(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2017-203098
(P2017-203098A)
(43)公開日　平成29年11月16日(2017.11.16)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
C09D	11/322	(2014.01)	C09D	11/322		2C056
B41M	5/00	(2006.01)	B41M	5/00	E	2H186
B41J	2/01	(2006.01)	B41J	2/01	501	4J039

審査請求 未請求　請求項の数 12　ＯＬ　（全 19 頁）

(21)出願番号　特願2016-95241 (P2016-95241)
(22)出願日　平成28年5月11日 (2016.5.11)

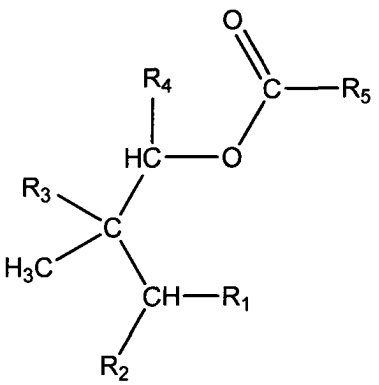
(71)出願人　000004086
日本化薬株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目１番１号
(72)発明者　高橋　博俊
東京都北区志茂３－３１－１２　日本化薬株式会社　機能化学品研究所内
(72)発明者　岩見　麻衣子
東京都北区志茂３－３１－１２　日本化薬株式会社　機能化学品研究所内
(72)発明者　川口　彬
東京都北区志茂３－３１－１２　日本化薬株式会社　機能化学品研究所内

Ｆターム(参考)　2C056 EA04　FC02

最終頁に続く

(54)【発明の名称】インク及びインクジェット記録方法

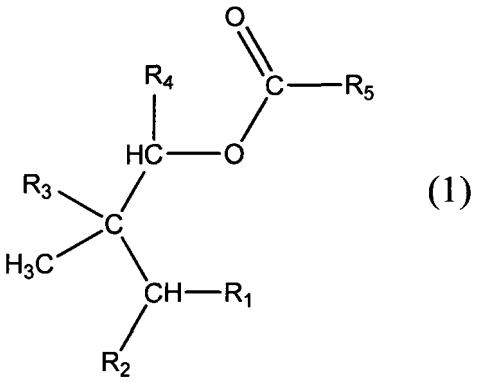
(57)【要約】　（修正有）
【課題】記録メディアに付着したときに、より大きいドット径を形成できるインクの提供。
【解決手段】キナクリドン顔料とアゾ顔料、水、及び下記式（１）で表される化合物を特定量含有するインク。



(1)

［R_1はヒドロキシ等；R_2はH又はアルキル；R_3はH又はアルキル、R_4はH、ヒドロキシ又はアルキル、R_5はアルキル］

【特許請求の範囲】
【請求項１】
着色剤としてキナクリドン顔料とアゾ顔料、水、及び下記式（１）で表される化合物を含有するインクであって、下記式（１）で表される化合物の含有量が、前記インクの総質量に対して０．１質量％より多く５質量％未満であるインク。
【化１】



(1)

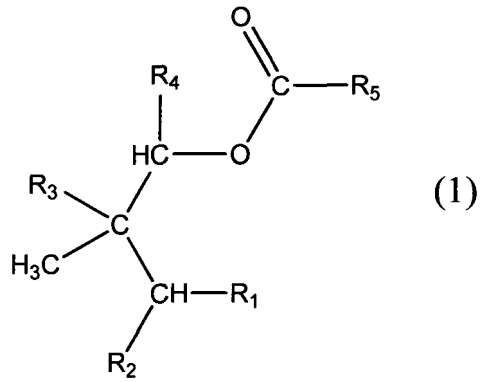
［式（１）中、R_1は、ヒドロキシ基、ヒドロキシ基を有するアルコキシ基、アシロキシ基、又はアリールカルボニルオキシ基を表し、R_2は水素原子又はアルキル基を表し、R_3は水素原子又はアルキル基を表し、R_4は水素原子、ヒドロキシ基、又はアルキル基を表し、R_5はアルキル基をそれぞれ表す。］
【請求項２】
前記キナクリドン顔料が、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２及び２０２から選択される顔料である請求項１に記載のインク。
【請求項３】
前記アゾ顔料が、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド　１５０である請求項１に記載のインク。
【請求項４】
着色剤の総含有量が、インクの総質量に対して０．１質量％～１０質量％である請求項１に記載のインク。
【請求項５】
着色剤の総含有量が、インクの総質量に対して３質量％～７質量％である請求項１～３のいずれか一項に記載のインク。
【請求項６】
前記式（１）において、R_1がヒドロキシ基又はヒドロキシ基を有するアルコキシ基である、請求項１に記載のインク。
【請求項７】
前記式（１）において、R_1がヒドロキシ基である請求項1に記載のインク。
【請求項８】
前記式（１）において、R_1がヒドロキシ基であり、R_2がアルキル基であり、R_3がアルキル基であり、R_4が水素原子又はヒドロキシ基であり、R_5がアルキル基である、請求項１に記載のインク。
【請求項９】
前記式（１）において、R_1がヒドロキシ基であり、R_2が分岐鎖アルキル基であり、R_3が直鎖アルキル基であり、R_4が水素原子又はヒドロキシ基であり、R_5が分岐鎖アルキル基である、請求項１に記載のインク。
【請求項１０】
請求項１～９のいずれか一項に記載のインクの液滴を、記録信号に応じて吐出させて記録メディアに付着させることにより記録を行うインクジェット記録方法。
【請求項１１】

