材A的温度保持在60℃的期间的树脂基材A的长度的变化。

[0110] 树脂基材A的应变率(a1)对应于对施加张力的状态的树脂基材A实施加热及冷却时的残余应变。

[0111] 残余应变对应于保持在60℃的温度的期间的应变。其原因是因为，如上所述，树脂基材A的温度升温的过程中的树脂基材A的长度的变化与树脂基材A的温度降温的过程中的树脂基材A的长度的变化彼此相互抵消。

[0112] 树脂基材A的应变率(a1)的绝对值为0.05%以上，因此在用于图像记录的情况下，容易产生由残余应变引起的残余应力。因此，树脂基材A是图像的密合性容易下降的基材。

[0113] 应变率(a1)是上述特定的条件(张力、升温速度、升温到达温度、保持时间、降温速度、降温到达温度、等)下的应变率。

[0114] 但是,本发明的图像记录方法中的条件并不限定于上述特定的条件。

[0115] 即,应变率(a1)的绝对值为0.05%以上的树脂基材A与应变率(a1)的绝对值小于0.05%的树脂基材相比,在特定的条件以外的条件下进行加热干燥及冷却时的残余应变大,因此是图像的密合性容易下降的树脂基材。

[0116] 本发明的图像记录方法是改善这样的树脂基材A中的图像的密合性的方法。

[0117] (应变率(a1)的测定方法)

[0118] 应变率(a1)使用热机械分析装置,通过拉伸型测定方法进行测定。在后述的实施例中,作为热机械分析装置,使用了NETZSCH公司制造的“TMA4000SE”。

[0119] 拉伸型测定方法的详细内容如下。

[0120] 将树脂基材调温至25℃,用夹头抓住调温后的树脂基材的两端施加拉伸方向的力,由此施加30N/m的张力。适当调整张力,以在应变率(a1)的测定结束为止的期间保持30N/m。

[0121] 接着,将上述树脂基材以5℃/分钟的升温速度从25℃加热至60℃。

[0122] 接着,将上述树脂基材在60℃的温度下保持2分钟。

[0123] 接着,将上述树脂基材以5℃/分钟的降温速度冷却至25℃。

[0124] 基于加热开始时刻的张力施加方向的长度及冷却结束时刻的张力施加方向的长度,通过式(a1)计算应变率(a1)。

[0125] 树脂基材A的应变率(a1)的绝对值只要为0.05%以上即可,可以为0.10%以上,也可以为0.15%,也可以为0.18%以上。

[0126] 一般而言,应变率(a1)的绝对值越大,则图像的密合性越容易下降,因此适用本发明的图像记录方法时的密合性的改善幅度变大。

[0127] 树脂基材A的应变率(a1)的绝对值的上限没有特别限制,作为上限,例如可举出0.80%、0.53%、0.26%等。

[0128] 树脂基材A的形状没有特别限定,优选为薄膜形状(即,片形状)。

[0129] 树脂基材A的厚度没有特别限定,优选为12μm~200μm,更优选为12μm~100μm,进一步优选为12μm~60μm,进一步优选为15μm~60μm。

[0130] 从容易施加张力S1、张力S2及张力S3的观点出发,树脂基材A的形状更优选为长条薄膜形状(即,长条片形状)。

[0131] 长条薄膜形状时的树脂基材A的长度没有特别限制,优选为5m以上,更优选为10m以上,进一步优选为100m以上。

[0132] 长条薄膜形状时的树脂基材A的长度的上限也没有特别限制,作为上限,例如可举出10000m、8000m、5000m等。

[0133] 从提高表面能的观点出发,树脂基材A也可以进行表面处理。

[0134] 作为表面处理,可举出电晕处理、等离子体处理、火焰处理、热处理、磨损处理、光照射处理(UV处理)、火焰处理等,但并不限定于这些。

[0135] 作为树脂基材A,只要是应变率(a1)的绝对值为0.05%以上的树脂基材,则没有特别限制,例如是聚乙烯基材、聚丙烯基材或尼龙基材。

[0136] 作为聚乙烯基材,可以是拉伸聚乙烯基材,也可以是未拉伸聚乙烯基材,优选为拉伸聚乙烯基材。

[0137] 作为聚丙烯基材,可以是拉伸聚丙烯基材,也可以是未拉伸聚丙烯基材,优选为拉伸聚丙烯基材。

[0138] 作为尼龙基材,可以是拉伸尼龙基材,也可以是未拉伸尼龙基材,优选为拉伸尼龙基材。

[0139] 作为树脂基材A,例如可举出

[0140] FUTAMURA CHEMICAL CO.,LTD.制造的双轴拉伸聚丙烯基材“FOR-AQ”(厚度25 $\mu$ m)(应变率(a1):0.18%)、

[0141] UNITIKA LTD.制造的同时双轴拉伸尼龙基材“EMBLEM(注册商标)ON-15”(厚度15 $\mu$ m)(应变率(a1):-0.26%)、

[0142] FUTAMURA CHEMICAL CO.,LTD.制造的单轴拉伸聚丙烯基材“PE3K-BT”(厚度23 $\mu$ m)(应变率(a1):0.23%)等。

[0143] 相对于这些树脂基材A的例子,例如,FUTAMURA CHEMICAL CO.,LTD.制造的双轴拉伸聚酯基材“FE2001”(厚度25 $\mu$ m)的应变率(a1)为0.01%。

[0144]  $\langle \sigma_{total} \rangle$

[0145] 在本发明的图像记录方法中,通过式(1)计算的 $\sigma_{total}$ 为40kgf/cm<sup>2</sup>以下。 $\sigma_{total}$ 可以为0kgf/cm<sup>2</sup>。

[0146] [数式3]

[0147]  $\sigma_{total} = |\sigma_{dry} + \sigma_{cool}| \cdots \cdots$ 式(1)

[0148] 式(1)中, $\sigma_{dry}$ 是通过后述的式(2)计算的值,是与加热干燥时的树脂基材A与图像之间的应力相关的值。 $\sigma_{dry}$ 能够取正值及负值这两者。

[0149] 式(1)中, $\sigma_{cool}$ 是通过后述的式(3)计算的值,是与冷却时的树脂基材A与图像之间的应力相关的值。 $\sigma_{cool}$ 也能够取正值及负值这两者。

[0150] 如式(1)所示, $\sigma_{total}$ 是 $\sigma_{dry}$ 与 $\sigma_{cool}$ 之和的绝对值,是与最终的(即,经过干燥工序中的加热干燥及冷却工序中的冷却后的)树脂基材A与图像之间的残余应力相关的值。

[0151] 另外, $\sigma_{total}$ 是将 $\sigma_{dry}$ 与 $\sigma_{cool}$ 之和的绝对值中的小数点以后第1位四舍五入而计算的。

[0152] 从进一步提高树脂基材A与图像的密合性的观点出发, $\sigma_{total}$ 优选为30kgf/cm<sup>2</sup>以下,更优选为20kgf/cm<sup>2</sup>以下,尤其优选为10kgf/cm<sup>2</sup>以下。

[0153]  $\langle \sigma_{dry} \rangle$

[0154]  $\sigma_{dry}$ 是通过下述式(2)计算的值。

[0155] [数式4]

[0156]  $\sigma_{dry} = E(T_d) \varepsilon(T_d) \cdots \cdots$ 式(2)

[0157] 式(2)中,

[0158]  $E(T_d)$ 是以kgf/cm<sup>2</sup>的单位表示的温度 $T_d$ 下的树脂X的弹性模量,

[0159]  $\varepsilon(T_d)$ 是在施加张力S2的状态下从25 $^{\circ}$ C加热至温度 $T_d$ 并保持在温度 $T_d$ ,接着在施加张力S2的状态下冷却至25 $^{\circ}$ C时的由下述式(a2)表示的树脂基材A的张力施加方向的长度的膨胀率。

[0160] 树脂基材A的张力施加方向的长度的膨胀率 = (冷却结束时刻的张力施加方向的长度 - 加热开始时刻的张力施加方向的长度) / 加热开始时刻的张力施加方向的长度.....  
式 (a2)

[0161] 作为  $E(T_d)$  及  $\varepsilon(T_d)$ , 分别适用有效数字2位的测定值。关于  $E(T_d)$  及  $\varepsilon(T_d)$  的测定方法, 分别在后面叙述。

[0162] 作为有效数字2位的值求出  $\sigma_{dry}$ 。

[0163] 通过式 (2) 计算的  $\sigma_{dry}$  与在干燥工序中的加热干燥时 (详细而言, 图像的温度保持在温度  $T_d$  的期间) 产生的树脂基材A与图像之间的应力相关。

[0164] 以下, 对这一点进一步详细地进行说明。

[0165] 本发明的图像记录方法包括:

[0166] 赋予工序, 在施加有10N/m以上的张力S1的树脂基材A上, 依次赋予含有水及树脂X的预处理液和含有水及着色剂的油墨而获得图像; 及

[0167] 干燥工序, 在对树脂基材A施加有10N/m以上的张力S2的状态下, 将图像加热至50℃以上的温度  $T_d$  以使其干燥。

[0168] 在赋予工序中获得的图像具有源自预处理液的层 (即, 与树脂基材A接触的层) 和源自油墨的层层叠而成的层叠结构。

[0169] 所获得的图像在干燥工序中被加热并干燥。

[0170] 式 (2) 中的  $E(T_d)$  是作为预处理液的一成分的树脂X在温度  $T_d$  下的弹性模量 (单位:  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )。

[0171]  $E(T_d)$  与图像中的源自预处理液的层 (即, 与树脂基材A接触的层) 在温度  $T_d$  下的弹性模量相关 (关于后述的  $E(T)$  也相同)。

[0172] 另一方面, 式 (2) 中的  $\varepsilon(T_d)$  是在施加张力S2的状态下从25℃加热至温度  $T_d$  并保持在温度  $T_d$ , 接着在施加张力S2的状态下冷却至25℃时的由下述式 (a2) 表示的树脂基材A的张力施加方向的长度的膨胀率 (以下, 还称为“膨胀率 (a2)”)。

[0173] 树脂基材A的张力施加方向的长度的膨胀率 = (冷却结束时刻的张力施加方向的长度 - 加热开始时刻的张力施加方向的长度) / 加热开始时刻的张力施加方向的长度.....  
式 (a2)

[0174] 在式 (a2) 中, “冷却结束时刻的张力施加方向的长度 - 加热开始时刻的张力施加方向的长度” 的部分表示在干燥工序中, 对树脂基材A施加张力S2, 且图像的温度保持在温度  $T_d$  的期间的树脂基材A的长度的变化 (即, 应变)。关于其原因, 能够参考上述式 (a1) 的说明。

[0175] 在式 (2) 中, 根据上述  $E(T_d)$  与上述  $\varepsilon(T_d)$  (即, 树脂基材A的膨胀率 (a2)) 的乘积求出  $\sigma_{dry}$ 。

[0176] 所获得的  $\sigma_{dry}$  是与图像的温度保持在温度  $T_d$  的期间产生的树脂基材A与图像中的源自预处理液的层 (即, 与树脂基材A接触的层) 之间的应力相关的值。

