

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-145347

(P2017-145347A)

(43) 公開日 平成29年8月24日(2017.8.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 B 23/00 (2006.01)	C 0 9 B 23/00 E	2 C 0 0 5
B 4 2 D 25/382 (2014.01)	B 4 2 D 15/10 3 8 2	4 J 0 3 9
C 0 9 B 67/20 (2006.01)	C 0 9 B 67/20 F	
C 0 9 D 11/03 (2014.01)	C 0 9 D 11/03	
C 0 9 D 11/32 (2014.01)	C 0 9 D 11/32	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 40 頁)		

(21) 出願番号 特願2016-29239 (P2016-29239)
 (22) 出願日 平成28年2月18日 (2016.2.18)

(71) 出願人 000222118
 東洋インキＳＣホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋二丁目２番１号
 (72) 発明者 清水 宏明
 東京都中央区京橋二丁目７番１９号 トー
 ヨーカラー株式会社内
 (72) 発明者 坂本 昌平
 東京都中央区京橋二丁目７番１９号 トー
 ヨーカラー株式会社内
 (72) 発明者 相京 澄洋
 東京都中央区京橋二丁目７番１９号 トー
 ヨーカラー株式会社内
 (72) 発明者 日水 秋生
 東京都中央区京橋二丁目７番１９号 トー
 ヨーカラー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成材料

(57) 【要約】

【課題】本発明が解決しようとする課題は、高い不可視性を有する、すなわち可視域（４００ｎｍ～７００ｎｍ）に吸収が少なく、近赤外線吸収能に優れ、高耐久性である近赤外線吸収色素を含んでなる画像形成材料を提供することである。

【解決手段】上記課題は、下記一般式（１）で表される特定のスクアリリウム骨格の近赤外線吸収色素〔Ａ〕を含有する画像形成材料、および該画像形成材料を用いた電子写真用トナー、インクジェットプリンター用インク、又は活版、オフセット、フレキソ、グラビア若しくはシルク印刷用のインクによって解決される。

【選択図】なし

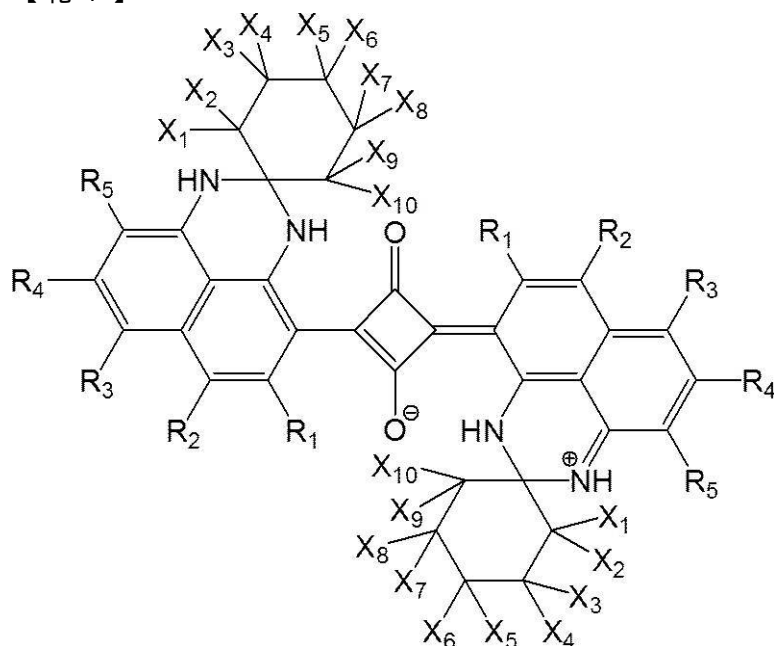
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表される近赤外線吸収色素〔Ａ〕を含有する画像形成材料。

一般式（１）

【化 1】



10

20

（一般式（１）中、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、スルホ基、 $SO_3^- M^+$ 、 $-SO_2 NR_6 R_7$ 、 $-COOR_8$ 、 $-CONR_9 R_{10}$ 、ニトロ基、シアノ基、またはハロゲン原子を表す。また、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも１つは水素原子以外の置換基を表す。

$X_1 \sim X_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、アミノ基、置換アミノ基、スルホ基、 $-SO_2 NR_{11} R_{12}$ 、 $-COOR_{13}$ 、 $-CONR_{14} R_{15}$ 、ニトロ基、シアノ基、またはハロゲン原子を表す。 $X_1 \sim X_{10}$ は、置換基同士が結合して環を形成してもよい。

30

M^+ は、無機または有機のカチオンを表し、 $R_6 \sim R_{15}$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基を表す。）

【請求項 2】

電子写真用トナー、インクジェットプリンター用インク、又は活版、オフセット、フレキソ、グラビア若しくはシルク印刷用のインクである請求項 1 に記載の画像形成材料。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の近赤外線吸収色素を用いた画像形成材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、通常の視覚条件では視認性がない不可視的な情報を文書等や、株券、債券、小切手、商品券、宝くじ、定期券等の証券類に記録し、その情報を光学的に読み取る技術が注目されている。こうした技術は、セキュリティー管理等において非常に有用であり、文書等の付加価値の向上や、証券等の偽造防止措置の強化に効果的である。

50

【 0 0 0 3 】

不可視性情報の記録としては、人間の目では視認できない750nm以上1000nm以下の近赤外線領域に吸収を有する色素を用いた画像形成材料を使用する方法がある。これらの不可視性情報は、人間の目では視認できなくても、シリコンによる受光素子（CCD、CMOS等）等で検出することが可能である。

【 0 0 0 4 】

750nm以上1000nm以下の近赤外領域に吸収を有する代表的な色素としては、フタロシアニン系色素、シアニン系色素、ジイモニウム系色素、スクアリリウム色素、クロコニウム色素などが知られている。

【 0 0 0 5 】

フタロシアニン系色素として、アミノ基を有するフタロシアニン化合物（例えば、特許文献1～5参照）、アリールオキシ基を有するフタロシアニン化合物（例えば、特許文献6参照）、含フッ素フタロシアニン化合物（例えば、特許文献7、8参照）等が知られている。しかし、可視光領域（400nm～700nm）にフタロシアニン特有の吸収帯が存在するため、可視光の透明性が不十分である。また、耐熱性や耐光性も、必ずしも満足できるものではない。

【 0 0 0 6 】

一方、シアニン系色素、ジイモニウム系色素、スクアリリウム色素、クロコニウム色素などは、近赤外線吸収能に優れ、かつ可視光の透明性も比較的良好な材料であり、種々のものが知られている（例えば、特許文献9～13参照）。さらに、これら色素は、高い溶解性、樹脂相溶性をも有している。しかしながら、色素としての安定性が著しく低く、耐熱性や耐光性を満足できていない。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 4 - 1 8 5 6 1 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 1 - 1 0 6 6 8 9 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 0 - 6 3 6 9 1 号 公 報

【 特許文献 4 】 特開平 0 6 - 0 2 5 5 4 8 公 報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 0 - 0 2 6 7 4 8 公 報

【 特許文献 6 】 特開 2 0 1 3 - 2 4 1 5 6 3 号 公 報

【 特許文献 7 】 特開平 0 5 - 0 7 8 3 6 4 公 報

【 特許文献 8 】 特開平 0 6 - 1 0 7 6 6 3 公 報

【 特許文献 9 】 特開 2 0 0 8 - 0 8 8 4 2 6 号 公 報

【 特許文献 1 0 】 特開 2 0 0 9 - 1 0 8 2 6 7 号 公 報

【 特許文献 1 1 】 特開平 0 5 - 2 4 7 4 3 7 号 公 報

【 特許文献 1 2 】 特開平 1 0 - 0 3 6 6 9 5 号 公 報

【 特許文献 1 3 】 特開 2 0 0 1 - 2 9 4 7 8 5 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明が解決しようとする課題は、高い不可視性を有する、すなわち可視域（400nm～700nm）に吸収が少なく、近赤外線吸収能に優れ、高耐久性である近赤外線吸収色素を含んでなる画像形成材料を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

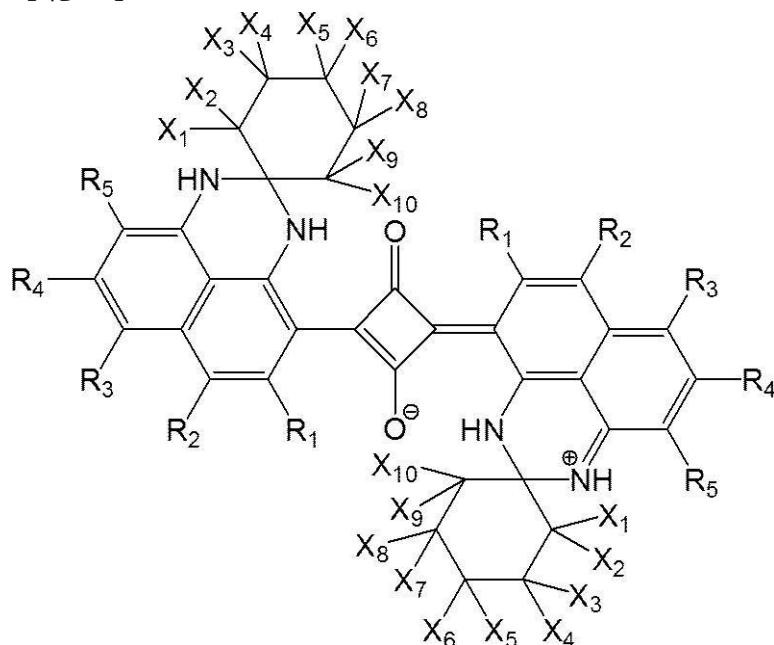
【 0 0 0 9 】

本発明者らは、前記諸問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。すなわち本発明は、下記一般式（1）で表される近赤外線吸収色素〔A〕を含有する画像形成材料に関する。

【 0 0 1 0 】

一般式 (1)

【化 1】



10

【 0 0 1 1】

20

(一般式 (1) 中、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、スルホ基、 $SO_3^- M^+$ 、 $-SO_2 NR_6 R_7$ 、 $-COOR_8$ 、 $-CONR_9 R_{10}$ 、ニトロ基、シアノ基、またはハロゲン原子を表す。また、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の置換基を表す。

$X_1 \sim X_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、アミノ基、置換アミノ基、スルホ基、 $-SO_2 NR_{11} R_{12}$ 、 $-COOR_{13}$ 、 $-CONR_{14} R_{15}$ 、ニトロ基、シアノ基、またはハロゲン原子を表す。 $X_1 \sim X_{10}$ は、置換基同士が結合して環を形成してもよい。

30

M^+ は、無機または有機のカチオンを表し、 $R_6 \sim R_{15}$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基を表す。)

【 0 0 1 2】

また、本発明は、電子写真用トナー、インクジェットプリンター用インク、又は活版、オフセット、フレキソ、グラビア若しくはシルク印刷用のインクである前記画像形成材料に関する。

【発明の効果】

【 0 0 1 3】

本発明により、可視域 (400 nm ~ 700 nm) に吸収が少なく近赤外線吸収能に優れ、かつ耐久性に優れた近赤外線吸収色素を含んでなる画像形成材料を提供することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4】

以下、本発明を詳細について説明する。

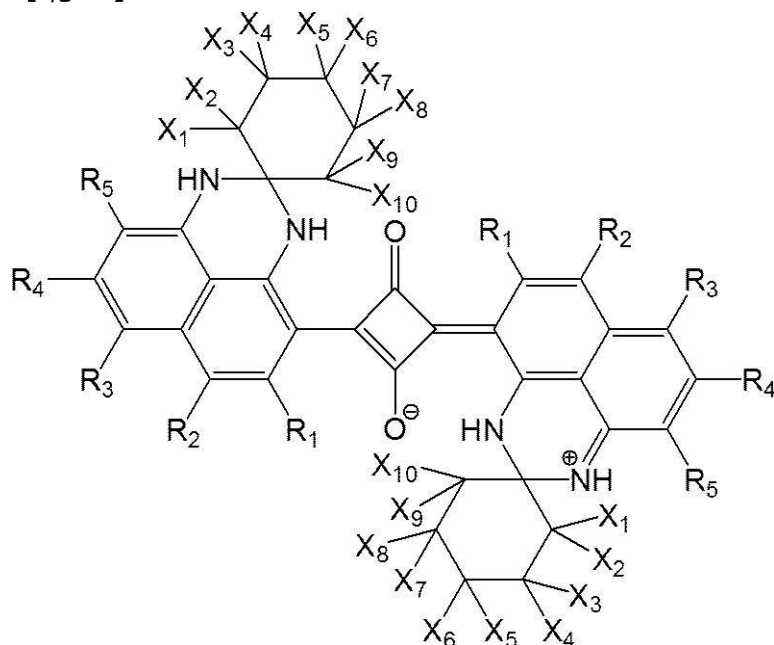
< 近赤外線吸収色素 [A] >

本発明の一般式 (1) で示される近赤外線吸収色素 [A] について詳しく説明する。

【 0 0 1 5】

一般式 (1)