請求項１～９のいずれか一項に記載のインクが付着した記録メディア。
【請求項１２】
請求項１～９のいずれか一項に記載のインクを含有する容器が装填されたインクジェットプリンタ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、水性インク、そのインクを用いるインクジェット記録方法、及びそのインクが付着した記録メディアに関する。
【背景技術】
【０００２】
各種のカラー記録方法の中で、インクジェットプリンタを用いる記録方法（インクジェット記録方法）は、代表的な方法の１つである。この方法は、インクの小滴を発生させ、これを紙等の記録メディアに付着させ記録を行う。インクジェット技術の進歩により、これまで銀塩写真やオフセット印刷によって実現されてきた高精細な記録（印刷）の分野においても、インクジェット記録方法が用いられるようになってきた。
【０００３】
また、近年では産業用インクジェット記録の需要が高まり、これまでに無い様々な特性が要求されるようになっている。そのような特性の１つとして、記録メディアに付着したとき、大きいドット径を形成できるインクが強く要望されている。
例えば、インクジェットプリンタから吐出されたインク滴は、記録メディアに着弾して付着することにより記録画像を形成する。同じ体積のインク滴が吐出されて記録メディアに着弾したとき、より大きいドット径を形成できるインクは、より小さいドット径しか形成できないインクと比較して、より効率的に着色を行うことができる。換言すると、より大きいドット径を形成できるインクは、より小さいドット径しか形成できないインクと比較して、インクの消費量と、印刷時間の両方を低減できることを意味する。このため、記録メディアに付着したときに、より大きいドット径を形成できるインクが強く要望されている。
【０００４】
特許文献１及び２には、着色剤と、本明細書の式（１）で表される化合物とを含有するインク組成物が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】国際公開２０１４／１３６５６９号ガゼット
【特許文献２】国際公開２０１６／０１０１２９号ガゼット
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明は、記録メディアに付着したときに、より大きいドット径を形成できるインク、そのインクを用いたインクジェット記録方法、及びそのインクが付着した記録メディアの提供を課題とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、キナクリドン顔料、アゾ顔料、及び特定量の下記式（１）で表される化合物を含有するインクにより、前記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。
【０００８】
即ち、本発明は以下の１）～１２）に関する。
１）

着色剤としてキナクリドン顔料とアゾ顔料、水、及び下記式（１）で表される化合物を含有するインクであって、下記式（１）で表される化合物の含有量が、前記インクの総質量に対して０．１質量％より多く５質量％未満であるインク。

【０００９】

【化１】



(1)

【００１０】

［式（１）中、R_1は、ヒドロキシ基、ヒドロキシ基を有するアルコキシ基、アシロキシ基、又はアリールカルボニルオキシ基を表し、R_2は水素原子又はアルキル基を表し、R_3は水素原子又はアルキル基を表し、R_4は水素原子、ヒドロキシ基、又はアルキル基を表し、R_5はアルキル基をそれぞれ表す。］

２）

前記キナクリドン顔料が、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２及び２０２から選択される顔料である前記１）に記載のインク。

３）

前記アゾ顔料が、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド　１５０である前記１）に記載のインク。

４）

着色剤の総含有量が、インクの総質量に対して０．１質量％～１０質量％である前記１）に記載のインク。

５）

着色剤の総含有量が、インクの総質量に対して３質量％～７質量％である前記１）～３）のいずれか一項に記載のインク。

６）

前記式（１）において、R_1がヒドロキシ基又はヒドロキシ基を有するアルコキシ基である、前記１）に記載のインク。

７）

前記式（１）において、R_1がヒドロキシ基である前記1）に記載のインク。

８）

前記式（１）において、R_1がヒドロキシ基であり、R_2がアルキル基であり、R_3がアルキル基であり、R_4が水素原子又はヒドロキシ基であり、R_5がアルキル基である、前記１）に記載のインク。

９）

前記式（１）において、R_1がヒドロキシ基であり、R_2が分岐鎖アルキル基であり、R_3が直鎖アルキル基であり、R_4が水素原子又はヒドロキシ基であり、R_5が分岐鎖アルキル基である、前記１）に記載のインク。

１０）

前記１）～９）のいずれか一項に記載のインクの液滴を、記録信号に応じて吐出させて記録メディアに付着させることにより記録を行うインクジェット記録方法。

１１）

前記１）～９）のいずれか一項に記載のインクが付着した記録メディア。
１２）
前記１）～９）のいずれか一項に記載のインクを含有する容器が装填されたインクジェットプリンタ。
【発明の効果】
【００１１】
本発明により、記録メディアに付着したときに、より大きいドット径を形成できるインク、そのインクを用いたインクジェット記録方法、及びそのインクが付着した記録メディアを提供できた。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
以下、本発明を詳細に説明する。
本明細書において、「Ｃ．Ｉ．」とは、「カラーインデックス」を意味する。
また、本明細書中、「％」及び「部」は、特に断りのない限り、実施例等も含めていずれも質量基準で記載する。
【００１３】
［キナクリドン顔料］
前記キナクリドン顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット及びＣ．Ｉ．ピグメントレッドから選択されるキナクリドン顔料が挙げられる。そのようなキナクリドン顔料は、例えばオンラインで利用できるカラーインデックス　インターナショナルの検索画面から、容易に検索することができる。それらの中ではＣ．Ｉ．ピグメントバイオレット１９、ピグメントレッド１２２、及び２０２から選択される顔料が好ましく、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット　１９及びピグメントレッド　１２２から選択される顔料がより好ましい。本明細書において、「Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット」は以下「ＰＶ」といい、「Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド」は以下「ＰＲ」という。
キナクリドン顔料は、２種類以上を併用することができる。
【００１４】
［アゾ顔料］
前記アゾ顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッドから選択されるアゾ顔料が挙げられる。そのようなアゾ顔料は、例えばオンラインで利用できるカラーインデックス　インターナショナルの検索画面から、容易に検索することができる。それらの中では、ＰＲ１５０が好ましい。
【００１５】
前記インクが含有するキナクリドン顔料、及びアゾ顔料の総含有量は、インクの総質量に対して通常０．１％～１０％、好ましくは３％～７％、より好ましくは３％～６％である。
０．１％以上の含有量で良好な発色性が得られ、１０％以下の含有量では良好な吐出性が得られる。
前記インクが含有するキナクリドン顔料とアゾ顔料の含有比率は、質量基準で７０／３０～３０／７０が好ましい。このような比率とすることにより、彩度、印字濃度等に優れた良好な色相が得られる。
【００１６】
［式（１）で表される化合物］
前記式（１）中、R_1におけるヒドロキシ基を有するアルコキシ基としては、通常ヒドロキシＣ１－Ｃ６アルコキシ、好ましくはヒドロキシＣ１－Ｃ４アルコキシ、より好ましくはヒドロキシＣ２－Ｃ４アルコキシの各基が挙げられる。そのアルコキシ部分としては、直鎖、分岐鎖又は環状のアルコキシが挙げられ、直鎖又は分岐鎖のものが好ましく、直鎖のものがより好ましい。その具体例としては、ヒドロキシメトキシ、２－ヒドロキシエトキシ、２－ヒドロキシ－ｎ－プロポキシ、３－ヒドロキシ－ｎ－プロポキシ、２－ヒドロキシ－ｎ－ブトキシ、３－ヒドロキシ－ｎ－ブトキシ、４－ヒドロキシ－ｎ－ブトキシ

