

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2020年10月8日(08.10.2020)



(10) 国際公開番号  
**WO 2020/202774 A1**

(51) 国際特許分類:  
*B41J 2/01* (2006.01)    *B41M 5/00* (2006.01)  
*C09D 11/328* (2014.01)    *C09B 23/01* (2006.01)  
*C09D 11/38* (2014.01)    *C09B 67/46* (2006.01)

士フィルム株式会社内 Kanagawa (JP). 佐々木 大輔(SASAKI, Daisuke); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島5 7 7 番地 富士フィルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/004098

(22) 国際出願日: 2020年2月4日(04.02.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2019-068256 2019年3月29日(29.03.2019) JP

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

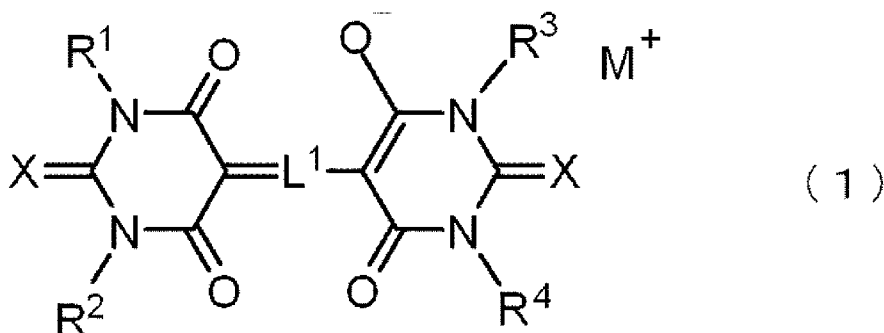
(71) 出願人: 富士フィルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(72) 発明者: 佐々田 美里 (SASADA, Misato); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島5 7 7 番地 富士フィルム株式会社内 Kanagawa (JP). 原 彰宏 (HARA, Akihiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島5 7 7 番地 富

(54) Title: INKJET INK FOR INFRARED ABSORBENT IMAGE FORMATION, METHOD FOR INFRARED ABSORBENT IMAGE FORMATION, AND RECORDING MATERIAL

(54) 発明の名称: 赤外線吸収画像形成用インクジェットインク、赤外線吸収画像形成方法、及び記録物



(57) Abstract: Provided are: an inkjet ink for infrared absorbent image formation, the inkjet ink containing the infrared absorbent material represented by formula (1), resin particles, a water-soluble organic solvent, a water-soluble organic compound X1, a surfactant, and water; and an application therefor. M<sup>+</sup> represents a proton, a monovalent alkali metal cation or an organic cation, L<sup>1</sup> represents a methine chain comprising 5 or 7 methine groups and having a substituent group at the central methine group of the methine chain, R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> independently represent hydrogen atoms or substituent groups, and X represents O, S, or Se.

(57) 要約: 式(1)で表される赤外線吸収材料、樹脂粒子、水溶性有機溶剤、水溶性有機化合物X1、界面活性剤、及び水を含有する赤外線吸収画像形成用インクジェットインク及びその応用。M<sup>+</sup>は、プロトン、一価のアルカリ金属カチオン又は有機カチオンを表し、L<sup>1</sup>は、5個又は7個のメチン基からなるメチン鎖であって、メチン鎖の中央のメチン基に置換基を有するメチン鎖を表し、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、Xは、O、S又はSeを表す。

WO 2020/202774 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

赤外線吸収画像形成用インクジェットインク、赤外線吸収画像形成方法、及び記録物

### 技術分野

[0001] 本開示は、赤外線吸収画像形成用インクジェットインク、赤外線吸収画像形成方法、及び記録物に関する。

### 背景技術

[0002] 一般に、株券、債券、小切手、商品券、宝くじ、定期券等の証券類に記載される情報を光学的に読み取る手段として、バーコード、又は、光学式文字読取装置（OCR）を用いた読み取りが可能なコードパターンが設けられることが多い。また、光学的読み取りを利用したコードパターンとして、バーコードが主に物流管理システム等で広く利用されている。更に、近年では、より膨大なデータ容量、高密度印字を可能とするデータコード、ベリコード、コードワン、マキシコード、二次元バーコード（QRコード（登録商標））といった2次元コードも普及しつつある。また、ドットパターンを用いた方法も知られている。

[0003] 上述したコードパターンとしては、可視のコードパターンが一般的である。

しかし、可視のコードパターンは、コードパターンを形成するための領域の確保が必要であり、印刷物のデザイン上の制約がある。

従って、可視のコードパターンを排除する要求が強まってきている。

更に、証券類の偽造防止目的のためにも、可視光領域に吸収帯を持たないインクを用いてコードパターンを形成することにより、コードパターンを透明化する試みがなされている。

コードパターンの透明化により、記録物のデザインを自由に決定できる、コードパターンを記録するための領域を確保する必要がなくなる、コードパ

ターンの目視による判定、識別が困難となる等の利点がある。

[0004] 上述したコードパターンの透明化（不可視化）の試みの1つとして、赤外線を中心に吸収するインクを用いて、赤外線吸収画像を形成することが知られている（例えば、特許文献1～4参照）。

[0005] 特許文献1：特開2008-144004号公報  
特許文献2：特開2013-189596号公報  
特許文献3：国際公開第2017/056760号  
特許文献4：国際公開第2018/034347号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、赤外線吸収画像の耐擦性及び赤外線吸収性をより向上させることが求められる場合がある。

[0007] 本開示の課題は、耐擦性及び赤外線吸収性に優れた赤外線吸収画像を形成できる、赤外線吸収画像形成用インクジェットインク及び赤外線吸収画像形成方法、並びに、耐擦性及び赤外線吸収性に優れた赤外線吸収画像を備える記録物を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 下記式（1）で表される赤外線吸収材料と、

樹脂粒子と、

水溶性有機溶剤と、

融点が50℃以上であり分子量が3000未満である水溶性有機化合物X

1と、

界面活性剤と、

水と、

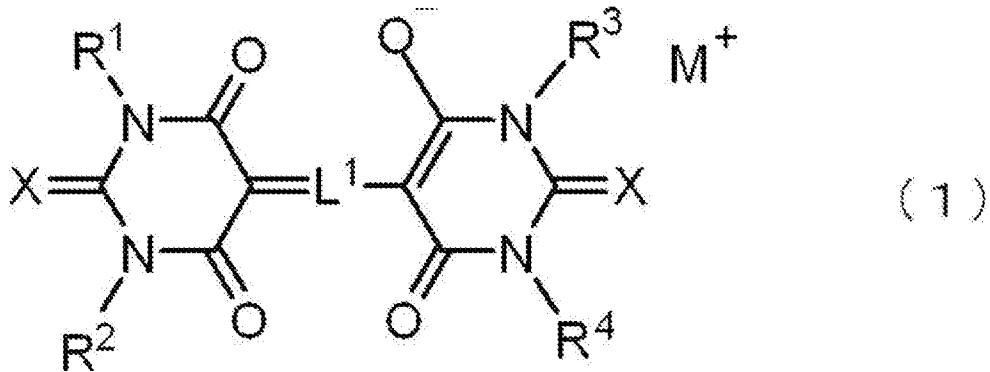
を含有し、

赤外線吸収画像形成用インクジェットインクの全量に対する水溶性有機溶剤の含有量が10質量%以上26質量%以下であり、

赤外線吸収画像形成用インクジェットインクの全量に対する水溶性有機化合物X 1の含有量が、1質量%以上8質量%以下であり、

25℃における表面張力が18mN/m以上30mN/m以下である赤外線吸収画像形成用インクジェットインク。

[0009] [化1]



[0010] 式(1)中、M<sup>+</sup>は、プロトン、一価のアルカリ金属カチオン又は有機カチオンを表し、L<sup>1</sup>は、5個又は7個のメチン基からなるメチン鎖を表し、メチン鎖の中央のメチン基に置換基を有し、

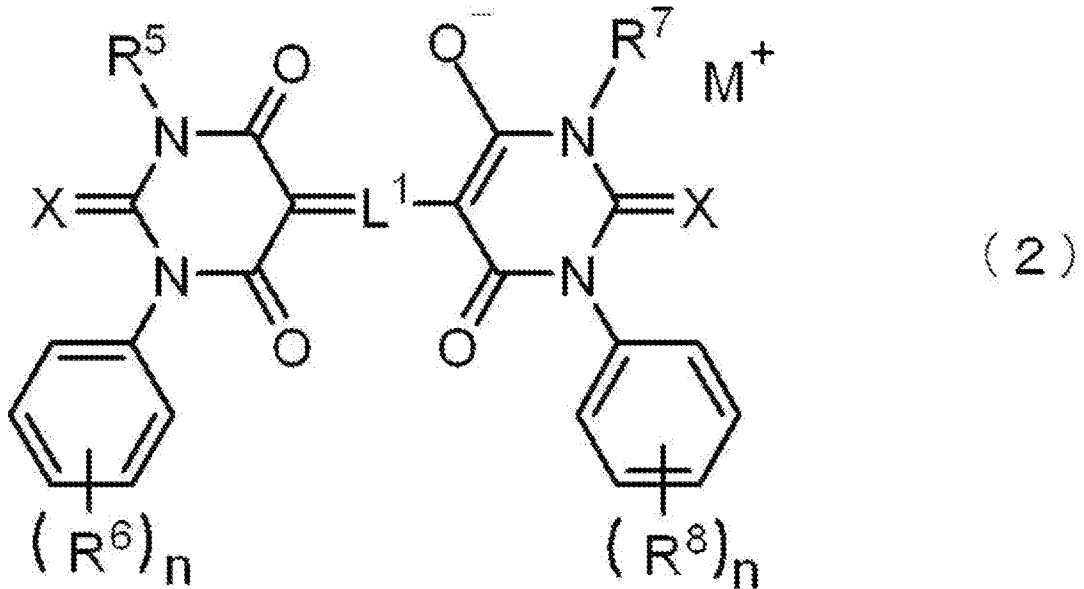
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又は一価のヘテロ環基を表し、

Xは、それぞれ独立に、O原子、S原子又はSe原子を表す。

[0011] <2> 式(1)で表される赤外線吸収材料が、下記式(2)で表される赤外線吸収材料である<1>に記載の赤外線吸収画像形成用インクジェットインク。

[0012]

[化2]



[0013] 式(2)中、 $M^+$ は、プロトン、一価のアルカリ金属カチオン又は有機カチオンを表し、 $L^1$ は、5個又は7個のメチン基からなるメチン鎖を表し、メチン鎖の中央のメチン基に置換基を有し、

$R^5$ 及び $R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又は一価のヘテロ環基を表し、

$R^6$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立に、アルキル基、ハロゲン原子、アルケニル基、アリール基、一価のヘテロ環基、ニトロ基、シアノ基、 $-OR^{L3}$ 、 $-C(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)OR^{L3}$ 、 $-OC(=O)R^{L3}$ 、 $-N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)OR^{L3}$ 、 $-OC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-SR^{L3}$ 、 $-S(=O)_2R^{L3}$ 、 $-S(=O)_2OR^{L3}$ 、 $-NHS(=O)_2R^{L3}$ 、又は、 $-S(=O)_2N(R^{L3})_2$ を表し、 $R^{L3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又は一価のヘテロ環基を表し、

$n$ は、それぞれ独立に、1~5の整数を表し、

$X$ は、それぞれ独立に、O原子、S原子又はSe原子を表す。

[0014] <3> 式(2)中、 $R^6$ 及び $R^8$ が、それぞれ独立に、 $-NHC(=O)R^{L3}$ である<2>に記載の赤外線吸収画像形成用インクジェットインク。

<4> 水溶性有機溶剤中に占める、沸点200℃以下の水溶性有機溶剤L

1の割合が、70質量%以上である<1>~<3>のいずれか1つに記載の赤外線吸収画像形成用インクジェットインク。

<5> 水溶性有機化合物X1が、尿素及びトリメチロールプロパンの少なくとも一方を含む<1>~<4>のいずれか1つに記載の赤外線吸収画像形成用インクジェットインク。

<6> 基材上に、<1>~<5>いずれか1つに記載の赤外線吸収画像形成用インクジェットインクを、インクジェット法によって付与して赤外線吸収画像を形成する工程を含む赤外線吸収画像形成方法。

<7> 赤外線吸収画像を形成する工程の前に、基材上に、凝集剤を含有する処理液を付与する工程を含み、

赤外線吸収画像を形成する工程は、基材上の処理液が付与された領域上の少なくとも一部に赤外線吸収画像形成用インクジェットインクを付与して赤外線吸収画像を形成する<6>に記載の赤外線吸収画像形成方法。

<8> 処理液を付与する工程は、基材上に処理液を、インクジェット法により、パターン画像状に付与する<7>に記載の赤外線吸収画像形成方法。

<9> 基材と、

基材上に配置され、<1>~<5>のいずれか1つに記載の赤外線吸収画像形成用インクジェットインクの乾燥物である赤外線吸収画像と、  
を備える記録物。

## 発明の効果

[0015] 本開示によれば、耐擦性及び赤外線吸収性に優れた赤外線吸収画像を形成できる、赤外線吸収画像形成用インクジェットインク及び赤外線吸収画像形成方法、並びに、耐擦性及び赤外線吸収性に優れた赤外線吸収画像を備える記録物が提供される。

## 発明を実施するための形態

[0016] 本開示において「~」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載

された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する上記複数の物質の合計量を意味する。

また、本開示において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本開示において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

また、本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0017] 本開示における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本開示における化学構造式は、水素原子を省略した簡略構造式で記載する場合もある。

本開示において、“（メタ）アクリレート”はアクリレート及びメタクリレートを表し、“（メタ）アクリル”はアクリル及びメタクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイル及びメタクリロイルを表す。

[0018] [赤外線吸収画像形成用インクジェットインク]

本開示の赤外線吸収画像形成用インクジェットインク（以下、単に「インク」ともいう）は、

下記式（1）で表される赤外線吸収材料と、

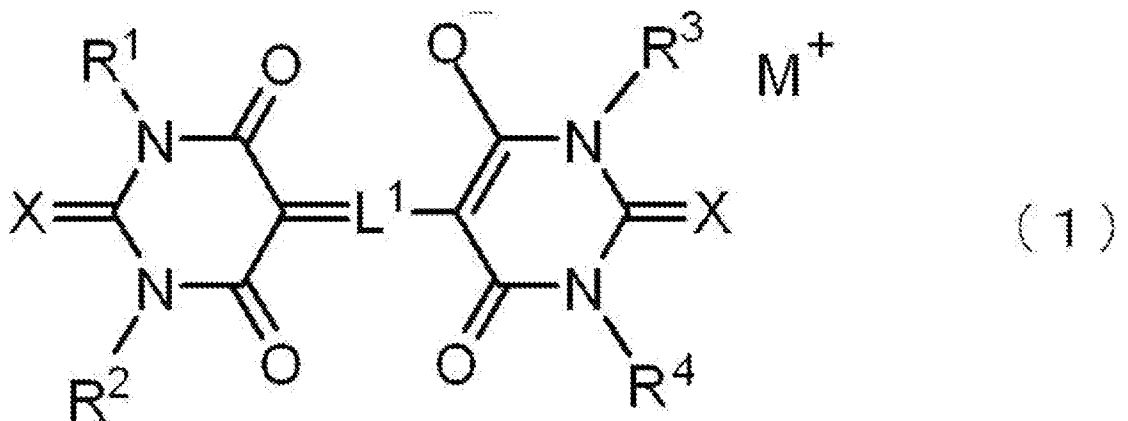
樹脂粒子と、  
 水溶性有機溶剤と、  
 融点が50℃以上であり分子量が3000未満である水溶性有機化合物X  
 1と、  
 界面活性剤と、  
 水と、  
 を含有し、

赤外線吸収画像形成用インクジェットインクの全量に対する水溶性有機溶剤の含有量が10質量%以上26質量%以下であり、

赤外線吸収画像形成用インクジェットインクの全量に対する水溶性有機化合物X1の含有量が、1質量%以上8質量%以下であり、

25℃における表面張力（以下、単に「表面張力」ともいう）が18mN/m以上30mN/m以下である。

[0019] [化3]



[0020] 式(1)中の各符号の意味は、後述する。

[0021] 本開示のインクによれば、耐擦性及び赤外線吸収性に優れた赤外線吸収画像を形成できる。

[0022] 赤外線吸収画像が赤外線吸収性に優れるという効果が得られる理由は、以下のように推測される。

基材上に本開示のインクを付与して赤外線吸収画像を形成した際、赤外線吸収画像中では、式(1)で表される赤外線吸収材料（以下、「特定赤外線

吸収材料」ともいう)のJ会合体が形成されていると考えられる。これにより、赤外線吸収画像において、優れた赤外線吸収性が実現されると考えられる。

[0023] 本開示のインクでは、  
水溶性有機溶剤の含有量が26質量%以下に制限されていること、  
水溶性有機化合物X1(即ち、融点が50℃以上であり分子量が3000未満である水溶性有機化合物)の含有量が1質量%以上8質量%以下であること、及び、  
インクの表面張力が30mN/m以下に制限されていること  
により、基材に付与される前のインク中においても、特定赤外線吸収材料のJ会合体の形成がある程度促され、これにより、インクによって形成された赤外線吸収画像中でのJ会合体の形成性及び安定性が高まり、その結果、赤外線吸収画像において、優れた赤外線吸収性が実現されると考えられる。

[0024] また、赤外線吸収画像が耐擦性に優れるという効果に対しては、  
インク中における水溶性有機溶剤の含有量が26質量%以下に制限されていること、  
インク中における水溶性有機化合物X1の含有量が8質量%以下に制限されていること、及び、  
インクの表面張力が30mN/m以下に制限されていること  
が寄与していると考えられる。  
即ち、インク中における水溶性有機溶剤の含有量が26質量%以下に制限されていることにより、基材上でのインクの乾燥性が高まり、その結果、赤外線吸収画像の耐擦性が高められると考えられる。  
更に、インク中における水溶性有機化合物X1の含有量が8質量%以下であることにより、基材上での乾燥後のインク中への残存量が低く保たれ、これにより、赤外線吸収画像の耐擦性が高められると考えられる。  
更に、インクの表面張力が30mN/m以下に制限されていることにより、インクが基材上へ着弾した後に濡れ広がりやすいため乾燥しやすく、これ

により、赤外線吸収画像の耐擦性が高められると考えられる。

[0025] また、本開示のインクでは、水溶性有機化合物 X 1 の含有量が 1 質量%以上であることにより、インクジェットヘッドのノズル近傍でのインクの乾燥固化が抑制され、その結果、インクジェットインクの性能として求められる、インクジェットヘッドからの吐出性が確保される。

[0026] 本開示において、「赤外線吸収画像」とは、不可視性を有し（即ち、目視で視認されにくく）、かつ、赤外線を吸収する画像を意味する。

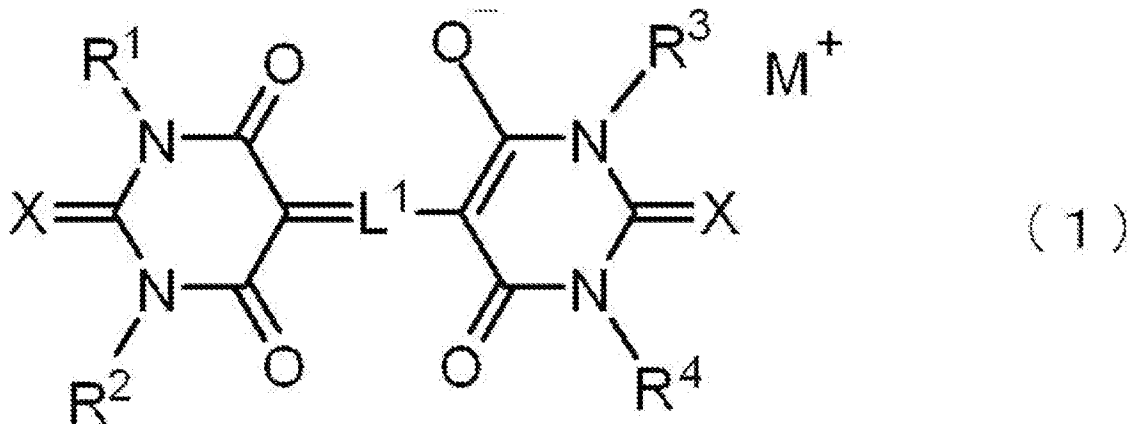
「赤外線吸収画像」の好ましい分光特性（極大吸収波長、最大吸収波長等）については、後述する「記録物」の項で説明する。

[0027] 以下、本開示のインクに含有され得る各成分について説明する。

[0028] <特定赤外線吸収材料>

本開示のインクは、特定赤外線吸収材料、即ち、式（1）で表される赤外線吸収材料を少なくとも 1 種含有する。

[0029] [化4]



[0030] 式（1）中、M<sup>+</sup>は、プロトン、一価のアルカリ金属カチオン又は有機カチオンを表し、L<sup>1</sup>は、5個又は7個のメチン基からなるメチン鎖を表し、メチン鎖の中央のメチン基に置換基を有し、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又は一価のヘテロ環基を表し、

Xは、それぞれ独立に、O原子、S原子又はSe原子を表す。

[0031] (M<sup>+</sup>)

式(1)中、 $M^+$ は、プロトン、一価のアルカリ金属カチオン又は有機カチオンを表す。

上記一価のアルカリ金属カチオンの例としては、特に限定されないが、リチウムイオン ( $Li^+$ )、ナトリウムイオン ( $Na^+$ )、カリウムイオン ( $K^+$ )、ルビジウムイオン ( $Rb^+$ )、セシウムイオン ( $Cs^+$ ) 及びフランシウムイオン ( $Fr^+$ ) が挙げられ、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Rb^+$ 、及び、 $Cs^+$  が好ましく、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Rb^+$ 、及び、 $Cs^+$  がより好ましく、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$  が更に好ましい。

上記有機カチオンは、一価の有機カチオンであっても多価の有機カチオンであってもよいが、一価の有機カチオンが好ましい。

上記有機カチオンの例としては、テトラアルキルアンモニウムイオン、トリアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、及び、 $N$ -メチルピリジニウムイオン、及び、 $N$ -エチルピリジニウムイオン等が挙げられ、トリアルキルアンモニウムイオンが好ましく、トリエチルアンモニウムイオンがより好ましい。

また、有機カチオンとしては、分散容易性の観点から、多価の有機カチオンも使用することが可能である。多価の有機カチオンとしては、 $N$ 、 $N$ 、 $N'$ 、 $N'$ -テトラメチルエチレンジアンモニウム、カチオンマスターPD-7 (四日市合成(株)製)等が挙げられる。

$M^+$ は、対カチオンであって、 $M^+$ が存在することにより、式(1)により表される化合物全体が電氣的に中性となる。

[0032] ( $L^1$ )