【化 2】



10

【0016】

($R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、スルホ基、 $SO_3^- M^+$ 、 $-SO_2 NR_6 R_7$ 、 $-COOR_8$ 、 $-CONR_9 R_{10}$ 、ニトロ基、シアノ基、またはハロゲン原子を表す。また、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の置換基を表す。

20

$X_1 \sim X_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、アミノ基、置換アミノ基、スルホ基、 $-SO_2 NR_{11} R_{12}$ 、 $-COOR_{13}$ 、 $-CONR_{14} R_{15}$ 、ニトロ基、シアノ基、またはハロゲン原子を表す。 $X_1 \sim X_{10}$ は、置換基同士が結合して環を形成してもよい。

30

M^+ は、無機または有機のカチオンを表し、 $R_6 \sim R_{15}$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基を表す。)

【0017】

$R_1 \sim R_5$ において「置換基を有してもよいアルキル基」としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 $tert$ -ブチル基、 $tert$ -アミル基、2-エチルヘキシル基、ステアリル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2-メトキシエチル基、2-クロロエチル基、2-ニトロエチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基等を挙げることができ、これらの中でもメチル基、エチル基、 n -プロピル基が、耐久性付与および合成難易度の観点で好ましい。

40

【0018】

$R_1 \sim R_5$ において「置換基を有してもよいアリール基」としては、フェニル基、ナフチル基、4-メチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-プロモフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-ジエチルアミノフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基等を挙げることができ、これらの中でもフェニル基、4-メチルフェニル基が、耐久性付与および合成難易度の観点で好ましい。

【0019】

$R_1 \sim R_5$ において「置換基を有してもよいアルコキシ基」としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 n -オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ステ

50

アリルオキシ基等を挙げることができ、これらの中でもメトキシ基、エトキシ基、トリフルオロメトキシ基が、耐久性付与および合成難易度の観点で好ましい。

【0020】

$R_1 \sim R_5$ において「置換基を有してもよいアリールオキシ基」としては、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、4-メチルフェニルオキシ基、3,5-クロロフェニルオキシ基、4-クロロ-2-メチルフェニルオキシ基、4-tert-ブチルフェニルオキシ基、4-メトキシフェニルオキシ基、4-ジエチルアミノフェニルオキシ基、4-ニトロフェニルオキシ基等を挙げることができ、これらの中でもフェノキシ基、4-メチルフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基が、耐久性付与および合成難易度の観点で好ましい。

【0021】

$R_1 \sim R_5$ において M^+ の「無機または有機のカチオン」としては、公知のものが制限なく採用でき、具体的には、金属原子、アンモニウム化合物、ピリジニウム化合物、イミダゾリウム化合物、ホスホニウム化合物、スルホニウム化合物等を挙げることができる。これらの中でも3価の金属原子、アンモニウム化合物が、耐久性付与および合成難易度の観点で好ましい。

【0022】

$R_1 \sim R_5$ において「ハロゲン原子」としては、フッ素、臭素、塩素、ヨウ素が挙げられる。

【0023】

$R_1 \sim R_5$ は、少なくとも一つが、スルホ基、 $SO_3^-M^+$ またはハロゲン原子であることが好ましく、その中でもスルホ基、 $SO_3^-M^+$ であることがより好ましい。

【0024】

$R_6 \sim R_{15}$ において「置換基を有してもよいアルキル基」としては、 $R_1 \sim R_5$ と同様の意義である。

【0025】

$X_1 \sim X_{10}$ において「置換基を有してもよいアルキル基」としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、2-エチルヘキシル基、ステアリル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2-メトキシエチル基、2-クロロエチル基、2-ニトロエチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基等を挙げることができ、これらの中でもメチル基、エチル基、n-プロピル基が、耐久性付与および合成難易度の観点で好ましく、特にメチル基が好ましい。

【0026】

$X_1 \sim X_{10}$ において「置換基を有してもよいアルケニル基」としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプロペニル基、イソブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基等を挙げることができ、これらの中でもビニル基、アリル基が、耐久性付与および合成難易度の観点で好ましい。

【0027】

$X_1 \sim X_{10}$ において「置換基を有してもよいアリール基」としては、フェニル基、ナフチル基、4-メチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-プロモフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-ジエチルアミノフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基等を挙げることができ、これらの中でもフェニル基、4-メチルフェニル基が、耐久性付与および合成難易度の観点で好ましい。

【0028】

$X_1 \sim X_{10}$ において「置換基を有してもよいアラルキル基」としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等を挙げることができ、これらの中でもベンジル基が、耐久性付与および合成難易度の観点で好ましい。

【0029】

10

20

30

40

50

$X_1 \sim X_{10}$ において「置換基を有してもアルコキシ基」としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 n -オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基等を挙げることができ、これらの中でもメトキシ基、エトキシ基、トリフルオロメトキシ基が、耐久性付与および合成難易度の観点で好ましい。

【0030】

$X_1 \sim X_{10}$ において「置換基を有してもよいアリールオキシ基」としては、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、4-メチルフェニルオキシ基、3,5-クロロフェニルオキシ基、4-クロロ-2-メチルフェニルオキシ基、4-tert-ブチルフェニルオキシ基、4-メトキシフェニルオキシ基、4-ジエチルアミノフェニルオキシ基、4-ニトロフェニルオキシ基等を挙げることができ、これらの中でもフェノキシ基、ナフチルオキシ基が、耐久性付与および合成難易度の観点で好ましい。

10

【0031】

$X_1 \sim X_{10}$ において「置換アミノ基」としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、イソプロピルアミノ基、 n -ブチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ステアリルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、 N,N -ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ基、フェニルアミノ基、ナフチルアミノ基、4-tert-ブチルフェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 N -フェニル- N -エチルアミノ基等を挙げることができ、これらの中でもジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基が、耐久性付与および合成難易度の観点で好ましい。

20

【0032】

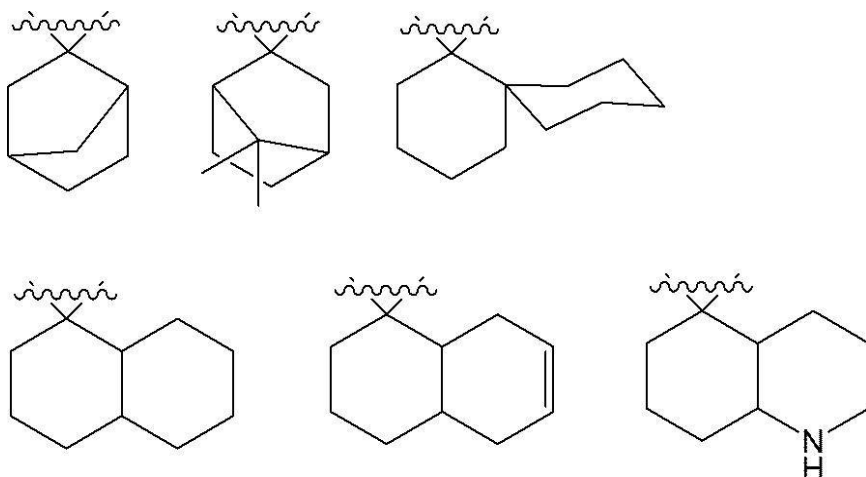
$X_1 \sim X_{10}$ において「ハロゲン原子」としては、フッ素、臭素、塩素、ヨウ素が挙げられる。

【0033】

$X_1 \sim X_{10}$ は、置換基同士が結合して環を形成してもよく、例として以下の構造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】

【化3】



30

40

【0035】

$X_1 \sim X_{10}$ は、無置換のアルキル基を含むことが好ましく、 X_3 、 X_4 、 X_7 および X_8 の少なくとも一つが無置換のアルキル基であることがより好ましく、 X_3 および X_7 が無置換のアルキル基であることが特に好ましい。無置換のアルキル基としては炭素数1~6のアルキル基であることが好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

【0036】

本発明の画像形成材料において、近赤外線吸収色素[A]は微粒子分散状態で使用することが望ましい。微粒子分散状態で用いることで、化合物の耐久性が向上するメリットがある。本発明で用いる近赤外線吸収色素[A]は、分散時の平均一次粒子径1~500nm

50

mのものが好ましく、10～200nmのものがより好ましく、10～100nmのものが特に好ましい。微粒子の平均一次粒子径が1nm以上であれば、粒子の表面エネルギーが小さくなるため凝集しにくくなり、微粒子分散が容易になると共に、分散状態を安定に保つのが容易になるため好ましい。また、微粒子の平均一次粒子径が200nm以下であれば、粒子散乱の影響が少なくなり、吸収スペクトルがシャープになるため好ましい。

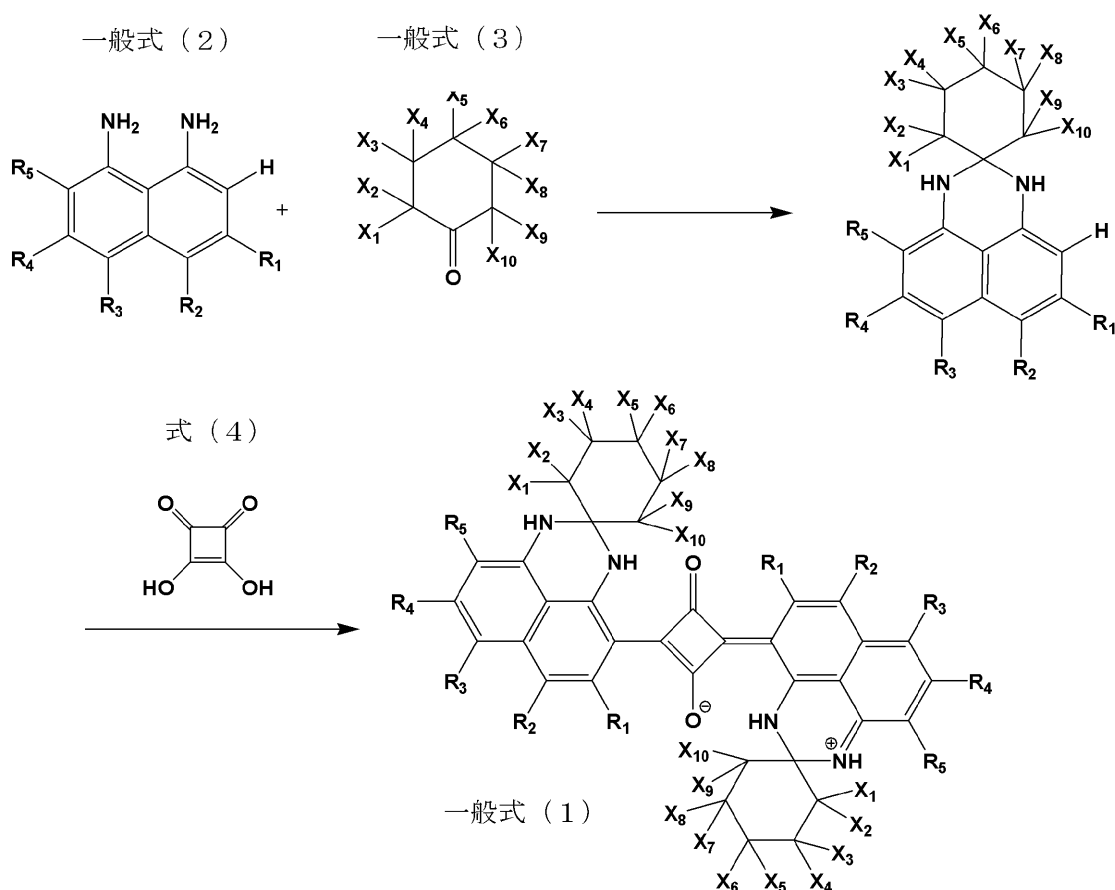
【0037】

(近赤外線吸収色素[A]の製造方法)

近赤外線吸収色素[A]の製造方法としては、下記一般式(2)に示した1,8-ジアミノナフタレン類と、下記一般式(3)に示したシクロヘキサノン類とを、触媒とともに溶媒中で加熱還流して縮合させた後、下記式(4)に示した3,4-ジヒドロキシ-3-シクロブテン-1,2-ジオンを加えてさらに加熱還流させて縮合し、一般式(1)で示されるスクアリリウム色素を得る製造方法が考えられる。また、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも1つが $SO_3^- M^+$ である場合は、スルホ基で置換された色素のスルホ基の水素イオンと、目的のカチオンを有する化合物とのカウンター交換により、 $SO_3^- M^+$ で置換された色素を得る製造方法が考えられ、カウンター交換は公知の方法で行うことができるが、本発明に使用される近赤外線吸収色素[A]はこれらの製造方法によって限定されるものではない。