[0177] 作为补充说明, 式 (2) 是在以下前提条件下计算与源自预处理液的层相对于树脂基材A的应力有关的  $\sigma_{dry}$  的式。后述的式 (3) 也相同。

[0178] • 源自预处理液的层的物性与树脂X的物性相关。

[0179] • 树脂基材A的温度与树脂基材A上的源自预处理液的层的温度相等。

[0180] • 树脂基材A上的源自预处理液的层的长度追随树脂基材A的长度的变化而变化。

因此,式(2)中的 $E(T_d)$ (即,树脂X的弹性模量)与 $\varepsilon(T_d)$ (即,树脂基材A的膨胀率)的乘积实质上对应于 $E(T_d)$ (即,树脂X的弹性模量)与树脂X的膨胀率的乘积。

[0181]  $E(T_d)$ 的测定方法

[0182] 式(2)中的 $E(T_d)$ 如下进行测定。

[0183] 将树脂X的水分散液涂布在带有剥离剂层的聚对苯二甲酸乙二酯基材的剥离剂层上,使其干燥,接着从上述基材剥离,由此制作含有树脂X的厚度50 $\mu\text{m}$ 的自支撑膜。

[0184] 关于所获得的自支撑膜,使用动态粘弹性试验机,在试验温度25 $^{\circ}\text{C}$ ~130 $^{\circ}\text{C}$ 、升温速度5 $^{\circ}\text{C}$ /分钟及频率10Hz的条件下进行动态粘弹性测定,基于所获得的结果,求出温度 $T_d$ 下的弹性模量。将所获得的温度 $T_d$ 下的弹性模量设为 $E(T_d)$ 。

[0185] 在后述的实施例中,作为动态粘弹性试验机,使用了IT Measurement Control Co.,Ltd.制造的DVA225型动态粘弹性试验机。

[0186]  $\varepsilon(T_d)$ 的测定方法

[0187] 式(2)中的 $\varepsilon(T_d)$ (即,树脂基材A的膨胀率(a2))使用热机械分析装置,通过拉伸型测定方法来进行测定。在后述的实施例中,作为热机械分析装置,使用了NETZSCH公司制造的“TMA4000SE”。

[0188] 拉伸型测定方法的详细内容如下。

[0189] 将树脂基材调温至25 $^{\circ}\text{C}$ ,用夹头抓住调温后的树脂基材A的两端施加拉伸方向的力,由此施加张力 $S_2$ 。适当调整张力,以在膨胀率(a2)的测定结束为止的期间保持张力 $S_2$ 。

[0190] 接着,将上述树脂基材A以5 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的升温速度从25 $^{\circ}\text{C}$ 加热至温度 $T_d$ 。接着,将上述树脂基材在温度 $T_d$ 下保持2分钟。

[0191] 接着,将上述树脂基材以5 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的降温速度冷却至25 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0192] 基于加热开始时刻的张力施加方向的长度及冷却结束时刻的张力施加方向的长度,通过式(a2)求出膨胀率(a2),将所获得的值设为 $\varepsilon(T_d)$ 。

[0193]  $\langle \sigma_{\text{cool}} \rangle$

[0194]  $\sigma_{\text{cool}}$ 是通过下述式(3)计算的值。

[0195] [数式5]

$$[0196] \quad \sigma_{\text{cool}} = \int_{T_r}^{T_d} E(T)(\alpha_r(T) - \alpha_s(T))dT \quad \dots\dots\text{式(3)}$$

[0197] 式(3)中,

[0198]  $E(T)$ 是以 $\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的单位表示的冷却工序中的图像的温度 $T$ 下的树脂X的弹性模量,

[0199]  $\alpha_r(T)$ 是温度 $T$ 下的树脂X的线膨胀系数,

[0200]  $\alpha_s(T)$ 是温度 $T$ 下的施加张力 $S_3$ 的状态的树脂基材A的张力施加方向的线膨胀系数,

[0201]  $T_d$ 是温度 $T_d$ ,

[0202]  $T_r$ 是温度 $T_r$ 。

[0203] 其中,线膨胀系数的单位是1/K。

[0204] 作为 $E(T)$ ,适用有效数字3位的测定值,作为 $\alpha_r(T)$ 及 $\alpha_s(T)$ ,分别适用有效数字2位的测定值。

[0205] 关于 $E(T)$ 、 $\alpha_r(T)$ 及 $\alpha_s(T)$ 的测定方法,分别在后面叙述。

[0206] “ $\alpha_r(T) - \alpha_s(T)$ ”、“ $E(T) (\alpha_r(T) - \alpha_s(T))$ ”及 $\sigma_{cool}$ 分别作为有效数字2位的值来求出。

[0207] 通过式(3)计算的 $\sigma_{cool}$ 与在冷却工序中,在图像的温度从温度 $T_d$ 下降至温度 $T_r$ 的过程中产生的树脂基材A与图像之间的应力相关。

[0208] 以下,对这一点进一步详细地进行说明。

[0209] 冷却工序是在对树脂基材A施加有10N/m以上的张力 $S_3$ 的状态下,将干燥工序后的图像冷却至30°C以下的温度 $T_r$ 的工序。

[0210] 在冷却工序中,图像及树脂基材A的温度下降,因此产生由图像(详细而言,源自预处理液的层)的线膨胀系数与树脂基材A的线膨胀系数之差引起的应力。

[0211] 在式(3)中,将该差近似地设为“ $\alpha_r(T) - \alpha_s(T)$ ”。

[0212]  $\alpha_s(T)$ 对应于冷却工序中的树脂基材A的线膨胀系数。详细而言, $\alpha_s(T)$ 是温度 $T$ 下的施加有张力 $S_3$ 的状态的树脂基材A的张力施加方向的线膨胀系数。

[0213]  $\alpha_r(T)$ 对应于温度 $T$ 下的源自预处理液的层的线膨胀系数。详细而言, $\alpha_r(T)$ 是温度 $T$ 下的树脂X的张力施加方向的线膨胀系数。在此,关于 $\alpha_r(T)$ ,不考虑张力。其原因是因为,图像的厚度与树脂基材A的厚度相比足够薄。

[0214] 图像的厚度相对于树脂基材A的厚度之比(即,厚度比(图像/树脂基材))优选为0.5以下,更优选为0.3以下,进一步优选为0.2以下。

[0215] 厚度比(图像/树脂基材)的下限没有特别限制。作为厚度比(图像/树脂基材)的下限,例如可举出0.005、0.01、0.05等。

[0216] 式(3)包括“ $\alpha_r(T) - \alpha_s(T)$ ”与温度 $T$ (即,冷却工序中的图像的温度)中的树脂X的弹性模量( $E(T)$ )的乘积即“ $E(T) (\alpha_r(T) - \alpha_s(T))$ ”。该“ $E(T) (\alpha_r(T) - \alpha_s(T))$ ”与图像及树脂基材A的温度成为温度 $T$ 的时刻的应力相关。在式(3)中,将从该“ $E(T) (\alpha_r(T) - \alpha_s(T))$ ”的温度 $T_d$ 到温度 $T_r$ 的积分值设为 $\sigma_{cool}$ 。

[0217] 所获得的 $\sigma_{cool}$ 与在冷却工序中,在图像的温度从温度 $T_d$ 下降至温度 $T_r$ 的过程中产生的树脂基材A与图像之间的应力相关。

[0218] 通过式(3)计算的 $\sigma_{cool}$ 如下求出。

[0219] 对于将温度 $T_r$ 以上且温度 $T_d$ 以下的范围以0.1°C间隔分割的各温度 $T$ ,分别测定 $E(T)$ 、 $\alpha_r(T)$ 及 $\alpha_s(T)$ 。

[0220] 根据所获得的结果,求出上述各温度 $T$ 下的“ $E(T) (\alpha_r(T) - \alpha_s(T))$ ”。

[0221] 制作表示温度 $T$ 与“ $E(T) (\alpha_r(T) - \alpha_s(T))$ ”的关系的曲线图,求出由所获得的曲线图的曲线、表示温度 $T_r$ 的直线、表示温度 $T_d$ 的直线、“ $E(T) (\alpha_r(T) - \alpha_s(T))$ ”为0的直线包围的面积,基于所获得的面积,求出从“ $E(T) (\alpha_r(T) - \alpha_s(T))$ ”的温度 $T_d$ 到温度 $T_r$ 的积分值,即 $\sigma_{cool}$ 。如上所述, $\sigma_{cool}$ 能够取正值及负值这两者。

[0222] 图1是表示本发明的图像记录方法的一例(详细而言,后述的实施例1)中的冷却工序中的图像的温度 $T$ 与“ $E(T) (\alpha_r(T) - \alpha_s(T))$ ”的关系的曲线图。

[0223] 该一例中的 $\sigma_{cool}$ 基于图1中的斜线部的面积求出。

[0224] ( $E(T)$ 的测定方法)

[0225] 将测定温度变更为各温度T,除此以外,以与E(T<sub>d</sub>)相同的方式测定各温度T下的E(T)。

[0226] ( $\alpha_r(T)$ 的测定方法)

[0227] 各温度T下的 $\alpha_r(T)$ 如下进行测定。

[0228] 以与在E(T<sub>d</sub>)的测定中制作的自支撑膜相同的方式,制作含有树脂X的自支撑膜。

[0229] 从所获得的自支撑膜切出5mm×5mm的正方形的试样,对所切出的试样,使用热机械分析装置,通过压缩型测定方法测定各温度T下的线膨胀系数。在后述的实施例中,作为热机械分析装置,使用了NETZSCH公司制造的“TMA4000SE”。

[0230] 压缩型测定方法的详细内容如下。

[0231] 将试样调温至25℃,对调温至25℃的试样在试样的厚度方向上施加1kPa的加权。在该状态下,在改变试样的温度的同时测定各温度T下的试样的线膨胀系数。将所获得的线膨胀系数设为各温度T下的 $\alpha_r(T)$ (即,温度T下的树脂X的线膨胀系数)。

[0232] ( $\alpha_s(T)$ 的测定方法)

[0233] 各温度T下的 $\alpha_s(T)$ 使用热机械分析装置,通过拉伸型测定方法进行测定。在后述的实施例中,作为热机械分析装置,使用了NETZSCH公司制造的“TMA4000SE”。

[0234] 拉伸型测定方法的详细内容如下。

[0235] 将树脂基材A调温至25℃,用夹头抓住调温至25℃后的树脂基材的两端施加拉伸方向的力,由此施加张力S3。适当调整张力,以在线膨胀系数的测定结束为止的期间保持张力S3。

[0236] 在以上的状态下,在改变树脂基材A的温度的同时测定各温度T下的线膨胀系数。将所获得的值设为各温度T下的 $\alpha_s(T)$ 。

[0237] <张力S1、张力S2及张力S3>

[0238] 本发明的图像记录方法中的张力S1、张力S2及张力S3分别独立地为10N/m以上的张力。即,可以是张力S1、张力S2及张力S3中全部相同的方式,也可以是张力S1、张力S2及张力S3中的两个相同且剩余部分与上述两个不同的方式,也可以是张力S1、张力S2及张力S3中全部不同的方式。