、２－ヒドロキシ－ｎ－ペントキシ、３－ヒドロキシ－ｎ－ペントキシ、４－ヒドロキシ－ｎ－ペントキシ、５－ヒドロキシ－ｎ－ペントキシ、２－ヒドロキシ－ｎ－ヘキシロキシ、３－ヒドロキシ－ｎ－ヘキシロキシ、４－ヒドロキシ－ｎ－ヘキシロキシ、５－ヒドロキシ－ｎ－ヘキシロキシ、６－ヒドロキシ－ｎ－ヘキシロキシ等の直鎖のもの；２－ヒドロキシイソプロポキシ、２－ヒドロキシイソブトキシ、３－ヒドロキシイソブトキシ、２－ヒドロキシイソペントキシ、３－ヒドロキシイソペントキシ、４－ヒドロキシイソペントキシ、２－ヒドロキシイソヘキシロキシ、３－ヒドロキシイソヘキシロキシ、４－ヒドロキシイソヘキシロキシ、５－ヒドロキシイソヘキシロキシ等の分岐鎖のもの；２－ヒドロキシシクロプロポキシ、２－ヒドロキシシクロブトキシ、３－ヒドロキシシクロブトキシ、２－ヒドロキシシクロペントキシ、３－ヒドロキシシクロペントキシ、２－ヒドロキシシクロヘキシロキシ、３－ヒドロキシシクロヘキシロキシ、４－ヒドロキシシクロヘキシロキシ等の環状のもの；等が挙げられる。これらの中では２－ヒドロキシエトキシが好ましい。

【００１７】

R_1におけるアシロキシ基としては、直鎖、分岐鎖又は環状の通常Ｃ１－Ｃ６アシロキシ、好ましくはＣ１－Ｃ５アシロキシ、より好ましくはＣ２－Ｃ５アシロキシの各基が挙げられる。これらの中では直鎖のものが好ましい。また、アシロキシ部分のエステルカルボニル以外に、さらに１つのカルボニル基を有するアシロキシ基が好ましい。その具体例としては、メチルカルボニルオキシ、エチルカルボニルオキシ、ｎ－プロピルカルボニルオキシ、ｎ－ブチルカルボニルオキシ、ｎ－ペンチルカルボニルオキシ等の直鎖のもの；イソプロピルカルボニルオキシ、イソブチルカルボニルオキシ、ｔ－ブチルカルボニルオキシ、イソペンチルカルボニルオキシ、１－エチルプロピルカルボニルオキシ、１，１－ジメチルプロピルカルボニルオキシ、２，２－ジメチルプロピルカルボニルオキシ等の分岐鎖のもの；シクロペンチルカルボニルオキシ、シクロブチルカルボニルオキシ、シクロペンチルカルボニルオキシ等の環状のもの；１－オキソエチルカルボニルオキシ、２－オキソプロピルカルボニルオキシ、２－オキソブチルカルボニルオキシ、３－オキソブチルカルボニルオキシ、２－オキソペンチルカルボニルオキシ、３－オキソペンチルカルボニルオキシ、４－オキソペンチルカルボニルオキシ等の、さらに１つのカルボニル基を有するもの；等が挙げられる。これらの中では１－オキソエチルカルボニルオキシ、３－オキソブチルカルボニルオキシが好ましい。

【００１８】

R_1におけるアリールカルボニルオキシ基としては、通常Ｃ６－Ｃ１２アリールカルボニルオキシが挙げられる。具体例としては、フェニルカルボニルオキシ、ナフチルカルボニルオキシ、ビフェニルカルボニルオキシ等が挙げられ、これらの中ではフェニルカルボニルオキシが好ましい。

【００１９】

前記のうち、R_1としてはヒドロキシ基又はヒドロキシ基を有するアルコキシ基が好ましく、ヒドロキシ基がより好ましい。

【００２０】

R_2乃至R_5におけるアルキル基としては、通常Ｃ１－Ｃ６、好ましくはＣ１－Ｃ４の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基が挙げられる。その具体例としては、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシルといった直鎖のもの；イソプロピル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔ－ブチル、イソペンチル、ｔ－ペンチル、イソヘキシル、ｔ－ヘキシル等の分岐鎖のもの；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等の環状のもの；等が挙げられる。

これらのうち、

R_2としては直鎖又は分岐鎖のものが好ましく、分岐鎖のものがより好ましい。前記の中でもｎ－プロピル、イソプロピル、ｔ－ブチルが好ましく、イソプロピルが特に好ましい。