【0038】

【化4】



【0039】

本発明の画像形成材料における近赤外線吸収色素[A]は、必要に応じて調節することができるが、画像形成材料中に0.05～20質量%含有させることが好ましく、0.1～15質量%含有させることがより好ましい。

【0040】

本発明の画像形成材料における、近赤外線吸収色素[A]は1種または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

【 0 0 4 1 】

< 用途 >

本発明の画像形成材料の用途は特に制限されないが、電子写真用トナー、インクジェットプリンター用インク、あるいは、活版印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷又はシルク印刷用のインクなどの用途に使用可能である。

【 0 0 4 2 】

本発明の画像形成材料が電子写真用トナーである場合、当該画像形成材料は、1成分現像剤として単独で用いても、あるいはキャリアと組み合わせた2成分現像剤として用いてもよい。キャリアとしては、公知のキャリアを用いることができる。例えば、芯材上に樹脂被覆層を有する樹脂コートキャリアを挙げることができる。この樹脂被覆層には導電粉等が分散されていてもよい。

10

【 0 0 4 3 】

また、本発明の画像形成材料が電子写真用トナーである場合、当該画像形成材料は結着樹脂を含有することができる。使用される結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン等のモノオレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類の単独重合体あるいは共重合体を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等を挙げることができる。さらに、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィンワックス等も結着樹脂として使用可能である。

20

【 0 0 4 4 】

また、本発明の画像形成材料が電子写真用トナーである場合、当該画像形成材料は、必要に応じて帯電制御剤、オフセット防止剤等を更に含有することができる。帯電制御剤としては正帯電用のものと負帯電用のものがあり、正帯電用には、第4級アンモニウム系化合物がある。また、負帯電用には、アルキルサリチル酸の金属錯体、極性基を含有したレジンタイプの帯電制御剤等が挙げられる。オフセット防止剤としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等が用いられる。

30

【 0 0 4 5 】

また、本発明の画像形成材料が電子写真用トナーである場合、流動性、粉体保存性の向上、摩擦帯電制御、転写性能、クリーニング性能向上等のために、無機粉粒子あるいは有機粒子を外添剤としてトナー表面に添加してもよい。無機粉粒子としては、公知のもの、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、酸化セリウム等を挙げることができる。また目的に応じて無機粉粒子に公知の表面処理を施してもよい。また、有機粒子としては、フッ化ビニリデン、メチルメタクリレート、スチレン-メチルメタクリレート等を構成成分とする乳化重合体、あるいはソープフリー重合体等を挙げることができる。

40

【 0 0 4 6 】

本発明の画像形成材料がインクジェットプリンター用インクである場合、当該画像形成材料は、水含有する水性インクとしての態様をとることができる。また、本実施形態に係る画像形成材料は、インクの乾燥防止及び浸透性を向上させるために、水溶性の有機溶剤を更に含有することができる。水としては、イオン交換水、限外濾過水、純水等が挙げられる。また、有機溶媒としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、N-アルキルピロリドン類、酢酸

50

エチル、酢酸アミル等のエステル類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の低級アルコール類、メタノール、ブタノール、フェノールのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物等のグリコールエーテル類等が挙げられる。使用される有機溶媒は１種類でも２種類以上でもよい。有機溶媒は、吸湿性、保湿性、近赤外線吸収色素〔Ａ〕の溶解度、浸透性、インクの粘度、氷点等を考慮して適宜選択される。インクジェットプリンター用インク中の有機溶媒の含有率は１重量％以上６０重量％以下であることが好ましい。

【００４７】

また、本発明の画像形成材料がインクジェットプリンター用インクである場合、インクジェットプリンターのシステムに要求される諸条件を満たすために、本実施形態に係る画像形成材料は、インクの成分として従来知られている添加物を含有することができる。このような添加物としては、ｐＨ調整剤、比抵抗調整剤、酸化防止剤、防腐剤、防カビ剤、金属封鎖剤等が挙げられる。ｐＨ調整剤としては、アルコールアミン類、アンモニウム塩類、金属水酸化物等が挙げられる。また、比抵抗調整剤としては、有機塩類、無機塩類が挙げられる。金属封鎖剤としては、キレート剤等が挙げられる。

【００４８】

また、本発明の画像形成材料がインクジェットプリンター用インクである場合、噴封ノズル部の閉塞やインク吐出方向の変化等が生じない程度に、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、スチレン－アクリル酸樹脂、スチレン－マレイン酸樹脂等の水溶性樹脂を含有することもできる。

【００４９】

本発明の画像形成材料が活版印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷又はシルク印刷用のインクである場合、当該画像形成材料はポリマーや有機溶剤を含有する油性インクの態様をとることができる。ポリマーとしては、一般的には、蛋白質、ゴム、セルロース類、シエラック、コパル、でん粉、ロジン等の天然樹脂；ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ノボラック型フェノール樹脂等の熱可塑性樹脂；レゾール型フェノール樹脂尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ、不飽和ポリエステル等の熱硬化性樹脂等が挙げられる。また、有機溶媒としては、上記インクジェットプリンター用インクの説明において例示された有機溶媒が挙げられる。

【００５０】

また、本発明の画像形成材料が活版印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷又はシルク印刷用のインクである場合、当該画像形成材料は印刷皮膜の柔軟性や強度を向上させるための可塑剤、粘度調整、乾燥性向上のための溶剤、乾燥剤、粘度調整剤、分散剤、各種反応剤等の添加剤を更に含有することができる。

【００５１】

一般式（１）で表される近赤外線吸収色素〔Ａ〕は、４００ｎｍ以上７５０ｎｍ以下の可視光波長領域における吸光度が十分に低く、かつ、７５０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下の近赤外光波長領域における吸光度が十分に高いものである。一般式（１）で表される近赤外線吸収色素〔Ａ〕は、耐光性に優れるものである。したがって、近赤外線吸収色素〔Ａ〕を含有する本発明の画像形成材料は、情報の不可視性と不可視情報の読み取りやすさを両立することができ、更には不可視情報が記録された記録媒体における長期安定性を達成することが可能である。

【００５２】

本実施形態に係る画像形成材料は、下記式（Ⅰ）及び（ⅠⅠ）で表される条件を満たすことが好ましい。下記式（Ⅰ）及び（ⅠⅠ）で表される条件を満たすことで、画像形成材料の色味によらず、情報の不可視性と不可視情報の読み取りやすさとを両立することが可能となり、さらに、不可視情報が記録された記録媒体における長期信頼性を実現することが可能となる。

$$0 \leq \Delta E \leq 1.5 \quad (Ⅰ)$$

10

20

30

40

50

(1 0 0 - R) 7 5 (I I)

[式 (I) 中、 ΔE は下記式 (I I I) :

【 数 1 】

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

(式 (I I I) 中、 L_1 、 a_1 、 b_1 はそれぞれ画像形成前における記録媒体表面の L 値、 a 値、および b 値を示し、 L_2 、 a_2 、 b_2 はそれぞれ前記画像形成材料を用いて付着量 4 g/m^2 の定着画像を記録媒体表面に形成した時の画像部における L 値、 a 値、および b 値を示す。)

で表される C I E 1 9 7 6 $L^* a^* b^*$ 表色系における色差を示し、式 (I I) 中、 R (単位 : %) は前記画像部における波長 850 nm の赤外線反射率を示す。]

【 0 0 5 3 】

L_1 、 a_1 、 b_1 、 L_2 、 a_2 、 b_2 は反射分光濃度計を用いて得ることができる。本発明における L_1 、 a_1 、 b_1 、 L_2 、 a_2 、 b_2 は、反射分光濃度計としてエックスライト株式会社製、x - r i t e 9 3 9 を用いて測定されたものである。

【 0 0 5 4 】

本発明の画像形成材料を用いて記録された不可視情報は、例えば 750 nm 以上 1000 nm 以下のいずれかの波長で発光する半導体レーザーまたは発光ダイオードを光学読み取り用の光源として用い、近赤外光に高い分光感度を有する汎用の受光素子を使用することにより、非常に簡易にかつ高感度に読み出すことが可能である。受光素子としては、例えばシリコンによる受光素子 (C C D 等) が挙げられる。

【 実施例 】

【 0 0 5 5 】

以下に、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、製造例、実施例及び比較例中、「部」及び「%」とは「質量部」及び「質量%」をそれぞれ意味する。

【 0 0 5 6 】

(近赤外線吸収色素 [A] の同定方法)

本発明に用いたスクアリリウム色素の同定には、元素分析および M A L D I T O F - M S スペクトルを用いた。元素分析は、パーキン・エルマー社製 2 4 0 0 C H N E l e m e n t A n a l y z e r を用いた。M A L D I T O F - M S スペクトルは、ブルカー・ダルトニクス社製 M A L D I 質量分析装置 a u t o f l e x I I I を用い、得られたマススペクトラムの分子イオンピークと、計算によって得られる質量数との一致をもって、得られた化合物の同定を行った。

【 0 0 5 7 】

[製造例 1]

(近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造)

トルエン 4 0 0 部に、1, 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部、シクロヘキサノン 2 5 . 1 部、p - トルエンスルホン酸一水和物 0 . 0 8 7 部を混合し、窒素ガスの雰囲気中で加熱攪拌し、3 時間還流させた。反応中に生成した水は共沸蒸留により系中から除去した。反応終了後、トルエンを蒸留して得られた暗茶色固体をアセトンで抽出し、アセトンとエタノールの混合溶媒から再結晶することにより精製した。得られた茶色固体を、トルエン 2 4 0 部と n - ブタノール 1 6 0 部の混合溶媒に溶解させ、3, 4 - ジヒドロキシ - 3 - シクロブテン - 1, 2 - ジオン 1 3 . 8 部を加えて、窒素ガスの雰囲気中で加熱攪拌し、8 時間還流反応させた。反応中に生成した水は共沸蒸留により系中から除去した。反応終了後、溶媒を蒸留し、得られた反応混合物を攪拌しながら、ヘキサン 2 0 0 部を加えた。得られた黒茶色沈殿物を濾別した後、順次ヘキサン、エタノールおよびアセトンで洗浄を行い、減圧下で乾燥させ、近赤外線吸収色素 [A - 1] 6 4 . 4 部 (収率 : 9 1 %) を得た。T O F - M S による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色

10

20

30

40

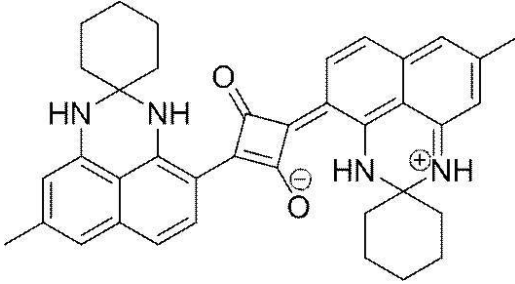
50

素 [A - 1] であることを同定した。

【 0 0 5 8 】

近赤外線吸収色素 [A - 1]

【 化 5 】



10

【 0 0 5 9 】

[製造例 2]

(近赤外線吸収色素 [A - 2] の製造)

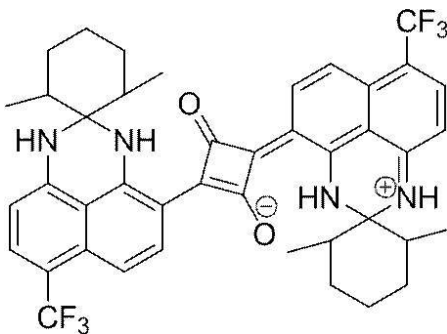
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 43 . 5 部およびシクロヘキサノン 25 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 4 - トリフルオロメチルナフタレン 57 . 2 部および 2 , 6 - ジメチルシクロヘキサノン 32 . 2 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 2] 84 . 3 部 (収率 : 93 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 2] であることを同定した。

20

【 0 0 6 0 】

近赤外線吸収色素 [A - 2]

【 化 6 】



30

【 0 0 6 1 】

[製造例 3]

(近赤外線吸収色素 [A - 3] の製造)

