

(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2012-162641

(P2012-162641A)

(43) 公開日 平成24年8月30日(2012.8.30)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO9C	3/08	(2006.01)	CO9C 3/08
CO9C	3/10	(2006.01)	CO9C 3/10
CO9C	3/04	(2006.01)	CO9C 3/04
CO9C	1/58	(2006.01)	CO9C 1/58
			4J037

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2011-23702 (P2011-23702)	(71) 出願人	000219576 東海カーボン株式会社 東京都港区北青山1丁目2番3号
(22) 出願日	平成23年2月7日(2011.2.7)	(74) 代理人	100098682 弁理士 赤塚 賢次
		(74) 代理人	100071663 弁理士 福田 保夫
		(74) 代理人	100131255 弁理士 阪田 泰之
		(74) 代理人	100125324 弁理士 渋谷 健
		(72) 発明者	竹中 麻美 東京都港区北青山一丁目2番3号 東海カーボン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料分散組成物の製造方法

(57) 【要約】

【解決課題】優れた画像濃度、分散性および保存安定性を発揮するとともに、再溶解性が高く、インク塗膜の耐マーカー性、耐擦過性に優れる顔料分散組成物を簡便に製造する方法を提供する。

【解決手段】顔料分散組成物を製造する方法であって、表面に酸性基を有する顔料(I)と、一級アミノ基および二級アミノ基から選ばれるアミノ基を分子中に2以上有する塩基性化合物(II)とを水性媒体中で接触させて、表面に未反応アミノ基を有する顔料を作製した後、さらに、末端イソシアネート基を2以上有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)と接触させ尿素結合させてなるポリウレタン樹脂付加顔料(A)の分散体を作製し、次いで、前記ポリウレタン樹脂付加顔料(A)の分散体に対し、40 ~ 100

で1日~30日間加熱処理を施すことを特徴とする顔料分散組成物の製造方法である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

顔料分散組成物を製造する方法であって、

表面に酸性基を有する顔料 (I) と、一級アミノ基および二級アミノ基から選ばれるアミノ基を分子中に 2 以上有する塩基性化合物 (II) とを水性媒体中で接触させて、表面に未反応アミノ基を有する顔料を作製した後、さらに、末端イソシアネート基を 2 以上有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂 (III) と接触させ尿素結合させてなるポリウレタン樹脂付加顔料 (A) の分散体を作製し、

次いで、前記ポリウレタン樹脂付加顔料 (A) の分散体に対し、40 ~ 100 で 1 日 ~ 30 日間加熱処理を施す

ことを特徴とする顔料分散組成物の製造方法。

10

【請求項 2】

前記末端イソシアネート基を 2 以上有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂 (III) の固形分酸価が 20 ~ 200 mg KOH / g である請求項 1 に記載の顔料分散組成物の製造方法。

【請求項 3】

前記表面に酸性基を有する顔料 (I) が、表面に酸性基を有する自己分散型カーボンブラックである請求項 1 または請求項 2 に記載の顔料分散組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

20

【0001】

本発明は、顔料分散組成物の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、水性インクはその安全性と環境負荷が少ないことから幅広い分野で有機溶剤系インクに取って代わり普及している。特にビジネス用途などではオフィスにおいて各種印刷に使用されるインクとして臭いのない水性色材が必要不可欠であり、産業用途でも作業環境、インクや塗料の取り扱いの安全性、廃液処理の問題から有機溶剤の使用をできる限り少なくする傾向が強まっている。また、水性着色材は、有機溶剤型着色材に比べ、製造時に防爆設備、排気設備、有機溶剤回収装置などの特別な装置が要らず製造コストが安価であることも普及の要因となっている。

30

【0003】

水性着色材としては主に染料と顔料の二つが用途に応じて使い分けられており、染料は階調性に優れ高解像度の画像形成がしやすい反面、耐光性が顔料と比べて悪く実用上問題がある。これに対して顔料は染料に対して分散性は劣るが、耐水性、耐光性が極めて優れており、分散技術の進歩により顔料インクが数多く提供されてきている。