式(1)中、 $L^1$ は、5個又は7個のメチン基からなるメチン鎖を表し、上記メチン鎖の中央のメチン基に置換基を有する。

置換基としては特に制限はないが、下記式Aにより表される置換基が好ましい。

[0033] \* -  $S^A$  -  $T^A$       式A

[0034] 式A中、 $S^A$ は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基

、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{L1}-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^{L1}-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-OR^{L2}-$ 、又は、これらの少なくとも2つを組み合わせてなる基を表し、 $R^{L1}$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基又は一価のヘテロ環基を表し、 $R^{L2}$ は、アルキレン基、アリーレン基又は二価のヘテロ環基を表し、 $T^A$ は、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、一価のヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、カルボキシ基、アミノ基、チオール基、スルホ基、ホスホリル基、ポリル基、ビニル基、エチニル基、トリアルキルシリル基又はトリアルコキシシリル基を表し、 $S^A$ が単結合又はアルキレン基を表し、かつ、 $T^A$ がアルキル基を表す場合は、 $S^A$ と $T^A$ に含まれる炭素数の総和が3以上であり、\*は、上記メチン鎖の中央のメチン基との結合部位である。

[0035] 上記メチン鎖は、好ましくは、5個のメチン基からなる。

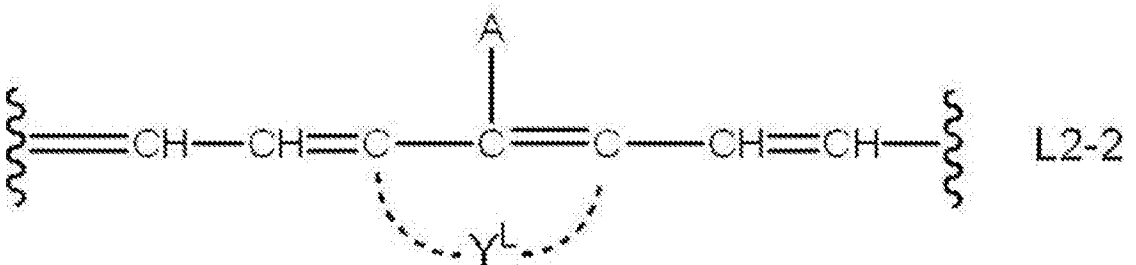
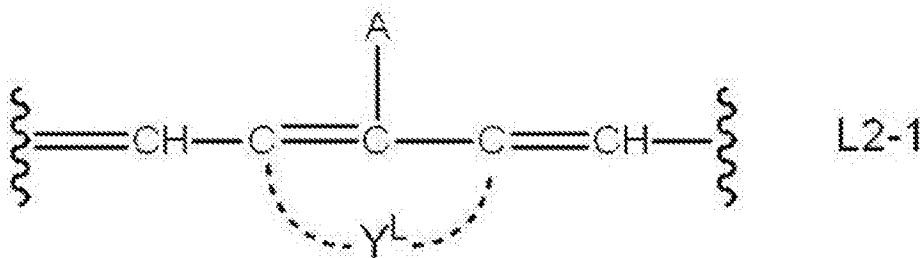
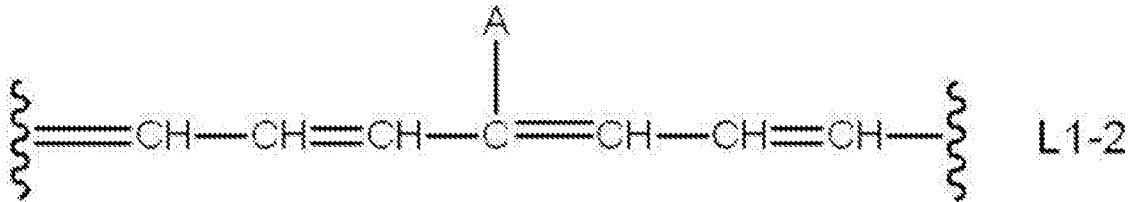
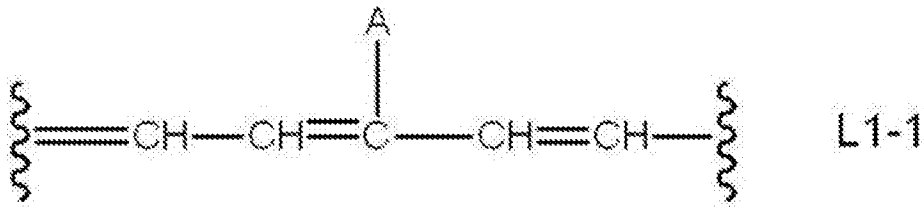
[0036]  $L^1$ において、上記メチン鎖の中央のメチン基以外のメチン基は、置換されていてもよいが、置換されていないことが好ましい。

メチン鎖は任意の位置で架橋構造を有していてもよい。例えば、メチン基の両隣の炭素が架橋されて環構造を形成していてもよい。上記環構造としては、特に限定されないが、脂肪族環が好ましく、5員環の脂肪族環又は6員環の脂肪族環が好ましい。

[0037]  $L^1$ としては、下記式L1-1、L1-2、L2-1又はL2-2により表される基であることが好ましく、下記式L1-1又は式L1-2により表される基であることがより好ましい。

[0038]

[化5]

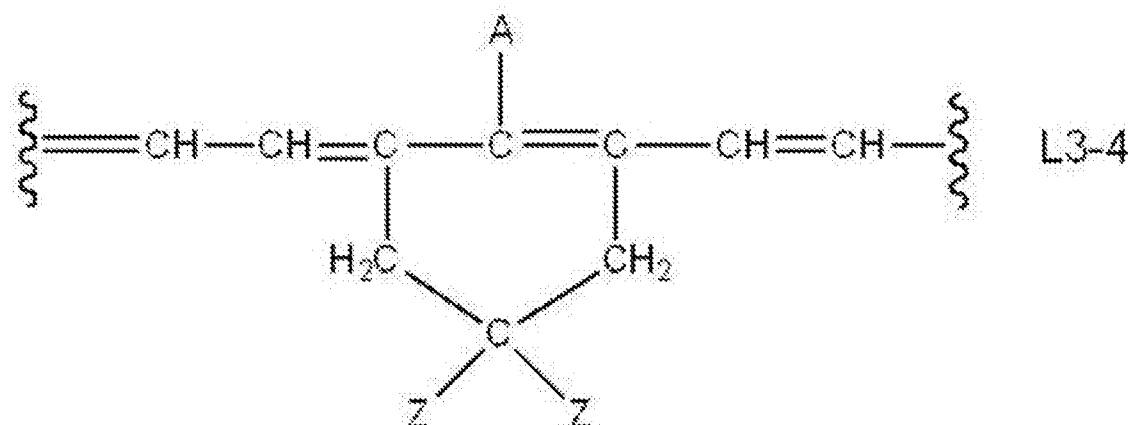
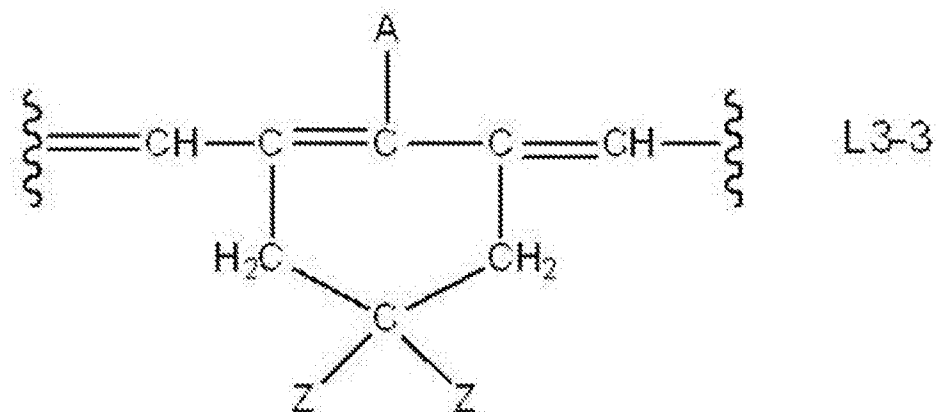
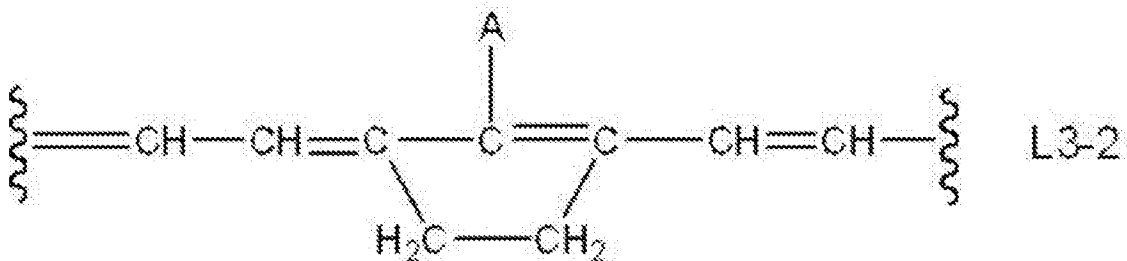
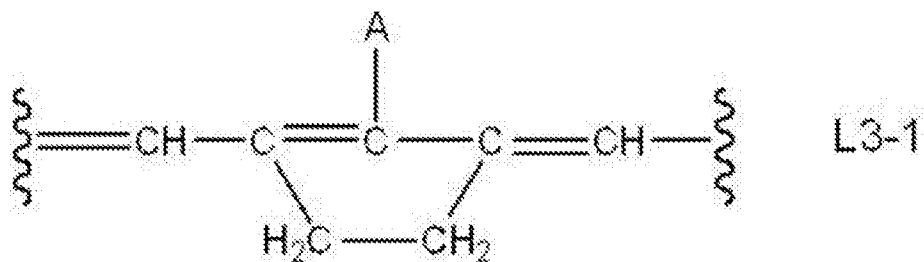


[0039] 式L1-1、式L1-2、式L2-1、及び、式L2-2中、Aは、式Aにより表される置換基を表し、波線部は、それぞれ独立に、式(1)中のL<sup>1</sup>以外の構造との結合位置をそれぞれ表す。

Y<sup>L</sup>は、脂肪族環、又は、ヘテロ環を形成する非金属原子群を表し、脂肪族環を表す非金属原子群を表すことが好ましい。Y<sup>L</sup>としては、アルキル基が好ましく、アルキル基としては、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{Z})_2-\text{CH}_2-$ などが挙げられる。上記脂肪族環としては、5員環の脂肪族環又は6員環の脂肪族環の炭化水素環が好ましい。

上記式L2-1又はL2-2により表される基としては、下記式L3-1～式L3-4により表される基が好ましい。

[0040] [化6]



[0041] 上記式L3-1～式L3-4中、Aは、式Aにより表される置換基を表し、波線部は、それぞれ独立に、式(1)中のL'以外の構造との結合位置をそれぞれ表す。

Zは、水素原子又はアルキル基を表し、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。2つのZは結合して環構造を形成してもよい。

[0042] 一式Aで表される置換基—

ここで、前述の式Aで表される置換基の好ましい態様について説明する。

式A中、S<sup>A</sup>は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、—O—、—S—、—NR<sup>L1</sup>—、—C(=O)—、—C(=O)O—、—C(=O)NR<sup>L1</sup>—、—S(=O)<sub>2</sub>—、—OR<sup>L2</sup>—、又は、これらの少なくとも2つを組み合わせてなる基を表す。

S<sup>A</sup>は、得られる赤外線吸収画像の不可視性向上の観点から、単結合、アルキレン基、アルケニレン基又はアルキニレン基であることが好ましく、単結合であることがより好ましい。

上記アルキレン基は、炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、炭素数1～4のアルキレン基がより好ましく、メチレン基又はエチレン基が更に好ましい。

上記アルケニレン基は、炭素数2～10のアルケニレン基が好ましく、炭素数2～4のアルケニレン基がより好ましく、炭素数2又は3のアルケニレン基が更に好ましい。

上記アルキニレン基は、炭素数2～10のアルキニレン基が好ましく、炭素数2～4のアルキニレン基がより好ましく、炭素数2又は3のアルキニレン基が更に好ましい。

上記アルキレン基、アルケニレン基、及び、アルキニレン基は、直鎖状であっても分岐構造を有していてもよく、それぞれの基に含まれる炭素原子の一部又は全部が環状構造を形成していてもよい。上記内容は、本開示におけるアルキレン基、アルケニレン基、及び、アルキニレン基の記載において、特別の記載がない限り、同様である。

上記—C(=O)O—は、炭素原子がL<sup>1</sup>との結合側であり、かつ、酸素原子がT<sup>A</sup>との結合側であってもよいし、その逆であってもよい。

上記-C(=O)NR<sup>L1</sup>-は、炭素原子がL<sup>1</sup>との結合側であり、かつ、窒素原子がT<sup>A</sup>との結合側であってもよいし、その逆であってもよい。

[0043] 上記R<sup>L1</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基又は一価のヘテロ環基を表し、水素原子、アルキル基又はアリール基が好ましく、水素原子がより好ましい。

上記アルキル基としては、炭素数1~10のアルキル基が好ましく、炭素数1~4のアルキル基がより好ましく、炭素数1又は2のアルキル基が更に好ましい。

上記アルキル基は、直鎖状であっても分岐構造を有していてもよく、アルキル基に含まれる炭素原子の一部又は全部が環状構造を形成していてもよい。上記内容は、本開示におけるアルキル基の記載において、特別の記載がない限り、同様である。

上記アリール基としては、炭素数6~20のアリール基が好ましく、フェニル基又はナフチル基がより好ましい。

本開示において、一価のヘテロ環基とは、ヘテロ環式化合物から1つの水素原子を除いた基をいい、二価のヘテロ環基とは、ヘテロ環式化合物から2つの水素原子を除いた基をいう。

上記一価のヘテロ環基におけるヘテロ環は、5員環又は6員環であることが好ましい。また、上記ヘテロ環は、脂肪族環、芳香族環又は他のヘテロ環と縮合環を形成していてもよい。

上記ヘテロ環におけるヘテロ原子としては、N原子、O原子、及びS原子が挙げられ、N原子が好ましい。

上記ヘテロ環としては、ピリジン環、ピペリジン環、フラン環、フルフラン環、チオフェン環、ピロール環、キノリン環、モルホリン環、インドール環、イミダゾール環、ピラゾール環、カルバゾール環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、インドリン環、ピロリドン環、チアゾール環、ピラジン環、チアジアジン環、ベンゾキノリン環及びチアジアゾール環が挙げられる。

[0044]  $R^{L2}$ は、アルキレン基、アリーレン基又は二価のヘテロ環基を表し、アルキレン基であることが好ましい。

上記アルキレン基は、炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、炭素数1～4のアルキレン基がより好ましく、炭素数1又は2のアルキレン基が更に好ましい。

上記アリーレン基は、炭素数6～20のアリーレン基が好ましく、フェニレン基又はナフチレン基がより好ましく、フェニレン基が更に好ましい。

上記二価のヘテロ環基としては、 $R^{L1}$ における一価のヘテロ環基から更にもう一つ水素を除いた構造が好ましい。

[0045] 式A中、 $T^A$ は、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、一価のヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、カルボキシ基、アミノ基、チオール基、スルホ基、ホスホリル基、ボリル基、ビニル基、エチニル基、トリアルキルシリル基又はトリアルコキシシリル基を表し、アリール基、一価のヘテロ環基又はトリアルキルシリル基が好ましい。ヘテロ環基としては、酸素原子または窒素原子を含むヘテロ環基が好ましい。フェニル基、ピリジル基がより好ましい。

上記ハロゲン原子としては、フッ素原子（F原子）、塩素原子（Cl原子）、臭素原子（Br原子）及びヨウ素原子（I原子）が挙げられ、Cl原子又はBr原子が好ましく、Cl原子がより好ましい。

上記アルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましく、炭素数1又は2のアルキル基が更に好ましい。

$T^A$ がアルキル基を表す場合、 $T^A$ はメチン鎖中の他の炭素原子と環構造を形成していてもよい。上記環構造としては、5員環又は6員環が好ましい。

上記アリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、フェニル基又はナフチル基がより好ましく、フェニル基が更に好ましい。アリール基は、さらに置換基を有していてもよい。アリール基に導入可能な置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、アルケニル基、アリール基、一価の

ヘテロ環基、ニトロ基、シアノ基、 $-OR^{L3}$ 、 $-C(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)OR^{L3}$ 、 $-OC(=O)R^{L3}$ 、 $-N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)OR^{L3}$ 、 $-OC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-SR^{L3}$ 、 $-S(=O)_2R^{L3}$ 、 $-S(=O)_2OR^{L3}$ 、 $-NHS(=O)_2R^{L3}$ 、又は、 $-S(=O)_2N(R^{L3})_2$ 等が挙げられ、なかでも、アルキル基、アリール基、一価のヘテロ環基、ニトロ基、シアノ基、 $-OR^{L3}$ 、 $-N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)OR^{L3}$ 、 $-NHC(=O)N(R^{L3})_2$ が好ましい。

上記一価のヘテロ環基におけるヘテロ環は、5員環又は6員環であることが好ましい。また、上記ヘテロ環は、脂肪族環、芳香族環又は他のヘテロ環と縮合環を形成していてもよい。

上記ヘテロ環におけるヘテロ原子としては、N原子、O原子、及びS原子が挙げられ、N原子が好ましい。

上記ヘテロ環としては、ピリジン環、トリアジン環、ピペリジン環、フラン環、フルフラン環、メルドラム酸環、バルビツール酸環、スクシンイミド環、チオフェン環、ピロール環、キノリン環、モルホリン環、チオモルホリン環、インドール環、イミダゾール環、ピラゾール環、カルバゾール環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、インドリン環、ピロリドン環、チアゾール環、ピラジン環、チアジアジン環、ベンゾキノリン環及びチアジアゾール環が挙げられる。

上記ヘテロ環は塩構造を形成していてもよい。例えば、ピリジン環はピリジニウム塩を形成していてもよく、ピリジニウムイオンとして存在してもよい。

上記アリール基又は一価のヘテロ環基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、一価のヘテロ環基、ニトロ基、シアノ基、 $-OR^T$ 、 $-C(=O)R^T$ 、 $-C(=O)OR^T$ 、 $-OC(=O)R^T$ 、 $-N(R^T)$

)<sub>2</sub>、 $-NHC(=O)R^T$ 、 $-C(=O)N(R^T)_2$ 、 $-NHC(=O)OR^T$ 、 $-OC(=O)N(R^T)_2$ 、 $-NHC(=O)N(R^T)_2$ 、 $-SR^T$ 、 $-S(=O)_2R^T$ 、 $-S(=O)_2OR^T$ 、 $-NHS(=O)_2R^T$ 、又は、 $-S(=O)_2N(R^T)_2$ が挙げられる。

[0046]  $R^T$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又は一価のヘテロ環基を表し、水素原子、アルキル基、又は、アリール基が好ましい。

$R^T$ におけるアルキル基としては、炭素数1~12のアルキル基が好ましく、炭素数1~6のアルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましい。

$R^T$ に、おけるアリール基としては、炭素数6~20のアリール基が好ましく、フェニル基又はナフチル基がより好ましく、フェニル基が更に好ましい。

$R^T$ における一価のヘテロ環基におけるヘテロ環は、5員環又は6員環であることが好ましい。また、上記ヘテロ環は、脂肪族環、芳香族環又は他のヘテロ環と縮合環を形成していてもよい。

上記ヘテロ環におけるヘテロ原子としては、N原子、O原子、及びS原子が挙げられ、N原子が好ましい。

上記ヘテロ環としては、ピリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、ピロリジン環、フラン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、チオフェン環、ピロール環、キノリン環、モルホリン環、インドール環、イミダゾール環、ピラゾール環、カルバゾール環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、インドリン環、ピロリドン環、チアゾール環、ピラジン環、チアジジン環、ベンゾキノリン環及びチアジアゾール環が挙げられる。

上記一価のヘテロ環基は、更に置換基を有していてもよい。置換基としては、 $R^T$ により表される基が挙げられ、好ましい態様も同様である。

[0047] 上記アミノ基としては、アミノ基、又は置換アミノ基が含まれ、ジアリールアミノ基又は、ジヘテロアリールアミノ基が好ましい。

置換アミノ基における置換基としては、アルキル基、アリール基又は一価

のヘテロ環基が挙げられる。上記アルキル基、アリアル基又は一価のヘテロ環基は、 $T^A$ におけるアルキル基、アリアル基又は一価のヘテロ環基と同義であり、好ましい態様も同様である

上記トリアルキルシリル基としては、アルキル基の炭素数が1~10のトリアルキルシリル基が好ましく、アルキル基の炭素数が1~4のトリアルキルシリル基がより好ましい。例えば、トリメチルシリル基、ジメチルブチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基等が好ましく挙げられる。

トリアルコキシシリル基としては、アルコキシ基の炭素数が1~10のトリアルコキシシリル基が好ましく、アルコキシ基の炭素数が1~4のトリアルコキシシリル基がより好ましい。例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等が好ましく挙げられる。

[0048]  $S^A$ が単結合又はアルキレン基を表し、かつ、 $T^A$ がアルキル基を表す場合は、 $S^A$ と $T^A$ に含まれる炭素数の総和が3以上である。上記炭素数の総和は、得られる赤外線吸収画像の不可視性の観点から、4以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましい。

$S^A$ が単結合又はアルキレン基を表し、かつ、 $T^A$ がアルキル基を表す場合に、炭素数の総和が3以上であれば、得られる赤外線吸収画像の不可視性に優れる。

また、上記炭素数の総和は、分散容易性の観点から、20以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましい。

なかでも、分散性の観点から、式A中、末端の $T^A$ が窒素原子を含むヘテロ環、アリアル基、及びハロゲン原子が好ましい。また、アルキル基、アリアル基等がさらに置換基を有することで、分散性及び特定赤外線吸収材料の吸収波長、なかでも極大吸収波長を好ましい範囲に調整し易い。

[0049] 上記式Aにより表される置換基の具体例としては、下記置換基A-1~A-48が挙げられる。ただし、上記式Aにより表される置換基は、これに限定されるものではない。