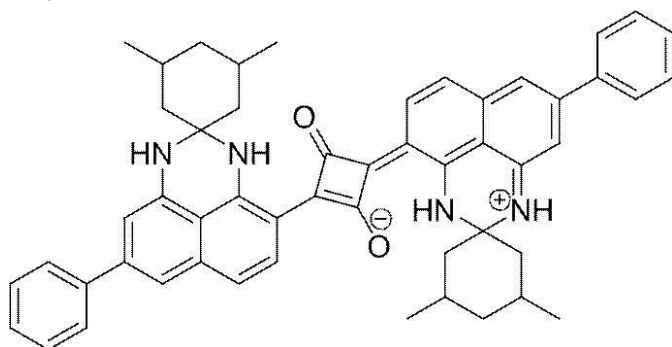
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 43 . 5 部およびシクロヘキサノン 25 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 3 - フェニルナフタレン 59 . 2 部および 3 , 5 - ジメチルシクロヘキサノン 32 . 2 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 3] 88 . 9 部 (収率 : 96 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 3] であることを同定した。

40

【 0 0 6 2 】

近赤外線吸収色素 [A - 3]

【化 7】



10

【 0 0 6 3 】

[製造例 4]

(近赤外線吸収色素 [A - 4] の製造)

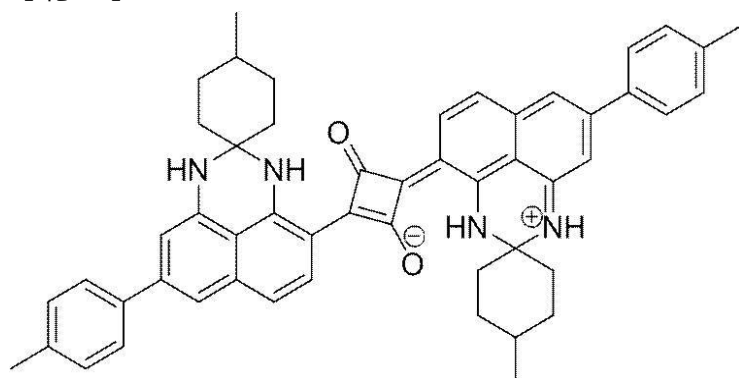
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、 1 , 8 - ジアミノ - 3 - p - トリルナフタレン 6 2 . 8 部および 4 - メチルシクロヘキサノン 2 8 . 6 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 4] 8 5 . 2 部 (収率 : 9 2 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 4] であることを同定した。

20

【 0 0 6 4 】

近赤外線吸収色素 [A - 4]

【化 8】



30

【 0 0 6 5 】

[製造例 5]

(近赤外線吸収色素 [A - 5] の製造)

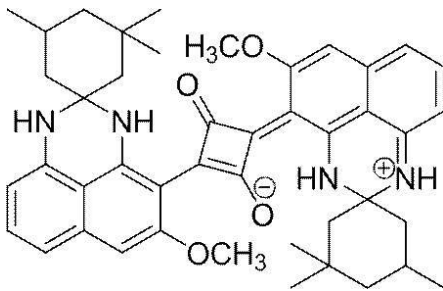
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メトキシナフタレン 4 7 . 6 部および 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサノン 3 5 . 8 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 5] 7 9 . 7 部 (収率 : 9 4 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 5] であることを同定した。

40

【 0 0 6 6 】

近赤外線吸収色素 [A - 5]

【化 9】



【 0 0 6 7 】

[製造例 6]

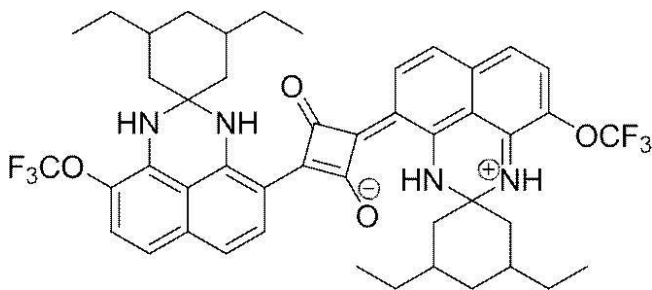
(近赤外線吸収色素 [A - 6] の製造)

近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 2 - トリフルオロメトキシナフタレン 6 1 . 2 部および 3 , 5 - ジエチルシクロヘキサノン 3 9 . 4 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 6] 9 2 . 2 部 (収率 : 9 0 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 6] であることを同定した。

【 0 0 6 8 】

近赤外線吸収色素 [A - 6]

【化 1 0】



【 0 0 6 9 】

[製造例 7]

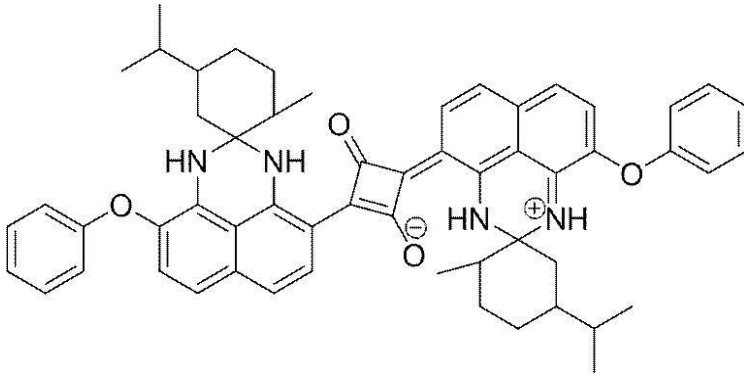
(近赤外線吸収色素 [A - 7] の製造)

近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 2 - フェノキシナフタレン 6 3 . 3 部および 5 - イソプロピル - 2 - メチルシクロヘキサノン 3 9 . 4 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 7] 9 5 . 0 部 (収率 : 9 2 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 7] であることを同定した。

【 0 0 7 0 】

近赤外線吸収色素 [A - 7]

【化 1 1】



10

【0071】

[製造例 8]

(近赤外線吸収色素 [A - 8] の製造)

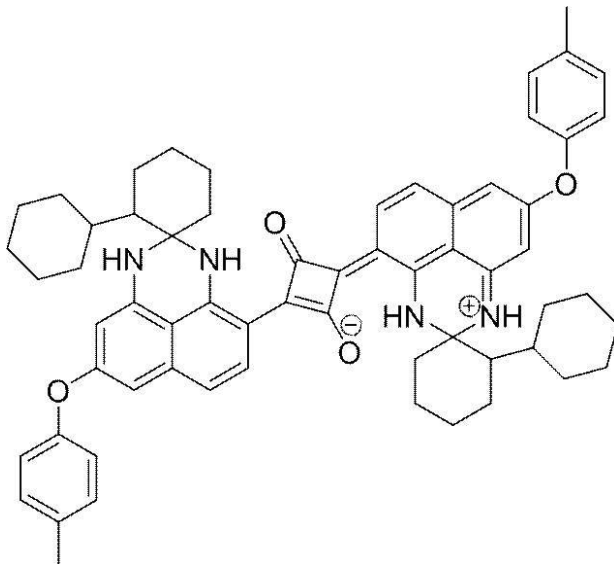
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1, 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 43.5 部およびシクロヘキサノン 25.1 部の代わりに、1, 8 - ジアミノ - 3 - p - トリルオキシナフタレン 66.8 部および 2 - シクロヘキシルシクロヘキサノン 46.0 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 8] 104.0 部 (収率 : 92 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 8] であることを同定した。

20

【0072】

近赤外線吸収色素 [A - 8]

【化 1 2】



30

【0073】

[製造例 9]

(近赤外線吸収色素 [A - 9] の製造)

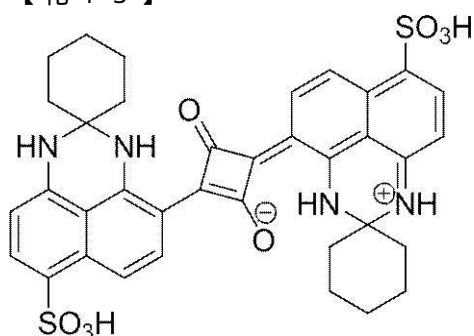
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1, 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 43.5 部の代わりに、4, 5 - ジアミノナフタレン - 1 - スルホン酸 60.2 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 9] 80.7 部 (収率 : 93 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 9] であることを同定した。

40

【0074】

近赤外線吸収色素 [A - 9]

【化 1 3】



10

【 0 0 7 5】

[製造例 1 0]

(近赤外線吸収色素 [A - 1 0] の製造)

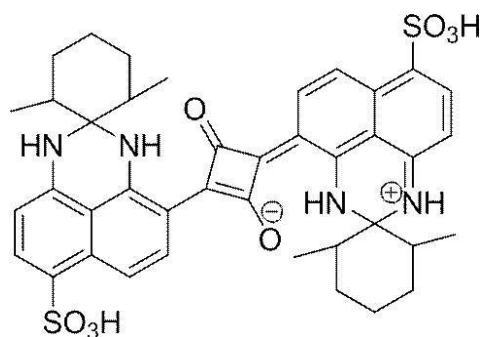
近赤外線吸収色素 [A - 9] の製造で使用したシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、2 , 6 - ジメチルシクロヘキサノン 3 2 . 2 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 9] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 1 0] 8 7 . 0 部 (収率 : 9 3 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 1 0] であることを同定した。

【 0 0 7 6】

近赤外線吸収色素 [A - 1 0]

20

【化 1 4】



30

【 0 0 7 7】

[製造例 1 1]

(近赤外線吸収色素 [A - 1 1] の製造)

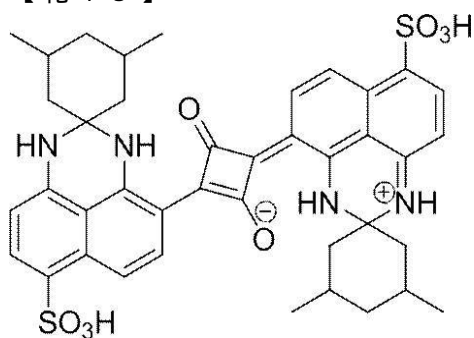
近赤外線吸収色素 [A - 9] の製造で使用したシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、3 , 5 - ジメチルシクロヘキサノン 3 2 . 2 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 9] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 1 1] 8 7 . 0 部 (収率 : 9 3 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 1 1] であることを同定した。

【 0 0 7 8】

近赤外線吸収色素 [A - 1 1]

40

【化 1 5】



50

【 0 0 7 9 】

[製造例 1 2]

(近赤外線吸収色素 [A - 1 2] の製造)

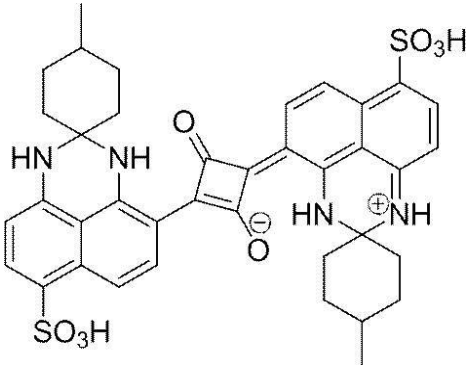
近赤外線吸収色素 [A - 9] の製造で使用したシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、4 - メチルシクロヘキサノン 2 8 . 6 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 9] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 1 2] 8 3 . 8 部 (収率 : 9 3 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 1 2] であることを同定した。

【 0 0 8 0 】

近赤外線吸収色素 [A - 1 2]

10

【 化 1 6 】



20

【 0 0 8 1 】

[製造例 1 3]

(近赤外線吸収色素 [A - 1 3] の製造)

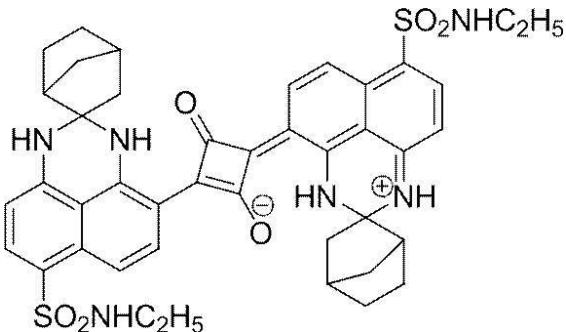
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、4 , 5 - ジアミノ - N - エチルナフタレン - 1 - スルホアミド 6 7 . 1 部および 2 - ノルボルナノン 2 8 . 1 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 1 3] 9 0 . 5 部 (収率 : 9 4 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 1 3] であることを同定した。

30

【 0 0 8 2 】

近赤外線吸収色素 [A - 1 3]

【 化 1 7 】



40

【 0 0 8 3 】

[製造例 1 4]

(近赤外線吸収色素 [A - 1 4] の製造)

近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、4 , 5 - ジアミノ - 1 - ナフトエ酸 5 1 . 1 部およびスピロ [5 . 5] ウンデカン - 1 - オン 4 2 . 5 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 1 4] 8 6 . 0 部 (収率 : 9 1 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分