【0004】

印刷製版を経て印刷されるグラビアインキ、オフセット印刷用の水性リキッドインクも開発されているが、水性インクを用いるオフィス向けの記録方法として最も普及し始めているものはインクジェット記録方法である。

40

【0005】

インクジェット記録方法は、微細なノズルヘッドからインク液滴を吐出して、文字や画像を紙などの記録媒体の表面に記録する方法であり、非接触で記録することにより、普通紙をはじめ多種多様な記録媒体にフルカラーで印刷版をおこすことなくオンデマンドで容易に印刷可能であることから広く普及し始めている。

【0006】

インクジェット記録方法を採用したインクジェットプリンターは、微細なノズルヘッドからインク液滴を吐出して、文字や画像を紙などの記録媒体の表面に記録する方法であり、代表的な記録方式としてバブルジェット (登録商標) 方式とピエゾ方式とがある。前者はノズルヘッドまで導いたインクをヒーターで瞬間的に加熱して泡を発生させ、その泡に

50

よる体積膨張でインク液を断続的に吐出する記録方式であり、後者は電歪素子(圧電素子)を用いて電気信号を機械信号に変換し、ノズルヘッド部分に貯えたインク液滴を断続的に吐出する記録方式である。

【 0 0 0 7 】

インクジェットプリンター用インク組成物(インクジェットインク組成物)のうち、黒色インク組成物は、主に文書印刷を目的としてオフィス等で多用されており、各プリンターの記録方式、記録速度に最適化された水性黒色顔料インク組成物が数多く提供されている。

【 0 0 0 8 】

例えば、黒色顔料の表面を親水化して、水性媒体に対する分散性を向上させた水性黒色顔料インク組成物が提案されているが(例えば、特許文献1参照)、特許文献1記載の方法では、普通紙に印字した場合に紙の内部にインク組成物が浸透してしまうことから、画像濃度が低下したり裏移りを生じたり、記録紙がカールする等の課題を生じていた。特に、近年、インクジェットプリンターの印刷速度の高速化に伴い、単位時間あたりのインク吐出量が増える傾向にあるため、従来の水性黒色顔料では十分な画像濃度が得られない場合があった。

【 0 0 0 9 】

また、顔料は、粒子間の凝集力に比べて他の物質、例えば有機高分子、水および有機溶剤等との親和性が弱いために、通常の混合または分散条件では、均一に混合または分散することが極めて困難である。このため、顔料表面に、各種の界面活性剤や樹脂等からなる分散剤を吸着させ、顔料表面全体を該分散剤で被覆して、固体状または液体状の他成分との親和性を高めることにより、顔料の分散性を改良する検討が数多くなされている(例えば、特許文献2参照)。

【 0 0 1 0 】

更に、産業用途においては、プリンターの印刷速度が速く、パーソナル用途と異なりヘッドクリーニングを頻繁に行うことができないため、インクジェットインク組成物としては、連続吐出、断続吐出を繰り返してもヘッドに汚れや詰まりを生じさせない、再溶解性(乾燥後のインク組成物が未乾燥のインク組成物に再溶解し、連続吐出、断続吐出を繰り返してもノズルヘッドに汚れや詰まりを生じさせない特性)も求められるようになっている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 1 】

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

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

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

このような状況下、本発明者等が鋭意検討したところ、顔料表面に分散剤を吸着させてなる従来の水系顔料インク組成物においては、ノズルヘッドに設けられた細いノズルからインク組成物が吐出される際に、強い剪断力が加わって分散剤が離脱したり、長期保存中に分散剤が離脱したりする等して顔料の分散状態が不安定になり、保存安定性の悪化を引き起こすことが判明した。また、上記分散剤が、酸性基等の親水基を含み中和剤とのイオン反発で媒体中に顔料を分散させるものである場合、長期保存中に顔料分散組成物およびインクジェットインク組成物の粘度が大幅に下がることが判明した。