[0239] 张力S1、张力S2及张力S3分别独立地优选为10N/m~60N/m,更优选为10N/m~50N/m,进一步优选为10N/m~40N/m,进一步优选为10N/m~30N/m。

[0240] 从图像记录的效率的观点出发,由下述式表示的张力S1、张力S2及张力S3的偏差优选为0%~40%,更优选为0%~20%,更优选为0%~10%。

[0241] 张力S1、张力S2及张力S3的偏差(%)

[0242] 
$$= \left( \frac{((\text{张力S1、张力S2及张力S3的最大值}) - (\text{张力S1、张力S2及张力S3的最小值}))}{((\text{张力S1、张力S2及张力S3的最大值}) + (\text{张力S1、张力S2及张力S3的最小值}))} \right) \times 100$$

[0243] 张力S1、张力S2及张力S3分别通过张力计进行测定。

[0244] 张力S1、张力S2及张力S3也可以分别使用控制装置(例如张力控制器)进行调整。

[0245] 作为对树脂基材A施加张力S1、张力S2及张力S3的方法没有特别限制,能够适用公知的方法。

[0246] 例如,根据一边沿长度方向以辊对辊(roll to roll)方式输送长条薄膜形状的树脂基材A,一边进行赋予工序中的预处理液及油墨的赋予、干燥工序中的图像的干燥以及冷

却工序中的图像的冷却的方式的图像记录方法,容易一边对树脂基材A施加张力S1一边实施赋予工序的操作,一边施加张力S2一边实施干燥工序的操作,一边施加张力S3一边实施冷却工序的操作。此时,可以调整为赋予到树脂基材A的张力在输送路径整个区域中恒定。

[0247] 其中,辊对辊方式表示一边将卷绕成辊状的长条薄膜放卷一边连续输送,将连续输送的长条薄膜再次卷绕成辊状的输送方式。

[0248] 并且,作为本发明的图像记录装置的方式,除了上述方式以外,还可举出一边通过治具等对短条薄膜形状的树脂基材A施加张力,一边进行赋予工序、干燥工序及冷却工序的各操作的方式。

[0249] 并且,在本发明的图像记录方法中,在从赋予工序的开始到冷却工序的结束为止的期间的整个区域中,树脂基材A的张力优选维持在10N/m以上(更优选为10N/m~60N/m,进一步优选为10N/m~50N/m,进一步优选为10N/m~40N/m,进一步优选为10N/m~30N/m)。

[0250] 接着,对本发明的图像记录方法的各工序进行说明。

[0251] <准备树脂基材A的工序>

[0252] 本发明的图像记录方法包括准备树脂基材A的工序。

[0253] 准备树脂基材A的工序可以是仅为了实施后述的赋予工序以后的工序而简单地准备预先制造的树脂基材A的工序,也可以是制造树脂基材A的工序。

[0254] 并且,也可以是对树脂基材实施表面处理而获得树脂基材A的工序。

[0255] 关于树脂基材A及其优选的方式,如上所述。

[0256] <准备预处理液的工序>

[0257] 本发明的图像记录方法包括准备预处理液的工序。

[0258] 准备预处理液的工序可以是仅为了实施后述的赋予工序以后的工序而简单地准备预先制造的预处理液的工序,也可以是制造预处理液的工序。

[0259] 预处理液含有水及树脂X。

[0260] (水)

[0261] 预处理液含有水。

[0262] 水的含量相对于预处理液的总量优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上。

[0263] 水的含量的上限也取决于其他成分的量,但相对于预处理液的总量,优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下。

[0264] (树脂X)

[0265] 预处理液含有树脂X。

[0266] 树脂X是满足上述式(1)~式(3)的树脂。

[0267] 树脂X可以是1种树脂,也可以是2种以上的树脂的混合物。

[0268] 预处理液可以含有树脂X以外的树脂,也可以不含有树脂X以外的树脂。

[0269] 树脂X(在树脂X为2种以上时为2种以上的合计量)在预处理液中含有的树脂成分整体中所占的比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0270] 作为树脂X,可举出聚酯树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸树脂、聚酰胺树脂、聚脲树脂、聚碳酸酯树脂、聚烯烃树脂、聚苯乙烯树脂等。

[0271] 作为树脂X,从容易满足式(1)~式(3)的观点出发,优选为丙烯酸树脂、聚酯树脂



及聚氨酯树脂中的至少一种,更优选为丙烯酸树脂及聚酯树脂中的至少一种。

[0272] 在本发明中,丙烯酸树脂表示含有选自由丙烯酸、丙烯酸的衍生物(例如,丙烯酸酯等)、甲基丙烯酸及甲基丙烯酸的衍生物(例如,甲基丙烯酸酯等)组成的组中的至少1种的原料单体的聚合物(均聚物或共聚物)。

[0273] 树脂X的重均分子量(Mw)优选为1000~300000,更优选为2000~200000,进一步优选为5000~100000。

[0274] 在本发明中,只要没有特别记载,重均分子量(Mw)表示利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的值。

[0275] 利用凝胶渗透色谱法(GPC)的测定中,作为测定装置,使用HLC(注册商标)-8020GPC(Tosoh Corporation),作为柱,使用3根TSKgel(注册商标)Super Multipore HZ-H(4.6mmID×15cm,Tosoh Corporation),作为洗脱液,使用THF(四氢呋喃)。并且,作为测定条件,将试样浓度设为0.45质量%,将流速设为0.35ml/min,将样品注入量设为10 $\mu$ l及将测定温度设为40 $^{\circ}$ C,使用RI检测器进行。

[0276] 校准曲线由Tosoh Corporation的“标准试样TSK standard, polystyrene”:“F-40”、“F-20”、“F-4”、“F-1”、“A-5000”、“A-2500”、“A-1000”及“正丙苯”这8个样品进行制作。

[0277] 作为预处理液中的树脂X的形态,优选为树脂粒子。

[0278] 即,预处理液优选含有作为树脂X的树脂粒子。

[0279] 此时的树脂X优选为水不溶性的树脂。

[0280] 在本发明中,“水不溶性”是指在25 $^{\circ}$ C的水100g中的溶解量小于1.0g(更优选小于0.5g)的性质。

[0281] 作为树脂X的树脂粒子的体积平均粒径优选为1nm~300nm,更优选为3nm~200nm,进一步优选为5nm~150nm。

[0282] 在本发明中,体积平均粒径表示利用激光衍射·散射式粒度分布计测定的值。

[0283] 作为测定装置,例如可举出粒度分布测定装置“Microtrack MT-3300II”(Nikkiso Co.,Ltd.制造)。

[0284] 作为树脂X的树脂粒子,

[0285] 优选为丙烯酸树脂粒子、酯树脂粒子、丙烯酸树脂粒子及酯树脂粒子的混合物、含有丙烯酸树脂和酯树脂的复合粒子、或聚氨酯树脂粒子,

[0286] 更优选为丙烯酸树脂粒子、酯树脂粒子、丙烯酸树脂粒子及酯树脂粒子的混合物或含有丙烯酸树脂和酯树脂的复合粒子。

[0287] 树脂粒子中的树脂X优选具有脂环式结构或芳香环式结构,更优选具有芳香环式结构。

[0288] 作为脂环式结构,优选为碳原子数5~10的脂环式烃结构,更优选为环己烷环结构、二环戊基环结构、二环戊烯基环结构或金刚烷环结构。

[0289] 作为芳香环式结构,优选为萘环或苯环,更优选为苯环。

[0290] 作为脂环式结构或芳香环式结构的量,例如每100g树脂粒子X优选为0.01mol~1.5mol,更优选为0.1mol~1mol。

[0291] 树脂粒子中的树脂X优选在结构中具有离子性基团。

[0292] 作为离子性基团,可以是阴离子性基团,也可以是阳离子基团,但从导入的容易性

的观点出发,优选为阴离子性基团。

[0293] 作为阴离子性基团没有特别限定,优选为羧基或磺基,更优选为磺基。

[0294] 作为离子性基团的量,没有特别限定,只要是树脂粒子X成为水分散性的树脂粒子的量,则能够优选使用,例如相对于树脂粒子X中含有的树脂100g,优选为0.001mol~1.0mol,更优选为0.01mol~0.5mol。

[0295] 预处理液中的树脂X的含量没有特别限制。

[0296] 树脂X的含量相对于预处理液的总量优选为0.5质量%~30质量%,更优选为1质量%~20质量%,尤其优选为1质量%~15质量%。

[0297] (凝聚剂)

[0298] 从提高赋予油墨而形成的图像的画质的观点出发,预处理液可以含有至少1种凝聚剂。

[0299] 作为凝聚剂,可举出酸、多价金属化合物、金属络合物等。

[0300] -酸-

[0301] 酸可以是无机酸(例如,硝酸、硫氰酸等),也可以是有机酸。

[0302] 从进一步提高图像的画质的观点出发,作为酸,优选为有机酸。

[0303] 作为有机酸,可举出具有酸性基的有机化合物。

[0304] 作为酸性基,能够举出磷酸基、膦酸基、次膦酸基、硫酸基、磺酸基、亚磺酸基、羧基等。

[0305] 从油墨的凝聚速度的观点出发,上述酸性基优选为磷酸基或羧基,更优选为羧基。

[0306] 另外,优选上述酸性基的至少一部分在预处理液中解离。

[0307] 作为具有羧基的有机化合物,优选为聚丙烯酸、乙酸、甲酸、苯甲酸、乙醇酸、丙二酸、苹果酸(优选为、DL-苹果酸)、马来酸、抗坏血酸、琥珀酸、戊二酸、富马酸、柠檬酸、酒石酸、邻苯二甲酸、己二酸、4-甲基邻苯二甲酸、乳酸、磺酸、原磷酸、吡咯烷酮羧酸、吡喃酮羧酸、吡咯羧酸、呋喃羧酸、吡啶羧酸、香豆酸、噻吩羧酸、烟酸等。这些化合物可以使用1种,也可以同时使用2种以上。

[0308] 作为具有羧基的有机化合物,从油墨的凝聚速度的观点出发,优选为2价以上的羧酸(以下,还称为多价羧酸。),更优选为二羧酸或三羧酸。

[0309] 作为多价羧酸,更优选为丙二酸、苹果酸、马来酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、富马酸、酒石酸、4-甲基邻苯二甲酸、或柠檬酸,进一步优选为丙二酸、苹果酸、酒石酸、或柠檬酸。

[0310] 有机酸优选pKa低(例如,1.0~5.0)。

[0311] 由此,通过与pKa更低的有机酸性化合物接触,能够减少通过羧基等弱酸性的官能团分散稳定化的油墨中的颜料或聚合物粒子等粒子的表面电荷,降低分散稳定性。

[0312] 有机酸优选为pKa低,在水中的溶解度高,价数为2价以上,更优选为在比使油墨中的粒子分散稳定化的官能团(例如,羧基等)的pKa低的pH区域具有高缓冲能力的2价或3价酸性物质。