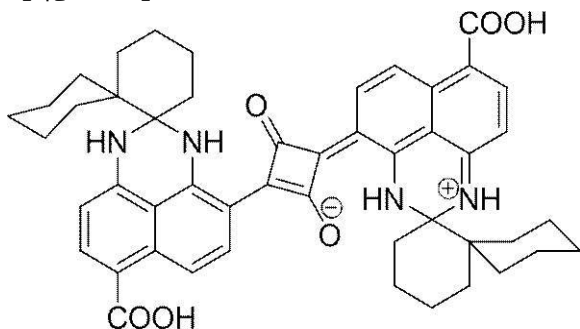
50

析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 1 4] であることを同定した。

【 0 0 8 4 】

近赤外線吸収色素 [A - 1 4]

【 化 1 8 】



10

【 0 0 8 5 】

[製造例 1 5]

(近赤外線吸収色素 [A - 1 5] の製造)

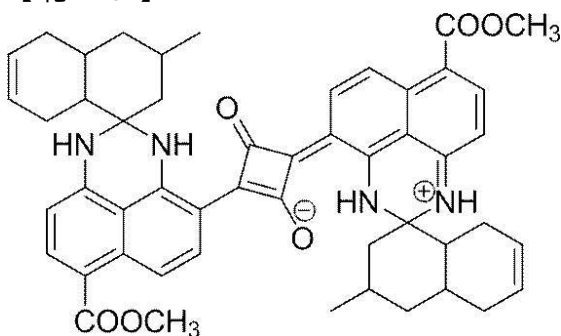
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、4 , 5 - ジアミノ - 1 - ナフトエ酸メチル 5 4 . 7 部および 3 - メチル - 3 , 4 , 4 a , 5 , 8 , 8 a - ヘキサヒドロナフタレン - 1 (2 H) - オン 4 1 . 9 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 1 5] 8 9 . 7 部 (収率 : 9 2 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 1 5] であることを同定した。

20

【 0 0 8 6 】

近赤外線吸収色素 [A - 1 5]

【 化 1 9 】



30

【 0 0 8 7 】

[製造例 1 6]

(近赤外線吸収色素 [A - 1 6] の製造)

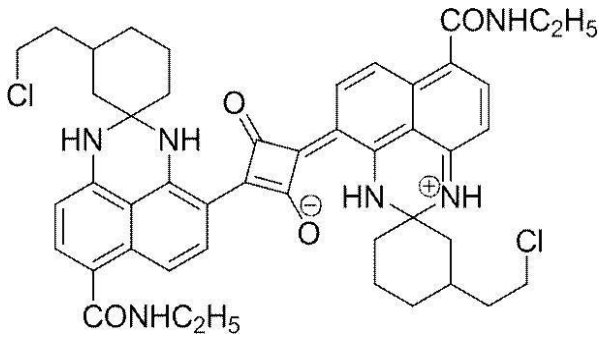
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、4 , 5 - ジアミノ - N - エチルナフトアミド 5 8 . 0 部および 3 - (2 - クロロエチル) シクロヘキサノン 4 1 . 0 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 1 6] 9 0 . 8 部 (収率 : 9 1 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 1 6] であることを同定した。

40

【 0 0 8 8 】

近赤外線吸収色素 [A - 1 6]

【化 2 0】



10

【 0 0 8 9】

[製造例 1 7]

(近赤外線吸収色素 [A - 1 7] の製造)

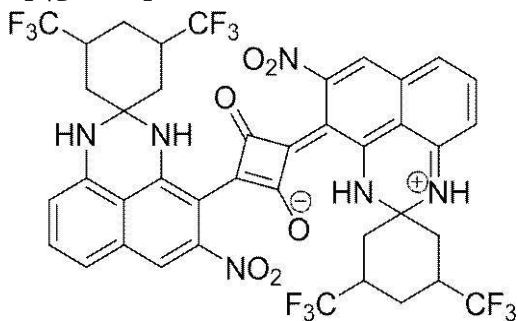
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 3 - ニトロナフタレン 5 1 . 4 部および 3 , 5 - ジ (トリフルオロメチル) シクロヘキサノン 5 9 . 8 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 1 7] 1 0 3 . 5 部 (収率 : 9 3 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 1 7] であることを同定した。

20

【 0 0 9 0】

近赤外線吸収色素 [A - 1 7]

【化 2 1】



30

【 0 0 9 1】

[製造例 1 8]

(近赤外線吸収色素 [A - 1 8] の製造)

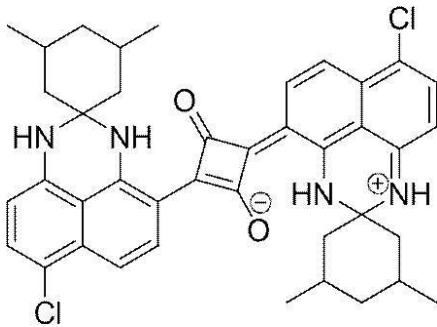
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 4 - クロロナフタレン 4 8 . 7 部および 3 , 5 - ジメチルシクロヘキサノン 3 2 . 2 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 1 8] 7 5 . 9 部 (収率 : 9 2 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 1 8] であることを同定した。

40

【 0 0 9 2】

近赤外線吸収色素 [A - 1 8]

【化 2 2】



10

【 0 0 9 3 】

[製造例 1 9]

(近赤外線吸収色素 [A - 1 9] の製造)

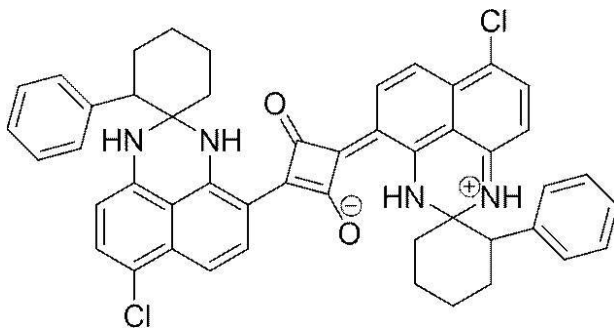
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 4 - クロロナフタレン 4 8 . 7 部および 2 - フェニルシクロヘキサノン 4 4 . 5 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 1 9] 9 0 . 4 部 (収率 : 9 6 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 1 9] であることを同定した。

20

【 0 0 9 4 】

近赤外線吸収色素 [A - 1 9]

【化 2 3】



30

【 0 0 9 5 】

[製造例 2 0]

(近赤外線吸収色素 [A - 2 0] の製造)

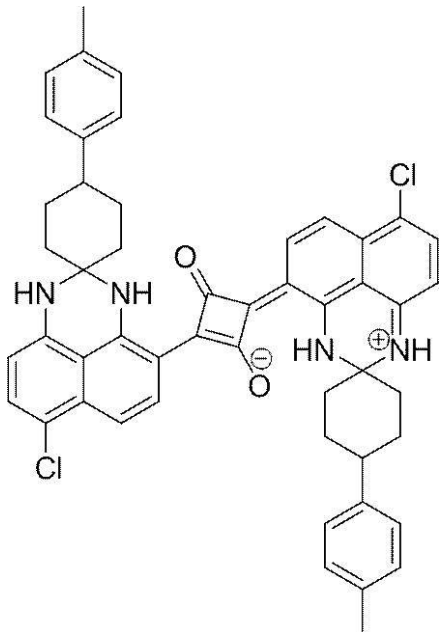
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 4 - クロロナフタレン 4 8 . 7 部および 4 - p - トリルシクロヘキサノン 4 8 . 1 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 2 0] 9 2 . 7 部 (収率 : 9 5 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 2 0] であることを同定した。

40

【 0 0 9 6 】

近赤外線吸収色素 [A - 2 0]

【化 2 4】



10

【 0 0 9 7 】

[製造例 2 1]

20

(近赤外線吸収色素 [A - 2 1] の製造)

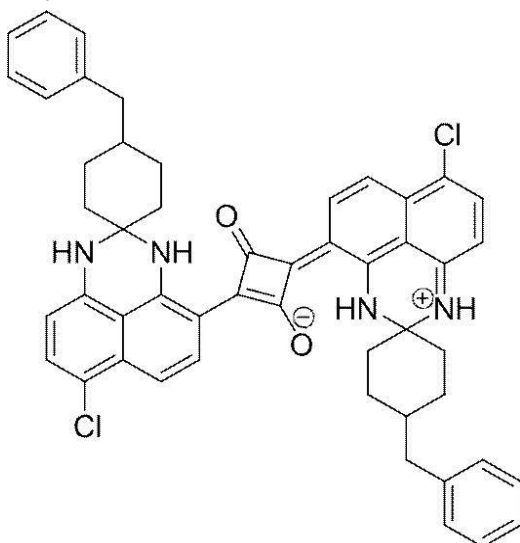
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 4 - クロロナフタレン 4 8 . 7 部および 4 - ベンジルシクロヘキサノン 4 8 . 1 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 2 1] 8 8 . 8 部 (収率 : 9 1 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 2 1] であることを同定した。

【 0 0 9 8 】

近赤外線吸収色素 [A - 2 1]

30

【化 2 5】



40

【 0 0 9 9 】

[製造例 2 2]

(近赤外線吸収色素 [A - 2 2] の製造)

近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 4 - クロロナフタレン 4 8 . 7 部および 4 - エトキシシクロヘキサノン 3 6 . 3 部を使用した以

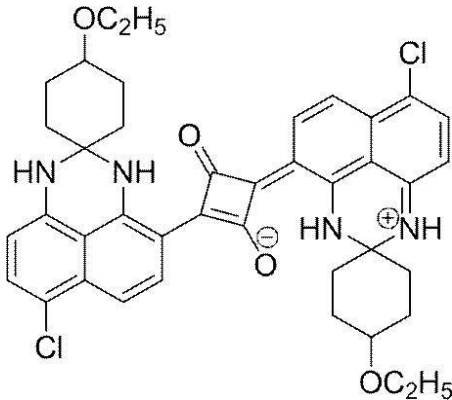
50

外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 2 2] 8 0 . 3 部 (収率 : 9 3 %) を得た。T O F - M S による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 2 2] であることを同定した。

【 0 1 0 0 】

近赤外線吸収色素 [A - 2 2]

【 化 2 6 】



10

【 0 1 0 1 】

[製造例 2 3]

(近赤外線吸収色素 [A - 2 3] の製造)

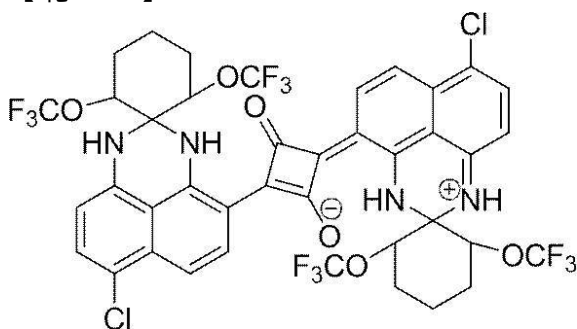
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 4 - クロロナフタレン 4 8 . 7 部および 2 , 6 - ジ (トリフルオロメトキシ) シクロヘキサノン 6 8 . 0 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 2 3] 1 0 9 . 5 部 (収率 : 9 4 %) を得た。T O F - M S による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 2 3] であることを同定した。

20

【 0 1 0 2 】

近赤外線吸収色素 [A - 2 3]

【 化 2 7 】



30

【 0 1 0 3 】

[製造例 2 4]

(近赤外線吸収色素 [A - 2 4] の製造)

近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 4 - クロロナフタレン 4 8 . 7 部および 4 - フェノキシシクロヘキサノン 4 8 . 6 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 2 4] 9 1 . 2 部 (収率 : 9 3 %) を得た。T O F - M S による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 2 4] であることを同定した。

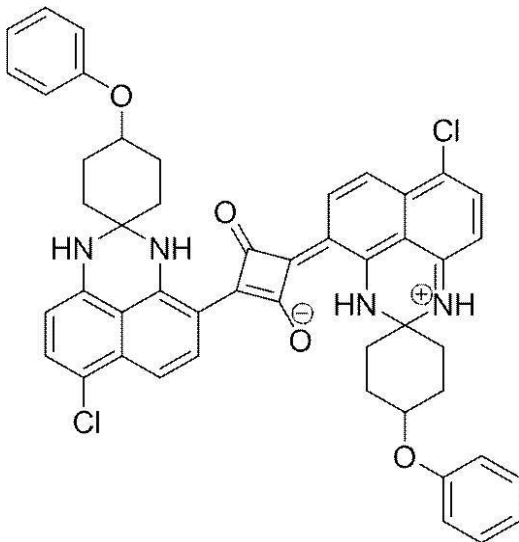
40

【 0 1 0 4 】

近赤外線吸収色素 [A - 2 4]