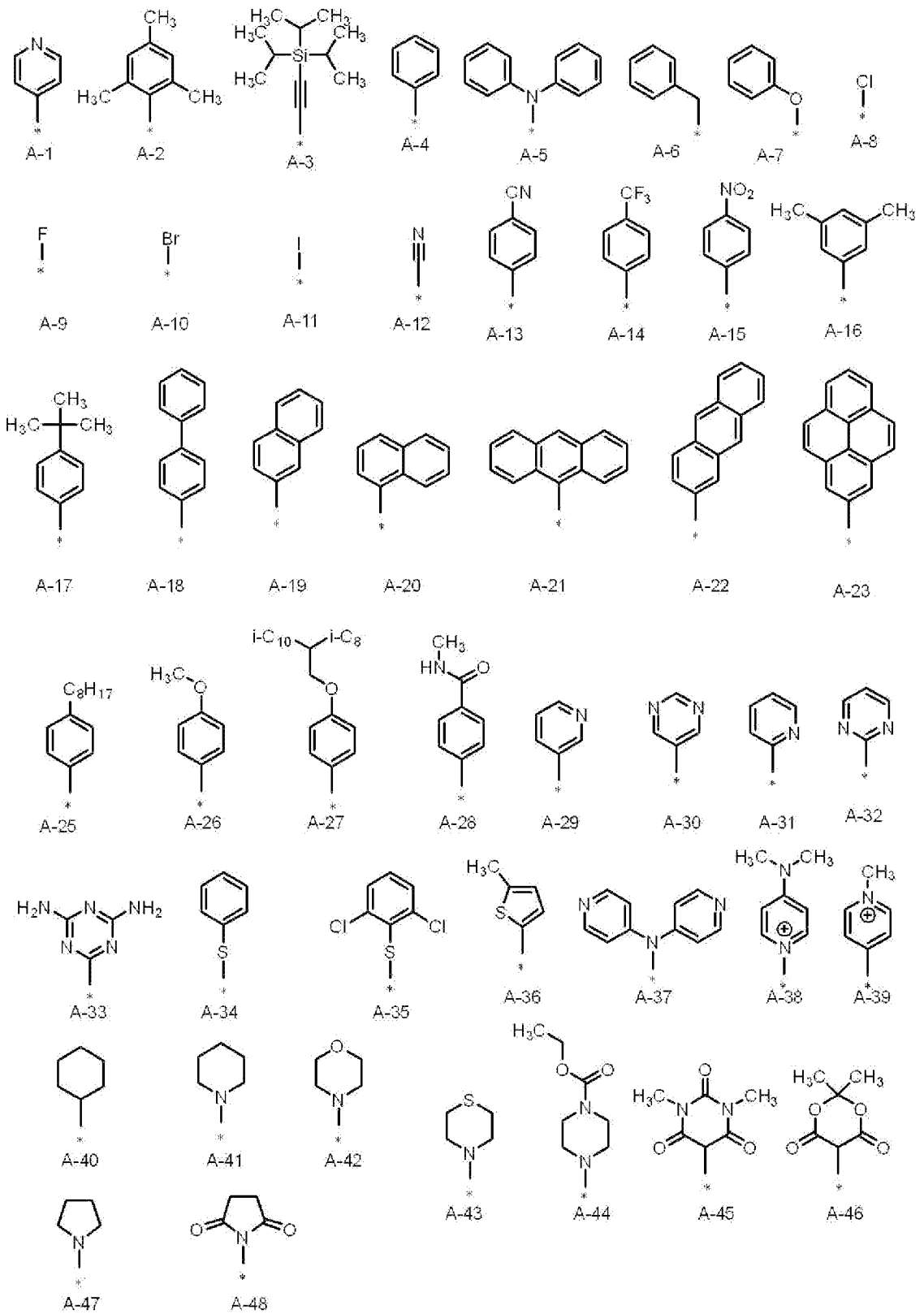
下記置換基 A-1 ~ A-48 中、 $i-C_{10}$  はイソデシル基を表し、 $i-C_8$  はイソオクチル基を表し、\* は一般式 1 における L<sup>1</sup> との結合部位を示している。

下記置換基 A-1 ~ A-48 のうち、分散性の観点から、  
A-1、A-2、A-4、A-7、A-8、A-12、A-13、A-14、  
A-15、A-16、A-20、A-26、A-28、A-29、A-30、  
A-31、A-32、A-34、A-39、A-41、A-42、A-43、  
A-44、A-45、A-47、又は A-48 が好ましく、  
A-1、A-2、A-4、A-7、A-8、A-13、A-14、A-15、  
A-26、A-28、A-29、A-30、A-31、A-32、A-34、  
A-39、又は A-42 がより好ましい。

また、特定赤外線吸収材料の吸収波長がより長波長側となるという観点から、A-1、A-2、A-4、A-5、A-6、A-7、A-8、A-20、  
A-34、A-39、A-41、A-42、A-45、又は A-48 が好ましく、A-1、A-2、A-4、A-8、A-39、又は A-42 がより好ましい。

[0050]

[化7]



[0051] (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>)

式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、アル

キル基、アリール基又は一価のヘテロ環基を表す。得られる近赤外線吸収画像の不可視性の観点からは、水素原子またはアリール基が好ましく、水素原子またはフェニル基がより好ましい。

[0052]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ におけるアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましい。

上記アルキル基は、置換基を有していることが好ましい。置換基としては、後述するアリール基における置換基の例から、アルキル基、ニトロ基及びシアノ基を除いた基が挙げられ、好ましい態様も同様である。

[0053]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ におけるアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、フェニル基又はナフチル基がより好ましく、フェニル基が更に好ましい。

上記アリール基は、無置換でもよいが、置換基を有していることが好ましい。置換基の導入位置としては、分散性及び会合安定性の観点から、式(1)における他の構造との結合部位に対して、メタ位、パラ位が好ましく、メタ位がより好ましい。なかでも、メタ位に極性基を有する態様がより好ましい。

アリール基に導入可能な置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、アルケニル基、アリール基、一価のヘテロ環基、ニトロ基、シアノ基、 $-OR^{L3}$ 、 $-C(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)OR^{L3}$ 、 $-OC(=O)R^{L3}$ 、 $-N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)OR^{L3}$ 、 $-OC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-SR^{L3}$ 、 $-S(=O)_2R^{L3}$ 、 $-S(=O)_2OR^{L3}$ 、 $-NHS(=O)_2R^{L3}$ 、又は、 $-S(=O)_2N(R^{L3})_2$ が挙げられる。

[0054] インクにおける特定赤外線吸収材料の分散性及び会合安定性をより向上させるという観点から、置換基としては、極性基が好ましい。

極性基としては、上記例示した置換基の中でも、ニトロ基、シアノ基、-

$OR^{L3}$ 、 $-C(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)OR^{L3}$ 、 $-OC(=O)R^{L3}$ 、 $-N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)OR^{L3}$ 、 $-OC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-SR^{L3}$ 、 $-S(=O)_2R^{L3}$ 、 $-S(=O)_2OR^{L3}$ 、 $-NHS(=O)_2R^{L3}$ 、又は、 $-S(=O)_2N(R^{L3})_2$ が好ましく挙げられ、なかでも、 $-NHC(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)OR^{L3}$ 、 $-OC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHS(=O)_2R^{L3}$ 、又は、 $-S(=O)_2N(R^{L3})_2$ がより好ましい。

[0055] また、赤外線吸収画像の耐光性及び耐湿熱性の観点から、置換基としては、水素結合性基が好ましい。

水素結合性基としては、上記置換基の中でも、 $-OH$ 、 $-C(=O)OH$ 、 $-NHC(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)OR^{L3}$ 、 $-OC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHS(=O)_2R^{L3}$ 、又は、 $-S(=O)_2N(R^{L3})_2$ が好ましく挙げられ、 $-NHC(=O)OR^{L3}$ がより好ましい。

[0056]  $R^{L3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又は一価のヘテロ環基を表し、水素原子、アルキル基、又は、アリール基が好ましい。

$R^{L3}$ におけるアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましい。

$R^{L3}$ におけるアルケニル基としては、炭素数2～10のアルケニル基が好ましく、炭素数2～4のアルケニル基がより好ましく、炭素数2又は3のアルケニル基が更に好ましい。

$R^{L3}$ におけるアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、フェニル基又はナフチル基がより好ましく、フェニル基が更に好ましい。

$R^{L3}$ における一価のヘテロ環基におけるヘテロ環は、5員環又は6員環で

あることが好ましい。また、上記ヘテロ環は、脂肪族環、芳香族環又は他のヘテロ環と縮合環を形成していてもよい。

上記ヘテロ環におけるヘテロ原子としては、N原子、O原子、及びS原子が挙げられ、N原子が好ましい。

上記ヘテロ環としては、ピリジン環、ピペリジン環、フラン環、フルフラン環、チオフェン環、ピロール環、キノリン環、モルホリン環、インドール環、イミダゾール環、ピラゾール環、カルバゾール環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、インドリン環、ピロリドン環、チアゾール環、ピラジン環、チアジアジン環、ベンゾキノリン環及びチアジアゾール環が挙げられる。

上記一価のヘテロ環基は、更に置換基を有していてもよい。置換基としては、 $R^{L3}$ により表される基が挙げられ、好ましい態様も同様である。

[0057]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ における一価のヘテロ環基におけるヘテロ環は、5員環又は6員環であることが好ましい。また、上記ヘテロ環は、脂肪族環、芳香族環又は他のヘテロ環と縮合環を形成していてもよい。

上記一価のヘテロ環におけるヘテロ原子としては、N原子、O原子、及びS原子が挙げられ、N原子が好ましい。

上記一価のヘテロ環としては、ピリジン環、ピペリジン環、フラン環、フルフラン環、チオフェン環、ピロール環、キノリン環、モルホリン環、インドール環、イミダゾール環、ピラゾール環、カルバゾール環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、インドリン環、ピロリドン環、チアゾール環、ピラジン環、チアジアジン環、ベンゾキノリン環及びチアジアゾール環が挙げられる。

上記一価のヘテロ環基は、置換基を有していることが好ましい。置換基としては、上記 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ がアリール基である場合の置換基と同様の基が挙げられ、好ましい態様も同様である。

[0058] また、赤外線吸収材料の分散性の観点から、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ よりなる群から選ばれた少なくとも1つが水素原子であることが好ましく、 $R^1$ 、 $R$

2、 $R^3$ 及び $R^4$ よりなる群から選ばれた2つが水素原子であることがさらに好ましい。

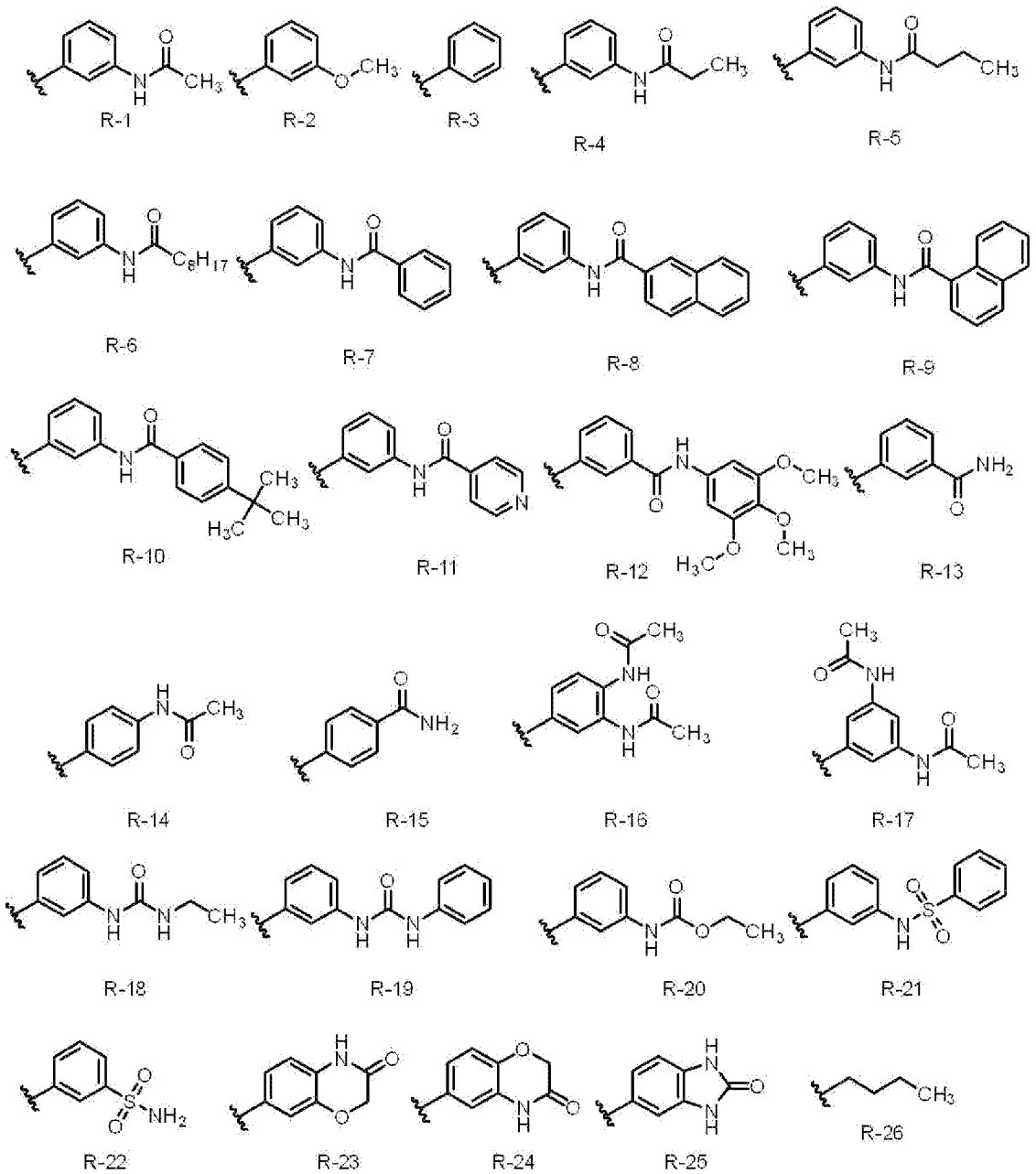
$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ よりなる群から選ばれた2つが水素原子である場合、 $R^1$ 及び $R^2$ の一方と、 $R^3$ 及び $R^4$ の一方とが水素原子であることが好ましい。

[0059] 更に、分散物を用いてインクを調製場合、インクの乾燥物である近赤外線吸収画像の不可視性がより良好となり、分散性と両立する観点から、 $R^1$ 及び $R^2$ の一方と、 $R^3$ 及び $R^4$ の一方とが水素原子であり、 $R^1$ 及び $R^2$ の他方と、 $R^3$ 及び $R^4$ の他方とがフェニル基であることがより好ましい。上記フェニル基は、上述の通り、置換基を有することがさらに好ましい。

[0060] 上記 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の具体例としては、下記置換基R-1～R-79が挙げられる。但し本開示における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はこれらに限定されない。下記置換基R-1～R-79のうち、会合安定性の観点からは、R-1、R-2、R-4、R-5、R-7、R-11、R-13、R-14、R-15、R-16、R-17、R-18、R-19、R-20、R-22、R-23、R-24、R-25、R-33、R-34、R-35、R-36、R-37、R-38、R-39、R-40、R-43、R-50、R-51、R-52、R-53、R-56、R-57、R-60、R-61、R-62、R-63、R-64、R-65、R-66、R-67、R-68、R-69、R-70、R-71、R-72、R-73、R-74、R-75、R-76、R-77、R-78、又はR-79が好ましく、R-1、R-4、R-5、R-7、R-11、R-13、R-16、R-17、R-18、R-19、R-20、R-22、R-24、R-25、R-37、R-38、R-43、R-50、R-51、R-52、R-53、R-56、R-60、R-61、R-62、R-63、R-64、R-65、R-66、R-67、R-69、R-70、R-71、R-72、R-73、R-74、R-75、R-76、R-77、R-78、又はR-79が更に好ましい。

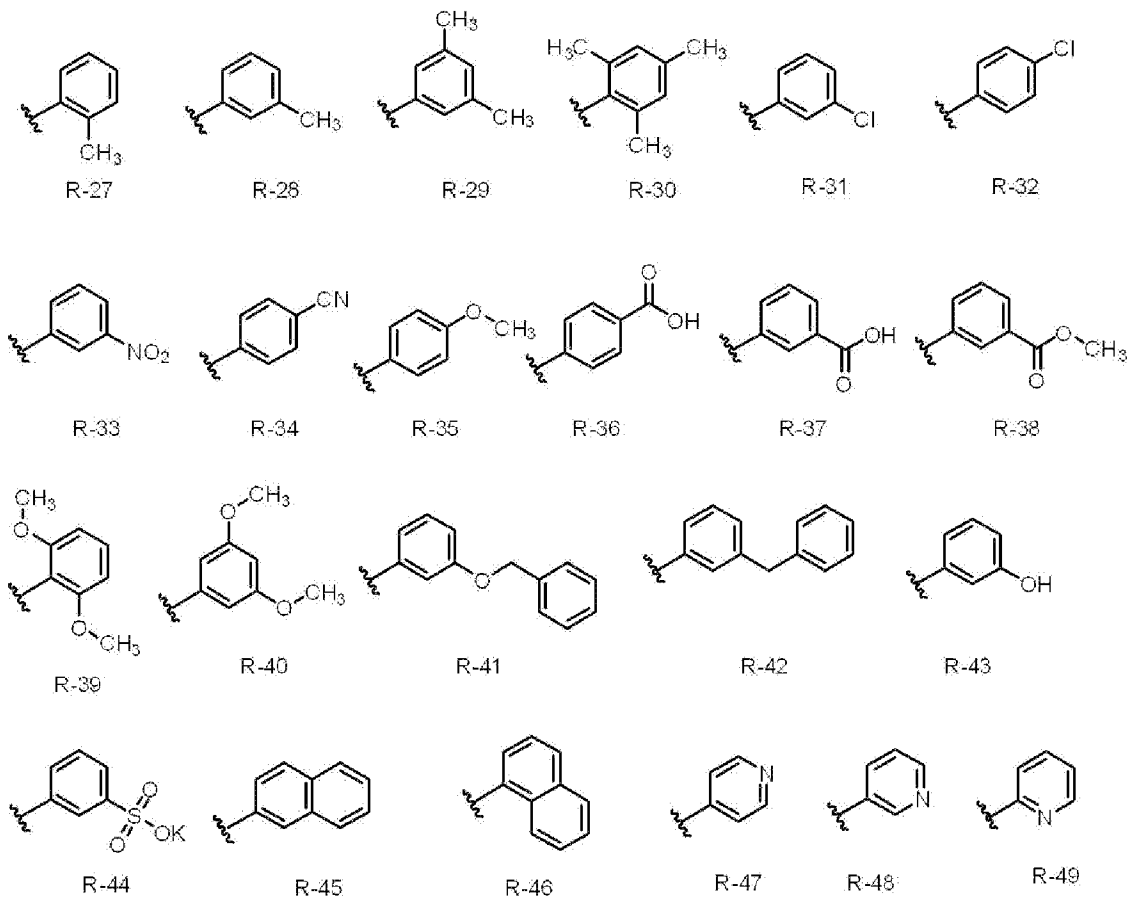
下記置換基の構造中、Meはメチル基を表す。

[0061] [化8]



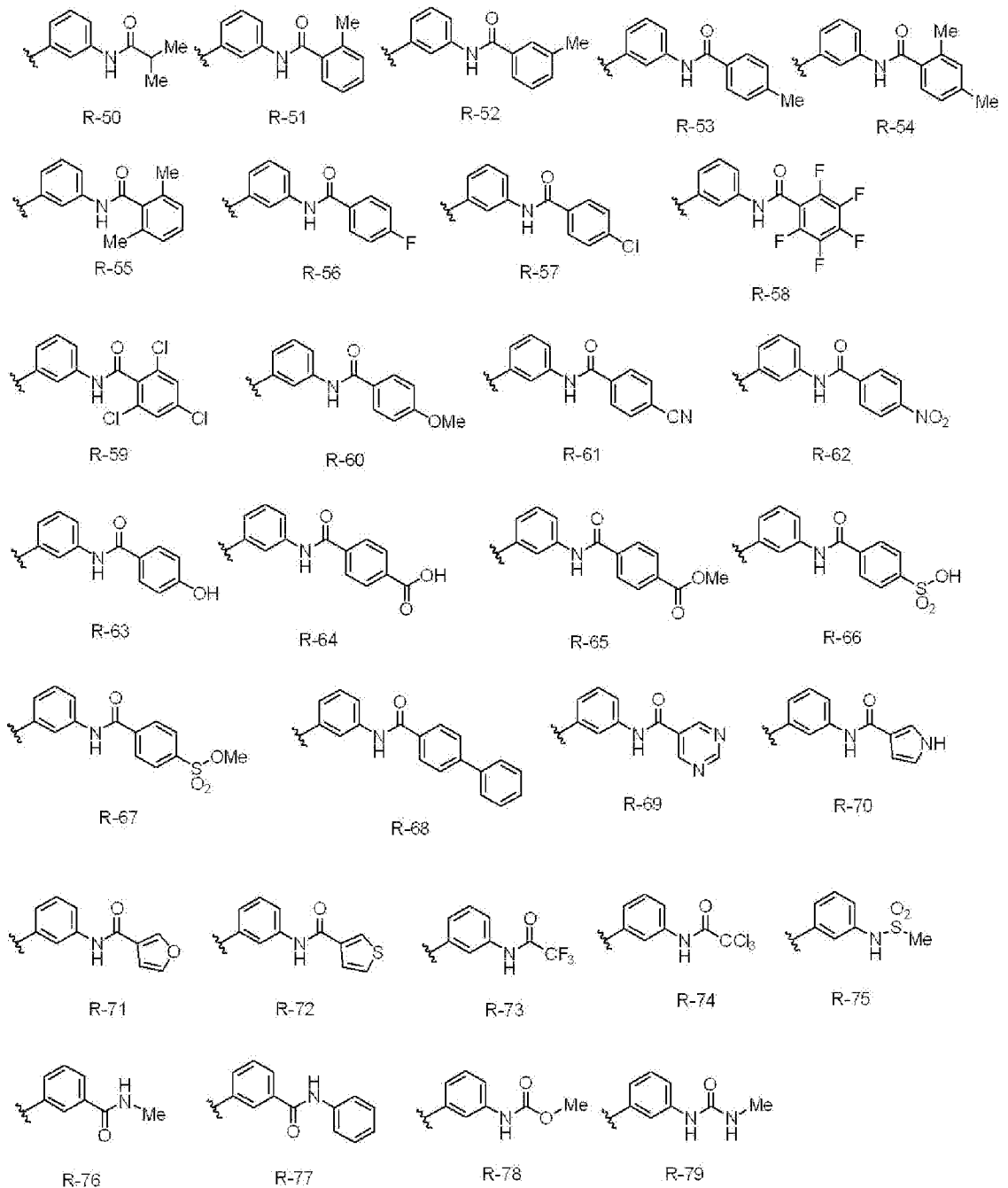
[0062]

[化9]



[0063]