[0313] -多价金属化合物-

[0314] 作为多价金属化合物,可举出周期表第2属的碱土金属(例如,镁、钙)、周期表第3属的过渡金属(例如,镧)、选自周期表第13属中的阳离子(例如,铝)、镧类(例如,铈)的盐。

- [0315] 作为这些金属的盐,优选为上述有机酸的盐、硝酸盐、氯化物、或硫氰酸盐。
- [0316] 其中,优选为有机酸(甲酸、乙酸、苯甲酸盐等)的钙盐或镁盐、硝酸的钙盐或镁盐、氯化钙、氯化镁、或硫氰酸的钙盐或镁盐。
- [0317] 优选多价金属化合物的至少一部分在预处理液中解离为多价金属离子和抗衡离子。
- [0318] -金属络合物-
- [0319] 作为金属络合物,优选为含有选自锆、铝及钛组成的组中的至少1种作为金属元素的金属络合物。
- [0320] 作为金属络合物,优选为含有选自自由乙酸酯、乙酰丙酮、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、辛二醇、丁氧基乙酰丙酮、乳酸酯、乳酸酯铵盐及三乙醇胺组成的组中的至少1种作为配体的金属络合物。
- [0321] 作为金属络合物,各种金属络合物已在市面上销售,在本发明中,可以使用市售的金属络合物。并且,各种有机配体、尤其能够形成金属螯合催化剂的各种多齿配体已在市面上销售。因此,可以使用将市售的有机配体和金属组合而制备的金属络合物。
- [0322] 从进一步提高图像的画质的观点出发,凝聚剂优选含有酸,更优选含有有机酸。
- [0323] 凝聚剂的含量相对于预处理液的总量优选为0.1质量%~40质量%,更优选为0.1质量%~30质量%,进一步优选为1质量%~20质量%,进一步优选为1质量%~10质量%。
- [0324] (水溶性溶剂)
- [0325] 预处理液优选含有水溶性溶剂中的至少1种。
- [0326] 作为水溶性溶剂,能够没有特别限制地使用公知的溶剂。
- [0327] 作为水溶性溶剂,例如可举出甘油、1,2,6-己三醇、三羟甲基丙烷、链烷二醇(例如,乙二醇、丙二醇(1,2-丙二醇)、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2-丁烯-1,4-二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,2-辛二醇、1,2-己二醇、1,2-戊二醇、4-甲基-1,2-戊二醇等)、聚亚烷基二醇(例如,二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、二丙二醇、聚氧乙烯聚氧丙烯二醇等)等多元醇;
- [0328] 聚亚烷基二醇醚(例如,二乙二醇单烷基醚、三乙二醇单烷基醚、三丙二醇单烷基醚、聚氧丙烯甘油醚等)等多元醇醚;
- [0329] 日本特开2011-42150号公报的0116段中记载的碳原子数1~4的烷基醇类、二醇醚类、2-吡咯烷酮及N-甲基-2-吡咯烷酮;等。
- [0330] 其中,优选为多元醇或多元醇醚,更优选为链烷二醇、聚亚烷基二醇或聚亚烷基二醇醚。
- [0331] (表面活性剂)
- [0332] 预处理液可以含有表面活性剂中的至少1种。
- [0333] 表面活性剂能够用作表面张力调整剂或消泡剂。作为表面张力调整剂或消泡剂,可举出非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、甜菜碱表面活性剂等。其中,从油墨的凝聚速度的观点出发,优选为非离子性表面活性剂或阴离子性表面活性剂。
- [0334] 作为表面活性剂,还可举出日本特开昭59-157636号公报的第37~38页及Research Disclosure No.308119(1989年)中作为表面活性剂举出的化合物。并且,还可举

出日本特开2003-322926号、日本特开2004-325707号、日本特开2004-309806号的各公报中记载的氟系(氟化烷基系)表面活性剂、硅酮系表面活性剂等。

[0335] 在预处理液含有表面活性剂的情况下,作为预处理液中的表面活性剂的含量没有特别限制,优选为预处理液的表面张力成为50mN/m以下的含量,更优选为成为20mN/m~50mN/m的含量,进一步优选为成为30mN/m~45mN/m的含量。

[0336] 例如,在预处理液含有作为消泡剂表面活性剂的情况下,作为消泡剂表面活性剂的含量相对于预处理液的总量优选为0.0001质量%~1质量%,更优选为0.001质量%~0.1质量%。

[0337] (其他成分)

[0338] 根据需要,预处理液也可以含有上述以外的其他成分。

[0339] 作为预处理液中能够含有的其他成分,可举出固体润湿剂、胶体二氧化硅、无机盐、防褪色剂、乳化稳定剂、渗透促进剂、紫外线吸收剂、防腐剂、防霉剂、pH调节剂、粘度调整剂、防锈剂、螯合剂、水溶性高分子化合物(例如,日本特开2013-001854号公报的0026~0080段中记载的水溶性高分子化合物)等公知的添加剂。

[0340] (预处理液的物性)

[0341] 预处理液在25℃下的pH优选为0.1~3.5。

[0342] 当预处理液在25℃下的pH为0.1以上时,树脂基材A的粗糙进一步减少,图像的密合性进一步提高。

[0343] 当预处理液在25℃下的pH为3.5以下时,凝聚速度进一步提高,树脂基材A上中的由油墨引起的点(油墨点)的聚结进一步得到抑制,图像的粗糙进一步减少。

[0344] 预处理液在25℃下的pH更优选为0.2~2.0。

[0345] 本发明中的pH表示使用pH计测定的值。

[0346] 作为预处理液的粘度,从油墨的凝聚速度的观点出发,优选为0.5mPa·s~10mPa·s的范围,更优选为1mPa·s~5mPa·s的范围。

[0347] 本发明中的粘度是使用粘度计在25℃下测定的值。

[0348] 作为粘度计,例如能够使用VISCOMETER TV-22型粘度计(TOKI SAN GYO CO.,LTD.制造)。

[0349] 作为预处理液的表面张力,优选为60mN/m以下,更优选为20mN/m~50mN/m,进一步优选为30mN/m~45mN/m。

[0350] 当预处理液的表面张力在上述范围内时,树脂基材A与预处理液的密合性进一步提高。

[0351] 本发明中的表面张力是在25℃的温度下测定的值。

[0352] 表面张力的测定例如能够使用Automatic Surface Tentiometer CBVP-Z(Kyowa Interface Science Co.,Ltd.制造)进行。

[0353] <准备油墨的工序>

[0354] 本发明的图像记录方法包括准备油墨的工序。

[0355] 准备油墨的工序可以是仅为了实施后述的赋予工序以后的工序而简单地准备预先制造的油墨的工序,也可以是制造油墨的工序。

[0356] 油墨含有水及着色剂。

- [0357] (水)
- [0358] 油墨含有水。
- [0359] 水的含量相对于油墨的总量优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上。
- [0360] 水的含量的上限也取决于其他成分的量,但相对于油墨的总量,优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下。
- [0361] (着色剂)
- [0362] 油墨含有至少1种着色剂。
- [0363] 作为着色剂,没有特别限定,能够使用公知的着色剂,优选为有机颜料或无机颜料。
- [0364] 作为有机颜料,例如可举出偶氮颜料、多环式颜料、染料螯合物、硝基颜料、亚硝基颜料、苯胺黑等。这些之中,更优选为偶氮颜料、多环式颜料等。
- [0365] 作为无机颜料,例如可举出氧化钛、氧化铁、碳酸钙、硫酸钡、氢氧化铝、钡黄、镉红、铬黄、炭黑等。这些之中,尤其优选为炭黑。
- [0366] 作为着色剂,可优选举出日本特开2009-241586号公报的0096~0100段中记载的着色剂。
- [0367] 作为着色剂的含量,相对于油墨的总量,优选为1质量%~25质量%,更优选为2质量%~20质量%,尤其优选为2质量%~15质量%。
- [0368] -分散剂-
- [0369] 油墨可以含有用于分散着色剂的分散剂。作为分散剂,可以是聚合物分散剂、或低分子的表面活性剂型分散剂中的任一个。并且,聚合物分散剂也可以是水溶性的分散剂、或非水溶性的分散剂中的任一个。
- [0370] 作为分散剂,例如可优选举出日本特开2016-145312号公报的0080~0096段中记载的分散剂。
- [0371] 作为着色剂(p)和分散剂(s)的混合质量比(p:s),优选为1:0.06~1:3的范围,更优选为1:0.125~1:2的范围,进一步优选为1:0.125~1:1.5。
- [0372] (树脂粒子)
- [0373] 油墨可以含有树脂粒子。
- [0374] 作为树脂粒子,从进一步提高图像的密合性及画质的观点出发,优选为丙烯酸树脂粒子及聚氨酯树脂粒子中的至少一个,更优选为丙烯酸树脂粒子。
- [0375] 作为丙烯酸树脂粒子,也优选作为自分散性树脂粒子的丙烯酸树脂粒子。
- [0376] 作为自分散性树脂粒子,例如可举出日本特开2016-188345号公报的0062~0076段中记载的自分散性聚合物粒子。
- [0377] 并且,油墨中能够含有的树脂粒子的体积平均粒径优选为1nm~200nm,更优选为3nm~200nm,进一步优选为5nm~50nm。
- [0378] 关于树脂粒子的体积平均粒径的测定方法,如上所述。
- [0379] 油墨中能够含有的树脂粒子的树脂的重均分子量(Mw)分别优选为1000~300000,更优选为2000~200000,进一步优选为5000~100000。
- [0380] 关于Mw的测定方法,如上所述。
- [0381] 树脂粒子的含量相对于油墨的总量优选为1质量%~25质量%,更优选为2质量%

~20质量%，进一步优选为3质量%~15质量%。

[0382] (沸点210℃以下的水溶性有机溶剂)

[0383] 油墨优选含有沸点210℃以下的水溶性有机溶剂中的至少1种。

[0384] 由此，油墨的喷出性能能够进一步提高。

[0385] 在本发明中，“水溶性”表示在25℃的水100g中溶解1g以上(优选为5g以上，更优选为10g以上)的性质。

[0386] 并且，在本发明中，沸点表示1个大气压(101325Pa)下的沸点。

[0387] 作为沸点210℃以下的水溶性有机溶剂，例如可举出丙二醇(沸点188℃)、丙二醇单甲醚(沸点121℃)、乙二醇(沸点197℃)、乙二醇单甲醚(沸点124℃)、丙二醇单乙醚(沸点133℃)、乙二醇单乙醚(沸点135℃)、丙二醇单丙醚(沸点149℃)、乙二醇单丙醚(沸点151℃)、丙二醇单丁醚(沸点170℃)、乙二醇单丁醚(沸点171℃)、2-乙基-1-己醇(沸点187℃)、二丙二醇单甲醚(沸点188℃)、二乙二醇二甲醚(沸点162℃)、二乙二醇二乙醚(沸点188℃)、二丙二醇二甲醚(沸点175℃)等。