50

【化 28】



10

【0105】

[製造例 25]

(近赤外線吸収色素 [A - 25] の製造)

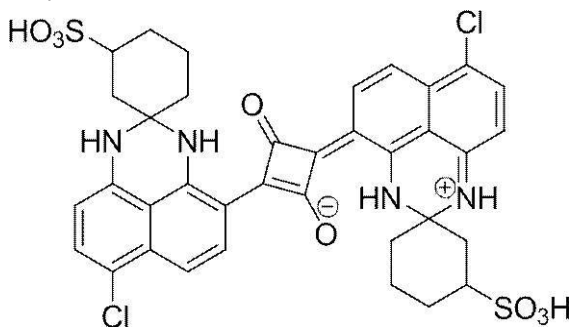
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1, 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 43.5 部およびシクロヘキサノン 25.1 部の代わりに、1, 8 - ジアミノ - 4 - クロロナフタレン 48.7 部および 3 - オキソ - シクロヘキサンスルホン酸ナトリウム塩 51.1 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 25] 88.5 部 (収率 : 93%) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 25] であることを同定した。

20

【0106】

近赤外線吸収色素 [A - 25]

【化 29】



30

【0107】

[製造例 26]

(近赤外線吸収色素 [A - 26] の製造)

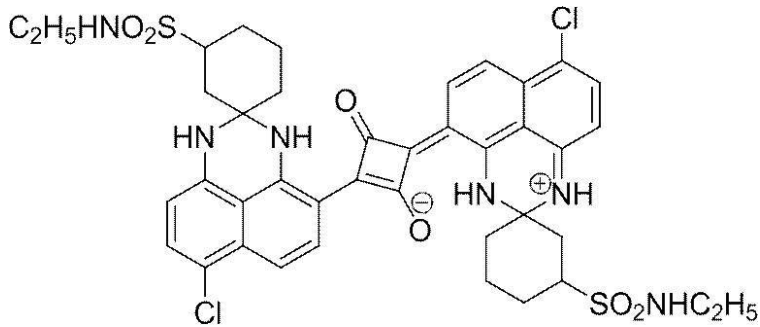
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1, 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 43.5 部およびシクロヘキサノン 25.1 部の代わりに、1, 8 - ジアミノ - 4 - クロロナフタレン 48.7 部および N - エチル - 3 - オキソシクロヘキサン - 1 - スルホアミド 52.4 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 26] 92.5 部 (収率 : 91%) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 26] であることを同定した。

40

【0108】

近赤外線吸収色素 [A - 26]

【化 3 0】



10

【 0 1 0 9】

[製造例 2 7]

(近赤外線吸収色素 [A - 2 7] の製造)

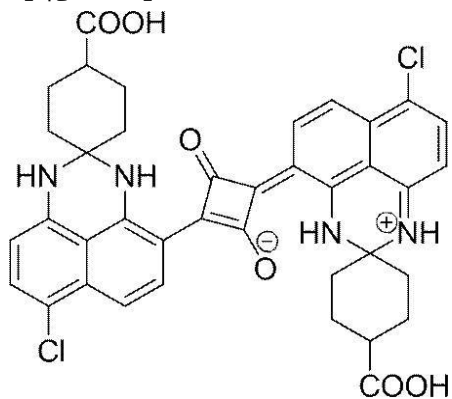
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 4 - クロロナフタレン 4 8 . 7 部および 4 - オキシシクロヘキサンカルボン酸 3 6 . 3 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 2 7] 7 9 . 5 部 (収率 : 9 2 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 2 7] であることを同定した。

20

【 0 1 1 0】

近赤外線吸収色素 [A - 2 7]

【化 3 1】



30

【 0 1 1 1】

[製造例 2 8]

(近赤外線吸収色素 [A - 2 8] の製造)

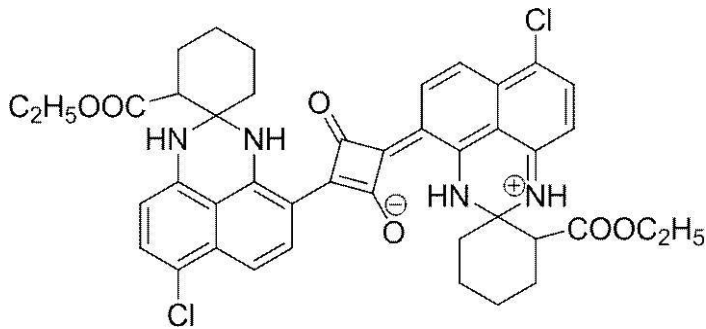
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 4 - クロロナフタレン 4 8 . 7 部および 2 - オキシシクロヘキサンカルボン酸エチル 4 3 . 5 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 2 8] 8 8 . 5 部 (収率 : 9 5 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 2 8] であることを同定した。

40

【 0 1 1 2】

近赤外線吸収色素 [A - 2 8]

【化 3 2】



10

【 0 1 1 3 】

[製造例 2 9]

(近赤外線吸収色素 [A - 2 9] の製造)

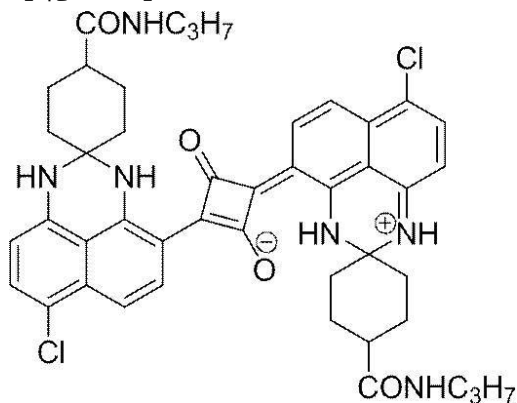
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 4 - クロロナフタレン 4 8 . 7 部および 4 - オキソ - N - プロピルシクロヘキサノカルボキサミド 4 6 . 8 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 2 9] 8 9 . 6 部 (収率 : 9 3 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 2 9] であることを同定した。

20

【 0 1 1 4 】

近赤外線吸収色素 [A - 2 9]

【化 3 3】



30

【 0 1 1 5 】

[製造例 3 0]

(近赤外線吸収色素 [A - 3 0] の製造)

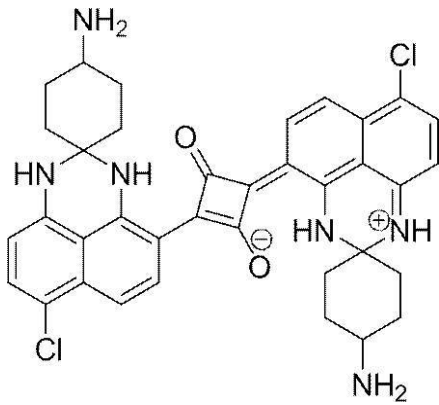
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 4 - クロロナフタレン 4 8 . 7 部および 4 - アミノシクロヘキサノン 2 8 . 9 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 3 0] 7 3 . 0 部 (収率 : 9 2 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 3 0] であることを同定した。

40

【 0 1 1 6 】

近赤外線吸収色素 [A - 3 0]

【化 3 4】



10

【 0 1 1 7 】

[製造例 3 1]

(近赤外線吸収色素 [A - 3 1] の製造)

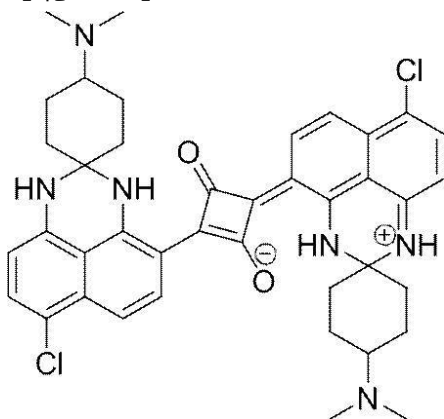
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 4 - クロロナフタレン 4 8 . 7 部および 4 - (ジメチルアミノ) シクロヘキサノン 3 6 . 1 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 3 1] 8 1 . 0 部 (収率 : 9 4 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 3 1] であることを同定した。

20

【 0 1 1 8 】

近赤外線吸収色素 [A - 3 1]

【化 3 5】



30

【 0 1 1 9 】

[製造例 3 2]

(近赤外線吸収色素 [A - 3 2] の製造)

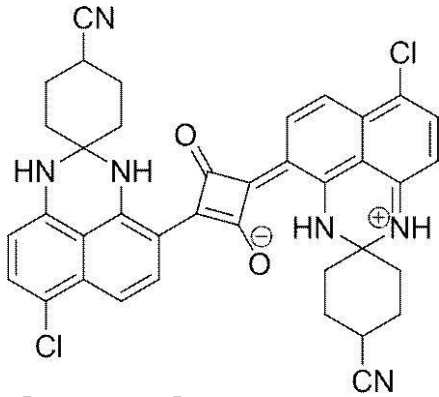
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 4 - クロロナフタレン 4 8 . 7 部および 4 - オキシシクロヘキサンカルボニトリル 3 1 . 4 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 3 2] 7 7 . 7 部 (収率 : 9 5 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 3 2] であることを同定した。

40

【 0 1 2 0 】

近赤外線吸収色素 [A - 3 2]

【化 3 6】



10

【 0 1 2 1】

[製造例 3 3]

(近赤外線吸収色素 [A - 3 3] の製造)

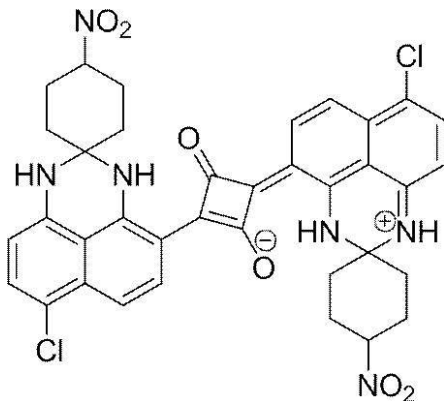
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 4 - クロロナフタレン 4 8 . 7 部および 4 - ニトロシクロヘキサノン 3 6 . 6 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 3 3] 7 8 . 8 部 (収率 : 9 1 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 3 3] であることを同定した。

20

【 0 1 2 2】

近赤外線吸収色素 [A - 3 3]

【化 3 7】



30

【 0 1 2 3】

[製造例 3 4]

(近赤外線吸収色素 [A - 3 4] の製造)

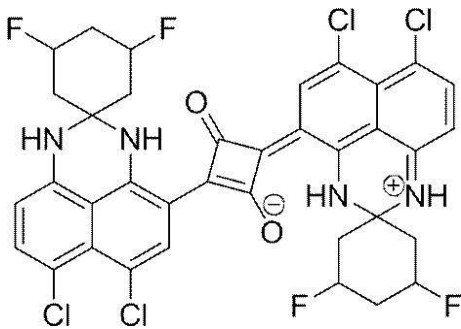
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1 , 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 4 3 . 5 部およびシクロヘキサノン 2 5 . 1 部の代わりに、1 , 8 - ジアミノ - 4 , 5 - ジクロロナフタレン 5 7 . 4 部および 3 , 5 - ジフルオロシクロヘキサノン 3 4 . 3 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 3 4] 8 8 . 1 部 (収率 : 9 5 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 3 4] であることを同定した。

40

【 0 1 2 4】

近赤外線吸収色素 [A - 3 4]

【化 38】



10

【0125】

[製造例 35]

(近赤外線吸収色素 [A - 35] の製造)

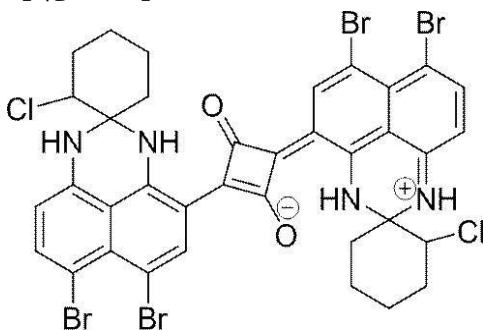
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1, 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 43 . 5 部およびシクロヘキサノン 25 . 1 部の代わりに、1, 8 - ジアミノ - 4, 5 - ジプロモナフタレン 79 . 9 部および 2 - クロロシクロヘキサノン 33 . 9 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 35] 102 . 6 部 (収率 : 90 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 35] であることを同定した。

20

【0126】

近赤外線吸収色素 [A - 35]

【化 39】



30

【0127】

[製造例 36]

(近赤外線吸収色素 [A - 36] の製造)