R_3としては直鎖のものが好ましく、前記の中でもメチルが特に好ましい。

R_4としては、直鎖又は分岐鎖のものが好ましく、前記の中でもｎ－プロピル、イソプロピル、ｔ－ブチルが好ましい。

R_5としては、直鎖又は分岐鎖のものが好ましく、分岐鎖のものがより好ましい。前記の中でもエチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｔ－ブチルが好ましく、イソプロピルが特に好ましい。

【００２１】

前記のうち、

R_1としては、ヒドロキシ基又はヒドロキシ基を有するアルコキシ基が好ましく、ヒドロキシ基がより好ましい。

R_2としては、アルキル基が好ましく、分岐鎖アルキル基がより好ましい。

R_3としては、アルキル基が好ましく、直鎖アルキル基がより好ましい。

R_4としては、水素原子又はヒドロキシ基が好ましい。

R_5としては、分岐鎖アルキル基が好ましい。

【００２２】

前記式（１）で表される化合物のうち、市販品としてはイーストマンケミカル社製のテキサノール等が挙げられる。

【００２３】

前記式（１）で表される化合物の具体例を下記表１に挙げるが、本発明はこれらの具体例に何ら限定されない。また、表１中の略号等は、以下の意味を有する。

Ｐｈ：フェニル。

ｉ－Ｐｒ：イソプロピル。

ｎ－Ｐｒ：ノルマルプロピル。

ｔ－Ｂｕ：ターシャリーブチル。

Ｅｔ：エチル。

【００２４】

【表１】

化合物番号	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
(1)-1	OH	i-Pr	CH_3	H	i-Pr
(1)-2	OH	i-Pr	CH_3	OH	i-Pr
(1)-3	OH	H	CH_3	i-Pr	i-Pr
(1)-4	OH	H	H	t-Bu	i-Pr
(1)-5	OH	n-Pr	CH_3	H	n-Pr
(1)-6	OH	H	CH_3	n-Pr	n-Pr
(1)-7	OH	i-Pr	CH_3	H	t-Bu
(1)-8	OCH_2CH_2OH	i-Pr	CH_3	H	i-Pr
(1)-9	$OC(O)CH_2CH_2C(O)CH_3$	i-Pr	CH_3	H	i-Pr
(1)-10	$OC(O)C(O)CH_3$	i-Pr	CH_3	H	i-Pr
(1)-11	OC(O)Ph	i-Pr	CH_3	H	i-Pr
(1)-12	$OC(O)CH(CH_3)_2$	i-Pr	CH_3	H	i-Pr
(1)-13	OH	t-Bu	CH_3	H	i-Pr
(1)-14	OH	t-Bu	CH_3	H	Et

【００２５】

前記インクの総質量中における、式（１）で表される化合物の含有量は、通常０．１％より多く５％未満、好ましくは０．１％～４．５％、より好ましくは０．１５％～４％、さらに好ましくは０．２％～３．５％、特に好ましくは０．３％～３％である。式（１）で表される化合物の含有量を０．１％より多くすることによりドット径を大きくする効果が得られ、５％未満とすることによりインクが二層に分離することを抑制できる。

前記式（１）で表される化合物は１種類を使用することも、２種類以上を併用することもできる。

【００２６】

前記インクは、分散剤を含有することができる。分散剤の種類は特に制限されず、水に対して溶解性であっても、不溶性であっても使用することができる。

水溶性の分散剤としてはスチレン／アクリル樹脂が好ましい。水溶性樹脂は市販品として入手することも可能であり、その具体例としては、いずれもＢＡＳＦ社製の、ジョンクリル６１Ｊ、６７、６８、４５０、５５、５５５、５８６、６７８、６８０、６８２、６８３、６９０；及び、Ｂ－３６等が好ましく挙げられる。

【００２７】

水に対して不溶性又は難溶性の分散剤としては、例えば、Ａブロック及びＢブロックの２つのブロックから構成される、Ａ－Ｂブロックポリマーが挙げられる。好ましくは水不溶性のＡ－Ｂブロックポリマーである。ここでいう「水不溶性」とは、２５℃の水１リットルに対する溶解度が通常５ｇ以下、好ましくは３ｇ以下、より好ましくは１ｇ以下、さらに好ましくは０．５ｇ以下の分散剤を意味する。溶解度の下限は０ｇを含む。そのようなＡ－Ｂブロックポリマーとしては、例えば、国際公開２０１３／１１５０７１号ガゼットが開示するリビングラジカル重合法により得られるＡ－Ｂブロックポリマーが好ましい。また、このガゼットがＡ－Ｂブロックポリマー及びその合成方法として好ましい、及び

より好ましい等として開示する内容は、前記の分散剤においても同様の意味を有する。
前記のうち、Ａブロックはベンジルメタクリレートから構成されるのが好ましい。また、Ｂブロックはアルキルメタクリレート及びメタクリル酸から構成されるのが好ましい。アルキルメタクリレートとしては、アルキル部分が直鎖、又は分岐鎖のアルキルメタクリレートが挙げられ、直鎖のアルキルメタクリレートが好ましい。アルキル部分の炭素数は通常Ｃ３－Ｃ８、好ましくはＣ３－Ｃ６、特に好ましくはＣ４である。
前記の分散剤は、例えば国際公開２０１３／１１５０７１号ガゼットが開示する合成方法により得ることができる。
分散剤の酸価は通常９０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは１００～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは１００～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇである。
分散剤の重量平均分子量は通常１００００～６００００、好ましくは１００００～４００００、より好ましくは１５０００～３００００である。
着色剤の総質量に対する分散剤の使用比率は通常０．１～１．０、好ましくは０．１～０．６、より好ましくは０．２～０．５である。