[0388] 在油墨含有沸点210℃以下的水溶性有机溶剂的情况下，沸点210℃以下的水溶性有机溶剂的含量相对于油墨的总量优选为1质量%~30质量%，更优选为5质量%~30质量%，进一步优选为10质量%~30质量%，进一步优选为15质量%~25质量%。

[0389] (沸点超过210℃的有机溶剂)

[0390] 油墨中的沸点超过210℃的有机溶剂的含量优选小于1质量%。由此，油墨的干燥性进一步提高。

[0391] 在此，油墨中的沸点超过210℃的有机溶剂的含量小于1质量%表示即使在油墨不含有或含有沸点超过210℃的有机溶剂的情况下，沸点超过210℃的有机溶剂的含量相对于油墨的总量小于1质量%。

[0392] 在油墨中，沸点超过210℃的有机溶剂的含量小于1质量%，概略地说，表示油墨实质上不含有沸点超过210℃的有机溶剂。

[0393] 作为沸点超过210℃的有机溶剂，例如可举出甘油(沸点290℃)、1,2-己二醇(沸点223℃)、1,3-丙二醇(沸点213℃)、二乙二醇(沸点245℃)、二乙二醇单丁醚(沸点230℃)、三乙二醇(沸点285℃)、二丙二醇(沸点232℃)、三丙二醇(沸点267℃)、三羟甲基丙烷(沸点295℃)、2-吡咯烷酮(沸点245℃)、三丙二醇单甲醚(沸点243℃)、三乙二醇单甲醚(沸点248℃)等。

[0394] (其他添加剂)

[0395] 油墨可以含有上述成分以外的其他成分。

[0396] 作为其他成分，例如可举出防褪色剂、乳化稳定剂、渗透促进剂、紫外线吸收剂、防腐剂、防霉剂、pH调节剂、表面张力调整剂、消泡剂、粘度调整剂、分散稳定剂、防锈剂、螯合剂等公知的添加剂。

[0397] (油墨的优选的物性)

[0398] 油墨的粘度优选为1.2mPa·s以上且15.0mPa·s以下，更优选为2mPa·s以上且小于13mPa·s，进一步优选为2.5mPa·s以上且小于10mPa·s。

[0399] 粘度的测定方法如上所述。

[0400] 油墨的表面张力优选为25mN/m以上且40mN/m以下，更优选为27mN/m以上且37mN/m

以下。

[0401] 表面张力的测定方法如上所述。

[0402] 从分散稳定性的观点出发,本发明的油墨在25℃下的pH优选为pH6~11,更优选为pH7~10,进一步优选为pH7~9。

[0403] pH的测定方法如上所述。

[0404] <赋予工序>

[0405] 本发明的图像记录方法中的赋予工序是在施加有张力S1的树脂基材A上依次赋予预处理液及油墨而获得图像的工序。

[0406] 在赋予工序中,在施加有张力S1的树脂基材A上赋予预处理液。

[0407] 对树脂基材A的预处理液的赋予能够适用涂布法、喷墨法、浸渍法等公知的方法来进行。

[0408] 作为涂布法,可举出使用棒涂布机(例如线棒涂布机)、挤出模涂布机、气刀涂布机、刮刀涂布机、棒式涂布机、刮刀式涂布机、挤压涂布机、反转辊式涂布机、凹板涂布机、柔版涂布机等公知的涂布法。

[0409] 关于喷墨法的详细内容,与后述的能够适用于赋予油墨的工序的喷墨法相同。

[0410] 作为每单位面积的预处理液的赋予质量(g/m<sup>2</sup>),优选为0.1g/m<sup>2</sup>~10g/m<sup>2</sup>,更优选为0.5g/m<sup>2</sup>~6.0g/m<sup>2</sup>、进一步优选为1.0g/m<sup>2</sup>~4.0g/m<sup>2</sup>。

[0411] 并且,在赋予工序中,可以在赋予预处理液之前加热树脂基材A。

[0412] 作为加热温度,只要根据树脂基材A的种类或预处理液的组成来适当设定即可,优选将树脂基材A的温度设为20℃~50℃,更优选设为25℃~40℃。

[0413] 在赋予工序中,可以在赋予预处理液之后且赋予油墨之前加热干燥预处理液。

[0414] 作为用于进行预处理液的加热干燥的构件,可举出加热器等公知的加热构件、干燥器等公知的送风构件及将它们组合而成的构件。

[0415] 作为用于进行预处理液的加热干燥的方法,例如可举出

[0416] 从与树脂基材A的赋予预处理液的面相反的一侧用加热器等加热的方法、

[0417] 向树脂基材A的赋予预处理液的面吹送暖风或热风的方法、

[0418] 从树脂基材A的赋予预处理液的面或与赋予预处理液的面相反的一侧用红外线加热器加热的方法、

[0419] 将这些多个组合的方法等。

[0420] 将预处理液加热干燥时的加热温度优选为35℃以上,更优选为40℃以上。

[0421] 加热温度的上限没有特别限制,作为上限,例如可举出100℃,优选为90℃,更优选为70℃。

[0422] 加热干燥的时间没有特别限制,优选为0.5秒~60秒,更优选为0.5秒~20秒,尤其优选为0.5秒~10秒。

[0423] 在赋予工序中,在树脂基材A的赋予预处理液的面上的至少一部分赋予油墨。

[0424] 油墨可以仅赋予1种,也可以赋予2种以上。

[0425] 例如,在赋予2色以上的油墨的情况下,能够记录2色以上的图像。

[0426] 作为油墨的赋予方法,能够适用涂布法、喷墨法、浸渍法等公知的方法。

[0427] 其中,优选为喷墨法。

[0428] 喷墨法中的喷墨的喷出方式没有特别限制,可以是公知的方式,例如为利用静电引力使油墨喷出的电荷控制方式、利用压电元件的振动压力的按需喷射方式(压力脉冲方式)、将电信号转换为声束并照射到油墨上,利用放射压使油墨喷出的声音喷墨方式及对油墨进行加热而形成气泡,利用所产生的压力的热喷墨(Bubble Jet(注册商标))方式等中的任一种。

[0429] 作为喷墨法,尤其通过日本特开昭54-59936号公报中记载的方法,能够有效地利用受到热能作用的油墨产生急剧的体积变化,通过由该状态变化引起的作用力,使油墨从喷嘴喷出的喷墨法。

[0430] 作为喷墨法,也能够适用日本特开2003-306623号公报的0093~0105段中记载的方法。

[0431] 油墨的赋予通过从喷墨头的喷嘴喷出油墨来进行。

[0432] 作为喷墨头的方式,有使短尺寸的串行头在树脂基材A的宽度方向上扫描的同时进行记录的往返方式、使用与树脂基材A的1边的整个区域对应地排列有记录元件的行式头的线型方式。

[0433] 在线型方式中,通过沿与记录元件的排列方向交叉的方向扫描树脂基材A,能够在树脂基材A的整个表面上进行图像记录。在线型方式中,不需要往返方式中的扫描短头的滑架等输送系统。并且,在线型方式中,与往返方式相比,不需要滑架的移动和树脂基材A的复杂的扫描控制,仅树脂基材A移动。因此,根据线型方式,与往返方式相比,可以实现图像记录的高速化。

[0434] 作为从喷墨头的喷嘴喷出的油墨的液滴量,从获得高精细的图像的观点出发,优选为1pL(皮升)~10pL,更优选为1.5pL~6pL。

[0435] 并且,从改善图像的不均、连续灰度的连接的观点出发,组合不同的液滴量进行喷出也是有效的。

[0436] 赋予工序中的预处理液的赋予量及油墨的赋予量可以考虑干燥工序后的图像的厚度来调整。

[0437] 干燥工序后的图像的厚度(即,源自预处理液的层的厚度与源自油墨的层的厚度的合计)优选为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.3\mu\text{m}$ ~ $7\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.7\mu\text{m}$ ~ $7\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $1\mu\text{m}$ ~ $4\mu\text{m}$ 。

[0438] 干燥工序后的源自预处理液的层的厚度优选为 $0.01\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.05\mu\text{m}$ ~ $0.8\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.05\mu\text{m}$ ~ $0.5\mu\text{m}$ 。

[0439] <干燥工序>

[0440] 本发明的图像记录方法中的干燥工序是在对树脂基材A施加有张力 $S_2$ 的状态下,将上述图像加热至 $50^\circ\text{C}$ 以上的温度 $T_d$ 以使其干燥的工序。

[0441] 作为用于进行图像的加热的构件,可举出加热器等公知的加热构件、干燥器等公知的送风构件及将它们组合而成的构件。

[0442] 作为用于进行图像的加热的方法,例如可举出

[0443] 从与树脂基材A的图像形成面相反的一侧用加热器等加热的方法、

[0444] 向树脂基材A的图像形成面吹送暖风或热风的方法、

[0445] 从树脂基材A的图像形成面侧和/或图像非形成面侧用红外线加热器加热的方法、



[0446] 将这些多个组合的方法等。

[0447] 从图像的干燥效率的观点出发,温度 $T_d$ 优选为55℃以上,更优选为60℃以上。

[0448] 从容易满足式(1)~式(3)的观点出发,温度 $T_d$ 优选为80℃以下,更优选为70℃以下,进一步优选低于70℃,进一步优选为65℃以下。

[0449] 其中,温度 $T_d$ 表示图像的表面的温度,表示使用非接触式温度计测定的值(关于后述的温度 $T$ 及温度 $T_r$ 也相同)。

[0450] 作为图像的干燥时间,从图像与树脂基材A的密合性的观点出发,优选为5秒以上。

[0451] 作为图像的干燥时间,从图像记录的生产率的观点出发,优选小于30秒,更优选小于20秒,进一步优选为15秒以下,进一步优选为10秒以下。

[0452] 其中,图像的干燥时间表示从开始图像的加热到开始图像的冷却为止的时间。

[0453] 根据本发明的图像记录方法,通过 $\sigma_{total}$ 为40kgf/cm<sup>2</sup>以下,即使在缩短干燥的时间的情况下(例如设为10秒以下时),也能够确保图像与树脂基材A的密合性。

[0454] <冷却工序>

[0455] 本发明的图像记录方法中的冷却工序是在对树脂基材A施加有张力 $S_3$ 的状态下,将干燥工序后的图像冷却至30℃以下的温度 $T_r$ 的工序。

[0456] 作为用于进行图像的冷却的构件,可举出冷却辊等冷却构件、干燥器等送风构件、自然冷却(空冷)及将这些组合而成的构件。

[0457] 作为用于进行图像的冷却的方法,例如可举出

[0458] 使树脂基材A的图像形成面和/或图像非形成面与冷却辊接触的方法、

[0459] 向树脂基材A的图像形成面吹送冷风的方法、

[0460] 将形成有图像的树脂基材A配置在调温至温度 $T_r$ 以下的空间的方法、将这些多个组合的方法等。

[0461] 作为温度 $T_r$ ,优选为5℃~30℃,更优选为10℃~30℃,进一步优选为20℃~30℃。

[0462] 本发明的图像记录方法可以根据需要具有其他工序。

[0463] 作为其他工序,可举出形成覆盖赋予预处理液的区域及在该区域上的一部分记录的图像的外涂层的工序、在记录图像的树脂基材A的设置于图像的一侧层合层合基材的工序等。