【 0 0 1 3 】

従って、本発明は、優れた画像濃度、分散性および保存安定性を発揮するとともに、再溶解性が高く、インク塗膜の耐マーカ性、耐擦過性に優れる顔料分散組成物を簡便に製造する方法を提供することを目的とするものである。

【 課題を解決するための手段 】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 4 】

上記技術課題を解決すべく、本発明者等が鋭意検討したところ、表面に酸性基を有する顔料（Ⅰ）と、一級アミノ基および二級アミノ基から選ばれるアミノ基を分子中に2以上有する塩基性化合物（Ⅱ）とを水性媒体中で接触させて、表面に未反応アミノ基を有する顔料を作製した後、さらに、末端イソシアネート基を2以上有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）と接触させ尿素結合させてなるポリウレタン樹脂付加顔料（A）の分散体を作製し、次いで、前記ポリウレタン樹脂付加顔料（A）の分散体に対し、40～100で1日～30日間加熱処理を施して顔料分散組成物を作製することにより、上記技術課題を解決し得ることを見出し、本知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 5 】

すなわち、本発明は、

（1）顔料分散組成物を製造する方法であって、

表面に酸性基を有する顔料（Ⅰ）と、一級アミノ基および二級アミノ基から選ばれるアミノ基を分子中に2以上有する塩基性化合物（Ⅱ）とを水性媒体中で接触させて、表面に未反応アミノ基を有する顔料を作製した後、さらに、末端イソシアネート基を2以上有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）と接触させ尿素結合させてなるポリウレタン樹脂付加顔料（A）の分散体を作製し、

次いで、前記ポリウレタン樹脂付加顔料（A）の分散体に対し、40～100で1日～30日間加熱処理を施す

ことを特徴とする顔料分散組成物の製造方法、

（2）前記末端イソシアネート基を2以上有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）の固形分酸価が20～200mg KOH/gである上記（1）に記載の顔料分散組成物の製造方法、

（3）前記表面に酸性基を有する顔料（Ⅰ）が、表面に酸性基を有する自己分散型カーボンブラックである上記（1）または（2）に記載の顔料分散組成物の製造方法、を提供するものである（なお、以下、適宜、表面に酸性基を有する顔料（Ⅰ）を「顔料（Ⅰ）」、一級アミノ基および二級アミノ基から選ばれるアミノ基を分子中に2以上有する塩基性化合物（Ⅱ）を「塩基性化合物（Ⅱ）」、末端イソシアネート基を有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）を「ポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）」と称するものとする）。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、表面に酸性基を有する顔料（Ⅰ）と、一級アミノ基および二級アミノ基から選ばれるアミノ基を分子中に2以上有する塩基性化合物（Ⅱ）とを水性媒体中で接触させることにより、イオニックな作用力によって両者を予め近接させ、末端イソシアネート基を有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）をさらに接触させることにより、顔料表面の未反応アミノ基とポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）とを尿素結合させてなるポリウレタン樹脂付加顔料（A）の分散体を得ることができ、上記ポリウレタン樹脂付加顔料（A）の分散体に対し、さらに40～100で1日～30日間加熱処理してエージングすることにより、優れた画像濃度、分散性および保存安定性を発揮するとともに、再溶解性が高く、インク塗膜の耐マーカ性、耐擦過性に優れる顔料分散組成物を簡便に製造することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 7 】

本発明の顔料分散組成物の製造方法は、表面に酸性基を有する顔料（Ⅰ）と、一級アミノ基および二級アミノ基から選ばれるアミノ基を分子中に2以上有する塩基性化合物（Ⅱ）とを水性媒体中で接触させて、表面に未反応アミノ基を有する顔料を作製した後、さらに、末端イソシアネート基を2以上有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）と接触させ尿素結合させてなるポリウレタン樹脂付加顔料（A）の分散体を作製し、次いで、前記ポリウレタン樹脂付加顔料（A）の分散体に対し、40～100で1日～3