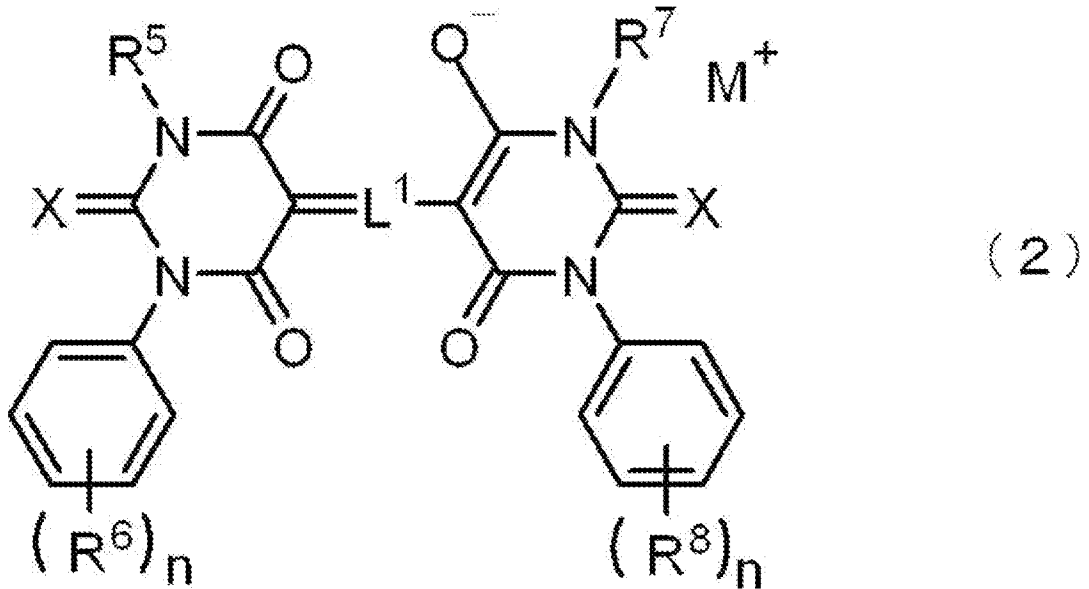
## [化10]



[0064] 上述した式（1）で表される赤外線吸収材料としては、下記式（2）で表される化合物が好ましい。これにより、赤外線吸収材料を含むインクの乾燥物である画像の吸収波長がより長波長にシフトし、より不可視性に優れた赤外線吸収性画像が得られる。

[0065]

[化11]



[0066] 式(2)中、 $M^+$ は、プロトン、一価のアルカリ金属カチオン又は有機カチオンを表し、 $L^1$ は、5個又は7個のメチン基からなるメチン鎖を表し、メチン鎖の中央のメチン基に置換基を有し、

$R^5$ 及び $R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又は一価のヘテロ環基を表し、

$R^6$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立に、アルキル基、ハロゲン原子、アルケニル基、アリール基、一価のヘテロ環基、ニトロ基、シアノ基、 $-OR^{L3}$ 、 $-C(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)OR^{L3}$ 、 $-OC(=O)R^{L3}$ 、 $-N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)OR^{L3}$ 、 $-OC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-SR^{L3}$ 、 $-S(=O)_2R^{L3}$ 、 $-S(=O)_2OR^{L3}$ 、 $-NHS(=O)_2R^{L3}$ 、又は、 $-S(=O)_2N(R^{L3})_2$ を表し、 $R^{L3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又は一価のヘテロ環基を表し、

$n$ は、それぞれ独立に、1~5の整数を表し、

$X$ は、それぞれ独立に、O原子、S原子又はSe原子を表す。

[0067] 式(2)中、 $L^1$ は、式(1)における $L^1$ と同義であり、好ましい態様も同様である。

式(2)中、 $X$ は、式(1)における $X$ と同義であり、好ましい態様も同

様である。

式(2)中、 $R^5$ 及び $R^7$ の各々は、式(1)における $R^1 \sim R^4$ の各々と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0068] ( $R^6$ 及び $R^8$ )

式(2)中、 $R^6$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立に、アルキル基、ハロゲン原子、アルケニル基、アリール基、一価のヘテロ環基、ニトロ基、シアノ基、 $-OR^{L3}$ 、 $-C(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)OR^{L3}$ 、 $-OC(=O)R^{L3}$ 、 $-N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)OR^{L3}$ 、 $-OC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-SR^{L3}$ 、 $-S(=O)_2R^{L3}$ 、 $-S(=O)_2OR^{L3}$ 、 $-NHS(=O)_2R^{L3}$ 、又は、 $-S(=O)_2N(R^{L3})_2$ を表す。

これらの $R^{L3}$ は、前述した、式(1)中の $R^1 \sim R^4$ におけるアリール基に導入可能な置換基中の $R^{L3}$ と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0069] 耐光性及び耐湿熱性向上の観点から、 $R^6$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立に、水素結合性基を含むことが好ましい。

水素結合性基としては、 $-OH$ 、 $-C(=O)OH$ 、 $-NHC(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)OR^{L3}$ 、 $-OC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHS(=O)_2R^{L3}$ 、又は、 $-S(=O)_2N(R^{L3})_2$ が好ましく挙げられ、 $-NHC(=O)OR^{L4}$ がより好ましい。

上記 $R^{L3}$ は、前述した、式(1)中の $R^1 \sim R^4$ におけるアリール基に導入可能な置換基中の $R^{L3}$ と同義であり、好ましい態様も同様である。

上記 $R^{L4}$ は、アルキル基を表し、炭素数1~4のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0070] インクの安定性の観点からは、式(2)で表される赤外線吸収材料は、 $R^6$ により表される基と、 $R^8$ により表される基と、をそれぞれ1つつ有することが好ましい。その場合、 $R^6$ により表される基、又は、 $R^8$ により表される基の結合位置は、 $R^6$ 又は $R^8$ により表される基が結合するベンゼン環におい

て、バルビツール酸環との結合位置に対するメタ位であることが好ましい。

[0071] 式(2)において、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ よりなる群から選ばれた少なくとも1つが水素結合性基を含むことが好ましく、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ よりなる群から選ばれた少なくとも2つが水素結合性基を含むことがより好ましい。

更に、また、 $R^5$ と $R^7$ のいずれもが水素原子であり、かつ、 $R^6$ と $R^8$ が水素結合性基であることが好ましい。

[0072] また、赤外線吸収画像の耐擦性及び赤外線吸収性をより向上させる観点から見た場合、式(2)中の $R^6$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立に、 $-NHC(=O)R^{L3}$ であることが好ましい。

この場合において、式(2)中の $R^5$ 及び $R^7$ が、いずれも水素原子であることがより好ましい。

[0073] (n)

式(2)中、nは、それぞれ独立に、1~5の整数を表す。

式(2)中のnは、分散容易性の観点から1~3の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。

[0074] (X)

式(2)中、Xは、それぞれ独立に、O原子、S原子又はSe原子を表す。

[0075] 特定赤外線吸収材料(即ち、式(1)で表される赤外線吸収材料)は、例えば、特開2002-20648号公報およびエフ・エム・ハーマー(F. M. Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—シアニンダイズ・アンド・リレイテッド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊に記載の方法を参考にすることにより合成することが可能である。

[0076] 特定赤外線吸収材料の具体例としては、国際公開第2018/03434

7号の段落0075～段落0135に列挙された化合物のうち、式(1)で表される赤外線吸収材料に該当するものが挙げられる。

[0077] 以下、特定赤外線吸収材料（即ち、式(1)で表される赤外線吸収材料（式(2)で表される化合物である場合を含む））の具体例を、式(1)における各置換基を明示する形式で示すが、特定赤外線吸収材料は、以下の具体例には限定されない。

下記具体例において、Hは、水素原子を表す。

[0078]

[化12]

	式(1)における置換基							M <sup>+</sup>
	L <sup>1</sup>	L <sup>1</sup> におけるA	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	
化合物1-1~6	L1-1	A-1	H	R-1	H	R-1	O	1:Li <sup>+</sup> , 2:Na <sup>+</sup> , 3:K <sup>+</sup> , 4:Rb <sup>+</sup> , 5:Cs <sup>+</sup> , 6:Fr <sup>+</sup>
化合物2-1~6	L1-1	A-1	H	R-4	H	R-4	O	
化合物3-1~6	L1-1	A-1	H	R-7	H	R-7	O	
化合物4-1~6	L1-1	A-1	H	R-11	H	R-11	O	
化合物5-1~6	L1-1	A-1	H	R-13	H	R-13	O	
化合物6-1~6	L1-1	A-1	H	R-18	H	R-18	O	
化合物7-1~6	L1-1	A-1	H	R-19	H	R-19	O	
化合物8-1~6	L1-1	A-1	H	R-51	H	R-51	O	
化合物9-1~6	L1-1	A-1	H	R-52	H	R-52	O	
化合物10-1~6	L1-1	A-1	H	R-53	H	R-53	O	
化合物11-1~6	L1-1	A-1	H	R-56	H	R-56	O	
化合物12-1~6	L1-1	A-1	H	R-57	H	R-57	O	
化合物13-1~6	L1-1	A-1	H	R-60	H	R-60	O	
化合物14-1~6	L1-1	A-1	H	R-61	H	R-61	O	
化合物15-1~6	L1-1	A-1	H	R-62	H	R-62	O	
化合物16-1~6	L1-1	A-1	H	R-63	H	R-63	O	
化合物17-1~6	L1-1	A-1	H	R-64	H	R-64	O	
化合物18-1~6	L1-1	A-1	H	R-79	H	R-79	O	
化合物19-1~6	L1-1	A-2	H	R-1	H	R-1	O	
化合物20-1~6	L1-1	A-2	H	R-4	H	R-4	O	
化合物21-1~6	L1-1	A-2	H	R-7	H	R-7	O	
化合物22-1~6	L1-1	A-2	H	R-11	H	R-11	O	
化合物23-1~6	L1-1	A-2	H	R-13	H	R-13	O	
化合物24-1~6	L1-1	A-2	H	R-18	H	R-18	O	
化合物25-1~6	L1-1	A-2	H	R-19	H	R-19	O	
化合物26-1~6	L1-1	A-2	H	R-51	H	R-51	O	
化合物27-1~6	L1-1	A-2	H	R-52	H	R-52	O	
化合物28-1~6	L1-1	A-2	H	R-53	H	R-53	O	
化合物29-1~6	L1-1	A-2	H	R-56	H	R-56	O	
化合物30-1~6	L1-1	A-2	H	R-57	H	R-57	O	
化合物31-1~6	L1-1	A-2	H	R-60	H	R-60	O	

[0079]

## [化13]

	式(1)における置換基							
	L <sup>1</sup>	L <sup>1</sup> における A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	M <sup>+</sup>
化合物32-1~6	L1-1	A-2	H	R-61	H	R-61	O	1:Li <sup>+</sup> , 2: Na <sup>+</sup> , 3:K <sup>+</sup> , 4:Rb <sup>+</sup> , 5: Cs <sup>+</sup> , 6:Fr <sup>+</sup>
化合物33-1~6	L1-1	A-2	H	R-62	H	R-62	O	
化合物34-1~6	L1-1	A-2	H	R-63	H	R-63	O	
化合物35-1~6	L1-1	A-2	H	R-64	H	R-64	O	
化合物36-1~6	L1-1	A-2	H	R-79	H	R-79	O	
化合物37-1~6	L1-1	A-4	H	R-1	H	R-1	O	
化合物38-1~6	L1-1	A-4	H	R-4	H	R-4	O	
化合物39-1~6	L1-1	A-4	H	R-7	H	R-7	O	
化合物40-1~6	L1-1	A-4	H	R-11	H	R-11	O	
化合物41-1~6	L1-1	A-4	H	R-13	H	R-13	O	
化合物42-1~6	L1-1	A-4	H	R-18	H	R-18	O	
化合物43-1~6	L1-1	A-4	H	R-19	H	R-19	O	
化合物44-1~6	L1-1	A-4	H	R-51	H	R-51	O	
化合物45-1~6	L1-1	A-4	H	R-52	H	R-52	O	
化合物46-1~6	L1-1	A-4	H	R-53	H	R-53	O	
化合物47-1~6	L1-1	A-4	H	R-56	H	R-56	O	
化合物48-1~6	L1-1	A-4	H	R-57	H	R-57	O	
化合物49-1~6	L1-1	A-4	H	R-60	H	R-60	O	
化合物50-1~6	L1-1	A-4	H	R-61	H	R-61	O	
化合物51-1~6	L1-1	A-4	H	R-62	H	R-62	O	
化合物52-1~6	L1-1	A-4	H	R-63	H	R-63	O	
化合物53-1~6	L1-1	A-4	H	R-64	H	R-64	O	
化合物54-1~6	L1-1	A-4	H	R-79	H	R-79	O	
化合物55-1~6	L1-1	A-8	H	R-1	H	R-1	O	
化合物56-1~6	L1-1	A-8	H	R-4	H	R-4	O	
化合物57-1~6	L1-1	A-8	H	R-7	H	R-7	O	
化合物58-1~6	L1-1	A-8	H	R-11	H	R-11	O	
化合物59-1~6	L1-1	A-8	H	R-13	H	R-13	O	
化合物60-1~6	L1-1	A-8	H	R-18	H	R-18	O	
化合物61-1~6	L1-1	A-8	H	R-19	H	R-19	O	
化合物62-1~6	L1-1	A-8	H	R-51	H	R-51	O	
化合物63-1~6	L1-1	A-8	H	R-52	H	R-52	O	
化合物64-1~6	L1-1	A-8	H	R-53	H	R-53	O	
化合物65-1~6	L1-1	A-8	H	R-56	H	R-56	O	

[0080]

[化14]

	式(1)における置換基							
	L <sup>1</sup>	L <sup>1</sup> におけるA	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	M <sup>+</sup>
化合物66-1~6	L1-1	A-8	H	R-57	H	R-57	O	1:Li <sup>+</sup> , 2:Na <sup>+</sup> , 3:K <sup>+</sup> , 4:Rb <sup>+</sup> , 5:Cs <sup>+</sup> , 6:Fr <sup>+</sup>
化合物67-1~6	L1-1	A-8	H	R-60	H	R-60	O	
化合物68-1~6	L1-1	A-8	H	R-61	H	R-61	O	
化合物69-1~6	L1-1	A-8	H	R-62	H	R-62	O	
化合物70-1~6	L1-1	A-8	H	R-63	H	R-63	O	
化合物71-1~6	L1-1	A-8	H	R-64	H	R-64	O	
化合物72-1~6	L1-1	A-8	H	R-79	H	R-79	O	
化合物73-1~6	L1-1	A-39	H	R-1	H	R-1	O	
化合物74-1~6	L1-1	A-39	H	R-4	H	R-4	O	
化合物75-1~6	L1-1	A-39	H	R-7	H	R-7	O	
化合物76-1~6	L1-1	A-39	H	R-11	H	R-11	O	
化合物77-1~6	L1-1	A-39	H	R-13	H	R-13	O	
化合物78-1~6	L1-1	A-39	H	R-18	H	R-18	O	
化合物79-1~6	L1-1	A-39	H	R-19	H	R-19	O	
化合物80-1~6	L1-1	A-39	H	R-51	H	R-51	O	
化合物81-1~6	L1-1	A-39	H	R-52	H	R-52	O	
化合物82-1~6	L1-1	A-39	H	R-53	H	R-53	O	
化合物83-1~6	L1-1	A-39	H	R-56	H	R-56	O	
化合物84-1~6	L1-1	A-39	H	R-57	H	R-57	O	
化合物85-1~6	L1-1	A-39	H	R-60	H	R-60	O	
化合物86-1~6	L1-1	A-39	H	R-61	H	R-61	O	
化合物87-1~6	L1-1	A-39	H	R-62	H	R-62	O	
化合物88-1~6	L1-1	A-39	H	R-63	H	R-63	O	
化合物89-1~6	L1-1	A-39	H	R-64	H	R-64	O	
化合物90-1~6	L1-1	A-39	H	R-79	H	R-79	O	
化合物91-1~6	L1-1	A-42	H	R-1	H	R-1	O	
化合物92-1~6	L1-1	A-42	H	R-4	H	R-4	O	
化合物93-1~6	L1-1	A-42	H	R-7	H	R-7	O	
化合物94-1~6	L1-1	A-42	H	R-11	H	R-11	O	
化合物95-1~6	L1-1	A-42	H	R-13	H	R-13	O	
化合物96-1~6	L1-1	A-42	H	R-18	H	R-18	O	
化合物97-1~6	L1-1	A-42	H	R-19	H	R-19	O	
化合物98-1~6	L1-1	A-42	H	R-51	H	R-51	O	

[0081]

## [化15]

	式(1)における置換基							
	L <sup>1</sup>	L <sup>1</sup> におけるA	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	M <sup>+</sup>
化合物99-1~6	L1-1	A-42	H	R-52	H	R-52	O	1:Li <sup>+</sup> , 2:Na <sup>+</sup> , 3:K <sup>+</sup> , 4:Rb <sup>+</sup> , 5:Cs <sup>+</sup> , 6:Fr <sup>+</sup>
化合物100-1~6	L1-1	A-42	H	R-53	H	R-53	O	
化合物101-1~6	L1-1	A-42	H	R-56	H	R-56	O	
化合物102-1~6	L1-1	A-42	H	R-57	H	R-57	O	
化合物103-1~6	L1-1	A-42	H	R-60	H	R-60	O	
化合物104-1~6	L1-1	A-42	H	R-61	H	R-61	O	
化合物105-1~6	L1-1	A-42	H	R-62	H	R-62	O	
化合物106-1~6	L1-1	A-42	H	R-63	H	R-63	O	
化合物107-1~6	L1-1	A-42	H	R-64	H	R-64	O	
化合物108-1~6	L1-1	A-42	H	R-79	H	R-79	O	
化合物109-1~6	L1-1	A-1	H	R-1	H	R-1	S	
化合物110-1~6	L1-1	A-4	H	R-35	H	R-35	O	
化合物111-1~6	L1-1	A-4	R-3	R-3	R-3	R-3	O	
化合物112-1~6	L1-2	A-1	H	R-1	H	R-1	O	
化合物113-1~6	L2-1	A-1	H	R-1	H	R-1	O	
化合物114-1~6	L3-1	A-1	H	R-1	H	R-1	O	
化合物115-1~6	L3-3 Z=Me	A-1	H	R-1	H	R-1	O	

[0082] 上述した特定赤外線吸収材料の含有量は、インクの全量に対し、好ましくは0.01質量%~5質量%であり、より好ましくは0.05質量%~2質量%であり、更に好ましくは0.1質量%~1.5質量%である。

## [0083] &lt;樹脂粒子&gt;

本開示のインクは、樹脂粒子を少なくとも1種含有する。

樹脂粒子としては、樹脂を含む粒子であれば特に限定されないが、樹脂からなる粒子であることが好ましい。

樹脂粒子の形状は、特に限定されず、不定形状、多面体状や中空形状の粒子であってもよいが、インクジェット法における吐出性の観点から、球形状の粒子であることが好ましい。

[0084] 樹脂粒子としては、例えば、熱可塑性、熱硬化性あるいは変性のアクリル系、エポキシ系、ポリウレタン系、ポリエーテル系、ポリアミド系、不飽和

ポリエステル系、フェノール系、シリコン系、又はフッ素系の樹脂、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、又はポリビニルブチラール等のポリビニル系樹脂、アルキド樹脂、フタル酸樹脂等のポリエステル系樹脂、メラミン樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アミノアルキド共縮合樹脂、ユリア樹脂、尿素樹脂等のアミノ系材料、あるいはそれらの共重合体又は混合物などのアニオン性基を有する樹脂の粒子が挙げられる。

これらの樹脂のうち、アニオン性のアクリル系樹脂は、例えば、アニオン性基を有するアクリルモノマー（アニオン性基含有アクリルモノマー）及び必要に応じてアニオン性基含有アクリルモノマーと共重合可能な他のモノマーを溶剤中で重合して得られる。

アニオン性基含有アクリルモノマーとしては、例えば、カルボキシ基、スルホン酸基、及びホスホン酸基からなる群より選ばれる1以上を有するアクリルモノマーが挙げられ、中でもカルボキシ基を有するアクリルモノマー（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸等）が好ましく、特にアクリル酸又はメタクリル酸が好ましい。

[0085] 樹脂粒子としては、耐擦性及びドット形状の観点から、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレンーブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリルースチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋されたアクリル樹脂、架橋されたスチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂等の粒子が好ましく、アクリル系樹脂粒子、ウレタン系樹脂粒子、ポリエチレン系樹脂粒子、及びスチレンーアクリル樹脂粒子よりなる群から選ばれた少なくとも1種がより好ましく、アクリル系樹脂粒子が更に好ましい。

[0086] 樹脂粒子は、インクの安定性（特に分散安定性）の観点から、自己分散性樹脂の粒子（自己分散性樹脂粒子）であることが好ましい。

ここで、自己分散性樹脂とは、界面活性剤の不存在下、転相乳化法により分散状態としたとき、ポリマー自身が有する官能基（特に酸性基又はその塩）によって、水性媒体中で分散状態となり得る水不溶性ポリマーをいう。

ここで、分散状態とは、水性媒体中に水不溶性ポリマーが液体状態で分散された乳化状態（エマルジョン）、及び、水性媒体中に水不溶性ポリマーが固体状態で分散された分散状態（サスペンション）の両方の状態を含むものである。

[0087] 本開示において、水不溶性ポリマーにおける「水不溶性」とは、25℃の水に樹脂を混合したときに、水に溶解する樹脂の量が、混合した樹脂の全量に対する質量比で10質量%以下であることをいう。

[0088] 自己分散性樹脂の粒子としては、例えば、特開2016-188345号公報の段落0062~0076、国際公開第2013/180074号の段落0109~0140等に記載の自己分散性ポリマー粒子が挙げられる。

[0089] 樹脂粒子における樹脂として、

より好ましくは、ベンジル（メタ）アクリレート単位、フェノキシエチル（メタ）アクリレート単位、及び環状脂肪族基含有（メタ）アクリレート単位からなる群から選択される少なくとも1種と、（メタ）アクリル酸単位と、を含むアクリル樹脂であり、

更に好ましくは、ベンジル（メタ）アクリレート単位、フェノキシエチル（メタ）アクリレート単位、及び環状脂肪族基含有（メタ）アクリレート単位からなる群から選択される少なくとも1種と、（メタ）アクリル酸単位と、炭素数1~4のアルキル基を含むアルキル（メタ）アクリレート単位と、を含むアクリル樹脂である。

[0090] ここで、ベンジル（メタ）アクリレート単位とは、ベンジル（メタ）アクリレートに由来する構造単位、即ち、ベンジル（メタ）アクリレートの重合によって形成される構造単位を意味する。その他の「単位」についても同様である。

[0091] 環状脂肪族基含有（メタ）アクリレートとしては、炭素数3~10のシクロアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート）、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、及びジシクロペンタニル（メタ）アクリレー

トからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、  
イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、  
及びジシクロペンタニル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0092] 樹脂粒子における樹脂において、

ベンジル（メタ）アクリレート単位、フェノキシエチル（メタ）アクリレート単位、及び環状脂肪族基含有（メタ）アクリレート単位の総含有量は、樹脂分散剤の全量に対して、好ましくは20質量%～80質量%であり、好ましくは30質量%～75質量%である。

樹脂粒子における樹脂において、ベンジル（メタ）アクリレート単位、フェノキシエチル（メタ）アクリレート単位、環状脂肪族基含有（メタ）アクリレート単位、及び炭素数1～4のアルキル基を含むアルキル（メタ）アクリレート単位の総含有量は、樹脂分散剤の全量に対して、好ましくは80質量%～98質量%であり、好ましくは85質量%～97質量%であり、更に好ましくは90質量%～95質量%である。