[0464] <图像记录装置的一例>

[0465] 图2是概念性地表示用于本发明的图像记录方法的图像记录装置的一例的图。

[0466] 如图2所示,本一例所涉及的图像记录装置是具备以辊对辊方式输送树脂基材A的输送机构的图像记录装置的一例,通过放卷装置W1将卷绕成辊状的长条薄膜形状的树脂基材A1放卷,将所放卷的树脂基材A1沿块箭头的方向输送,使其依次通过预处理液赋予装置P1、油墨赋予装置IJ1、干燥区D1及冷却区C1,最后用卷取装置W2卷绕。

[0467] 其中,树脂基材A1是树脂基材A的一例。

[0468] 在施加张力的状态下输送树脂基材A1。

[0469] 具体而言,在输送的树脂基材A1中的从放卷装置W1到干燥区D1的紧前方为止的部分施加张力 $S_1$ ,在从干燥区D1的紧前方到冷却区C1的紧前方为止的部分施加张力 $S_2$ ,在从冷却区C1的紧前方到卷绕装置W2为止的部分施加张力 $S_1$ 。

[0470] 对树脂基材A1施加的张力可以在输送路径的整个区域中恒定(即,张力 $S_1$ =张力

S2=张力S3的关系可以成立), 张力S1、张力S2及张力S3的偏差例如可减少至40%以下, 上述偏差也可以不特别控制。

[0471] 本一例所涉及的图像记录装置可以具备用于调整张力S1、张力S2及张力S3的张力调整构件。

[0472] 作为张力调整构件, 可举出

[0473] 设置在放卷装置W1和/或卷绕装置W2上的粉末制动器、

[0474] 设置在输送路径中途的松紧调节辊、

[0475] 通过调整图像记录装置的各项条件来控制各张力的控制装置(例如张力控制器)等。

[0476] 并且, 本一例所涉及的图像记录装置可以具备用于测定张力S1、张力S2及张力S3的张力测定构件(例如张力计)。

[0477] 另外, 图2是概念图, 因此简化树脂基材A1的输送路径, 图示为树脂基材A1向一个方向输送, 但实际上, 树脂基材A1的输送路径当然也可以蛇行。

[0478] 作为树脂基材A1的输送方式, 能够适当选择筒、辊等各种腹板输送方式。

[0479] 相对于用于放卷树脂基材A1的放卷装置W1, 在树脂基材A1的输送方向下游侧(以下, 还简称为“下游侧”)依次配置有预处理液赋予装置P1及油墨赋予装置IJ1。

[0480] 在预处理液赋予装置P1及油墨赋予装置IJ1中, 实施赋予工序(即, 在施加有张力S1的树脂基材A上依次赋予预处理液及油墨而获得图像的赋予工序)。

[0481] 关于预处理液的赋予方法及油墨的赋予方法, 分别如在“赋予工序”项中所说明。

[0482] 在预处理液赋予装置P1与油墨赋予装置IJ1之间, 可以设置有使预处理液干燥的区域(未图示)。

[0483] 也可以相对于预处理液赋予装置P1在树脂基材A1的输送方向上游侧设置有用于对树脂基材A1实施表面处理(优选为电晕处理)的表面处理部(未图示)。

[0484] 虽然省略图示, 油墨赋予装置IJ1的结构能够设为具备至少一个喷墨头的结构。

[0485] 喷墨头可以是梭式头, 从图像记录的高速化的观点出发, 优选为在长条薄膜形状的树脂基材A的宽度方向上排列有多个喷出口(喷嘴)的行式头。

[0486] 从图像记录的高速化的观点出发, 作为油墨赋予装置IJ1的结构, 优选为具备黑色(K)油墨用行式头、青色(C)油墨用行式头、品红色(M)油墨用行式头及黄色(Y)油墨用行式头中的至少一个的结构。

[0487] 作为油墨赋予装置IJ1的结构, 更优选为具备上述4个行式头中的至少两个, 这两个以上的行式头沿树脂基材A的输送方向(块箭头的方向)排列的结构。

[0488] 油墨赋予装置IJ1还可以具备白色油墨用行式头、橙色油墨用行式头、绿色油墨用行式头、紫色油墨用行式头、亮青色油墨用行式头及亮品红色油墨用行式头中的至少一个行式头。

[0489] 在油墨赋予装置IJ1的下游侧配置有干燥区D1。

[0490] 在干燥区D1中, 实施干燥工序(即, 在对树脂基材A施加有10N/m以上的张力S2的状态下, 将图像加热至50℃以上的温度 $T_d$ 以使其干燥的干燥工序)。

[0491] 关于图像的干燥方法, 如在“干燥工序”项中所说明。

[0492] 在干燥区D1的下游侧配置有冷却区C1。

[0493] 在冷却区C1中, 实施冷却工序(即, 在对树脂基材A施加有张力S3的状态下, 将干燥

工序后的图像冷却至30℃以下的温度 $T_r$ 的冷却工序)。

[0494] 关于图像的冷却方法,如在“冷却工序”项中所说明。

[0495] 在使用本一例所涉及的图像记录装置的图像记录中,

[0496] 首先,通过放卷装置W1将卷绕成辊状的长条薄膜形状的树脂基材A1放卷,

[0497] 将所放卷的树脂基材A1沿块箭头的方向输送,

[0498] 在输送的树脂基材A1上,通过预处理液赋予装置P1及油墨赋予装置IJ1实施上述赋予工序而形成图像,

[0499] 接着,在干燥区D1实施上述干燥工序而使图像干燥,

[0500] 接着,在冷却区C1实施上述冷却工序而进行图像的冷却,

[0501] 接着,通过放卷装置W2将记录图像的树脂基材A1卷绕。

[0502] 在该图像记录中,通过将上述 $\sigma_{total}$ 控制为40kgf/cm<sup>2</sup>以下,图像对树脂基材A1的密合性的下降得到抑制。

[0503] 实施例

[0504] 以下,示出本发明的实施例,但本发明并不限于以下实施例。

[0505] 以下,只要没有特别说明,“部”及“%”为质量基准。

[0506] 并且,以下,只要没有特别说明,“水”表示离子交换水。

[0507] (树脂X的水分散液的准备)

[0508] 作为树脂X的水分散液,分别准备

[0509] 作为树脂X的树脂粒子E1(详细而言,含有聚酯树脂及丙烯酸树脂的复合粒子)的水分散液、

[0510] 作为树脂X的丙烯酸树脂粒子AC1的水分散液及

[0511] 作为树脂X的丙烯酸树脂粒子AC2的水分散液。

[0512] <树脂粒子E1的水分散液>

[0513] 作为树脂粒子E1(详细而言,含有聚酯树脂及丙烯酸树脂的复合粒子)的水分散液,准备TAKAMATSU OIL&FAT CO.,LTD.制造的PESRESIN A-615GE。

[0514] <丙烯酸树脂粒子AC1的水分散液>

[0515] 制备丙烯酸树脂粒子AC1的水分散液。以下,详细示出。

[0516] 在具备搅拌机及冷却管的1000mL三口烧瓶中,加入十二烷基苯磺酸钠(62质量%水溶液,Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)3.0g及水377g,在氮气气氛下加热至90℃。向加热后的三口烧瓶中的混合溶液中,用3小时同时滴加在水20g中溶解2-丙烯酸酰胺-2-甲基丙磺酸钠的50质量%水溶液(Aldrich公司制造)9.0g而成的溶液A、将甲基丙烯酸2-羟乙酯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)12.5g、丙烯酸苄酯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)27.0g及苯乙烯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)6.0g混合而成的溶液B及在水40g中溶解过硫酸钠(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)6.0g而成的溶液C。滴加结束后,使其再反应3小时,由此合成丙烯酸树脂粒子AC1的水分散液(丙烯酸树脂粒子AC1的固体分量:10.1质量%)500g。

[0517] 丙烯酸树脂粒子AC1的丙烯酸树脂的重均分子量为149000。

[0518] <丙烯酸树脂粒子AC2的水分散液>

[0519] 制备丙烯酸树脂粒子AC2的水分散液。以下,详细示出。

[0520] 在具备搅拌机及冷却管的1000mL三口烧瓶中,加入十二烷基苯磺酸钠(62质量%水溶液,Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)3.0g及水376g,在氮气气氛下加热至90℃。向加热后的三口烧瓶中的混合溶液中,用3小时同时滴加在水20g中溶解2-丙烯酸酰胺-2-甲基丙磺酸钠的50质量%水溶液(Aldrich公司制造)11.0g而成的溶液A、将甲基丙烯酸2-羟乙酯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)12.5g、甲基丙烯酸丁酯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)17.0g及苯乙烯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)15.0g混合而成的溶液B及在水40g中溶解过硫酸钠(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)6.0g而成的溶液C。滴加结束后,使其再反应3小时,由此合成丙烯酸树脂粒子AC2的水分散液(特定树脂1的固体分量:10.1质量%)500g。

[0521] 丙烯酸树脂AC2的重均分子量为126000。

[0522] <聚氨酯树脂粒子U1的水分散液>

[0523] 作为聚氨酯树脂粒子U1的水分散液,准备DKS Co.Ltd.制造的Superflex620。

[0524] (实施例1)

[0525] <预处理液的制备>

[0526] 制备下述组成的预处理液。

[0527] -预处理液的组成-

[0528] • 凝聚剂(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造的戊二酸;有机酸)

[0529] .....4质量%

[0530] • 作为树脂X的树脂粒子E1

[0531] .....以树脂粒子E1的固体分量计为8质量%

[0532] • 1,2-丙二醇(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)(水溶性溶剂)

[0533] .....3质量%

[0534] • 消泡剂(Momentive Performance Materials Japan LLC.制造,TSA-739(15质量%),乳液型硅酮消泡剂)

[0535] .....以消泡剂的固体分量计为0.01质量%

[0536] • OLFINE E1010(Nissin Chemical Industry CO.,Ltd.制造)(表面活性剂)

[0537] .....0.1质量%

[0538] • 水

[0539] .....余量为整体100质量%

[0540] <青色油墨的制备>

[0541] 制备下述组成的青色油墨。

[0542] -青色油墨的组成-

[0543] • CAB-0-JET450C(Cabot公司制造,青色颜料分散液,颜料浓度:15质量%)

[0544] .....以固体分量计为2.4质量%

[0545] • 1,2-丙二醇(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)(水溶性溶剂)

[0546] .....20质量%

[0547] • OLFINE E1010(Nissin Chemical Industry CO.,Ltd.制造)(表面活性剂)