0日間加熱処理を施すことを特徴とするものである。

【0018】

本発明の顔料分散組成物の製造方法において、表面に酸性基を有する顔料（I）としては、表面が酸性の顔料が好ましく、シナジストにより表面酸性処理した各種顔料や、表面処理により酸性にした顔料をさらに対イオンで中和した顔料を挙げることができる。

【0019】

本発明の顔料分散組成物の製造方法において、表面に酸性基を有する顔料（I）としては、黒色顔料が好ましく、具体的には、アイボリーブラック、ピーチブラック、ランプブラック、マルスブラック、ピチューム、チタンブラック、カーボンブラック等を挙げることができる。これ等の中で、カーボンブラックが、インクジェット記録用黒色顔料として、漆黒度と着色力に優れることから、好適に使用することができ、インク組成物の分散性や吐出安定性等を考慮すると、特に、表面に酸性基を有する自己分散型カーボンブラックが好適である。

10

【0020】

表面に酸性基を有する自己分散型カーボンブラック顔料とは、酸性基を含む少なくとも一種の親水性基がカーボンブラック顔料の表面に直接、若しくは他の原子団を介して結合したものであって、水中に懸濁して分散液とした際に界面活性剤や高分子化合物を添加することなく安定した分散状態を保持することができ、その分散液の表面張力がほとんど水と同等の値を示すものを意味し、本出願書類において、自己分散型カーボンブラック顔料には、上記酸性基等の親水性基を対イオンで中和したものも含むものとする。

20

【0021】

カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラックを挙げることができ、これ等のカーボンブラックは、炭素含有量が高く、無定形構造に由来する黒色度が高く、ピーチブラックやランプブラック等に比較して乾燥速度が速く、保存安定性が高く、安価であることから、好ましく使用することができる。

【0022】

上記カーボンブラックのうち、ファーネスブラックやチャンネルブラック等の超微細カーボンブラックを用いると、得られる水性顔料分散体をインクジェットプリンター用インク組成物に用いたときに、高解像度で印刷品質に優れるものを得ることができる。

30

【0023】

カーボンブラックとしては、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるものが好ましく、 $50\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ であるものがより好ましく、 $80\sim 250\text{ m}^2/\text{g}$ であるものがさらに好ましい。また、カーボンブラックとしては、DBP吸収量が $50\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 以上であるものが好ましく、 $50\sim 200\text{ cm}^3/100\text{ g}$ であるものがより好ましく、 $80\sim 180\text{ cm}^3/100\text{ g}$ であるものがさらに好ましい。

【0024】

カーボンブラックの N_2SA およびDBP吸収量が上記範囲内にあることにより、得られる水性顔料分散体をインクジェットインク組成物に用いたときに、水性媒体に対して優れた分散性や、インク性能を発揮することができる。

40

【0025】

なお、本出願書類において、カーボンブラックの N_2SA は、JIS K6217-2に規定される「ゴム用カーボンブラック - 基本特性 - 第2部、比表面積の求め方 - 窒素吸着法、単点法」に従って測定した値を意味し、DBP吸収量は、JIS K6217-4に規定される「ゴム用カーボンブラック - 基本特性 - 第4部、DBP吸収量の求め方」に従って測定した値を意味する。

【0026】

また、カーボンブラックを構成する一次粒子の平均粒径は、 $10\sim 300\text{ nm}$ であることが好適であり、 $15\sim 270\text{ nm}$ であることがより好適であり、 $20\sim 250\text{ nm}$ であることがさらに好適である。

50

なお、本出願書類において、カーボンブラックを構成する一次粒子の平均粒径は、15以上の分解能を持つ電子顕微鏡により2000～10000個の一次粒子の粒径を測定したときの算術平均を意味する。