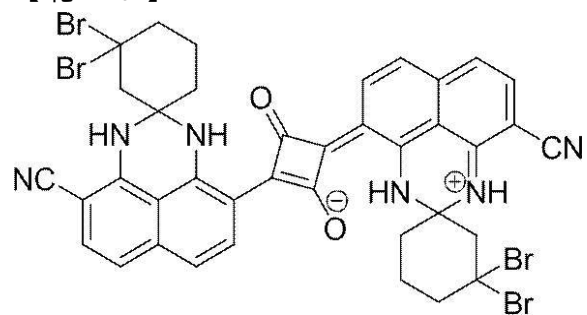
近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造で使用した 1, 8 - ジアミノ - 3 - メチルナフタレン 43 . 5 部およびシクロヘキサノン 25 . 1 部の代わりに、1, 8 - ジアミノ - 2 - ナフトニトリル 46 . 3 部および 3, 3 - ジプロモシクロヘキサノン 65 . 4 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 1] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 36] 102 . 8 部 (収率 : 92 %) を得た。TOF - MS による質量分析および元素分析の結果、近赤外線吸収色素 [A - 36] であることを同定した。

40

【0128】

近赤外線吸収色素 [A - 36]

【化 4 0】



10

【 0 1 2 9】

以上、製造例 1 ~ 3 6 で合成した近赤外線吸収色素において、質量分析および元素分析を行った結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 1 3 0】

【表 1】

表1	近赤外線 吸収色素	質量分析 (計算値/実測値)	
1	[A-1]	582.73	/ 582.71
2	[A-2]	746.78	/ 746.76
3	[A-3]	762.98	/ 762.97
4	[A-4]	762.98	/ 762.96
5	[A-5]	698.89	/ 698.88
6	[A-6]	843.89	/ 843.86
7	[A-7]	851.08	/ 851.06
8	[A-8]	931.21	/ 931.18
9	[A-9]	714.81	/ 714.79
10	[A-10]	770.91	/ 770.89
11	[A-11]	770.91	/ 770.90
12	[A-12]	742.86	/ 742.84
13	[A-13]	792.97	/ 792.96
14	[A-14]	778.93	/ 778.90
15	[A-15]	802.96	/ 802.94
16	[A-16]	821.83	/ 821.81
17	[A-17]	916.67	/ 916.64
18	[A-18]	679.68	/ 679.66
19	[A-19]	775.76	/ 775.74
20	[A-20]	803.82	/ 803.81
21	[A-21]	803.82	/ 803.80
22	[A-22]	711.68	/ 711.65
23	[A-23]	959.56	/ 959.53
24	[A-24]	807.76	/ 807.74
25	[A-25]	783.70	/ 783.69
26	[A-26]	837.83	/ 837.81
27	[A-27]	711.59	/ 711.57
28	[A-28]	767.70	/ 767.67
29	[A-29]	793.78	/ 793.77
30	[A-30]	653.60	/ 653.58
31	[A-31]	709.71	/ 709.70
32	[A-32]	673.59	/ 673.57
33	[A-33]	713.57	/ 713.54
34	[A-34]	764.42	/ 764.41
35	[A-35]	939.16	/ 939.15
36	[A-36]	920.28	/ 920.26

10

20

30

40

【表 2】

表2	近赤外線 吸収色素	元素分析 (計算値/実測値)										Br	F	S
		C	H	O	N	Cl	Br	F	S					
1	[A-1]	78.32 / 78.36	6.57 / 6.55	5.49 / 5.48	9.61 / 9.61	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	[A-2]	67.55 / 67.55	5.40 / 5.41	4.28 / 4.27	7.50 / 7.49	-	-	15.26 / 15.28	-	-	-	-	-	-
3	[A-3]	81.86 / 81.83	6.61 / 6.62	4.19 / 4.20	7.34 / 7.35	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	[A-4]	81.86 / 81.82	6.61 / 6.63	4.19 / 4.18	7.34 / 7.36	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	[A-5]	75.62 / 75.60	7.21 / 7.20	9.16 / 9.18	8.02 / 8.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	[A-6]	66.18 / 66.20	5.79 / 5.78	7.67 / 7.66	6.71 / 6.70	-	-	13.65 / 13.66	-	-	-	-	-	-
7	[A-7]	79.03 / 79.06	6.87 / 6.85	7.52 / 7.53	6.58 / 6.56	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	[A-8]	79.97 / 79.99	7.14 / 7.14	6.87 / 6.86	6.02 / 6.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	[A-9]	60.49 / 60.48	4.79 / 4.80	17.91 / 17.93	7.84 / 7.82	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	[A-10]	62.32 / 62.33	5.49 / 5.48	16.60 / 16.59	7.27 / 7.26	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	[A-11]	62.32 / 62.34	5.49 / 5.50	16.60 / 16.59	7.27 / 7.27	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	[A-12]	61.44 / 61.48	5.16 / 5.15	17.23 / 17.22	7.54 / 7.51	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	[A-13]	63.62 / 63.64	5.59 / 5.57	12.11 / 12.14	10.60 / 10.57	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	[A-14]	74.01 / 74.01	6.47 / 6.44	12.32 / 12.33	7.19 / 7.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	[A-15]	74.79 / 74.77	6.28 / 6.30	11.96 / 11.94	6.98 / 6.99	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	[A-16]	67.23 / 67.22	6.13 / 6.16	7.79 / 7.75	10.23 / 10.21	8.63 / 8.66	-	-	-	-	-	-	-	-
17	[A-17]	52.41 / 52.43	3.08 / 3.09	10.47 / 10.49	9.17 / 9.17	-	-	24.87 / 24.83	-	-	-	-	-	-
18	[A-18]	70.68 / 70.67	5.93 / 5.95	4.71 / 4.75	8.24 / 8.22	10.43 / 10.41	-	-	-	-	-	-	-	-
19	[A-19]	74.32 / 74.33	5.20 / 5.22	4.12 / 4.10	7.22 / 7.23	9.14 / 9.13	-	-	-	-	-	-	-	-
20	[A-20]	74.71 / 74.70	5.52 / 5.53	3.98 / 3.98	6.97 / 6.99	8.82 / 8.80	-	-	-	-	-	-	-	-
21	[A-21]	74.71 / 74.73	5.52 / 5.51	3.98 / 3.97	6.97 / 6.99	8.82 / 8.80	-	-	-	-	-	-	-	-
22	[A-22]	67.51 / 67.53	5.67 / 5.68	8.99 / 8.97	7.87 / 7.89	9.96 / 9.94	-	-	-	-	-	-	-	-
23	[A-23]	50.07 / 50.10	2.94 / 2.93	10.00 / 10.01	5.84 / 5.82	7.39 / 7.41	-	-	23.76 / 23.73	-	-	-	-	-
24	[A-24]	71.37 / 71.35	4.99 / 4.98	7.92 / 7.93	6.94 / 6.96	8.78 / 8.77	-	-	-	-	-	-	-	-
25	[A-25]	55.17 / 55.15	4.12 / 4.13	16.33 / 16.35	7.15 / 7.12	9.05 / 9.06	-	-	-	-	-	-	8.18 / 8.19	7.65 / 7.63
26	[A-26]	57.34 / 57.37	5.05 / 5.04	11.46 / 11.49	10.03 / 10.02	8.46 / 8.44	-	-	-	-	-	-	-	-
27	[A-27]	64.14 / 64.17	4.53 / 4.53	13.49 / 13.46	7.87 / 7.88	9.96 / 9.96	-	-	-	-	-	-	-	-
28	[A-28]	65.71 / 65.71	5.25 / 5.23	12.50 / 12.49	7.30 / 7.33	9.24 / 9.24	-	-	-	-	-	-	-	-
29	[A-29]	66.58 / 66.56	5.84 / 5.86	8.06 / 8.04	10.59 / 10.58	8.93 / 8.95	-	-	-	-	-	-	-	-
30	[A-30]	66.15 / 66.12	5.24 / 5.25	4.90 / 4.92	12.86 / 12.84	10.85 / 10.87	-	-	-	-	-	-	-	-
31	[A-31]	67.69 / 67.70	5.96 / 5.97	4.51 / 4.49	11.84 / 11.85	9.99 / 9.99	-	-	-	-	-	-	-	-
32	[A-32]	67.76 / 67.75	4.49 / 4.49	4.75 / 4.73	12.48 / 12.49	10.53 / 10.54	-	-	-	-	-	-	-	-
33	[A-33]	60.59 / 60.57	4.24 / 4.23	13.45 / 13.46	11.78 / 11.79	9.94 / 9.95	-	-	-	-	-	-	-	-
34	[A-34]	56.56 / 56.57	3.43 / 3.44	4.19 / 4.17	7.33 / 7.34	18.55 / 18.54	-	-	9.94 / 9.94	-	-	-	-	-
35	[A-35]	46.04 / 46.02	3.01 / 3.01	3.41 / 3.42	5.97 / 5.97	7.55 / 7.54	34.03 / 34.04	-	-	-	-	-	-	-
36	[A-36]	49.59 / 49.59	3.07 / 3.05	3.48 / 3.48	9.13 / 9.14	-	34.73 / 34.75	-	-	-	-	-	-	-

10

20

30

40

【 0 1 3 2 】

[製造例 3 7]

(近赤外線吸収色素 [A - 3 7] の製造)

近赤外線吸収色素 [A - 1 1] 2 0 . 0 部を、水 3 0 0 部に加えて攪拌し再分散した後、2 6 % アンモニア水を用いて pH 9 . 0 に調整して溶解させた。この溶液中に、8 % ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液 1 7 9 . 7 部を徐々に添加した。滴下した

50

箇所から析出物が次々に現れ、添加と共に徐々にpHが低下した。添加終了後にはブリードは見られなかった。スラリーから析出物を濾別した後、水洗して、80 で乾燥し、近赤外線吸収色素 [A - 3 7] 3 1 . 5 部 (収率 : 9 9 %) を得た。

【 0 1 3 3 】

[製造例 3 8]

(近赤外線吸収色素 [A - 3 8] の製造)

近赤外線吸収色素 [A - 3 7] の製造で使用した 8 % ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液 1 7 9 . 7 部の代わりに、8 % テトラブチルアンモニウムプロミド水溶液 2 1 9 . 5 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 3 7] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 3 8] 3 2 . 2 部 (収率 : 9 9 %) を得た。

10

【 0 1 3 4 】

[製造例 3 9]

(近赤外線吸収色素 [A - 3 9] の製造)

近赤外線吸収色素 [A - 3 7] の製造で使用した 8 % ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液 1 7 9 . 7 部の代わりに、8 % 1 , 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムヨード水溶液 1 8 1 . 2 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 3 7] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 3 9] 2 6 . 6 部 (収率 : 9 8 %) を得た。

【 0 1 3 5 】

[製造例 4 0]

(近赤外線吸収色素 [A - 4 0] の製造)

近赤外線吸収色素 [A - 3 7] の製造で使用した 8 % ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液 1 7 9 . 7 部の代わりに、8 % 1 - ブチルピリジニウムクロリド水溶液 1 1 6 . 9 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 3 7] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 4 0] 2 6 . 7 部 (収率 : 9 9 %) を得た。

20

【 0 1 3 6 】

[製造例 4 1]

(近赤外線吸収色素 [A - 4 1] の製造)

近赤外線吸収色素 [A - 3 7] の製造で使用した 8 % ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液 1 7 9 . 7 部の代わりに、8 % エチルトリフェニルホスホニウムプロミド水溶液 2 5 2 . 8 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 3 7] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 4 1] 3 4 . 7 部 (収率 : 9 9 %) を得た。

30

【 0 1 3 7 】

[製造例 4 2]

(近赤外線吸収色素 [A - 4 2] の製造)

近赤外線吸収色素 [A - 3 7] の製造で使用した 8 % ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液 1 7 9 . 7 部の代わりに、8 % トリメチルスルホニウムプロミド水溶液 1 0 7 . 0 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 3 7] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 4 2] 2 3 . 5 部 (収率 : 9 8 %) を得た。

40

【 0 1 3 8 】

[製造例 4 3]

(近赤外線吸収色素 [A - 4 3] の製造)

近赤外線吸収色素 [A - 3 7] の製造で使用した 8 % ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液 1 7 9 . 7 部の代わりに、8 % 硫酸アルミニウム水溶液 7 1 . 5 部を使用した以外は、近赤外線吸収色素 [A - 3 7] の製造と同様の操作を行い、近赤外線吸収色素 [A - 4 3] 2 0 . 2 部 (収率 : 9 9 %) を得た。

【 0 1 3 9 】

[製造例 4 4]

(近赤外線吸収色素 [B - 1] の製造)