[0548] .....1质量%

- [0549] • 下述丙烯酸树脂粒子IA-1 (树脂粒子)
- [0550] .....以树脂粒子的量为8质量%
- [0551] • SNOWTEX (注册商标) XS (Nissan Chemical Corporation制造, 胶体二氧化硅)
- [0552] .....以二氧化硅的固体成分量为0.06质量%
- [0553] • 水
- [0554] .....余量为整体100质量%
- [0555] (丙烯酸树脂粒子IA-1的水分散液的制备)
- [0556] 上述青色油墨的组成中的丙烯酸树脂粒子IA-1如下制作。
- [0557] 在具备搅拌机、温度计、回流冷却管及氮气导入管的2升三口烧瓶中, 装入甲基乙基酮560.0g, 升温至87℃。接着在保持反应容器内的回流状态的同时 (以下, 保持回流状态直至反应结束), 对反应容器内的甲基乙基酮, 以2小时完成滴加的方式以等速滴加包含甲基丙烯酸甲酯220.4g、甲基丙烯酸异冰片酯301.6g、甲基丙烯酸58.0g、甲基乙基酮108g及“V-601” (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造的聚合引发剂; 二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)) 2.32g的混合溶液。滴加完成后, 搅拌1小时后, 对该搅拌1小时后的溶液进行下述工序(1)的操作。
- [0558] 工序(1) .....加入包含“V-601”1.16g及甲基乙基酮6.4g的溶液, 搅拌2小时。
- [0559] 接着, 将上述工序(1)的操作重复4次, 接着, 进一步加入包含“V-601”1.16g及甲基乙基酮6.4g的溶液继续搅拌3小时 (将到此为止的操作称为“反应”)。
- [0560] 反应结束后, 将溶液的温度降温至65℃, 加入异丙醇163.0g自然冷却, 由此获得含有甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸异冰片酯/甲基丙烯酸 (=38/52/10 [质量比]) 共聚物的聚合溶液 (固体成分浓度41.0%)。
- [0561] 上述共聚物的重均分子量 (Mw) 为63000, 酸值为65.1 (mgKOH/g)。
- [0562] 接着, 称量所获得的聚合溶液317.3g (固体成分浓度41.0质量%), 向其中加入异丙醇46.4g、20% 马来酸酐水溶液1.65g (相对于水溶性酸性化合物、共聚物, 作为马来酸相当于0.3质量%) 及2摩尔/L的NaOH水溶液40.77g, 将反应容器内的液体的温度升温至70℃。
- [0563] 接着, 向升温至70℃的溶液中, 以10ml/分钟的速度滴加蒸馏水380g, 进行水分散化 (分散工序)。
- [0564] 然后, 在减压下, 通过将反应容器内的液体的温度在70℃保持1.5小时, 蒸馏去除合计287.0g异丙醇、甲基乙基酮及蒸馏水 (溶剂去除工序)。向所获得的液体中, 添加PROXEL GXL (S) (Arch Chemical japan, Inc. 制造) 0.278g (相对于聚合物固体成分, 以苯并异噻唑啉-3-酮计为440ppm)。
- [0565] 将所获得的液体用1μm的过滤器过滤, 回收滤液, 由此获得固体成分浓度26.5质量%的丙烯酸树脂粒子IA-1的水分散液。
- [0566] 丙烯酸树脂粒子IA-1的玻璃化转变温度 (Tg) 为120℃, 体积平均粒径为10nm。
- [0567] 在实施例1中, 使用该丙烯酸树脂粒子IA-1的水分散液, 使青色油墨中含有作为树脂粒子的量的8质量%的丙烯酸树脂粒子IA-1。
- [0568] <树脂基材A的准备>
- [0569] 作为树脂基材A, 准备FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD. 制造的双轴拉伸聚丙烯 (OPP) 基材“FOR-AQ”。

- [0570] 该“FOR-AQ”是由厚度25 $\mu\text{m}$ ,宽度580mm,长度2000m的OPP基材卷绕成辊状而成的辊体。
- [0571] 以下,将该OPP基材称为“树脂基材01”,将上述辊体称为“辊体1”。
- [0572] 树脂基材01的应变率(a1)为0.18%。
- [0573] (图像记录装置的准备)
- [0574] 作为用于评价的图像记录装置,准备上述一例所涉及的图2所示的图像记录装置。
- [0575] 作为预处理液赋予装置P1,使用凹板涂布机。
- [0576] 在预处理液赋予装置P1与油墨赋予装置IJ1之间设置用于干燥预处理液的区域(干燥方法为暖风干燥)。
- [0577] 在该图像记录装置内组装张力控制器(MITSUBISHI ELECTRIC CORPO RATION制造“LE-40MTA”),由此,在后述的图像记录中控制张力S1、张力S2及张力S3。
- [0578] 而且,在该图像记录装置内组装用于测定张力S1、张力S2及张力S3的张力计(NIRECO CORPORATION制造“CJ200”),由此,在后述的图像记录中测定张力S1、张力S2及张力S3。
- [0579] 油墨赋予装置IJ1中的喷墨头及油墨喷出条件如下。
- [0580] • 喷墨头:使用1200dpi(dot per inch,1inch为2.54cm)/20inch宽压电全线头(总喷嘴数2048)。
- [0581] • 油墨滴量:设为2.0pL。
- [0582] • 驱动频率:设为30kHz。
- [0583] 干燥区D1中的干燥方法为暖风干燥。
- [0584] 冷却区C1中的冷却方法为空冷。
- [0585] (图像记录)
- [0586] 在上述图像记录装置中的放卷装置W1中设置辊体1,在该图像记录装置中的预处理液赋予装置P1中设置上述预处理液。
- [0587] 接着,通过放卷装置W1将树脂基材A(OPP基材)从辊体1放卷,将所放卷的树脂基材A以输送速度635mm/秒输送。
- [0588] 调整为在输送的树脂基材A的输送路径的整个区域中,对树脂基材A施加10N/m的张力。即,调整为从放卷装置W1到干燥区D1的紧前方为止的部分的张力S1、从干燥区D1的紧前方到冷却区C1的紧前方为止的部分的张力S2及从冷却区C1的紧前方到卷绕装置W2为止的部分的张力S3均成为10N/m。
- [0589] 用作为预处理液赋予装置P1的凹板涂布机将预处理液以1.5g/m<sup>2</sup>(液体涂布量;作为干燥涂布量为0.1g/m<sup>2</sup>~0.2g/m<sup>2</sup>)的方式涂布在输送中的树脂基材A的单面整体,将所涂布的预处理液在未图示的预处理液干燥区中以膜面温度成为60℃的条件用暖风干燥8秒钟。
- [0590] 利用油墨赋予装置IJ1,通过喷墨法将上述青色油墨以实心图像状赋予到实施预处理液的涂布及干燥的树脂基材A的实施预处理液的涂布及干燥的区域的一部分上,获得未干燥的青色实心图像。
- [0591] 其中,赋予青色油墨的区域是树脂基材A1的总宽度580mm中以宽度方向中央部为中心的宽度250mm的带状的区域。此时,赋予青色油墨的区域中的每单位面积的青色油墨的

赋予质量为 $3.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0592] 接着,在干燥区D1中,在到达温度(温度 $T_d$ )为 $60^\circ\text{C}$ ,干燥时间(即,从加热开始到冷却开始为止的时间)为8秒的条件下,对从油墨赋予装置IJ1输送的树脂基材A中的实心图像进行加热,使其干燥。

[0593] 接着,将从干燥区D1输送的树脂基材A中的实心图像(即,干燥后的实心图像)冷却至 $25^\circ\text{C}$ (温度 $T_r$ )。

[0594] 实心图像的冷却后,用卷绕装置W2卷绕树脂基材A(即,在树脂基材A上记录有实心图像的图像记录物)。

[0595] 以下,将卷绕的图像记录物称为“辊体2”。

[0596] 将上述辊体2在 $25^\circ\text{C}$ 下放置1小时。

[0597] 由此,在树脂基材A上的上述宽度 $250\text{mm}$ 的带状的区域整体上记录了青色实心图像。

[0598] 青色实心图像的厚度(即,源自预处理液的层及源自青色油墨的层的总厚度)为 $2\mu\text{m}$ ,源自预处理液的层的厚度为 $0.15\mu\text{m}$ 。利用扫描型电子显微镜(SEM)以倍率10000倍观察青色实心图像的截面,由此测定青色实心图像的厚度及源自预处理液的层的厚度。

[0599] <E( $T_d$ )的测定>

[0600] 使用上述树脂X的水分散液,通过上述方法测定E( $T_d$ )。

[0601] 将结果示于表1。

[0602] < $\varepsilon(T_d)$ 的测定>

[0603] 使用上述树脂基材A,通过上述方法测定 $\varepsilon(T_d)$ 。

[0604] 将结果示于表1。

[0605] < $\sigma_{\text{dry}}$ 的计算>

[0606] 基于E( $T_d$ )及 $\varepsilon(T_d)$ ,通过式(2)计算 $\sigma_{\text{dry}}$ 。

[0607] 将结果示于表1。

[0608] <E(T)、 $\alpha_r(T)$ 及 $\alpha_s(T)$ 的测定>

[0609] 使用上述树脂X的水分散液及上述树脂基材A,对于将温度 $T_r$ 以上且温度 $T_d$ 以下的范围以 $0.1^\circ\text{C}$ 间隔分割的各温度T,分别通过上述方法测定E(T)、 $\alpha_r(T)$ 及 $\alpha_s(T)$ 。

[0610] 省略结果的表述。

[0611] < $\sigma_{\text{cool}}$ 的计算>

[0612] 根据上述各温度T下的E(T)、 $\alpha_r(T)$ 及 $\alpha_s(T)$ 的结果,求出上述各温度T下的“E(T) ( $\alpha_r(T) - \alpha_s(T)$ )”。

[0613] 基于所获得的“E(T) ( $\alpha_r(T) - \alpha_s(T)$ )”,通过式(3)求出 $\sigma_{\text{cool}}$ 。

[0614] 具体而言,制作表示温度T与“E(T) ( $\alpha_r(T) - \alpha_s(T)$ )”的关系的曲线图,求出由所获得的曲线图的曲线、表示温度 $T_r$ 的直线、表示温度 $T_d$ 的直线及“E(T) ( $\alpha_r(T) - \alpha_s(T)$ )”为0的直线包围的面积,将所获得的面积设为 $\sigma_{\text{cool}}$ 。

[0615] 将结果示于表1。

[0616] 将实施例1中的上述曲线图示于图1。

[0617] < $\sigma_{\text{total}}$ 的计算>

[0618] 基于上述 $\sigma_{\text{dry}}$ 及上述 $\sigma_{\text{cool}}$ ,通过式(1)计算 $\sigma_{\text{total}}$ 。