【００２８】

着色剤に対する分散剤の使用量は、着色剤を１部として、通常０．１部～１部、好ましくは０．１部～０．６部、より好ましくは０．２部～０．４部である。このような範囲で分散剤を使用すると、優れた分散液の安定性、及び／又は良好な記録画像を得ることができる。

【００２９】

前記インクは本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じてインク調製剤を含有することができる。インク調製剤としては水溶性有機溶剤、防腐剤、防黴剤、ｐＨ調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、界面活性剤、及び酸化防止剤等が挙げられる。インク調製剤は１種類を使用することも、２種類以上を併用することもできる。

【００３０】

水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール又は第三ブタノール等のＣ１－Ｃ６アルカノール；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド又はＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド；２－ピロリドン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン又はＮ－メチルピロリジン－２－オン等のラクタム；１，３－ジメチルイミダゾリジン－２－オン又は１，３－ジメチルヘキサヒドロピリミド－２－オン等の環式尿素類；アセトン、２－メチル－２－ヒドロキシペンタン－４－オン、エチレンカーボネート等のケトン、ケトアルコール又はカーボネート；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル；エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，２－ブチレングリコール、１，４－ブチレングリコール、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、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール（好ましくは分子量４００、８００、１５４０又はそれ以上のもの）、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール又はジチオジグリコール等のＣ２－Ｃ４アルキレン単位を有するモノ、オリゴ又はポリアルキレングリコール又はチオグリコール；グリセリン、ジグリセリン、ヘキサン－１，２，６－トリオール、トリメチロールプロパン等のＣ３－Ｃ９ポリオール（トリオール）；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル（好ましくはＣ３－Ｃ１０のモノ、ジ若しくはトリエチレングリコールエーテル、及びＣ４－Ｃ１３のモノ、ジ若しくは

トリプロピレングリコールエーテルよりなる群から選択されるグリコールエーテル）；１，２－ペンタンジオール、１，２－ヘキサンジオール、１，２－ヘプタンジオール、１，２－オクタンジオール、１，２－ノナンジオール、２－メチル２，４-ペンタンジオール、２-エチル－１，３－ヘキサンジオール、及び２，４－ジエチル－１，５-ペンタンジオール等の直鎖又は分岐鎖のＣ５－Ｃ９アルカンジオール（好ましくは直鎖、より好ましくは直鎖の１，２－ジオール）；γ－ブチロラクトン又はジメチルスルホキシド等等が挙げられる。

【００３１】

防腐剤としては、例えば有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系（例えばペンタクロロフェノールナトリウム）、ハロアリールスルホン系、ヨードプロパギル系、ハロアルキルチオ系、ニトリル系、ピリジン系、８－オキシキノリン系、ベンゾチアゾール系、イソチアゾリン系（例えば１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン、２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン、５－クロロ－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン、５－クロロ－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オンマグネシウムクロライド、５－クロロ－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オンカルシウムクロライド、２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オンカルシウムクロライド）、ジチオール系、ピリジンオキシド系（例えば２－ピリジンチオール－１－オキサイドナトリウム）、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第４アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブロム化インダノン系、ベンジルブロムアセテート系、及び無機塩系等の化合物が挙げられる。

【００３２】

防黴剤の具体例としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン－１－オキシド、ｐ－ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン及びその塩等が挙げられる。

【００３３】

前記以外の防腐防黴剤としては、アーチケミカル社製、商品名プロクセルＧＸＬ（Ｓ）、プロクセルＸＬ－２（Ｓ）等のプロクセルシリーズが挙げられる。

【００３４】

ｐＨ調整剤としては、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン等のアルカノールアミン；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化アンモニウム（アンモニア水）；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩；ケイ酸ナトリウム、酢酸カリウム等の有機酸のアルカリ金属塩；及び、リン酸二ナトリウム等のリン酸塩等が挙げられる。

【００３５】

キレート試薬の具体例としては、例えばエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム又はウラシル二酢酸ナトリウム等が挙げられる。

【００３６】

防錆剤の具体例としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール又はジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト等が挙げられる。

【００３７】

水溶性紫外線吸収剤の例としては、例えばスルホ化されたベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸系化合物、桂皮酸系化合物、及びトリアジン系化合物が挙げられる。

【００３８】

水溶性高分子化合物としては、水に溶解する高分子であれば特に限定されないが、分散安定性の観点からアニオン性高分子及びノニオン性高分子が好ましい。アニオン性高分子の具体例としては、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸

等のアクリル酸誘導体及びポリスチレンスルホン酸塩等のポリスチレン誘導体が挙げられる。ノニオン性高分子の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、及びゼラチン等が挙げられる。

【００３９】

界面活性剤の例としては、例えばアニオン、カチオン、ノニオン、両性、シリコーン系、フッ素系等の、公知の界面活性剤が挙げられる。これらの中ではノニオン、及びシリコーン系から選択される界面活性剤が好ましい。

アニオン界面活性剤としてはアルキルスルホカルボン酸塩、α－オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、Ｎ－アシルアミノ酸又はその塩、Ｎ－アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ロジン酸石鹸、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノール型リン酸エステル、アルキル型リン酸エステル、アルキルアリールスルホン酸塩、ジエチルスルホ琥珀酸塩、ジエチルヘキシルスルホ琥珀酸塩、ジオクチルスルホ琥珀酸塩等が挙げられる。

【００４０】

カチオン界面活性剤としては２－ビニルピリジン誘導体、ポリ４－ビニルピリジン誘導体等が挙げられる。

【００４１】

ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のエーテル系；ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレート等のエステル系；２，４，７，９－テトラメチル－５－デシン－４，７－ジオール、３，６－ジメチル－４－オクチン－３，６－ジオール、３，５－ジメチル－１－ヘキシン－３－オール等のアセチレングリコール（アルコール）系；日信化学社製　商品名サーフィノール１０４、１０５ＰＧ５０、８２、４２０、４４０、４６５、４８５、４８５Ｗ、オルフィンＳＴＧ；ポリグリコールエーテル系（例えばＳＩＧＭＡ－ＡＬＤＲＩＣＨ社製のＴｅｒｇＩｔｏｌ　１５－Ｓ－７等）；等が挙げられる。