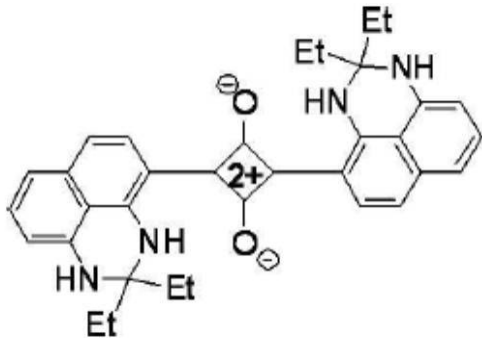
特許第 3 5 9 0 6 9 4 号を参考にして下記の近赤外線吸収色素 [B - 1] を合成した。

50

【 0 1 4 0 】

近赤外線吸収色素 [B - 1]

【 化 4 1 】



10

【 0 1 4 1 】

< 画像形成材料の製造 >

以下に、本発明で用いられる画像形成材料として、トナーおよびインクジェット用インキの製造法を上げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 4 2 】

[実施例 1 ~ 4 3、比較例 1]

(トナー)

製造例 1 ~ 4 3 で製造した、各近赤外線吸収色素 [A - 1 ~ 4 3] を用い、下記の方法により凝集法トナーを得た (実施例 1 ~ 4 3)。また、製造例 4 4 で製造した、近赤外線吸収色素 [B - 1] を用い、実施例 1 ~ 4 3 と同様にして凝集法トナーを得た (比較例 1)。

20

【 0 1 4 3 】

(1) 分散液の調製

各近赤外線吸収色素 2 0 部のそれぞれに、イオン交換水 8 0 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ネオペレックス G - 1 5、花王社製) 3 部を添加し、アイガーミルで 3 時間分散処理して、各色素の分散液を得た。

【 0 1 4 4 】

(2) ポリマー乳化液の調製

反応器に、エステルワックスエマルジョン 3 3 0 部 ((S E L O S O L R - 5 8 6、中京油脂社製) 固形分として)、イオン交換水 1 3 0 0 0 部を入れ、9 0 に昇温し、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ネオペレックス G - 1 5、花王社製) 3 部、スチレン 2 5 0 0 部、n - ブチルアクリレート 6 5 0 部、メタクリル酸 1 7 0 部、8 % 過酸化水素水溶液 3 3 0 部、8 % アスコルビン酸水溶液 3 3 0 部を添加した。9 0 で 7 時間反応を継続してポリマー乳化液を得た。

30

【 0 1 4 5 】

(3) トナーの製造

上記ポリマー乳化液 1 5 0 部に、分散液 9 . 5 部を注入し混合攪拌した。この中に、0 . 5 % の硫酸アルミニウム溶液 4 0 部を攪拌しながら注入した。6 0 に昇温し、2 時間攪拌を継続し、ろ過、洗浄、乾燥し、本発明のトナーを得た。

40

【 0 1 4 6 】

[実施例 4 4 ~ 8 6、比較例 2]

(インクジェット用インキ)

製造例 1 ~ 4 3 で製造した、各近赤外線吸収色素 [A - 1 ~ 4 3] を用い、下記の方法によりインクジェット用インキを得た (実施例 4 4 ~ 8 6)。また、製造例 4 4 で製造した、近赤外線吸収色素 [B - 1] を用い、実施例 4 4 ~ 8 6 と同様にしてインクジェット用インキを得た (比較例 2)。

【 0 1 4 7 】

50

(1) 分散液の調製

各近赤外線吸収色素 20 部のそれぞれに、イオン交換水 200 部、特殊芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（デモール S N - B、花王社製）2 部を添加し、アイガーミルで 3 時間分散処理して、各色素の分散液を得た。

【 0 1 4 8 】

(2) インキの製造

上記各分散液 40 . 3 部に、グリセリン 10 部、トリエチレングリコール 10 部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル 10 部、トリエタノールアミン 0 . 2 部、アセチレングリコール系界面活性剤（オルフィン E 1010、日信化学社製）1 部を混合し、35 で 1 時間攪拌した。その後、1 . 0 μ m のフィルタで濾過して、本発明のインクジェット用インキを得た。なお、残りは超純水（比抵抗値 18 M Ω ・cm 以上）を添加し、全量が 100 部となるように調製した。

【 0 1 4 9 】

< 画像形成材料の評価 >

[実施例 1 ~ 43、比較例 1]

(トナーの評価)

実施例 1 ~ 43 および比較例 1 で得られたトナーのそれぞれ 50 部に、疎水性シリカ 0 . 3 部を外添、混合し、電子写真プリンターでベタ画像を上質紙に印刷して画像を得た。得られた画像について、以下の方法で評価を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 5 0 】

[実施例 44 ~ 86、比較例 2]

(インクジェット用インキの評価)

実施例 44 ~ 86 および比較例 2 で得られたインクジェット用インキを、インクジェットプリンター P M - A 700（商品名、E P S O N 社製）用のブラックインク用のインクカートリッジに詰めてフォト光沢紙（E P S O N 社製 P M 写真紙 < 光沢 >（K A 420 P S K、E P S O N）（商品名）にカラー設定「黒」にてベタ画像を印刷して画像を得た。得られた画像について、以下の方法で評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 5 1 】

不可視性および近赤外線吸収能

得られたベタ画像について、反射分光濃度計（エックスライト株式会社製、x - r i t e 939）を用いて測定を行い、式（I）中の ΔE および式（II）中の R を求めた。なお、 $\circ$ は非常に良好なレベル、 $\circ$ は良好なレベル、 $\times$ は実用には適さないレベルである。評価基準は下記の通りである。

【 0 1 5 2 】

不可視性

: 0 ΔE 5

$\circ$: 5 < ΔE 15

$\times$: ΔE > 15

近赤外線吸収能

: 80 (100 - R) 100

$\circ$: 75 (100 - R) < 80

$\times$: 0 (100 - R) < 75

【 0 1 5 3 】

耐光性

上記の不可視性と近赤外線吸収能を評価する際に作製した場合と同様にして得られた試験片を、耐光性試験機（T O Y O S E I K I 社製「S U N T E S T C P S +」）に入れ、24 時間放置した。耐光性試験前後の画像について、反射分光濃度計（エックスライト株式会社製、x - r i t e 939）を用いて測定を行い、式（II）中の R を求めた。光照射前のそれに対する残存率を求め、耐光性を、下記基準で評価した。なお、残存率の算出は、以下の式を用いて算出した。

【 0 1 5 4 】

残存率 % = 照射後の (1 0 0 - R) ÷ 照射前の (1 0 0 - R) × 1 0 0

【 0 1 5 5 】

：残存率が、95 % 以上

○ ：残存率が、90 % 以上、95 % 未満

× ：残存率が、90 % 未満

【 0 1 5 6 】

【表 3】

表3	近赤外線 吸収色素	不可視性	近赤外線 吸収能	耐光性
実施例1	A-1	○	○	○
実施例2	A-2	○	○	○
実施例3	A-3	○	○	○
実施例4	A-4	○	○	○
実施例5	A-5	○	○	○
実施例6	A-6	○	○	○
実施例7	A-7	○	○	○
実施例8	A-8	○	○	○
実施例9	A-9	○	○	○
実施例10	A-10	○	○	○
実施例11	A-11	◎	◎	◎
実施例12	A-12	○	○	○
実施例13	A-13	○	○	○
実施例14	A-14	○	○	○
実施例15	A-15	○	○	○
実施例16	A-16	○	○	○
実施例17	A-17	○	○	○
実施例18	A-18	◎	◎	◎
実施例19	A-19	○	○	○
実施例20	A-20	○	○	○
実施例21	A-21	○	○	○
実施例22	A-22	○	○	○
実施例23	A-23	○	○	○
実施例24	A-24	○	○	○
実施例25	A-25	○	○	○
実施例26	A-26	○	○	○
実施例27	A-27	○	○	○
実施例28	A-28	○	○	○
実施例29	A-29	○	○	○
実施例30	A-30	○	○	○
実施例31	A-31	○	○	○
実施例32	A-32	○	○	○
実施例33	A-33	○	○	○
実施例34	A-34	○	○	○
実施例35	A-35	○	○	○
実施例36	A-36	○	○	○
実施例37	A-37	◎	◎	◎
実施例38	A-38	◎	◎	◎
実施例39	A-39	◎	◎	○
実施例40	A-40	◎	◎	○
実施例41	A-41	◎	◎	○
実施例42	A-42	◎	◎	○
実施例43	A-43	◎	◎	◎
比較例1	B-1	×	○	×

本発明の近赤外線吸収色素を含む画像形成材料は、非常に高い不可視性と近赤外線吸収能を有していること示された。とくに、ナフタレン環に、スルホ基、クロロ基及びスルホ基の塩 ($\text{SO}_3^- \text{M}^+$) から選ばれるいずれか一つの置換基を有し、シクロ環の X_3 と X_7 がメチル基で置換された近赤外線吸収色素 (A - 11、A - 18、A - 37 ~ A - 43) を含む画像形成材料が良好な結果であった。

また、スルホ基の塩 ($\text{SO}_3^- \text{M}^+$) のカチオンとしては、アンモニウム化合物と3価の金属原子が耐久性付与の観点でより好ましく、近赤外線吸収色素 (A - 38 : アンモニウム化合物、A - 43 : 3価の金属原子) を含む画像形成材料が極めて良好な結果であった。

本発明の近赤外線吸収色素ではない近赤外線吸収色素 [B - 1] を含む画像形成材料は、不可視性と耐光性が悪化していた。

【0158】

【表 4】

表4	近赤外線 吸収色素	不可視性	近赤外線 吸収能	耐光性
実施例44	A-1	○	○	○
実施例45	A-2	○	○	○
実施例46	A-3	○	○	○
実施例47	A-4	○	○	○
実施例48	A-5	○	○	○
実施例49	A-6	○	○	○
実施例50	A-7	○	○	○
実施例51	A-8	○	○	○
実施例52	A-9	○	○	○
実施例53	A-10	○	○	○
実施例54	A-11	◎	◎	◎
実施例55	A-12	○	○	○
実施例56	A-13	○	○	○
実施例57	A-14	○	○	○
実施例58	A-15	○	○	○
実施例59	A-16	○	○	○
実施例60	A-17	○	○	○
実施例61	A-18	◎	◎	◎
実施例62	A-19	○	○	○
実施例63	A-20	○	○	○
実施例64	A-21	○	○	○
実施例65	A-22	○	○	○
実施例66	A-23	○	○	○
実施例67	A-24	○	○	○
実施例68	A-25	○	○	○
実施例69	A-26	○	○	○
実施例70	A-27	○	○	○
実施例71	A-28	○	○	○
実施例72	A-29	○	○	○
実施例73	A-30	○	○	○
実施例74	A-31	○	○	○
実施例75	A-32	○	○	○
実施例76	A-33	○	○	○
実施例77	A-34	○	○	○
実施例78	A-35	○	○	○
実施例79	A-36	○	○	○
実施例80	A-37	◎	◎	◎
実施例81	A-38	◎	◎	◎
実施例82	A-39	◎	◎	○
実施例83	A-40	◎	◎	○
実施例84	A-41	◎	◎	○
実施例85	A-42	◎	◎	○
実施例86	A-43	◎	◎	◎
比較例2	B-1	×	○	×

10

20

30

40

本発明の近赤外線吸収色素を含む画像形成材料は、非常に高い不可視性と近赤外線吸収能を有していること示された。とくに、ナフタレン環に、スルホ基、クロロ基及びスルホ基の塩 ($\text{SO}_3^- \text{M}^+$) から選ばれるいずれか一つの置換基を有し、シクロ環の X_3 と X_7 がメチル基で置換された近赤外線吸収色素 (A - 11、A - 18、A - 37 ~ A - 43) を含む画像形成材料が良好な結果であった。

また、スルホ基の塩 ($\text{SO}_3^- \text{M}^+$) のカチオンとしては、アンモニウム化合物と3価の金属原子が耐久性付与の観点でより好ましく、近赤外線吸収色素 (A - 38 : アンモニウム化合物、A - 43 : 3価の金属原子) を含む画像形成材料が極めて良好な結果であった。

本発明の近赤外線吸収色素ではない近赤外線吸収色素 [B - 1] を含む画像形成材料は、不可視性と耐光性が悪化していた。

10

【0160】

このようにして作製された画像形成材料は、可視域 (400 nm ~ 700 nm) に吸収が少なく近赤外線吸収能に優れているため、非常に分光特性に優れていると言える。更には耐光性にも優れたものであり、そのため、不可視性情報を記録するための画像形成材料として優れた性能を有していると言える。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2C005 HA02 HB10 HB13 JA09 JB12 LA24 LA27 LA28
4J039 BC16 BC33 BE02 EA21 EA34 EA35 EA36 EA37 GA01 GA02
GA03 GA09 GA10 GA13 GA24