- [0619] 将结果示于表1。
- [0620] <图像的密合性的评价>
- [0621] 将图像记录物从在上述25℃下放置1小时的辊体2放卷,在所放卷的图像记录物中的青色实心图像上,粘贴透明胶带(注册商标, No. 405, NICHIBAN CO., LTD. 制造, 宽度12mm, 以下, 还简称为“胶带”。)的胶带片,接着从青色实心图像剥离胶带片,从而评价了图像的密合性。
- [0622] 具体而言,胶带的粘贴及剥离通过下述方法进行。
- [0623] 以恒定速度取出胶带,切割成75mm长度,获得胶带片。
- [0624] 将所获得的胶带片重叠在青色实心图像上,用手指粘贴胶带片中央部的宽度12mm,长度25mm的区域,用指尖用力摩擦。
- [0625] 在粘贴胶带片后5分钟以内,抓住胶带片的端部,以尽量接近60°的角度剥离0.5秒~1.0秒。
- [0626] 用肉眼观察剥离的胶带片中有无附着物和树脂基材A上的青色实心图像有无剥离,按照下述评价基准评价了图像的密合性。
- [0627] 将结果示于表1。
- [0628] -图像的密合性的评价基准-
- [0629] 5:在胶带片上未观察到附着物,也未观察到树脂基材A上的图像的剥离。
- [0630] 4:在胶带片上观察到些许带颜色的附着物,但未观察到树脂基材A上的图像的剥离。
- [0631] 3:在胶带片上观察到些许带颜色的附着物,在树脂基材A上的图像上观察到些许剥离,但在实用上能够允许的范围。
- [0632] 2:在胶带片上观察到带颜色的附着物,在树脂基材A上的图像上也观察到剥离,超出实用上能够允许的范围。
- [0633] 1:在胶带片上观察到带颜色的附着物,树脂基材A上的图像几乎剥离,可以辨识树脂基材A。
- [0634] (实施例2~15、比较例1~4)
- [0635] 将树脂基材A的种类、树脂X的种类、张力S1、张力S2、张力S3、温度 $T_d$ 及温度 $T_r$ 的组合变更为如表1所示,除此以外,进行与实施例1相同的操作。
- [0636] 将结果示于表1。
- [0637] 作为树脂基材A的树脂基材N1是UNITIKA LTD.制造的同时双轴拉伸尼龙基材“EMBLEM(注册商标)ON-15”(厚度15 $\mu$ m,宽度580mm,长度2000m的尼龙基材卷绕成辊状而成的辊体)。树脂基材N1的应变率(a1)为-0.26%。
- [0638] 作为树脂基材A的树脂基材HDPE是FUTAMURA CHEMICAL CO., LTD.制造的单轴拉伸高密度聚乙烯基材“PE3K-BT”(厚度23 $\mu$ m,宽度580mm,长度2000m的基材卷绕成辊状而成的辊体)。树脂基材HDPE的应变率(a1)为0.23%。



[0639]

[表 1]

	树脂基材A		预处理液中的树脂X	赋予工序 S1 (N/m)	干燥工序		冷却工序		E (Td) (kgf/cm <sup>2</sup> )	ε (Td)	σ <sub>dry</sub> (kgf/cm <sup>2</sup> )	σ <sub>total</sub> (kgf/cm <sup>2</sup> )	密合性	
	种类	应变速率 (%)			S2 (N/m)	Td (°C)	S3 (N/m)	Tc (°C)						
实施例1	O1	0.18	E1	10	10	60	10	25	7100	5.0×10 <sup>-5</sup>	0.36	-27	27	5
实施例2	O1	0.18	AC1	10	10	60	10	25	20	5.0×10 <sup>-5</sup>	0.0010	0.10	0	5
实施例3	O1	0.18	AC2	10	10	60	10	25	8200	5.0×10 <sup>-5</sup>	0.41	-14	14	5
实施例4	O1	0.18	AC1	30	30	60	30	25	20	1.8×10 <sup>-3</sup>	0.036	-0.10	0	5
比较例1	O1	0.18	E1	10	10	70	10	25	3700	-1.3×10 <sup>-3</sup>	-4.8	-38	43	1
比较例2	O1	0.18	E1	10	10	80	10	25	2500	-3.8×10 <sup>-3</sup>	-9.5	-44	54	1
比较例3	N1	-0.26	E1	10	10	60	10	25	7100	-5.3×10 <sup>-3</sup>	-38	-15	53	1
实施例5	N1	-0.26	AC1	10	10	60	10	25	20	-5.3×10 <sup>-3</sup>	-0.11	2.1	2	5
实施例6	N1	-0.26	AC2	10	10	60	10	25	8200	-5.3×10 <sup>-3</sup>	-43	7.9	35	3
实施例7	N1	-0.26	E1	30	30	60	30	25	7100	-2.6×10 <sup>-3</sup>	-19	-12	31	3
实施例8	N1	-0.26	AC1	30	30	60	30	25	20	-2.6×10 <sup>-3</sup>	-0.052	2.1	2	5
实施例9	HDPE	0.23	E1	10	10	60	10	25	7100	1.0×10 <sup>-3</sup>	7.1	-42	35	3
实施例10	HDPE	0.23	AC1	10	10	60	10	25	20	1.0×10 <sup>-3</sup>	0.020	-2.3	2	5
实施例11	HDPE	0.23	AC2	10	10	60	10	25	8200	1.0×10 <sup>-3</sup>	8.2	-30	22	5
实施例12	HDPE	0.23	AC1	10	10	80	10	25	5.1	2.2×10 <sup>-3</sup>	0.011	-2.9	3	5
实施例13	HDPE	0.23	AC1	30	30	60	30	25	20	2.3×10 <sup>-3</sup>	0.046	-2.2	2	5
实施例14	O1	0.18	U1	10	10	60	10	25	5700	5.0×10 <sup>-5</sup>	0.29	-12	11	5
实施例15	N1	-0.26	AC1	10	10	50	10	25	50	-4.5×10 <sup>-3</sup>	-0.23	1.7	2	5
比较例4	N1	-0.26	AC2	10	10	50	10	25	13000	-4.5×10 <sup>-3</sup>	-59	5.5	54	1

[0640] 如表1所示,在σ<sub>total</sub>为40kgf/cm<sup>2</sup>以下的实施例1~15中,与σ<sub>total</sub>超过40kgf/cm<sup>2</sup>的比较例1~4相比,图像对树脂基材A的密合性优异。

[0641] 在σ<sub>total</sub>为30kgf/cm<sup>2</sup>以下的情况下,确认到图像对树脂基材A的密合性进一步提高。

[0642] 以上,对使用青色油墨作为油墨的实施例组进行了说明,但在这些实施例组中,即使在将青色油墨变更为青色油墨以外的油墨(例如,品红色油墨、黄色油墨、黑色油墨等)的情况或除了青色油墨以外,使用青色油墨以外的油墨中的至少一个来记录多色的图像的情况下,当然也能够得到与上述实施例组相同的效果。

[0643] 于2019年7月25日申请的日本专利申请2019-137000号的公开的全部内容通过参考而引入本说明书中。

[0644] 本说明书所记载的全部文献、专利申请以及技术标准,与具体且分别地记载将各个文献、专利申请以及技术标准通过参考而引入的情况相同程度地,通过参考而引入本说明书中。

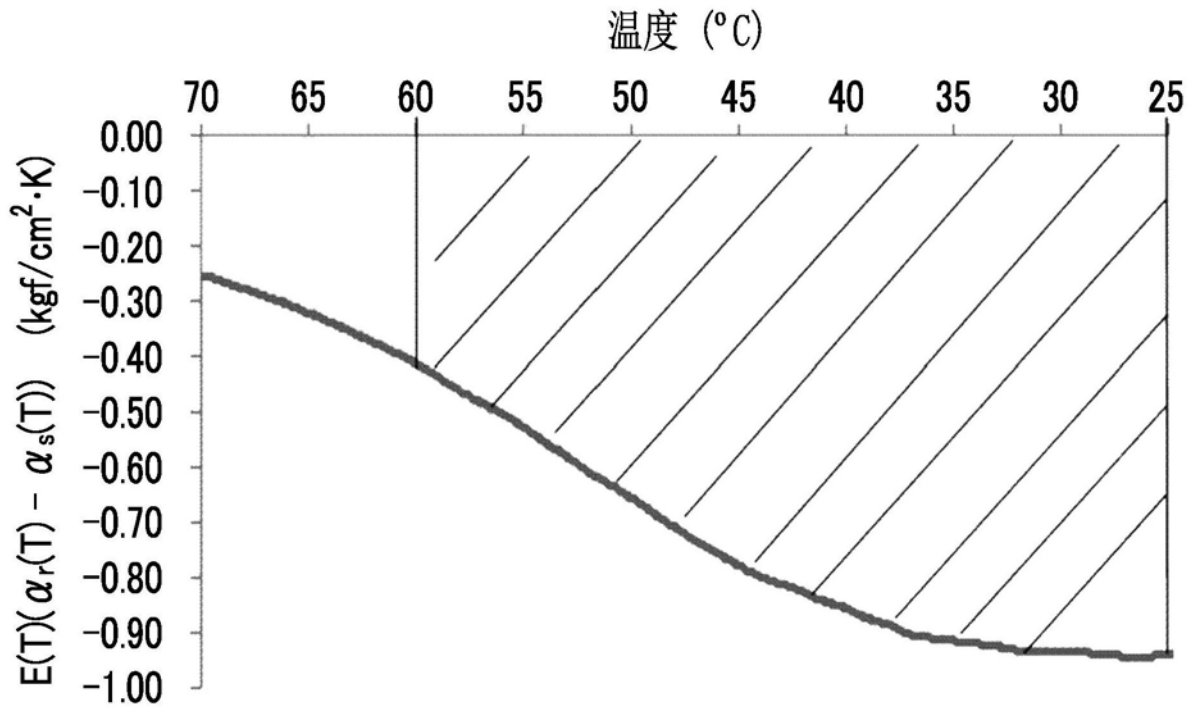


图1

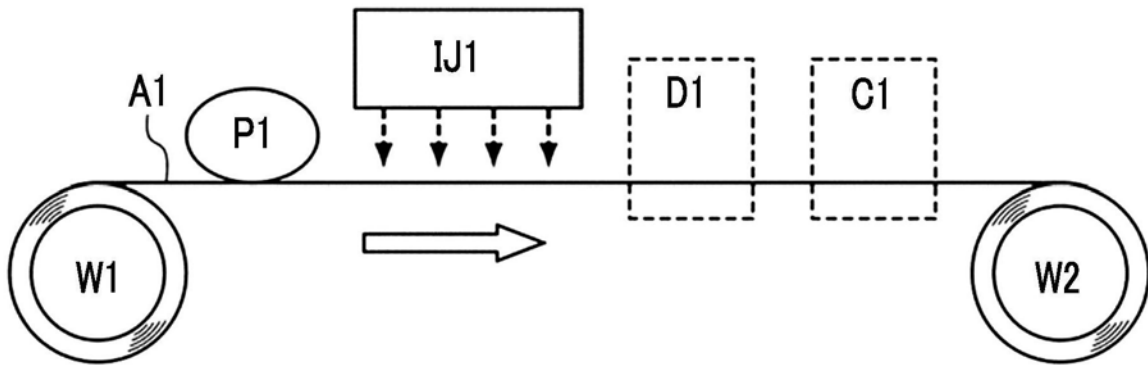


图2