これらの中ではアセチレングリコール系が好ましく、アセチレングリコール系の中でもジオールがより好ましい。また、そのジオールにエチレンオキシ、プロピレンオキシ及びブチレンオキシから選択される基が付加したアセチレングリコール系の界面活性剤がさらに好ましい。これらの基の付加量は、モル数の平均値として１．３～３０程度が好ましい。

また、前記エチレンオキシ、プロピレンオキシ及びブチレンオキシの中ではエチレンオキシが好ましい。このようなノニオン界面活性剤としては、前記サーフィノール４２０、４４０、４６５、４８５、４８５Ｗ等が挙げられる。

ノニオン界面活性剤の総含有量は、インクの総質量に対して通常０．１～３％、好ましくは０．１～１％である。０．１％以上の含有量で界面活性剤としての効果が得られ、３％以下の含有量で顔料の分散安定性が良好となる。

【００４２】

両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、２－アルキル－Ｎ－カルボキシメチル－Ｎ－ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシン、イミダゾリン誘導体等が挙げられる。

【００４３】

シリコン界面活性剤としては、例えば、ポリエーテル変性シロキサン、ポリエーテル変

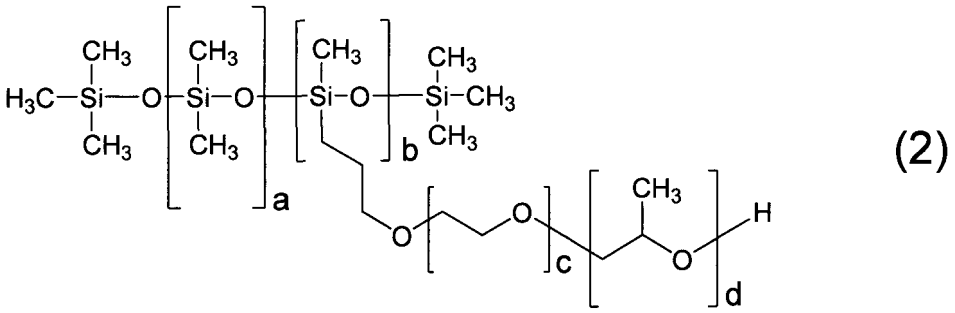
性ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。それらの中では、下記式（２）で表されるポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンが好ましい。

シリコン界面活性剤の市販品としては、例えば、ダイノール９６０、ダイノール９８０（エアープロダクツ社製）、シルフェイスＳＡＧ００１、シルフェイスＳＡＧ００２、シルフェイスＳＡＧ００３、シルフェイスＳＡＧ００５、シルフェイスＳＡＧ５０３Ａ、シルフェイスＳＡＧ００８、シルフェイスＳＡＧ００９、シルフェイスＳＡＧ０１０（日信化学株式会社製）、さらに、ＢＹＫ－３４５、ＢＹＫ－３４７、ＢＹＫ－３４８、ＢＹＫ－３４９、ＢＹＫ－３４５５（ビックケミー社製）等が挙げられる。

インクの総質量に対するシリコン界面活性剤の含有量は通常０．０１～３％、好ましくは０．０１～２．５％、より好ましくは０．０２～２％である。

【００４４】

【化２】



(2)

【００４５】

フッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸化合物、パーフルオロアルキルカルボン酸系化合物、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、及びパーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物等が挙げられる。フッ素系界面活性剤は、例えばＤｕＰｏｎｔ社、オムノバ社、ＤＩＣ株式会社、及びビックケミー社等から、様々な種類の製品を容易に購入することができる。

【００４６】

酸化防止剤の例としては、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。前記有機系の褪色防止剤の例としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、及び複素環類等が挙げられる。

【００４７】

前記インクを調製する方法としては、公知の方法が挙げられる。その一例としては、例えば、顔料と水溶性樹脂を含有する分散液を調製した後、この分散液をインクの調製に使用する方法が挙げられる。

分散液の調製方法としては、例えば、顔料と水溶性樹脂とをサンドミル（ビーズミル）、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、超音波分散機、マイクロフルイダイザー等に入れて、分散を行う方法が挙げられる。一例として、サンドミルを用いるときは、粒子径が０．０１ｍｍ～１ｍｍ程度のビーズを使用し、ビーズの充填率を適宜設定して分散処理を行うことができる。

前記のようにして得られた分散液に対して、ろ過及び／又は遠心分離等の操作をすることができる。この操作により、分散液が含有する粒子の粒子径の大きさを揃えることができる。

このようにして得られた分散液に、前記の成分を加えて混合することにより、インクを調製することができる。

前記のようにして得られたインクは、必要に応じてメンブランフィルター、ガラス濾紙等を用いた精密濾過を行うことができる。得られたインクをインクジェット記録に用いる

ときは、精密濾過を行うことが好ましい。精密濾過を行うフィルターの孔径は通常０．５μｍ～２０μｍ、好ましくは０．５μｍ～１０μｍである。

【００４８】

前記インクのｐＨは通常５～１１、好ましくは７～１０である。

インクの表面張力は通常１０～５０ｍＮ／ｍ、好ましくは２０～４０ｍＮ／ｍである。

インクの粘度は通常３０ｍＰａ・ｓ以下、好ましくは２０ｍＰａ・ｓ以下である。下限は０．１ｍＰａ・ｓ程度である。

【００４９】

前記インクは、各種の記録用インクとして使用することができる。例えば、筆記、情報記録、捺染等の用途に好適であり、インクジェットインクとして用いることが特に好ましい。