樹脂粒子における樹脂において、（メタ）アクリル酸単位の含有量は、樹脂分散剤の全量に対して、好ましくは2質量%～20質量%であり、好ましくは3質量%～15質量%であり、更に好ましくは5質量%～10質量%である。

[0093] 樹脂粒子における樹脂は、中和された酸基を含むことが好ましい。

中和された酸基を含む樹脂からなる樹脂粒子は、例えば、酸基を有する共重合体を合成し、得られた共重合体における酸基の少なくとも一部を中和することによって得られる。

中和前の酸基としては、カルボキシ基が挙げられ、中和された酸基としては、カルボキシ基の塩が挙げられる。

中和は、例えば、樹脂粒子の水分散物の製造過程において、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを用いて行うことができる。

[0094] 樹脂粒子における樹脂の具体例としては、フェノキシエチルアクリレート

／メチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（50／45／5）、フェノキシエチルアクリレート／ベンジルメタクリレート／イソブチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（30／35／29／6）、フェノキシエチルメタクリレート／イソブチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（50／44／6）、フェノキシエチルアクリレート／メチルメタクリレート／エチルアクリレート／アクリル酸共重合体（30／55／10／5）、ベンジルメタクリレート／イソブチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（35／59／6）、スチレン／フェノキシエチルアクリレート／メチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（10／50／35／5）、ベンジルアクリレート／メチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（55／40／5）、フェノキシエチルメタクリレート／ベンジルアクリレート／メタクリル酸共重合体（45／47／8）、スチレン／フェノキシエチルアクリレート／ブチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（5／48／40／7）、ベンジルメタクリレート／イソブチルメタクリレート／シクロヘキシルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（35／30／30／5）、フェノキシエチルアクリレート／メチルメタクリレート／ブチルアクリレート／メタクリル酸共重合体（12／50／30／8）、ベンジルアクリレート／イソブチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（93／2／5）、メチルメタクリレート／メトキシエチルアクリレート／ベンジルメタクリレート／アクリル酸共重合体（44／15／35／6）、スチレン／ブチルアクリレート／アクリル酸共重合体（62／35／3）、メチルメタクリレート／フェノキシエチルアクリレート／アクリル酸共重合体（45／51／4）、メチルメタクリレート／イソボルニルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（20／72／8）、メチルメタクリレート／イソボルニルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（40／52／8）、メチルメタクリレート／イソボルニルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（48／42／10）、メチルメタクリレート／イソボルニルメタクリレート／ジシクロペンタニルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（20／62／10／8）、メチルメタクリレート

／ジシクロペンタニルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（20／72／8）等が挙げられる。

なお、括弧内は、共重合成分の質量比を表す。

また、樹脂粒子における樹脂の具体例としては、上記各共重合体において、カルボキシ基の少なくとも一部が中和されたものも挙げられる。

[0095]（酸価）

樹脂粒子における樹脂の酸価としては、分散安定性、画像記録時の凝集性等の観点から、好ましくは25mg KOH/g～100mg KOH/gであり、より好ましくは30mg KOH/g～90mg KOH/gであり、更に好ましくは35mg KOH/g～80mg KOH/gである。

酸価はJIS規格（JIS K 0070：1992）に記載の方法により測定することができる。

[0096]（体積平均粒子径）

樹脂粒子の体積平均粒子径としては、インクの吐出性を向上する観点から、1μm以下であることが好ましく、125nm以下であることがより好ましく、100nm以下であることが更に好ましい。

また、樹脂粒子の体積平均粒子径としては、インクの安定性の観点から5nm以上であることが好ましく、10nm以上であることがより好ましい。

[0097] 樹脂粒子の体積平均粒子径及び粒径分布は、ナノトラック粒度分布測定装置を用いて、動的光散乱法により測定することができる。

ナノトラック粒度分布測定装置としては、例えば、日機装（株）のUPA-EX150を用いることができる。

また、樹脂粒子の粒径分布に関しては、特に制限はなく、広い粒径分布を持つもの又は単分散の粒径分布を持つもののいずれでもよい。また、樹脂粒子を2種以上混合して使用してもよい。

[0098]（重量平均分子量）

樹脂粒子における樹脂の重量平均分子量としては、5000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましい。

また、樹脂粒子における樹脂の重量平均分子量は、300000以下であることが好ましく、100000以下であることがより好ましい。

[0099] 本開示において、数平均分子量及び重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ（GPC：Gel Permeation Chromatography）により測定される値である。

具体的には、GPCは、測定装置として、HLC-8220GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとして、TSKgel、Super Multipore HZ-H（4.6mmID×15cm、東ソー（株））を3本用い、溶離液として、THF（テトラヒドロフラン）を用いて行う。また、測定条件としては、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35ml/min、サンプル注入量を10μl、及び測定温度を40℃として、示唆屈折計（RI）検出器を用いる。また、検量線は、東ソー（株）の「標準試料TSK standard, polystyrene」：「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、及び「n-プロピルベンゼン」の8サンプルから作製する。

[0100]（ガラス転移温度）

樹脂粒子における樹脂のガラス転移温度（Tg）は、耐擦性及びインクの安定性の観点から、30℃～230℃であることが好ましく、70℃～230℃がより好ましい。

[0101] Tgは、示差走査熱量計（DSC）EXSTAR6220（エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製）を用いて通常の測定条件で測定された値である。

但し、樹脂の分解等により測定が困難な場合には、下記の計算式で算出される計算Tgを適用する。計算Tgは、下記の数式（a）で計算される。

$$1/Tg = \sum (X_i / Tg_i) \quad \dots \text{数式 (a)}$$

ここで、計算対象となるポリマーはi=1からnまでのn種のモノマー成分が共重合しているとする。Xiはi番目のモノマーの質量分率（ $\sum X_i =$

1)、 $Tg_i$ は*i*番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度（絶対温度）である。但し、 $\Sigma$ は*i* = 1 から *n* までの和をとる。なお、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値（ $Tg_i$ ）は、Polymer Handbook(3rd Edition) (J. Brandrup, E. H. Immergut 著 (Wiley-Interscience, 1989)) の値を採用する。

[0102] (含有量)

本開示のインクは、樹脂粒子を1種単独で含有してもよいし、2種以上を含有してもよい。

本開示のインクの全量に対する樹脂粒子の含有量は、耐擦性、インクの安定性及びインクの吐出性を向上する観点から、1質量%以上20質量%以下であることが好ましく、2質量%以上12質量%以下であることがより好ましく、3質量%以上10質量%以下であることが好ましい。

また、耐光性の向上の観点から、特定赤外線吸収材料と樹脂粒子との合計含有量に対する樹脂粒子の含有量は、60質量%以上96質量%以下であることが好ましい。

[0103] <水溶性有機溶剤>

本開示のインクは、水溶性有機溶剤を少なくとも1種含有する。

水溶性有機溶剤としては、特に制限なく、インクジェットインク分野において公知の水溶性有機溶剤を使用することが可能である。

[0104] 本開示において、「水溶性」とは、25℃の水100gに対して1g以上溶解する性質を意味する。

本開示における「水溶性」としては、25℃の水100gに対して5g以上（より好ましくは10g以上）溶解する性質が好ましい。

[0105] 本開示のインクは、基材上に付与されたインクの乾燥性をより向上させる観点から、水溶性有機溶剤として、沸点200℃以下の水溶性有機溶剤L1を含有することが好ましい。この場合のインクは、沸点200℃以下の水溶性有機溶剤L1だけでなく、沸点200℃超の水溶性有機溶剤を含有しても構わない。

[0106] 基材上に付与されたインクの乾燥性を更に向上させる観点から、水溶性有機溶剤中に占める（即ち、インクに含有される全ての水溶性有機溶剤中に占める）沸点200℃以下の水溶性有機溶剤L1の割合は、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。

水溶性有機溶剤中に占める沸点200℃以下の水溶性有機溶剤L1の割合は、100質量%であってもよい。

[0107] 本開示において、沸点とは、1気圧（101325Pa）下での沸点を意味する。

[0108] 水溶性有機溶剤L1（即ち、沸点200℃以下の水溶性有機溶剤）としては、例えば、プロピレングリコール（沸点188℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点121℃）、エチレングリコール（沸点197℃）、エチレングリコールモノメチルエーテル（沸点124℃）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（沸点133℃）、エチレングリコールモノエチルエーテル（沸点135℃）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点149℃）、エチレングリコールモノプロピルエーテル（沸点151℃）、プロピレングリコールモノブチルエーテル（沸点170℃）、エチレングリコールモノブチルエーテル（沸点171℃）、2-エチル-1-ヘキサノール（沸点187℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点162℃）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（沸点188℃）、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（沸点175℃）、等が挙げられる。

[0109] 一方、沸点200℃超の水溶性有機溶剤としては、例えば、グリセリン（沸点290℃）、1,2-ヘキサジオール（沸点223℃）、1,3-プロパジオール（沸点213℃）、ジエチレングリコール（沸点245℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点230℃）、トリエチレングリコール（沸点285℃）、ジプロピレングリコール（沸点232℃）、トリプロピレングリコール（沸点267℃）、トリメチロールプロパン（

沸点 295℃)、2-ピロリドン(沸点 245℃)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル(沸点 243℃)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル(沸点 248℃)、等が挙げられる。

[0110] また、本開示のインクは、分子量が 500 以下の水溶性有機溶剤を含むことが好ましく、分子量 200 以下の水溶性有機溶剤を含むことがより好ましく、分子量 100 以下の水溶性有機溶剤を含むことがさらに好ましい。

[0111] また、本開示のインクは、溶解パラメータ (SP 値) が 23 以上 (より好ましくは 25 以上) の水溶性有機溶剤を含有することが好ましい。

溶解パラメータ (SP 値) が 23 以上の有機溶剤の例としては、プロピレングリコール (SP 値 26.7)、ジエチレングリコール (SP 値 26.1)、ジプロピレングリコール (26) 等が挙げられる。

本開示における SP 値は、沖津法 (沖津俊直著「日本接着学会誌」29 (5) (1993)) によって算出するものとする。具体的には、SP 値は以下の式で計算されるものである。なお、 $\Delta F$  は文献記載の値である。

$$SP \text{ 値 } (\delta) = \Sigma \Delta F \text{ (Molar Attraction Constants)} / V \text{ (モル容積)}$$

また、本開示における SP 値の単位は  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  である。

[0112] 本開示のインクの全量に対する水溶性有機溶剤の含有量 (2 種以上である場合は総含有量) は、前述したとおり、10 質量%以上 26 質量%以下である。

水溶性有機溶剤の含有量が 10 質量%以上であることは、インクの吐出性向上に寄与する。水溶性有機溶剤の含有量は、好ましくは 15 質量%以上である。

水溶性有機溶剤の含有量が 26 質量%以下であることは、赤外線吸収画像の耐擦性向上に寄与する。水溶性有機溶剤の含有量は、好ましくは 24 質量%以下である。

[0113] <水>

本開示のインクは、水を含有する。

水の含有量としては、インクの全量に対し、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましい。

上記水の含有量の上限は特に限定されず、他の成分の含有量により決定すればよいが、99質量%以下であることが好ましく、98質量%以下であることがより好ましく、95質量%以下であることが更に好ましい。

[0114] <水溶性有機化合物X1>

本開示のインクは、水溶性有機化合物X1を少なくとも1種含有する。

前述のとおり、水溶性有機化合物X1は、融点が50℃以上であり分子量が3000未満である水溶性有機化合物である。

[0115] 水溶性有機化合物X1は、融点が50℃以上である。

水溶性有機化合物X1は、この点で、前述の水溶性有機溶剤と区別される。

水溶性有機化合物X1は、水溶性を有することから、インク中では溶解されている。これにより、インクの粘度をヘッドに適する範囲に調整したり、ノズル近傍での乾燥固化の抑制に寄与し、吐出性を良好にできる。

その一方で、水溶性有機化合物X1は、融点が50℃以上であるため、インクによって形成された赤外線吸収画像中に残存する。赤外線吸収画像中における水溶性有機化合物X1の残存量が多すぎる場合には、赤外線吸収画像の耐擦性の低下の要因となり得るが、本開示のインクでは、水溶性有機化合物X1の含有量が8質量%以下に低減されていることにより、赤外線吸収画像中における水溶性有機化合物X1の残存量が低減され、ひいては、赤外線吸収画像の耐擦性の低下が抑制される。

従って、本開示のインクによれば、インクの吐出性と赤外線吸収画像の耐擦性とが両立される。

[0116] 水溶性有機化合物X1は、分子量が3000未満である。

水溶性有機化合物X1が分子量分布を有する場合、上記分子量は、数平均分子量を意味する。数平均分子量は、GPCによって測定された値を意味する。GPCの詳細な条件は前述のとおりである。

[0117] 水溶性有機化合物X1の分子量が3000未満であることは、インクの吐出性向上に寄与する。また、水溶性有機化合物X1の分子量が3000未満であることにより、インク中でのJ会合体形成や分散性が阻害されにくい。このため、水溶性有機化合物X1の分子量が3000未満であることは、画像の赤外線吸収性の向上にも寄与する。

[0118] 水溶性有機化合物X1の分子量は、好ましくは400以下であり、より好ましくは200以下であり、更に好ましくは100以下である。

水溶性有機化合物X1の分子量の下限は、例えば50である。

[0119] 水溶性有機化合物X1としては、水溶性を有すること、融点が50℃以上であること、及び分子量が3000未満であることを満足する化合物であればよく、その他には特に制限はない。

水溶性有機化合物X1としては、例えば、融点50℃以上の多価アルコール、尿素、尿素誘導体、糖類、糖類の誘導体、ヒアルロン酸類、等が挙げられる。

[0120] 融点50℃以上の多価アルコールとしては、トリメチロールプロパン、キシリトール、ソルビトール、等が挙げられる。

[0121] 尿素誘導体としては、尿素の構造中の窒素原子に直接結合している水素原子を置換基によって置換した化合物、チオ尿素、尿素の構造中の窒素原子に直接結合している水素原子を置換基によって置換した化合物、等が挙げられる。

尿素誘導体の具体例としては、N、N-ジメチル尿素、チオ尿素、エチレン尿素、ヒドロキシエチル尿素、ヒドロキシブチル尿素、エチレンチオ尿素、ジエチルチオ尿素、フェニル尿素、ベンジル尿素、N-エチル-N'-フェニル尿素、エトキシフェニル尿素、N、N'-ジフェニル尿素、N、N-ジフェニル尿素、テトラフェニル尿素、N-ベンゾイル尿素、等が挙げられる。

[0122] 糖類としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類及び四糖類を含む）及び多糖類が挙げられる。

糖類として、具体的には、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、等が挙げられる。

ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 $\alpha$ -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む。

[0123] 糖類の誘導体としては、糖類の還元糖（例えば、糖アルコール）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸、アミノ酸、チオ糖など）があげられる。

糖アルコールとしては、マルチトール、ソルビトール、キシリトールなどが挙げられる。

[0124] ヒアルロン酸類としては、ヒアルロン酸塩が挙げられる。

インクにヒアルロン酸塩を含有させる場合には、素材として、ヒアルロン酸ナトリウム1%水溶液（分子量350000）として市販されているものを使用してもよい。

[0125] 水溶性有機化合物X1は、尿素及びトリメチロールプロパンの少なくとも一方を含むことが好ましい。これにより、赤外線吸収材料の耐擦性及び赤外線吸収性がより向上する。

水溶性有機化合物X1が、尿素及びトリメチロールプロパンの少なくとも一方を含む場合、尿素及びトリメチロールプロパンの総含有量は、インクに含有される全ての水溶性有機化合物X1の総含有量に対し、好ましくは30質量%~100質量%であり、より好ましくは50質量%~100質量%であり、更に好ましくは60質量%~100質量%であり、更に好ましくは80質量%~100質量%である。

[0126] 前述したとおり、インクの全量に対する水溶性有機化合物X1の含有量（2種以上含有される場合には総含有量）は、インクの全量に対し、1質量%以上8質量%以下である。

水溶性有機化合物X1の含有量が1質量%以上であることにより、水溶性有機化合物X1による効果（即ち、インクの吐出性向上）が発揮される。水

溶性有機化合物X1の含有量は、好ましくは2質量%以上であり、より好ましくは3質量%以上である。

水溶性有機化合物X1の含有量が8質量%以下であることにより、前述のとおり、赤外線吸画像における水溶性有機化合物X1の残存量が低減され、これにより、赤外線吸収画像の耐擦性の低下が抑制される。

更に、水溶性有機化合物X1の含有量が8質量%以下であることにより、インクの溶媒の極性を高く保つことができるので、インク中でのJ会合体形成に有利である。このため、水溶性有機化合物X1の含有量が8質量%以下であることは、画像の赤外線吸収性の向上にも寄与する。

水溶性有機化合物X1の含有量は、好ましくは6質量%以下である。

#### [0127] <界面活性剤>

本開示のインクは、界面活性剤を少なくとも1種含有する。

これにより、インクの表面張力を18mN/m以上30mN/m以下の範囲に調整できる。

界面活性剤としては、分子内に親水部と疎水部とを合わせ持つ構造を有する化合物を有効に使用することができ、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、及びベタイン系界面活性剤のいずれも使用することができる。

[0128] 界面活性剤としては、インクの安定性の観点から、アニオン性界面活性剤またはノニオン性界面活性剤が好ましく、ノニオン性界面活性剤がより好ましく、中でもアセチレングリコール誘導体（アセチレングリコール系界面活性剤）がより好ましい。

アセチレングリコール系界面活性剤としては、例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール及び2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのアルキレンオキシド付加物等を挙げることができ、これから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

アセチレングリコール系界面活性剤の市販品としては、日信化学工業社製のサーフィノール104PGなどのサーフィノールシリーズ、日信化学工業

社製のオルフィンE1010などのEシリーズを挙げることができる。

[0129] アセチレングリコール系界面活性剤以外の界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤が好ましい。フッ素系界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、及び、ベタイン系界面活性剤が挙げられ、この中でアニオン系界面活性剤がより好ましい。アニオン系界面活性剤の例としては、Capstone FS-63、Capstone FS-61、Capstone FS-31 (Dupont社製)、フタージェント100、フタージェント110、フタージェント150 (ネオス社製)、CHEM GUARD S-760P (Chemguard Inc. 社製) 等が挙げられる。

[0130] 本開示のインクは、フッ素系界面活性剤を含有することが特に好ましい。かかる態様であると、インクの表面張力を30mN/m以下により調整し易い。

[0131] 本開示のインクにおける界面活性剤の含有量(2種以上である場合には総含有量)には特に限定はないが、インクの全量に対し、0.1質量%以上が好ましく、0.1質量%~10質量%がより好ましく、0.2質量%~3質量%が更に好ましい。

[0132] また、本開示のインクが、アセチレングリコール系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤を含有する場合、アセチレングリコール系界面活性剤の含有質量に対するフッ素系界面活性剤の含有質量の比(即ち、含有質量比〔フッ素系界面活性剤/アセチレングリコール系界面活性剤〕)は、0.01以上が好ましく、0.01~1がより好ましく、0.05~1が更に好ましく、0.05~0.5が更に好ましく、0.05~0.3が更に好ましい。

また、フッ素系界面活性剤と共に、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテルやエチレングリコールモノヘキシルエーテルなどの低極性の溶媒を含むことも、インクの表面張力を低減させる上で好ましい。

[0133] <水溶性高分子化合物>

本開示のインクには、水溶性高分子化合物を少なくとも1種含有してもよ

い。

水溶性高分子化合物としては特に限定はなく、特開2010-188661号公報の段落0021~0022に記載の天然の親水性高分子化合物や、合成系の親水性高分子化合物としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル等のビニル系高分子、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸又はそのアルカリ金属塩、水溶性スチレンアクリル樹脂等のアクリル系樹脂、水溶性スチレンマレイン酸樹脂、水溶性ビニルナフタレンアクリル樹脂、水溶性ビニルナフタレンマレイン酸樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、 $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のアルカリ金属塩、四級アンモニウムやアミノ基等のカチオン性官能基の塩を側鎖に有する高分子化合物等を用いることができる。

中でも、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知の水溶性高分子化合物等が好ましい。

[0134] 水溶性高分子化合物の重量平均分子量には特に限定はないが、例えば5000~100000とすることができ、好ましくは10000~80000であり、より好ましくは10000~50000である。

[0135] また、本開示のインクが水溶性高分子化合物を含有する場合、水溶性高分子化合物の含有量は、インクの全量に対し、0.1質量%~10質量%が好ましく、0.1質量%~4質量%がより好ましく、0.1質量%~2質量%が更に好ましく、0.1質量%~1質量%が更に好ましい。

[0136] <その他の成分>

インクは、その他の成分として、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の添加剤が挙げられる。上記各成分については、特開2008-144004号公報の段落0044~0050に記載の化合物を使用することが可能である。

[0137] <着色剤>

本開示のインクは、着色剤（例えば、顔料、染料等）を含有してもよい。着色剤としては、特に制限なく、インクジェットインク分野で公知の着色剤が使用可能である。

赤外線吸収画像の不可視性の観点から、本開示のインクは、着色剤を実質的に含有しないことが好ましい。

具体的には、本開示のインクは、着色剤を含有しないか、又は、含有する場合には、着色剤の含有量が、インクの全量に対し、0.1質量%未満（より好ましくは0.05質量%以下）であることが好ましい。

#### [0138] <インクの表面張力>

本開示のインクは、表面張力（即ち、25℃における表面張力）が、18 mN/m以上30 mN/m以下である。

本開示のインクの表面張力が18 mN/m以上であることは、吐出性に寄与する。本開示のインクの表面張力は、好ましくは20 mN/m以上であり、より好ましくは21 mN以上である。

本開示のインクの表面張力が30 mN/m以下であることは、赤外線吸収画像の耐擦性向上及び赤外線吸収性向上（特に、耐擦性向上）に寄与する。本開示のインクの表面張力は、好ましくは28 mN/m以下であり、より好ましくは25 mN/m以下である。

[0139] 本開示のインクの25℃における表面張力は、表面張力測定装置（例えば、Automatic Surface Tensiometer CBV P-Z（協和界面科学社製））を用い、25℃の条件で、プレート法によって測定された値を意味する。

#### [0140] <インクのpH>

本開示のインクのpHは、吐出性の観点から、7～10であることが好ましく、7.5～9.5であることがより好ましい。

pHが上記範囲内であると、樹脂粒子の分散性に優れるため、赤外線吸収画像のドット形状及びインクの吐出性が向上すると考えられる。

インクのpHは、pHメーター（型番：HM-31、東亜DKK社製）を

用いて25℃で測定される値である。

[0141] <粘度>

本開示のインクの粘度としては、0.5 mPa・s～30 mPa・sが好ましく、2 mPa・s～20 mPa・sがより好ましく、2 mPa・s～15 mPa・sであることが好ましく、3 mPa・s～10 mPa・sであることがさらに好ましい。