【００５０】

前記インクジェット記録方法は、前記インクの液滴を、記録信号に応じて吐出させて記録メディアに付着させることにより記録を行う方法である。記録の際に使用するインクノズル、及び吐出方式等については特に制限はなく、目的に応じて選択することができる。

吐出方式としては、例えば、電荷制御方式；ドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）；音響インクジェット方式；サーマルインクジェット方式；等が挙げられる。

【００５１】

前記の記録メディアは、前記インクが付着できる物質を意味する。前記インクが付着できるのであれば、その材質は特に制限されない。そのような記録メディアの中では、例えば、微塗工紙、アート紙、コート紙、マット紙、キャストコート紙等の塗工紙；いずれもインク受容層を有さない、普通紙、グラビア印刷やオフセット印刷等に用いられるメディア；インク受容層を有するインクジェット専用紙、インクジェット専用フィルム、光沢紙、又は光沢フィルム等；繊維や布（セルロース、ナイロン、羊毛等）；皮革；カラーフィルター用基材等が挙げられる。これらの中では、キャストコート紙、コート紙、及びアート紙から選択される記録メディア、及びインク受容層を有さない記録メディアを使用するとき、本発明の効果が顕著に発揮されるため好ましい。前記インクが付着した記録メディアも、本発明の範囲に含まれる。

【００５２】

インク受容層を有さない記録メディアを用いるときは、インクの定着性等を向上させる目的で、記録メディアに対して表面改質処理を施すことができる。

表面改質処理としてはコロナ放電処理、プラズマ処理及びフレーム処理から選択される、少なくとも１つの処理を施すことが好ましい。これらの処理をするときは、公知の方法を用いることができる。これらの処理の効果は、経時的に減弱することが一般的に知られている。このため、記録メディアに表面改質処理を施したときは、時間を置かずにインクジェット記録を行うことが好ましい。

前記表面改質処理は、望みの効果が得られるように処理の回数、時間、及び印可する電圧の大きさ等を適宜調整して行うことができる。

【００５３】

前記インクジェット記録方法で記録メディアに記録を行うときは、前記インクを含有する容器をインクジェットプリンタの所定の位置に装填し、前記の記録方法で記録メディアに記録を行う。

【００５４】

前記の全ての内容において、好ましいもの同士の組み合わせはより好ましく、より好ましいもの同士の組み合わせはさらに好ましい。好ましいものとより好ましいものの組み合わせ、より好ましいものとさらに好ましいものの組み合わせ等も同様である。

【００５５】

本発明により得られる効果として、以下の効果を挙げることができる。すなわち、本発明のインクは、記録メディアに付着したときに、より大きいドット径を形成できる。この効果は、インク受容層を有さない記録メディアを用いたときに、極めて顕著に発揮される

。
また、本発明のインクは保存安定性が優れ、様々な記録メディアに記録した画像の定着性も優れる。本発明のインクは、紙面上での濡れ広がりに優れ、小液滴でも高画質な記録画像を得ることができる。
また、本発明のインクを用いてインクジェット記録をしたとき、記録メディアに付着したときのインクドットの真円度が高く、平滑性があり、光沢感を損なわない記録画像が得られる。
さらに、本発明のインクで記録された画像は、耐水性、耐光性、耐熱性、耐酸化ガス（例えば耐オゾンガス）性等の各種堅牢性に優れる。
【実施例】
【００５６】
以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。
なお、分散溶液中の固形分の含有量は、株式会社エイ・アンド・デイ社製、ＭＳ－７０を用いて乾燥重量法により求めた。
なお、実施例中の表において、成分の量を示す数値はいずれも「部」数であり、「－」を記載したものは、その成分を含まないことを意味する。また、「水」はイオン交換水を使用した。
【００５７】
［調製例１］：水溶性樹脂の水溶液の調製。
ジョンクリル６７８（２０部）、トリエタノールアミン（１１．４部）、及びイオン交換水（６８．６部）を混合し、１８０ｒｐｍで攪拌しながら６０℃に昇温して溶液とすることにより、ジョンクリル６７８を２０％含有する水溶液を得た。
下記表２中の「ジョンクリル６７８」は、このジョンクリル６７８を２０％含有する水溶液を意味する。
【００５８】
［調製例２］：分散液１及び２の調製。
下記表１に記載した各成分を混合し、サンドグラインダーで１５００ｒｐｍの条件下、１５時間分散処理を行って液を得た。得られた液をイオン交換水で希釈し、分散用ビーズを濾過分離し、着色剤の含有量が１５％となるようにイオン交換水で調整することにより、２種類の分散液を調製した。この分散液を「分散液１」及び「分散液２」とする。分散液１はキナクリドン顔料を、分散液２はアゾ顔料を、それぞれ含有する分散液である。
また、消泡剤であるオルフィンＳＫ－１４は濾過により分散用ビーズと共に除去されるため、分散液１及び２中には残存しない。
【００５９】

【表２】

成分	分散液	
	1	2
PR122	28	－
PR150	－	28
ジエチレングリコール	10	10
ジョンクリル678	35	35
オルフィンSK-14	0.03	0.03
水	残部	残部
合計	100	100