上記粘度は、粘度計（例えば、「VISCOMETER TV-22（TOKI SANGYO CO. LTD製）」を用い、30℃の条件で測定されるものである。

[0142] <極大吸収波長>

本開示のインクは、乾燥物とした場合の極大吸収波長が700 nm～1200 nmの範囲に存在することが好ましい。

上記極大吸収波長は、得られる記録物の不可視性の観点から、710 nm～1200 nmの範囲に存在することがより好ましく、760 nm～1200 nmの範囲に存在することが更に好ましく、800 nm～1200 nmの範囲に存在することが特に好ましい。

乾燥物とした場合の極大吸収波長が700 nm～1200 nmの範囲に存在することにより、得られる赤外線吸収画像の不可視性、及び、赤外光を用いた検出器による読み取り性により優れる。

[0143] 本開示において、インクの乾燥物は、インクをOKトップコート紙（王子製紙社製）上に7～10 pL、600 dpiで網点率1～100%で印画し、100℃、の温風にて1分加熱乾燥させることにより得られるものである。

乾燥物とした場合の極大吸収波長は、150 mmφ大形積分球付属装置LISR-3100（島津製作所社製）を備えた分光光度計UV-3100PC（島津製作所社製）を用いて反射スペクトルを測定することにより求められる。

[0144] 本開示のインクは、得られる赤外線吸収画像の不可視性及び読み取り性の

観点から、乾燥物とした場合の400nm～1200nmの範囲における最大吸収波長が700nm～1200nmの範囲に存在することが好ましい。

上述の乾燥物とした場合の極大吸収波長の測定と同様の方法によって、光学濃度を400nm～1200nmの範囲において測定することにより、上記最大吸収波長の値を測定することが可能である。

光学濃度の測定は、150mmφ大形積分球付属装置LISR-3100（島津製作所社製）を備えた分光光度計UV-3100PC（島津製作所社製）を使用して行われる。

[0145] <J会合体>

得られる赤外線吸収画像の不可視性の観点から、本開示のインクは、乾燥物において、式（1）で表される赤外線吸収材料の少なくとも一部が、J会合体を形成していることが好ましい。

一般的に、化合物同士が、特定の空間配置に、共有結合、配位結合、分子間力（例えば、水素結合、ファン・デル・ワールス力、クーロン力等）等の結合力によって固定されている状態を、会合（又は凝集）状態と称している。会合体の吸収波長の観点では、モノマー吸収に対して、吸収が短波長にシフトする会合体をH会合体（2量体は特別にダイマーと呼ぶ）、長波長にシフトする会合体をJ会合体と呼ぶ。

J会合状態である特定赤外線吸収材料は、いわゆるJバンドを形成するため、シャープな吸収スペクトルピークを示す。特定赤外線吸収材料の会合とJバンドについては、文献（例えば、Photographic Science and Engineering Vol 18, No 323-335(1974)）に詳細がある。

J会合状態の特定赤外線吸収材料の極大吸収波長は、溶液状態の特定赤外線吸収材料の極大吸収波長よりも長波側に移動する。従って、特定赤外線吸収材料がJ会合状態であるか、非会合状態であるかは、400nm～1200nmにおける極大吸収波長を測定することにより判断できる。

[0146] 本開示においては、上述の乾燥物とした場合の700nm～1200nmの範囲における極大吸収波長と、インクに含まれる特定赤外線吸収材料をN

、N-ジメチルホルムアミド（DMF）に溶解した溶解液の極大吸収波長と、の差が30nm以上である場合に、乾燥物における特定赤外線吸収材料がJ会合体を形成していると判断する。

得られる赤外線吸収画像の不可視性向上の観点から、上記差は、50nm以上であることが好ましく、70nm以上であることがより好ましく、100nm以上であることが更に好ましい。

[0147] また、特定赤外線吸収材料は、インク中においてJ会合体を形成してもよいし、インク中ではJ会合体を形成せず、液滴となって基材上に到達する過程で、又は、基材上に到達した後に、赤外線吸収画像中においてJ会合体を形成してもよい。

更に、基材上で全ての特定赤外線吸収材料がJ会合体を形成している必要はなく、J会合体を形成している特定赤外線吸収材料と、分子分散状態の特定赤外線吸収材料と、が混在していてもよい。

[0148] 前述のとおり、本開示のインク中における特定赤外線吸収材料の少なくとも一部は、J会合体を形成していることが好ましい。これにより、赤外線吸収画像中におけるJ会合体の形成性及び安定性がより向上し、ひいては赤外線吸収画像の赤外線吸収性がより向上する。

[0149] 特定赤外線吸収材料は、水に溶解しただけで会合体を形成することが好ましいが、インク中、又は、赤外線吸収画像中における会合体の形成を促進するために、両性化合物（上述の水溶性高分子化合物に含まれる、ゼラチン、低分子コラーゲン、オリゴペプチド、ポリアクリル酸（東亜合成製ジュリマーET410等）等の高分子化合物、又は、アミノ酸等）、塩（例、塩化バリウム、塩化ストロンチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、塩化カリウム、塩化ナトリウムなどのアルカリ金属塩、塩化アルミニウムなどの13族金属塩、酢酸アンモニウムなどの有機塩、ペタインなどの有機分子内塩、有機ポリカチオン又はポリアニオンを含む塩）、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸、炭酸カリウム、水酸化ナトリウムなどの無機塩基、トリアルキルアミン、ピ

リジンなどの有機塩基を、インクに含有させてもよい。

上記両性化合物の含有量は、インクの全量に対し、10 ppm～50000 ppm（5質量%）が好ましく、30 ppm～20000 ppm（2質量%）がより好ましい。

上記塩の含有量は、インクの全量に対し、10 ppm～50000 ppm（5質量%）が好ましく、30 ppm～20000 ppm（2質量%）がより好ましい。

上記酸および塩基の含有量は、インクの全量に対し、10 ppm～50000 ppm（5質量%）が好ましく、30 ppm～20000 ppm（2質量%）がより好ましい。

[0150] 本開示において、ppmは、質量基準でのppm（即ち、質量ppm）を意味する。

[0151] <2価のアルカリ金属元素及び3価の13族金属元素>

本開示のインクは、2価のアルカリ土類金属元素及び3価の13族金属元素の少なくとも一方を、インクの全量に対し、10 ppm～50000 ppmの含有量で含有することが好ましい。

2価のアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムが挙げられる。

3価の13族金属元素としては、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムが挙げられる。

上記2価のアルカリ土類金属元素又は上記3価の13族金属元素は、それぞれ、上述のアルカリ土類金属塩又は上述の13族金属塩に由来する元素であることが好ましい。

[0152] 上記2価のアルカリ金属元素及び上記3価の13族金属元素の含有量は、インクの分散安定性及び吐出性の観点から、インクの全量に対し、10 ppm～50000 ppm（5質量%）が好ましく、10 ppm～10000 ppm（1質量%）がより好ましく、10 ppm～1000 ppm（0.1質量%）が更に好ましく、10 ppm～100 ppm（0.01質量%）が特

に好ましい。

また、上記2価のアルカリ金属元素又は上記3価の13族金属元素の含有量は、特定赤外線吸収材料に対するモル比として、0.01当量以上1当量以下であることが好ましく、0.1当量以上0.8当量以下であることがより好ましく、0.15当量以上0.6当量以下であることがより更に好ましい。

上記2価のアルカリ金属元素又は上記3価の13族金属元素の含有量は、特定赤外線吸収材料に対するモル比が0.01当量であるとは、2価のアルカリ金属元素又は上記3価の13族金属元素のモル量/特定赤外線吸収材料のモル量が0.01であることをいう。

上記2価のアルカリ金属元素及び上記3価の13族金属元素は1種単独で含有してもよいし、2種以上を含有してもよい。

2価のアルカリ金属元素及び上記3価の13族金属元素を2種以上で含有する場合、上記含有量は、2種以上の合計含有量である。

上記含有量は、インクをN-メチルピロリドンにより希釈し、特定赤外線吸収材料を完全に溶解させた溶液を、プラズマ発光分光発生装置（オプティマ7300DV パーキンエルマー社製）を用いて分析することにより定量される。

2価のアルカリ金属元素及び上記3価の13族金属元素の含有量が上記範囲内であれば、2価又は3価の金属イオンがマイナスに帯電した複数の特定赤外線吸収材料と結合し、特定赤外線吸収材料間に部分的に橋渡し構造を形成することにより、インクの分散安定性がより向上すると推測している。

また、2価のアルカリ金属元素及び上記3価の13族金属元素の含有量が上記範囲内であれば、上記橋渡し構造の形成量が適切となり、特定赤外線吸収材料同士が過剰に凝集することが抑制されるため、インクの吐出性が維持されると推測している。

#### [0153] <インクの製造方法>

本開示のインクの製造方法としては、特に限定されず、公知のインクの製

造方法（調製方法）により製造（調製）することが可能である。

例えば、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、又は、同11-286637号の各公報に記載のインクの製造方法により製造することが可能である。

[0154] インクの混合方法としては、公知の混合及び分散方法が特に制限なく使用可能であり、一例としては、スリワンモーターやディゾルバーによる攪拌や、ビーズなどのメディアを使用したメディア分散、超音波を利用した分散方法等が挙げられる。

インク製造工程においては、上記特定赤外線吸収材料の含有量を、インクの全量に対し、0.1質量%～5質量%とすることが好ましく、0.2～3質量%とすることがさらに好ましい。

[0155] 〔赤外線吸収画像形成方法〕

本開示の赤外線吸収画像形成方法（以下、「本開示の形成方法」ともいう）は、基材上に、前述した本開示のインクを、インクジェット法によって付与して赤外線吸収画像を形成する工程（以下、「赤外線吸収画像形成工程」ともいう）を含む。

本開示の赤外線吸収画像形成方法は、必要に応じ、その他の工程を含んでもよい。

[0156] <基材>

赤外線吸収画像が形成される基材としては、赤外線吸収画像を形成し得るものであれば特に制限はなく、紙、布、木材、金属板、プラスチックフィルム、等が挙げられる。

紙としては、特に制限はないが、一般のオフセット印刷などに用いられる、いわゆる上質紙、コート紙、アート紙などのセルロースを主体とする一般印刷用紙やインクジェット記録用紙、等を特に制限なく用いることができる。

[0157] また、基材としては、非浸透性基材を用いることも可能である。基材とし

て非浸透性基材を用いる場合、画像形成性の観点からは、後述する処理液を基材に付与する工程を含むことが好ましい。

本開示において用いられる非浸透性基材の「非浸透性」とは、インクに含まれる水の吸収が少ない又は吸収しないことをいい、具体的には、水の吸収量が $10.0\text{ g/m}^2$ 以下である性質をいう。

[0158] 本開示において用いられる非浸透性基材としては、特に限定されないが、シート状の基材、フィルム状の基材等が挙げられる。

本開示において用いられる非浸透性基材は、印刷物の生産性の観点からは、シート状又はフィルム状の非浸透性基材を巻き取ることによりロールが形成可能な非浸透性基材であることが好ましい。

[0159] 非浸透性基材としては、例えば、金属（例えば、アルミニウム箔等）、プラスチックフィルム（例えば、ポリ塩化ビニル樹脂、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、プラスチック、ガラス等が挙げられる。

中でも、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂を含む基材が好ましい。

[0160] 非浸透性基材は、表面処理がなされていてもよい。

表面処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理、熱処理、摩耗処理、光照射処理（UV処理）、火炎処理等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。例えば、インクを付与して画像を記録する前に、予め非浸透性基材の表面にコロナ処理を施すと、非浸透性基材の表面エネルギーが増大し、非浸透性基材の表面の湿潤及び非浸透性基材へのインクの接着が促進される。コロナ処理は、例えば、コロナマスター（信光電気計社製、PS-10S）等を用いて行なうことができる。コロナ処理の条件は、非浸透性基材の種類、インクの組成等、場合に応じて適宜選択すればよい。例えば、下記の処理条件としてもよい。

- ・ 処理電圧：10～15.6 kV
- ・ 処理速度：30～100 mm/s

[0161] また、上記基材には、インクジェット法、又は、その他の公知の方法により、可視画像が形成されていてもよい。

上記可視画像は、後述する可視画像を形成する工程において形成された可視画像であってもよいし、本開示の画像形成方法において可視画像が形成された基材を用いてもよい。

[0162] <赤外線吸収画像形成工程>

赤外線吸収画像形成工程は、基材上に、前述した本開示のインクを、インクジェット法によって付与して赤外線吸収画像を形成する工程である。

本工程によれば、基材上に選択的にインクを付与でき、所望の赤外線吸収画像を形成できる。

[0163] 本工程で形成される赤外線吸収画像としては特に制限はないが、複数の要素パターン（例えば、ドットパターン、ラインパターン、等）からなる赤外線吸収画像、言い換えれば複数の要素パターンの集合である赤外線吸収画像が好ましい。

ドットパターンの直径は、25  $\mu\text{m}$ ～70  $\mu\text{m}$ が好ましく、30  $\mu\text{m}$ ～60  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0164] インクジェット法の方式には特に制限はなく、公知の方式、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標））方式等のいずれであってもよい。

インクジェット法としては、特に、特開昭54-59936号公報に記載の方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジ

エット法を有効に利用することができる。

また、インクジェット法については、特開2003-306623号公報の段落0093～0105に記載の方法も参照できる。

[0165] インクジェット法に用いるインクジェットヘッドとしては、短尺のシリアルヘッドを用い、ヘッドを基材の幅方向に走査させながら記録を行なうシャトル方式と、基材の1辺の全域に対応して記録素子が配列されているラインヘッドを用いたライン方式とが挙げられる。

ライン方式では、記録素子の配列方向と交差する方向に基材を走査させることで基材の全面にパターン形成を行なうことができ、短尺ヘッドを走査するキャリッジ等の搬送系が不要となる。

また、キャリッジの移動と基材との複雑な走査制御が不要になり、基材だけが移動するので、シャトル方式に比べて記録速度の高速化が実現できる。

本実施形態の画像形成方法は、これらのいずれにも適用可能であるが、ライン方式が好ましい。

[0166] インクジェットヘッドから吐出されるインクの液滴量としては、高精細なパターンを得る観点で、1 pL（ピコリットル、以下同様。）～20 pLが好ましく、1.5 pL～10 pLがより好ましい。

[0167] 本工程において形成される赤外線吸収画像における、特定赤外線吸収材料の単位面積当たりの付与量は、 $0.0001 \text{ g/m}^2 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.0001 \text{ g/m}^2 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。

[0168] 本工程（赤外線吸収画像形成工程）は、基材上に付与されたインクを加熱する工程を含んでもよい。

即ち、赤外線吸収画像形成工程は、基材上に、本開示のインクを、インクジェット法によって付与し、付与されたインクを加熱することにより、赤外線吸収画像を形成する工程であってもよい。

[0169] 赤外線吸収画像形成工程が、上記加熱する工程を含む場合には、赤外線吸収画像において、樹脂粒子による被膜がより効果的に形成されると考えられ

る。これにより、赤外線吸収画像の耐擦性がより向上する。

[0170] 基材上のインクの加熱を行うための手段としては、ヒータ等の公知の加熱手段、ドライヤ等の公知の送風手段、及び、これらを組み合わせた手段が挙げられる。

インクの加熱を行うための方法としては、例えば、  
基材の画像形成面とは反対側からヒータ等で熱を与える方法、  
基材の画像形成面に温風又は熱風をあてる方法、  
基材の画像形成面又は画像形成面とは反対側から、赤外線ヒータで熱を与える方法、  
これらの複数を組み合わせた方法、  
等が挙げられる。

[0171] 基材上のインクを加熱する際の加熱温度は、60℃以上が好ましく、65℃以上がより好ましく、70℃以上が特に好ましい。

加熱温度の上限には特に制限はないが、上限としては、例えば150℃以下が好ましい。

基材上のインクを加熱する際の加熱時間には特に制限はないが、1秒～300秒が好ましく、1秒～30秒がより好ましい。

[0172] <処理液を基材に付与する工程（処理液付与工程）>

本開示の形成方法は、赤外線吸収画像形成工程の前に、基材上に、凝集剤を含有する処理液を付与する工程（以下、「処理液付与工程」ともいう）を含んでもよい。

処理液の好ましい態様については後述する。

[0173] 本開示の形成方法が処理液付与工程を含む場合、前述した赤外線吸収画像形成工程では、基材上の処理液が付与された領域上の少なくとも一部にインクを付与して赤外線吸収画像を形成する。

本開示の形成方法が処理液付与工程を含む場合には、赤外線吸収画像形成工程において、インク中の成分を凝集させることができるので、より画質に優れた赤外線吸収画像を形成できる。

基材として非浸透性基材を用いる場合の本開示の形成方法が、処理液付与工程を含む場合には、赤外線吸収画像の滲みをより抑制できる。

[0174] 本開示の形成方法が処理液付与工程を含むことは、赤外線吸収画像中における、特定赤外線吸収材料のJ会合体の形成性の面でも有利である。

[0175] 基材への処理液の付与は、塗布法、インクジェット法、浸漬法などの公知の方法を適用して行うことができる。

塗布法としては、バーコーター（例えばワイヤーバーコーター）、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバーロールコーター、グラビアコーター、フレキシココーター等を用いた公知の塗布法が挙げられる。

インクジェット法の詳細については、上述した赤外線吸収画像形成工程に適用され得るインクジェット法と同様である。

[0176] 処理液付与工程では、基材上に処理液を、インクジェット法により、パターン画像状に付与することが好ましい。

これにより、浸透性の高い基材や凹凸のある基材でも、処理液を付与することができ、処理液によるインク中の色材の会合形成を促進させることができ、高い赤外線吸収性を有する不可視性の高い画像を形成することができる。

[0177] また、処理液付与工程において、処理液の付与前に基材を加熱してもよい。

加熱温度としては、基材の温度を20℃～50℃とすることが好ましく、25℃～40℃とすることがより好ましい。

[0178] 処理液付与工程では、処理液の付与後であって、上述の赤外線吸収画像形成工程の前に、処理液を加熱乾燥させてもよい。

処理液の加熱乾燥を行うための手段としては、ヒータ等の公知の加熱手段、ドライヤ等の公知の送風手段、及び、これらを組み合わせた手段が挙げられる。

処理液の加熱乾燥を行うための方法としては、例えば、  
基材の処理液が付与された面とは反対側からヒータ等で熱を与える方法、  
基材の処理液が付与された面に温風又は熱風をあてる方法、  
基材の処理液が付与された面又は処理液が付与された面とは反対側から、赤  
外線ヒータで熱を与える方法、  
これらの複数を組み合わせた方法、  
等が挙げられる。

[0179] 処理液の加熱乾燥時の加熱温度は、35℃以上が好ましく、40℃以上が  
より好ましい。

加熱温度の上限には特に制限はないが、上限としては、100℃が好まし  
く、90℃がより好ましく、70℃が更に好ましい。

加熱乾燥の時間には特に制限はないが、0.5秒～60秒が好ましく、0  
.5秒～20秒がより好ましく、0.5秒～10秒が特に好ましい。

[0180] (処理液)

—凝集剤—

処理液は、凝集剤を含有する。

凝集剤は、多価金属塩、有機酸、無機酸、カチオン性化合物、及び金属錯  
体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0181] 各成分の詳細については後述する。

処理液が凝集剤を含むことにより、インクが凝集し、画質に優れた画像が  
得られやすい。

[0182] —有機酸—

有機酸としては、酸性基を有する有機化合物が挙げられる。

酸性基としては、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、硫酸基、ス  
ルホン酸基、スルフィン酸基、及びカルボキシ基等を挙げることができる。  
上記酸性基は、インクの凝集速度の観点から、リン酸基又はカルボキシ基で  
あることが好ましく、カルボキシ基であることがより好ましい。

なお、上記酸性基は、処理液中において、少なくとも一部が解離している

ことが好ましい。

[0183] カルボキシ基を有する有機化合物は、ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸（好ましくは、D L-リンゴ酸）、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、フタル酸、4-メチルフタル酸、乳酸、スルホン酸、オルトリン酸、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、クマリン酸、チオフェンカルボン酸、ニコチン酸、若しくはこれらの化合物の誘導体、又はこれらの塩等が好ましい。これらの化合物は、1種類で使用されてもよく、2種類以上併用されてもよい。

[0184] カルボキシ基を有する有機化合物としては、インクの凝集速度の観点から、2価以上のカルボン酸（以下、多価カルボン酸ともいう。）が好ましい。

多価カルボン酸としては、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、酒石酸、4-メチルフタル酸、又はクエン酸がより好ましく、マロン酸、リンゴ酸、グルタル酸、酒石酸、又はクエン酸が好ましい。

[0185] 有機酸は、 $pK_a$ が低い（例えば、1.0～5.0）ことが好ましい。

これにより、カルボキシ基等の弱酸性の官能基で分散安定化しているインク中の顔料やポリマー粒子などの粒子の表面電荷を、より $pK_a$ の低い有機酸性化合物と接触させることにより減じ、分散安定性を低下させることができる。

[0186] 処理液に含まれる有機酸は、 $pK_a$ が低く、水に対する溶解度が高く、価数が2価以上であることが好ましく、インク中の粒子を分散安定化させている官能基（例えば、カルボキシ基等）の $pK_a$ よりも低い $pH$ 領域に高い緩衝能を有する2価又は3価の酸性物質であることがより好ましい。

[0187] 凝集剤として有機酸を用いる場合、有機酸の含有量は、処理液の全量に対し、1質量%～20質量%であることが好ましく、2質量%～15質量%であることがより好ましく、5質量%～10質量%であることが更に好ましい。

## [0188] ー無機酸ー

無機酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等の化合物を含むことができる。

凝集剤として無機酸を用いる場合、無機酸の含有量は、処理液の全量に対し、1質量%～40質量%であることが好ましく、2質量%～30質量%であることがより好ましく、5質量%～20質量%であることが更に好ましい。

## [0189] ー多価金属塩ー

多価金属塩は、二価以上の多価金属イオンと多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成される。また、多価金属塩は水溶性であることが好ましい。

多価金属イオンの具体例としては、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ などの二価金属イオン、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ などの三価金属イオンがあげられる。陰イオンとしては、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、カルボン酸イオン等が挙げられる。

[0190] 多価金属塩としては、得られる赤外線吸収画像の画質の観点から、 $\text{Ca}^{2+}$ 又は $\text{Mg}^{2+}$ を含んで構成される塩が好ましい。

[0191] また、多価金属塩としては、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ )、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) 又はカルボン酸イオン ( $\text{RCOO}^-$ 、Rは炭素数1以上のアルキル基)の塩が好ましい。

[0192] ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸又は炭素数7～11の炭素環式モノカルボン酸から誘導されるものである。炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸の好ましい例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサン酸などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。

[0193] 凝集剤として多価金属塩を用いる場合、多価金属塩の含有量は、本開示の処理液の全量に対し、1質量%～40質量%であることが好ましく、2質量%～25質量%であることがより好ましく、5質量%～20質量%であるこ

とが更に好ましい。

[0194] −カチオン性化合物−

カチオン性化合物としては、例えば、第1級、第2級、又は第3級アミン塩型の化合物が好ましい。このアミン塩型の化合物の例として、塩酸塩もしくは酢酸塩等の化合物（例えば、ラウリルアミン、ヤシアミン、ステアリルアミン、ロジンアミンなど）、第4級アンモニウム塩型化合物（例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウムなど）、ピリジニウム塩型化合物（例えば、セチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイドなど）、イミダゾリン型カチオン性化合物（例えば、2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリンなど）、高級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物（例えば、ジヒドロキシエチルステアリルアミンなど）を挙げることができる。また、ポリアリルアミン類を用いてもよい。

[0195] ポリアリルアミン又はポリアリルアミン誘導体としては、特に限定はなく、公知のものを適宜選択して用いることができ、例えば、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアリルアミンアミド硫酸塩、アリルアミン塩酸塩・ジアリルアミン塩酸塩コポリマー、アリルアミン酢酸塩・ジアリルアミン酢酸塩コポリマー、アリルアミン酢酸塩・ジアリルアミン酢酸塩コポリマー、アリルアミン塩酸塩・ジメチルアリルアミン塩酸塩コポリマー、アリルアミン・ジメチルアリルアミンコポリマー、ポリジアリルアミン塩酸塩、ポリメチルジアリルアミン塩酸塩、ポリメチルジアリルアミンアミド硫酸塩、ポリメチルジアリルアミン酢酸塩、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジアリルアミン酢酸塩・二酸化硫黄コポリマー、ジアリルメチルエチルアンモニウムエチルサルフェイト・二酸化硫黄コポリマー、メチルジアリルアミン塩酸塩・二酸化硫黄コポリマー、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・二酸化硫黄コポリマー、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミド

コポリマー等を挙げる事ができる。

カチオン性化合物がポリマーである場合、水溶性ポリマーであることが好ましい。

[0196] このようなポリアリルアミン、又はポリアリルアミン誘導体としては、市販品を用いることができ、例えば、「PAA-HCL-01」、「PAA-HCL-03」、「PAA-HCL-05」、「PAA-HCL-3L」、「PAA-HCL-10L」、「PAA-H-HCL」、「PAA-SA」、「PAA-01」、「PAA-03」、「PAA-05」、「PAA-08」、「PAA-15」、「PAA-15C」、「PAA-25」、「PAA-H-10C」、「PAA-D11-HCL」、「PAA-D41-HCL」、「PAA-D19-HCL」、「PAS-21CL」、「PAS-M-1L」、「PAS-M-1」、「PAS-22SA」、「PAS-M-1A」、「PAS-H-1L」、「PAS-H-5L」、「PAS-H-10L」、「PAS-92」、「PAS-92A」、「PAS-J-81L」、「PAS-J-81」（商品名、ニッポーメディカル社）、「ハイモNeo-600」、「ハイモロックQ-101」、「ハイモロックQ-311」、「ハイモロックQ-501」、「ハイマックスSC-505」、「ハイマックスSC-505」（商品名、ハイモ社）等を用いることができる。

[0197] 凝集剤としてカチオン性化合物を用いる場合、カチオン性化合物の含有量は、処理液の全量に対し、1質量%~40質量%であることが好ましく、2質量%~25質量%であることがより好ましく、5質量%~20質量%であることが更に好ましい。

[0198] ー金属錯体ー

金属錯体は、ジルコニウムイオン、チタンイオン、アルミニウムイオン等の金属イオンに配位子が配位した化合物をいう。

金属錯体としては、市販されている種々の金属錯体を使用してもよい。

また、様々な有機配位子、特に金属キレート触媒を形成し得る様々な多座配位子も市販されている。そのため、金属錯体として、市販の有機配位子と

金属とを組み合わせせて調製した金属錯体を使用してもよい。

[0199] 金属錯体としては、例えば、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル（株）「オルガチックス ZC-150」）、ジルコニウムモノアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル（株）「オルガチックス ZC-540」）、ジルコニウムビスアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル（株）「オルガチックス ZC-550」）、ジルコニウムモノエチルアセトアセテート（例えば、マツモトファインケミカル（株）「オルガチックス ZC-560」）、ジルコニウムアセテート（例えば、マツモトファインケミカル（株）「オルガチックス ZC-115」）、チタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート）（例えば、マツモトファインケミカル（株）「オルガチックス TC-100」）、チタンテトラアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル（株）「オルガチックス TC-401」）、チタンジオクチロキシビス（オクチレングリコレート）（例えば、マツモトファインケミカル（株）「オルガチックス TC-200」）、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート（例えば、マツモトファインケミカル（株）「オルガチックス TC-750」）、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル（株）「オルガチックス ZC-700」）、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル（株）「オルガチックス ZC-540」）、ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネート（エチルアセトアセテート）（例えば、マツモトファインケミカル（株）「オルガチックス ZC-570」）、ジルコニウムジブトキシビス（エチルアセトアセテート）（例えば、マツモトファインケミカル（株）「オルガチックス ZC-580」）、アルミニウムトリスアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル（株）「オルガチックス AL-80」）、チタンラクテートアンモニウム塩（マツモトファインケミカル（株）「オルガチックス TC-300」）、チタンラクテート（マツモトファインケミカル（株）「

オルガチックス TC-310、315」)、チタントリエタノールアミネート(マツモトファインケミカル(株)「オルガチックス TC-400」)、塩化ジルコニル化合物(マツモトファインケミカル(株)「オルガチックス ZC-126」)が挙げられる。

これらの中でも、チタンラクテートアンモニウム塩(マツモトファインケミカル(株)「オルガチックス TC-300」)、チタンラクテート(マツモトファインケミカル(株)「オルガチックス TC-310、315」)、チタントリエタノールアミネート(マツモトファインケミカル(株)「オルガチックス TC-400」)、塩化ジルコニル化合物(マツモトファインケミカル(株)「オルガチックス ZC-126」)が好ましい。

[0200] ー水ー

処理液は、水を含有することが好ましい。

水の含有量は、処理液の全量に対し、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが更に好ましい。

処理液の全量に対する水の含有量の上限は、凝集剤等の他の成分の量に応じて適宜定まる。処理液の全量に対する水の含有量の上限は、95質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、85質量%以下であることが更に好ましい。

[0201] ー水溶性有機溶剤ー

処理液は、水溶性有機溶剤の少なくとも1種を含んでいてもよい。

水溶性有機溶剤としては、公知のものを特に制限なく用いることができる。

水溶性有機溶剤としては、例えば、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のグリコール類; 2-ブテン-1, 4-ジオール、2-エチル-1,3-ヘキサン

ジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,2-オクタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,2-ペンタンジオール、4-メチル-1,2-ペンタンジオール等のアルカンジオールなどの多価アルコール類；特開2011-42150号公報の段落0116に記載の、糖類や糖アルコール類、ヒアルロン酸類、炭素原子数1~4のアルキルアルコール類、グリコールエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン；等が挙げられる。

中でも、画像の剥離を抑制する観点から、ポリアルキレングリコール又はその誘導体であることが好ましく、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、及びポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールから選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

[0202] 処理液が水溶性有機溶剤を含む場合、水溶性有機溶剤の含有量は、塗布性などの観点から、処理液の全量に対して3質量%~20質量%であることが好ましく、5質量%~15質量%であることがより好ましい。

[0203] ー界面活性剤ー

処理液は、界面活性剤の少なくとも1種を含んでもよい。

界面活性剤は、表面張力調整剤又は消泡剤として用いることができる。

表面張力調整剤又は消泡剤としては、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ベタイン界面活性剤等が挙げられる。中でも、インクの凝集速度の観点から、アニオン性界面活性剤が好ましい。アニオン性界面活性剤としては、公知のものから適宜選択することができ、例えば、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸塩、脂肪酸塩、ホルマリン縮合物などが挙げられる。塩を形成するカチオンとしては、例えば、アンモニウムイオン、トリエタノールアミンイオン、金属カチオンなどが挙げられる。これらのカチオンの中でも、1価の金属カチオンがより好ましく、ナトリウムイオン又はカリウムイオンが特に好ましい。

[0204] 界面活性剤としては、特開昭59-157636号公報の第37~38頁及びリサーチディスクロージャーNo. 308119(1989年)に界面活性剤として挙げた化合物も挙げられる。また、特開2003-322926号、特開2004-325707号、特開2004-309806号の各公報に記載のフッ素(フッ化アルキル系)系界面活性剤やシリコン系界面活性剤等も挙げられる。

[0205] 界面活性剤の含有量は、処理液の表面張力が後述の範囲内となるように適宜調整すればよい。

[0206] -その他の添加剤-

処理液は、必要に応じ、上記以外のその他の成分を含んでもよい。

処理液に含有され得るその他の成分としては、固体湿潤剤、コロイダルシリカ、無機塩、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、粘度調整剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。

[0207] -処理液の物性-

処理液は、インクの凝集速度の観点から、25℃におけるpHが0.1~3.5であることが好ましい。

処理液のpHが0.1以上であると、基材のザラツキがより低減され、画像部の密着性がより向上する。

処理液のpHが3.5以下であると、凝集速度がより向上し、基材上におけるインクによるドット(インクドット)の合一がより抑制され、画像のザラツキがより低減される。

処理液のpH(25℃)は、0.2~2.0がより好ましい。

[0208] 処理液の粘度としては、インクの凝集速度の観点から、0.5mPa·s~30mPa·sの範囲が好ましく、1mPa·s~20mPa·sの範囲が好ましく、2mPa·s~15mPa·sの範囲がさらに好ましく、2mPa·s~10mPa·sの範囲がより好ましい。

処理液の粘度は、VISCOMETER TV-22(東機産業(株))

を用いて25℃の条件下で測定されるものである。

[0209] 処理液の25℃における表面張力としては、60mN/m以下であることが好ましく、20mN/m～50mN/mであることがより好ましく、30mN/m～45mN/mであることが更に好ましい。

処理液の表面張力が範囲内であると、基材と処理液との密着性が向上する。

処理液の表面張力は、Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z（協和界面科学社）を用い、プレート法によって測定されるものである。

[0210] <可視画像を形成する工程>

本開示の画像形成方法は、可視画像を形成する工程を更に有していてもよい。

本開示において、可視画像とは、肉眼で目視可能な画像をいい、本開示のインク以外のインク（例えば、着色剤を含有する着色インク）を用いて形成された画像であることが好ましい。

可視画像を形成する工程は、特に限定されず、インクジェット方式による印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷等の公知の印刷方法により画像を形成する工程が挙げられる。

本開示の画像形成方法においては、可視画像を形成する工程を、赤外線吸収画像を形成する工程の前に含んでもよいし、赤外線吸収画像を形成する工程の後に含んでもよい。

[0211] <オーバーコート層を形成する工程>

本開示の画像形成方法は、赤外線吸収画像を形成する工程後に、オーバーコート層を形成する工程を更に含んでもよい。

オーバーコート層を形成する方法としては、例えば、本開示のインクに含まれる樹脂粒子と同様の樹脂粒子を含むオーバーコート用組成物を、赤外線吸収画像を形成する工程において形成された画像上に付与し、加熱する方法が挙げられる。

[0212] (オーバーコート用組成物)

オーバーコート用組成物は、本開示のインクに含まれる樹脂粒子と同様の樹脂粒子、及び／又は、本開示のインクに含まれる樹脂粒子以外の高分子化合物を含むことが好ましい。

また、オーバーコート用組成物は、本開示のインクに含まれる樹脂粒子と同様の水溶性有機溶剤、界面活性剤、及び、水を含むことが好ましい。さらに、オーバーコート用組成物は、その他の成分として、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の添加剤を含むことが好ましい。

オーバーコート用組成物に含まれるこれらの成分は、本開示のインクに含まれるこれらの成分と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0213] (オーバーコート用組成物の付与方法)

オーバーコート用組成物の付与方法としては、特に制限されず、スプレー塗布、塗布ローラ等の塗布、インクジェット法による付与、浸漬などの方法が挙げられるが、インクジェット法が好ましい。

インクジェット法によるオーバーコート用組成物の付与は、上述の赤外線吸収画像を形成する工程におけるインクジェット法と同様の方法により行うことができる。

[0214] (加熱方法)

赤外線吸収画像上に形成されたオーバーコート用組成物を加熱することにより、例えば、オーバーコート用組成物中の樹脂粒子による被膜が形成され、オーバーコート層が形成される。この加熱の際に、乾燥が行われてもよい。

その他、オーバーコート層を形成する工程における加熱方法は、上述のインクに対する加熱方法と同様の方法により行うことができる。

[0215] <保護膜を形成する工程>

本開示の画像形成方法は、赤外線吸収画像を形成する工程後に、保護膜を

形成する方法を更に含んでもよい。

保護膜としては、特に限定されないが、波長700nm～波長1200nmにおける赤外線吸収画像の極大吸収波長での透過率が50%以上である保護膜が好ましい。

保護膜の材料としては、樹脂、ガラス等が挙げられる。

保護膜の形成方法としては、特に限定されず、保護膜を赤外線吸収画像上に配置する方法、保護膜を公知の接着方法により接着する方法等が挙げられる。上記公知の接着方法としては、例えば、接着剤を用いる方法、ラミネート法等が挙げられる。

[0216] [記録物]

本開示の記録物は、基材と、本開示のインクの乾燥物である赤外線吸収画像と、を備える。

本開示において、「乾燥」とは、インク中の水又は水溶性有機溶剤の少なくとも一部を揮発させて除去することをいい、インクを乾燥させて得られたものを「乾燥物」という。

本開示の記録物は、上述した本開示の赤外線吸収画像形成方法により得られる記録物であることが好ましい。

[0217] <基材>

本開示の記録物における基材は、本開示の赤外線吸収画像形成方法における基材と同様であり、好ましい態様も同様である。

[0218] <赤外線吸収画像>

本開示の記録物における赤外線吸収画像は、本開示のインクの乾燥物である。

本開示のインクを乾燥物とする方法としては、特に制限はなく、上記赤外線吸収画像形成方法により乾燥物とすることが可能である。

[0219] また、本開示の記録物における赤外線吸収画像の極大吸収波長は、700nm～1200nmの範囲に存在することが好ましく、710nm～1200nmの範囲に存在することがより好ましく、760nm～1200nmの

範囲に存在することが更に好ましく、800 nm～1200 nmの範囲に存在することが特に好ましい。

上記極大吸収波長は、本開示のインクの、乾燥物とした場合の極大吸収波長を測定する方法と同様の方法により測定される。

[0220] また、赤外線吸収画像の不可視性及び読み取り性の観点から、本開示の記録物における赤外線吸収画像において、400 nm～1200 nmの範囲における最大吸収波長は、700 nm～1200 nmの範囲に存在することが好ましい。

上記最大吸収波長は、本開示のインクを乾燥物とした場合の最大吸収波長を測定する方法と同様の方法により測定される。

[0221] 赤外線吸収画像の不可視性の観点から、本開示の記録物における赤外線吸収画像において、450 nmにおける光学濃度（OD）が極大吸収波長における光学濃度の1/7以下であることが好ましい。上記光学濃度は、極大吸収波長における光学濃度の1/8以下であることがより好ましく、極大吸収波長における光学濃度の1/9以下であることがより好ましい。

また、上記赤外線吸収画像の極大吸収波長における光学濃度は、読み取り性の観点から、0.1以上であることが好ましく、0.3以上であることがより好ましく、0.5以上であることが更に好ましい。

上記光学濃度は、本開示のインクを乾燥物とした場合の光学濃度を測定する方法と同様の方法により測定される。

[0222] 本開示の記録物における赤外線吸収画像において、特定赤外線吸収材料の単位面積当たりの含有量は、0.0001 g/m<sup>2</sup>～1.0 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.0001 g/m<sup>2</sup>～0.5 g/m<sup>2</sup>であることがより好ましい。

[0223] <可視画像>

本開示の記録物は、可視画像を備えていてもよい、

可視画像は、基材と赤外線吸収画像との間に配置されていてもよいし、基材及び赤外線吸収画像の上に配置されていてもよい。

本開示の記録物における可視画像の詳細は、上述の本開示の画像形成方法における可視画像を形成する工程における可視画像と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0224] <オーバーコート層>

本開示の記録物は、オーバーコート層を備えていてもよい、

オーバーコート層は、基材及び赤外線吸収画像の上に配置されることが好ましく、記録物が可視画像を有する場合、基材、可視画像及び赤外線吸収画像の上に配置されることが好ましい。

本開示の記録物におけるオーバーコート層の詳細は、上述の本開示の画像形成方法におけるオーバーコート層を形成する工程におけるオーバーコート層と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0225] <保護膜>

本開示の記録物は、保護膜を備えていてもよい、

保護膜は、基材及び赤外線吸収画像の上に配置されていることが好ましく、記録物が可視画像を有する場合、基材、可視画像及び赤外線吸収画像の上に配置されていることが好ましい。

本開示の記録物における保護膜の詳細は、上述の本開示の画像形成方法における保護膜を形成する工程における保護膜と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0226] [赤外線吸収画像の読み取り方法]

本開示の記録物における赤外線吸収画像の読み取り方法は、本開示のインクの乾燥物である赤外線吸収画像、又は、本開示の記録物に含まれる赤外線吸収画像を読み取る工程を含む。

[0227] <赤外線吸収画像を読み取る工程>

赤外線吸収画像を読み取る方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

例えば、赤外線吸収画像に斜めから赤外線を照射し、反射光を赤外線出力部の近傍にある受光器により読み取ることにより、赤外線の吸収の有無を判

定することにより、赤外線吸収画像を読み取る方法が用いられる。

赤外線吸収画像の読み取りに用いられる光源としては、例えば、レーザー、又は、発光ダイオード（LED）が使用される。

赤外線吸収画像の読み取りに用いる波長としては、700 nm～1200 nmの範囲内の波長が好ましい。赤外線吸収画像の読み取りに用いる波長としては、例えば、汎用LEDの波長である850 nmの波長が好ましい。

## 実施例

[0228] 以下、本開示の実施例を示すが、本開示は以下の実施例には限定されない。

以下において、「部」及び「%」は、特に断りのない限り、それぞれ、「質量部」及び「質量%」を意味する。

以下、水としては、超純水を用いた。

[0229] [実施例1]

### <インクの調製>

（特定赤外線吸収材料分散物Aの調製）

特定赤外線吸収材料2質量部を、98質量部の超純水に添加し、3時間ビーズミルで分散し、特定赤外線吸収材料分散物Aを得た。

[0230] 上記特定赤外線吸収材料としては、前述の具体例における化合物1-1を用いた。

[0231] （樹脂粒子A-1の調製）

機械式攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた2L三口フラスコに、メチルエチルケトン（540.0g）を仕込んで75℃まで昇温した。反応容器内の温度を75℃に保ちながら、メチルメタクリレート（108g）と、イソボルニルメタクリレート（388.8g）と、メタクリル酸（43.2g）と、メチルエチルケトン（108g）と、「V-601」（富士フイルム和光純薬（株）製）（2.1g）とからなる混合溶液を、2時間で滴下が完了するように等速で滴下した。滴下完了後、「V-601」（1.15g）と、メチルエチルケトン（15.0g）とからなる溶液

を加え、75℃で2時間攪拌した。更に、「V-601」（0.54g）と、メチルエチルケトン（15.0g）とからなる溶液を加え、75℃で2時間攪拌した。その後、85℃に昇温して、更に2時間攪拌を続け、メチルメタクリレート／イソボルニルメタクリレート／メタクリル酸（=20／72／8〔質量比〕）共重合体の樹脂溶液を得た。

得られた共重合体の重量平均分子量（Mw）は、60000であり、酸価は、54.2mg KOH/gであり、ガラス転移温度は124℃であった。

[0232] 次に、上記樹脂溶液（588.2g）を秤量し、イソプロパノール（165g）と、1モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液（120.8ml）とを加え、反応容器内の温度を80℃に昇温した。次に、蒸留水（718g）を20ml/minの速度で滴下し、水分散化した。その後、大気圧下にて反応容器内の温度80℃で2時間、85℃で2時間、90℃で2時間保ち、溶媒を留去した。更に、反応容器内を減圧して、イソプロパノール、メチルエチルケトン、及び蒸留水を留去し、樹脂粒子A-1の水性分散物（固形分25.0質量%）を得た。

[0233] （インクの調製）

上記特定赤外線吸収材料分散物A、上記樹脂粒子A-1の水性分散物、及び、下記組成中の化合物1-1及び樹脂粒子A-1以外の成分を混合し、下記組成を有するインクを得た。

[0234] -インクの組成-

- ・化合物1-1〔特定赤外線吸収材料〕
- … 0.8質量%
- ・プロピレングリコール（富士フィルム和光純薬（株）製）〔水溶性有機溶剤〕
- … 20質量%
- ・尿素〔水溶性有機化合物X1〕
- … 5質量%
- ・ポリビニルピロリドン〔分散剤〕

- … 0.2質量%
- ・オルフィンE1010（日信化学社製）〔アセチレン系界面活性剤〕
- … 1質量%
- ・Capstone FS63（DuPont社製）〔フッ素系界面活性剤濃度35%〕
- … 0.014質量%〔フッ素系界面活性剤（固形分）の量として0.005質量%〕
- ・樹脂粒子A-1
- … 6質量%（樹脂粒子固形分として）
- ・スノーテックス（登録商標）XS（商品名、コロイダルシリカ、固形分濃度20質量%、体積平均粒子径5nm、日産化学（株）製）
- …0.28質量%〔固形分量として0.056質量%〕
- ・水
- … 合計で100質量%となる残量

[0235] <評価>

上記インクを用い、以下の評価を行った。  
結果を表1に示す。

[0236] 〔赤外線吸収画像の耐擦性〕

上記インクを、インクジェット記録装置（FUJIFILM DMP-2831）に付属のインクカートリッジに充填し、600dpi×600dpi（dots per inch）、滴量10pLの条件で、コート紙（OKトップコート）上に100%網点率で付与した後、100℃の温風で1分乾燥させた。これにより、コート紙上に赤外線吸収画像を形成した。

[0237] コート紙上に形成された赤外線吸収画像に対し、コート紙を巻き付けた文鎮によって加重55g/cm<sup>2</sup>にてゆっくり2回往復こするこすり操作を施し、こすり操作後の赤外線吸収画像を目視及びIR顕微鏡（携帯デジタル色計測機能付き顕微鏡、HandyScope、株式会社スペクトラ・コープ製、IR光源の波長783nm）で観察した。観察結果に基づき、下記評価基準に従い

、赤外線吸収画像の耐擦性を評価した。

下記評価基準において、赤外線吸収画像の耐擦性に最も優れるランクはAである。

[0238] – 赤外線吸収画像の耐擦性の評価基準 –

A：こすり操作後、赤外線吸収画像の表面に傷が殆どない。

B：こすり操作後、赤外線吸収画像の表面にわずかに傷があるが、赤外線吸収画像が削れて下地が見えている領域は3割未満である。

C：こすり操作後、赤外線吸収画像が削れて下地が見えている領域があり、この領域が、赤外線吸収画像全体に対して3割以上5割未満である。

D：こすり操作後、赤外線吸収画像が削れて下地が見えている領域があり、この領域の面積が赤外線吸収画像全体に対して5割以上である。

[0239] [赤外線吸収画像の赤外線吸収性]