【００６０】
［調製例３］：分散液３の調製。
国際公開第２０１３/１１５０７１号の合成例３に記載のブロック共重合体を調製し、得られた高分子分散剤６．６部を２－ブタノン２０部に溶解させ、均一な溶液とした。この液に、０．３６部の水酸化ナトリウムを５０部のイオン交換水に溶解させた液を加え、３０分撹拌して乳化液を調製した。このとき、固体の析出はなかった。得られた乳化液にクラリアント社製Ｉｎｋｊｅｔ　Ｍａｇｅｎｔａ　Ｅ－０２を２２部加え、サンドグラインダーで１５００ｒｐｍの条件下、１５時間分散処理を行って液を得た。得られた液にイオン交換水を１２０部加え、この液をろ過して分散用ビーズを取り除いた。ろ液からエバポレーターで２－ブタノン及び水を減圧留去することで、顔料固形分が１１．９４％の分散液を得た。これを「分散液３」とする。
調製例３で使用したＩｎｋｊｅｔ　Ｍａｇｅｎｔａ　Ｅ－０２は、キナクリドン顔料としてＰＲ１２２とＰＶ１９の両方を含有する。
【００６１】
［調製例４］：分散液４及び５の調製。
前記の調製例３で使用したＩｎｋｊｅｔ　Ｍａｇｅｎｔａ　Ｅ－０２の代わりに、ＰＶ１９（大日精化社製、２２部）、及びＰＲ１５０（冨士色素社製ＦＵＪＩ　ＦＡＳＴ　ＣＡＲＭＩＮＥ　５２２－１Ｄ、２２部）をそれぞれ用いる以外は調製例３と同様にして、分散液４及び５を得た。各分散液が含有する顔料と、その固形分含有量を下記する。
分散液４：ＰＶ１９（キナクリドン顔料）、顔料固形分１１．５８％。
分散液５：ＰＲ１５０（アゾ顔料）、顔料固形分１２．０２％。
【００６２】
［実施例１～９］：本発明のインクの調製。
下記表３に記載の各成分を混合した後、３μｍのメンブランフィルターで濾過することにより、評価試験用の本発明の実施例１～１１のインクを得た。表３及び表４中の略号等は、以下の意味を表す。
ＰＧ：プロピレングリコール。
１２ＨＤ：１、２－ヘキサンジオール。
ＴＥＧ：トリエチレングリコール。
ＴＥＸ：テキサノール。
ＢＤＧ：ブチルジグリコール。
ＢＹＫ：ＢＹＫ－３４９。
ＳＦ４６５：サーフィノール４６５。
ＧＸＬ（ｓ）：プロキセルＧＸＬ（ｓ）。

【００６３】
［比較例１～４］：比較用のインクの調製。
下記表４に記載の各成分を混合した後、３μｍのメンブランフィルターで濾過することにより、比較用の比較例１～４のインクを得た。
【００６４】
【表３】

成分	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
分散液１	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—
分散液２	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—
分散液３	11.7	8.4	5	—	11.7	11.7	11.7	11.7	—	11.7	11.7
分散液４	—	—	—	12.1	—	—	—	—	—	—	—
分散液５	5	8.3	11.7	5	5	5	5	5	—	5	5
PG	3.6	3.6	3.6	3.6	1.2	3.6	3.6	3.6	1.2	3.6	3.6
12HD	4	4	4	4	—	4	4	4	2	4	4
TEG	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
TEX	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.12	0.2	1.2	0.12	0.4	0.4
BDG	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—
BYK	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2	0.1
SF465	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
GXL(s)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残部										
合計	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40

【００６５】

【表４】

成分	比較例			
	1	2	3	4
分散液３	11.7	11.7	11.7	11.7
分散液５	5	5	5	5
PG	3.6	3.6	3.6	1.2
12HD	4	4	4	—
TEG	1.2	1.2	1.2	1.2
TEX	—	0.04	2	—
BDG	—	—	—	6
SF465	0.2	0.2	0.2	0.2
GXL(s)	0.02	0.02	0.02	0.02
水	残部			
合計	40	40	40	40

【００６６】
［インクジェット記録］
各実施例及び比較例で得たインクをインク容器（インクカートリッジ）にそれぞれ充填し、セイコーエプソン社製インクジェットプリンタ、商品名ＰＸ－２０５に装填した。このインクジェットプリンタを用い、各インクを王子製紙製コート紙、OKトップコートにインクジェット記録を行った。
インクジェット記録は、２０％Ｄｕｔｙのベタ画像となるように行い、各実施例、及び比較例のインクにより記録された記録画像を得た。これを試験片として用い、下記のドット径の測定を行った。
なお、比較例３のインクは、インクが二層に分離して均一なインクを得ることができなかった。このため、インクジェット記録を行わなかった。
【００６７】
［ドット径の測定］
前記のようにして得た各試験片上のインクのドット径を、ＫＥＹＥＮＣＥ製ＤＩＧＩＴＡＬ　ＭＩＣＲＯＳＣＯＰＥ　ＭＵＬＴＩＳＣＡＮを用いて測定し、下記３段階の評価基準で評価した。結果を下記表５及び表６に示す。なお、表５及び表６中の測定値は小数点以下２桁目を四捨五入した値であり、単位はμｍである。
Ａ：１０個のドットのうち、ドット径の平均値が３５μm以上。
Ｂ：１０個のドットのうち、ドット径の平均値が３０μm以上３５μm未満。
Ｃ：１０個のドットのうち、ドット径の平均値が３０μm未満。
【００６８】

【表５】

評価結果	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
評価	A	A	A	A	A	B	A	A	B	A	A
測定値	35	36	35	36	36	32	36	36	32	38	39

【００６９】
【表６】

評価結果	比較例			
	1	2	3	4
評価	C	C	－	C
測定値	29	29	－	29

【００７０】
表５及び表６の結果から明らかなように、各実施例のインクは、各比較例のインクに対してより大きなドット径を形成できることが確認された。
【産業上の利用可能性】
【００７１】
本発明のインクは、記録メディアに付着したときに、より大きいドット径を形成できるインクであることから、各種の記録用途、特にインクジェット記録用途に極めて有用である。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 2H186 BA08 DA12 FB11 FB15 FB16 FB17 FB18 FB25 FB29 FB48
FB55
4J039 BC20 BE01 CA06 EA42 GA24

【要約の続き】
【選択図】なし