上記インクを、インクジェット記録装置（FUJIFILM DMP-2831）に付属のインクカートリッジに充填し、600 dpi × 600 dpi (dots per inch)、滴量10 pLの条件で、コート紙（OKトップコート）上に4%の網点率でドットを付与した後、100℃の温風で1分乾燥させた。これにより、コート紙上に赤外線吸収画像（ドット画像）を形成した。

[0240] コート紙上に形成された赤外線吸収画像（ドット画像）の観察を、携帯デジタル色計測機能付き顕微鏡 Handy Scope（株式会社スペクトラ・コープ製）を用い、IR画像観察モードにて行った。

観察結果に基づき、下記評価基準にて、赤外線吸収画像の赤外線吸収性を評価した。

下記評価基準において、赤外線吸収画像の赤外線吸収性に最も優れるランクはAである。

[0241] – 赤外線吸収画像の赤外線吸収性の評価基準 –

A：赤外線吸収画像のドットがはっきりと確認できる。

B：赤外線吸収画像のドットが薄いが見える。

C：赤外線吸収画像のドットの濃度が薄く、実用上問題がある。

[0242] [実施例2～68、比較例1～6]

インクの調製において、特定赤外線吸収剤の種類及び量、水溶性有機化合物X1の種類及び量、アセチレングリコール系（AG系）界面活性剤の量（有無）、フッ素系（F系）界面活性剤の種類及び量を、表1～表3に示すように変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。

結果を表1～表3に示す。

[0243] ー表1～表3の説明ー

各成分の量（％）は、インクの全量に対する含有量（質量％）を意味する。

水の欄の「残量」は、合計で100質量％となる残量を意味する。

特定赤外線吸収材料の「種」欄における、「1-1」「2-2」等の番号は、前述の具体例における化合物番号を示す。

[0244] 表1～表3中の略語は以下のとおりである

PG：プロピレングリコール（富士フィルム和光純薬（株）製）

TMP：トリメチロールプロパン（東京化成（株）製）

EGmHE：エチレングリコールモノヘキシルエーテル（東京化成（株）製）

DEGmHE：ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル（東京化成（株）製）

AG系：アセチレングリコール系界面活性剤

F系：フッ素系界面活性剤

FS31：Capstone FS31（DuPont社製）〔フッ素系界面活性剤〕

FS63：Capstone FS63（DuPont社製）〔フッ素系界面活性剤〕

[0245] 下記成分の詳細は以下のとおりである。

スクロース：富士フィルム和光純薬（株）製のスクロース

ガラクトオリゴ糖：富士フィルム和光純薬（株）製のガラクトオリゴ糖

[0246] [表1]

実施例	特定赤外線 吸収材料		水溶性 有機溶剤				水溶性 有機化合物X1			分散 剤	界面活性剤			樹脂 粒子	コイ タル 少粉	水	表面 張力 (mN /m)	評価結果		
	種	量 (%)	種	量 (%)	種	量 (%)	種	分子 量	量 (%)		AG系	種	量 (%)					量比 (F系/ AG系)	耐 擦 性	赤 外 線 吸 收 性
実施例1	1-1	0.8	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.005	0.005	6	0.056	残量	27	B	A
実施例2	2-2	0.8	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.01	0.01	6	0.056	残量	24	A	A
実施例3	2-3	0.5	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.01	0.01	6	0.056	残量	24	A	A
実施例4	3-1	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例5	3-2	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例6	3-3	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例7	4-1	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例8	5-2	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例9	6-3	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例10	7-4	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例11	8-5	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例12	9-6	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例13	10-1	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例14	11-2	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例15	12-3	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例16	13-4	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例17	14-5	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例18	15-6	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例19	16-1	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例20	17-2	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例21	18-3	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例22	19-4	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	5	0.2	1	FS63	0.015	0.015	6	0.056	残量	23	A	A
実施例23	20-5	0.5	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例24	22-6	0.5	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例25	24-1	0.5	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A

[0247]

[表2]

実施例	特定赤外線吸収材料		水溶性有機溶剤			水溶性有機化合物X1			分散剤	界面活性剤			樹脂粒子	コロイダルシ力	表面張力 (mN/m)	評価結果					
	種	量 (%)	種	量 (%)	種	量 (%)	種	分子量		量 (%)	AG系	種				量 (%)	種	量 (%)	量比 (F系/AG系)	耐擦性	赤外線吸収性
実施例26	2-6-2	0.5	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例27	2-8-1	0.5	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例28	3-0-2	0.5	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例29	3-2-3	0.5	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例30	3-4-4	0.5	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例31	3-6-5	0.5	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例32	3-8-6	0.5	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例33	4-0-1	0.5	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例34	4-3-2	0.5	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例35	4-5-3	0.5	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例36	4-7-4	0.5	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例37	4-9-5	0.5	PG	20	-	-	尿素	60	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例38	5-1-6	0.5	PG	20	-	-	スルチン	342	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	B	B
実施例39	5-3-1	0.5	PG	20	-	-	スルチン	342	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	B	B
実施例40	5-5-2	0.5	PG	20	-	-	スルチン	342	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	B	B
実施例41	5-7-3	0.5	PG	20	-	-	スルチン	342	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	B	B
実施例42	5-9-4	0.5	PG	20	-	-	スルチン	342	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	B	B
実施例43	6-1-5	0.5	PG	20	-	-	スルチン	342	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	B	B
実施例44	6-3-6	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	3	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例45	6-5-1	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	3	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例46	6-7-2	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	3	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例47	6-9-1	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	3	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例48	7-1-2	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	3	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例49	7-3-3	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	3	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A
実施例50	7-5-4	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	3	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A

[0248]

[表3]

実施例	特定赤外線吸収材料		水溶性有機溶剤			水溶性有機化合物X1			分散剤			界面活性剤			樹脂粒子		水	表面張力 (mN/m)	評価結果			
	種	量 (%)	種	量 (%)	種	量 (%)	種	分子量	量 (%)	種	量 (%)	種	量 (%)	量比 [F系/AG系]	種	量 (%)			種	量 (%)	赤外線吸収性	耐擦性
実施例51	7-5	0.5	PG	20	-	-	TMP	3	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A		
実施例52	7-6	0.5	PG	20	-	-	TMP	3	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A		
実施例53	8-1	0.5	PG	20	-	-	TMP	3	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A		
実施例54	8-2	0.5	PG	20	-	-	TMP	3	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	A	A		
実施例55	8-3	0.5	PG	23	-	-	TMP	5	0.2	1	FS63	0.01	0.01	0.01	6	0.056	残量	24	B	A		
実施例56	8-4	0.5	PG	23	-	-	TMP	5	0.2	1	FS63	0.01	0.01	0.01	6	0.056	残量	24	B	A		
実施例57	8-5	0.5	PG	23	-	-	TMP	5	0.2	1	FS63	0.01	0.01	0.01	6	0.056	残量	24	B	A		
実施例58	9-1	0.5	PG	23	-	-	TMP	5	0.2	1	FS63	0.01	0.01	0.01	6	0.056	残量	24	B	A		
実施例59	9-4	0.5	PG	23	-	-	TMP	5	0.2	1	FS63	0.01	0.01	0.01	6	0.056	残量	24	B	A		
実施例60	9-6	0.5	PG	23	-	-	TMP	5	0.2	1	FS63	0.01	0.01	0.01	6	0.056	残量	24	B	A		
実施例61	9-8	0.5	PG	20	EG mHE	2	TMP	3	0.2	-	FS63	0.02	-	-	6	0.056	残量	22	A	A		
実施例62	10-4	0.5	PG	20	EG mHE	2	尿素	3	0.2	-	FS63	0.02	-	-	6	0.056	残量	22	A	A		
実施例63	10-5	0.5	PG	20	DEG mHE	2	TMP	3	0.2	-	FS63	0.02	-	-	6	0.056	残量	22	A	A		
実施例64	10-6	0.5	PG	20	DEG mHE	2	尿素	3	0.2	-	FS63	0.02	-	-	6	0.056	残量	22	A	A		
実施例65	10-6-1	0.5	PG	20	-	-	TMP	3	0.2	1	FS31	0.15	0.15	0.15	6	0.056	残量	25	A	A		
実施例66	10-8-2	0.5	PG	20	-	-	尿素	3	0.2	1	FS31	0.15	0.15	0.15	6	0.056	残量	25	A	A		
実施例67	11-0-3	0.5	PG	20	-	-	TMP	3	0.2	1	FS31	0.15	0.15	0.15	6	0.056	残量	25	A	A		
実施例68	11-2-4	0.5	PG	20	-	-	尿素	3	0.2	1	FS31	0.15	0.15	0.15	6	0.056	残量	25	A	A		
比較例1	1-1	0.5	PG	20	-	-	尿素	4	0.2	1	-	0	0	0	6	0.056	残量	35	C	A		
比較例2	3-2	0.5	PG	26	-	-	-	-	0	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	C	C	
比較例3	1-1	0.5	PG	20	-	-	ガラクトオリゴ糖	3000	5	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	C	B	
比較例4	3-2	0.5	PG	20	-	-	TMP	134	12	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	C	C	
比較例5	4-1	0.5	PG	40	-	-	TMP	134	3	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	D	C	
比較例6	4-2	0.5	PG	60	-	-	TMP	134	3	0.2	1	FS63	0.02	0.02	0.02	6	0.056	残量	22	D	C	

[0249] 表1～表3に示すように、特定赤外線吸収材料と、樹脂粒子と、水溶性有機溶剤と、水溶性有機化合物X1と、界面活性剤と、水と、を含有し、インクの全量に対する水溶性有機溶剤の含有量が10質量%以上26質量%以下であり、インクの全量に対する水溶性有機化合物X1の含有量が、1質量%

以上8質量%以下であり、表面張力が18 mN/m以上30 mN/m以下であるインクを用いた各実施例は、形成された赤外線吸収画像の耐擦性及び赤外線吸収性に優れていた。

[0250] 各実施例に対し、

インクの表面張力が30 mN/m超である比較例1、

インクが水溶性有機化合物X1を含有しない比較例2、

インクが水溶性有機化合物X1に代えて分子量3000の比較化合物（ガラクトオリゴ糖）を含む比較例3、

インクの全量に対する水溶性有機化合物X1の含有量が8質量%超である比較例4、並びに、

インクの全量に対する水溶性有機溶剤の含有量が26質量%超である比較例5及び6

では、いずれも赤外線吸収画像の耐擦性が低下した。

比較例2、4、5及び6では、赤外線吸収画像の赤外線吸収性も低下した。

[0251] 2019年3月29日に出願された日本国特許出願2019-068256号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

## 請求の範囲

[請求項1]

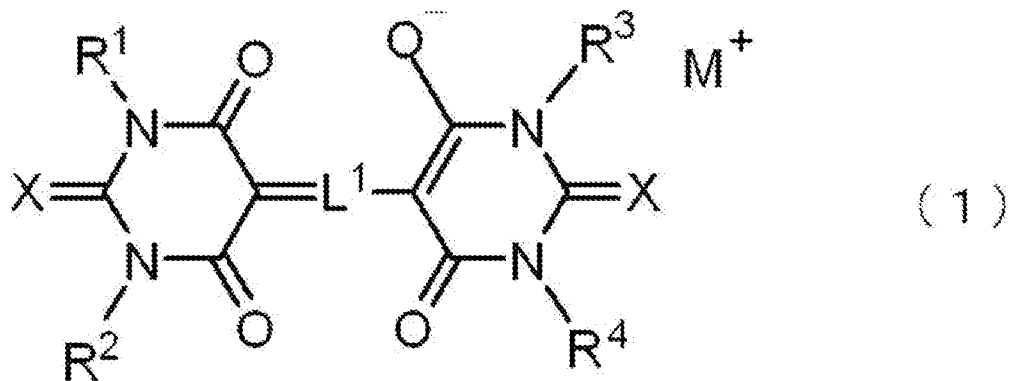
下記式（1）で表される赤外線吸収材料と、  
樹脂粒子と、  
水溶性有機溶剤と、  
融点が50℃以上であり分子量が3000未満である水溶性有機化合物X1と、  
界面活性剤と、  
水と、  
を含有し、

赤外線吸収画像形成用インクジェットインクの全量に対する前記水溶性有機溶剤の含有量が10質量%以上26質量%以下であり、

赤外線吸収画像形成用インクジェットインクの全量に対する前記水溶性有機化合物X1の含有量が、1質量%以上8質量%以下であり、

25℃における表面張力が18mN/m以上30mN/m以下である赤外線吸収画像形成用インクジェットインク。

[化1]



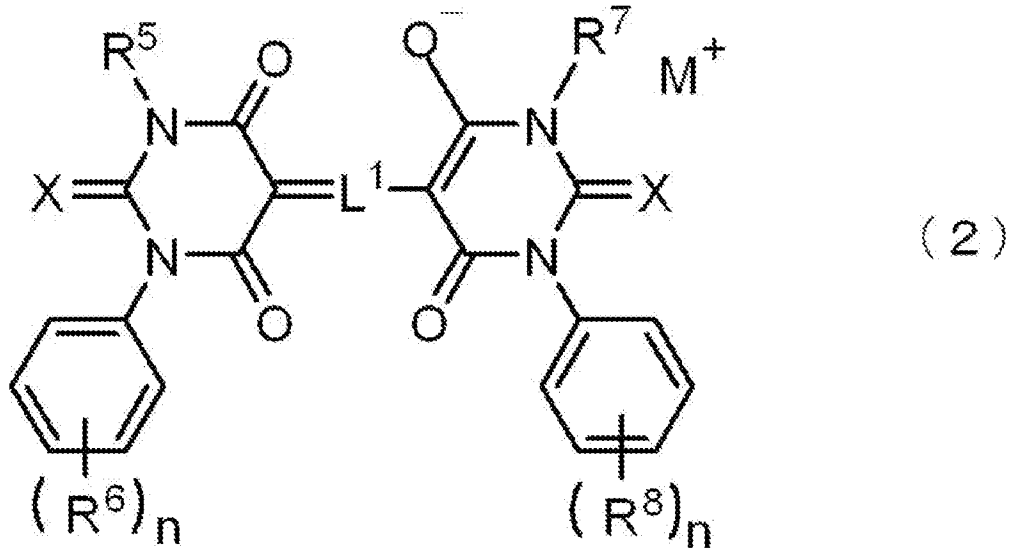
式（1）中、M<sup>+</sup>は、プロトン、一価のアルカリ金属カチオン又は有機カチオンを表し、L<sup>1</sup>は、5個又は7個のメチン基からなるメチン鎖を表し、前記メチン鎖の中央のメチン基に置換基を有し、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又は一価のヘテロ環基を表し、

Xは、それぞれ独立に、O原子、S原子又はSe原子を表す。

[請求項2] 前記式(1)で表される赤外線吸収材料が、下記式(2)で表される赤外線吸収材料である請求項1に記載の赤外線吸収画像形成用インクジェットインク。

[化2]



式(2)中、 $M^+$ は、プロトン、一価のアルカリ金属カチオン又は有機カチオンを表し、 $L^1$ は、5個又は7個のメチン基からなるメチン鎖を表し、前記メチン鎖の中央のメチン基に置換基を有し、

$R^5$ 及び $R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリアル基又は一価のヘテロ環基を表し、

$R^6$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立に、アルキル基、ハロゲン原子、アルケニル基、アリアル基、一価のヘテロ環基、ニトロ基、シアノ基、 $-OR^{L3}$ 、 $-C(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)OR^{L3}$ 、 $-OC(=O)R^{L3}$ 、 $-N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)R^{L3}$ 、 $-C(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)OR^{L3}$ 、 $-OC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-NHC(=O)N(R^{L3})_2$ 、 $-SR^{L3}$ 、 $-S(=O)_2R^{L3}$ 、 $-S(=O)_2OR^{L3}$ 、 $-NHS(=O)_2R^{L3}$ 、又は、 $-S(=O)_2N(R^{L3})_2$ を表し、 $R^{L3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリアル基又は一価のヘテロ環基を表し、

$n$ は、それぞれ独立に、1~5の整数を表し、

Xは、それぞれ独立に、O原子、S原子又はSe原子を表す。

[請求項3] 前記式(2)中、R<sup>6</sup>及びR<sup>8</sup>が、それぞれ独立に、-NHCO(=O)R<sup>L3</sup>である請求項2に記載の赤外線吸収画像形成用インクジェットインク。

[請求項4] 前記水溶性有機溶剤中に占める、沸点200℃以下の水溶性有機溶剤L1の割合が、70質量%以上である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の赤外線吸収画像形成用インクジェットインク。

[請求項5] 前記水溶性有機化合物X1が、尿素及びトリメチロールプロパンの少なくとも一方を含む請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の赤外線吸収画像形成用インクジェットインク。

[請求項6] 基材上に、請求項1～請求項5いずれか1項に記載の赤外線吸収画像形成用インクジェットインクを、インクジェット法によって付与して赤外線吸収画像を形成する工程を含む赤外線吸収画像形成方法。

[請求項7] 前記赤外線吸収画像を形成する工程の前に、前記基材上に、凝集剤を含有する処理液を付与する工程を含み、

前記赤外線吸収画像を形成する工程は、基材上の前記処理液が付与された領域上の少なくとも一部に前記赤外線吸収画像形成用インクジェットインクを付与して前記赤外線吸収画像を形成する請求項6に記載の赤外線吸収画像形成方法。

[請求項8] 前記処理液を付与する工程は、前記基材上に前記処理液を、インクジェット法により、パターン画像状に付与する請求項7に記載の赤外線吸収画像形成方法。

[請求項9] 基材と、

前記基材上に配置され、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の赤外線吸収画像形成用インクジェットインクの乾燥物である赤外線吸収画像と、  
を備える記録物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2020/004098

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int.Cl. B41J2/01(2006.01)i, C09D11/328(2014.01)i, C09D11/38(2014.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09B23/01(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i FI: C09D11/328, C09D11/38, C09B67/46A, C09B23/01, B41J2/01501, B41J2/01123, B41M5/00120, B41M5/00100, B41M5/00132 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. B41J2/01, C09D11/328, C09D11/38, B41M5/00, C09B23/01, C09B67/46		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan		1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan		1971-2020
Registered utility model specifications of Japan		1996-2020
Published registered utility model applications of Japan		1994-2020
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
<b>Category*</b>	<b>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</b>	<b>Relevant to claim No.</b>
Y	WO 2018/034347 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 22.02.2018 (2018-02-22), claims, examples, paragraph [0152]	1-9
Y	JP 2014-047302 A (FUJIFILM CORPORATION) 17.03.2014 (2014-03-17), paragraphs [0152]-[0155], examples	1-9
Y	JP 2008-144004 A (FUJIFILM CORPORATION) 26.06.2008 (2008-06-26), paragraphs [0042], [0043]	1-9
Y	WO 2016/098603 A1 (DIC CORP.) 23.06.2016 (2016-06-23), paragraphs [0021]-[0023], examples	1-9
P, X	WO 2019/163916 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 29.08.2019 (2019-08-29), claims, examples	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 01.04.2020	Date of mailing of the international search report 14.04.2020	
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/004098

WO 2018/034347 A1	22.02.2018	US 2019/0176487 A1	claims, examples, paragraph [0308]
		EP 3502198 A1	
		CN 109642106 A	
JP 2014-047302 A	17.03.2014	(Family: none)	
JP 2008-144004 A	26.06.2008	(Family: none)	
WO 2016/098603 A1	23.06.2016	US 2017/0342288 A1	paragraphs [0032]-[0034], examples
		EP 3235884 A1	
		CN 107148456 A	
WO 2019/163916 A1	29.08.2019	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B41J 2/01(2006.01)i; C09D 11/328(2014.01)i; C09D 11/38(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; C09B 23/01(2006.01)i; C09B 67/46(2006.01)i FI: C09D11/328; C09D11/38; C09B67/46 A; C09B23/01; B41J2/01 501; B41J2/01 123; B41M5/00 120; B41M5/00 100; B41M5/00 132</p>																																
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B41J2/01; C09D11/328; C09D11/38; B41M5/00; C09B23/01; C09B67/46</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																						
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																															
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																															
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																															
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2018/034347 A1（富士フイルム株式会社）22.02.2018（2018 - 02 - 22） 請求の範囲、実施例、[0152]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2014-047302 A（富士フイルム株式会社）17.03.2014（2014 - 03 - 17） [0152]-[0155], 実施例</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2008-144004 A（富士フイルム株式会社）26.06.2008（2008 - 06 - 26） [0042]-[0043]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2016/098603 A1（D I C株式会社）23.06.2016（2016 - 06 - 23） [0021]-[0023]、実施例</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>WO 2019/163916 A1（富士フイルム株式会社）29.08.2019（2019 - 08 - 29） Claims, examples</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	WO 2018/034347 A1（富士フイルム株式会社）22.02.2018（2018 - 02 - 22） 請求の範囲、実施例、[0152]	1-9	Y	JP 2014-047302 A（富士フイルム株式会社）17.03.2014（2014 - 03 - 17） [0152]-[0155], 実施例	1-9	Y	JP 2008-144004 A（富士フイルム株式会社）26.06.2008（2008 - 06 - 26） [0042]-[0043]	1-9	Y	WO 2016/098603 A1（D I C株式会社）23.06.2016（2016 - 06 - 23） [0021]-[0023]、実施例	1-9	P, X	WO 2019/163916 A1（富士フイルム株式会社）29.08.2019（2019 - 08 - 29） Claims, examples	1-9	* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																														
Y	WO 2018/034347 A1（富士フイルム株式会社）22.02.2018（2018 - 02 - 22） 請求の範囲、実施例、[0152]	1-9																														
Y	JP 2014-047302 A（富士フイルム株式会社）17.03.2014（2014 - 03 - 17） [0152]-[0155], 実施例	1-9																														
Y	JP 2008-144004 A（富士フイルム株式会社）26.06.2008（2008 - 06 - 26） [0042]-[0043]	1-9																														
Y	WO 2016/098603 A1（D I C株式会社）23.06.2016（2016 - 06 - 23） [0021]-[0023]、実施例	1-9																														
P, X	WO 2019/163916 A1（富士フイルム株式会社）29.08.2019（2019 - 08 - 29） Claims, examples	1-9																														
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																															
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																															
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																															
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																															
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																																
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																																
<p>国際調査を完了した日</p> <p>01.04.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.04.2020</p>																															
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>緒形 友美 4Z 5280</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>																															

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/004098

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/034347	A1	22.02.2018	US	2019/0176487	A1	
					Claims, examples, [0308]		
				EP	3502198	A1	
				CN	109642106	A	
JP	2014-047302	A	17.03.2014	(ファミリーなし)			
JP	2008-144004	A	26.06.2008	(ファミリーなし)			
WO	2016/098603	A1	23.06.2016	US	2017/0342288	A1	
					[0032]-[0034], examples		
				EP	3235884	A1	
				CN	107148456	A	
WO	2019/163916	A1	29.08.2019	(ファミリーなし)			