【0027】

カーボンブラックの具体例としては、トーカブラック#8500、トーカブラック#8500F、トーカブラック#7550SB、トーカブラック#7550F（以上東海カーボン（株）製）、#650、#750、MA600、#44B、#44、#45B、MA7、MA11、#47、#45、#33、#45L、#47、#50、#52、MA77、MA8（以上三菱化学（株）製）、FW200、FW2V、FWI、FW18PS、NIpex180IQ、FW1、Special Black6、S160、S170（以上Degussa社製）、Black Pearls 1000M、Black Pearls 800、Black Pearls 880、Monarch 1300、Monarch 700、Monarch 880、CRX 1444、Regal 330R、Regal 660R、Regal 660、Regal 415R、Regal 415、Black Pearls 4630、Monarch 4630（以上Cabot社製）、Raven 7000、Raven 3500、Raven 5250、Raven 5750、Raven 5000ULTRAII、HV 3396、Raven 1255、Raven 1250、Raven 1190、Raven 1000、Raven 1020、Raven 1035、Raven 1100ULTRA、Raven 1170、Raven 1200（以上Columbian社製）、DB1305（以上KOSCO社製）、SUNBLACK700、705、710、715、720、725、300、305、320、325、X25、X45（以上旭カーボン（株）製）、N220、N110、N234、N121（以上Sid Richardson社製）、ニテロン#300（以上新日化カーボン（株）製）、ショウブラックN134、N110、N220、N234、N219（以上昭和キャボット社製）などを挙げることができる。

10

20

【0028】

本発明の顔料分散組成物の製造方法において、表面に酸性基を有する顔料（I）は、上記各顔料を、適宜酸化処理することにより得ることができる。

【0029】

酸化処理は、液相法および気相法等の公知の方法により行うことができる。液相法により酸化処理する場合は、酸化剤として、過酸化水素水、硝酸、硫酸、塩素酸塩、過硫酸塩、過炭酸塩など種々の酸化剤を用いることができ、例えば、上記酸化剤を含む水溶液中に、カーボンブラック等の顔料を投入し、攪拌処理することにより、表面に酸性基を有する顔料を得ることができ、酸化剤の投入量および反応温度を制御することで、カーボンブラック表面に酸性基を均一に導入することができる。

30

【0030】

また、気相法による酸化処理は、オゾン酸化や空気酸化による方法を挙げることができ、上記気相法によれば、乾燥コストがかからず、液相法に比べて操作が容易である等の利点がある。

【0031】

酸化処理によって顔料表面に導入される酸性基としては、アミノ基を有する塩基性化合物と酸・塩基反応して塩を形成し得るものであれば特に制限されず、例えば、カルボキシル基、スルホン基等を挙げることができる。これら酸性基の導入量は、気相酸化条件もしくは液相酸化条件を制御することにより制御することができる。

40

【0032】

以下、表面に酸性基を有する黒色顔料として、カーボンブラックの酸化処理物を液相法で製造する場合を例にとりて説明する。

【0033】

カーボンブラックと、酸化剤および水性媒体（好ましくは脱イオン水）とを適宜な量比で攪拌槽にて混合して、混合攪拌槽中で適宜な温度、例えば室温～90の温度下、好ま

50

しくは60～90の温度下で十分に攪拌混合することにより、カーボンブラックが酸化されて、カーボンブラック粒子凝集体の表面にカルボキシル基やヒドロキシル基などの親水性の官能基が生成してなる表面が酸化された顔料の水分散体（スラリー）を得ることができる。

【0034】

この場合、カーボンブラックを予め湿式あるいは乾式酸化しておくことによりスラリー中にカーボンブラックを効率よく分散させることができ、均一かつ効果的に酸性基を生成することができる。湿式法により酸化する場合、オゾン水、過酸化水素水、ペルオキシ二酸あるいはその塩類により酸化することが好ましく、乾式(気相)法により酸化する場合、オゾン、酸素、NO_x、SO_xなどのガス雰囲気中にカーボンブラックを曝すことにより酸化することが好ましい。

10

【0035】

また、スラリー中に表面が酸化された顔料を均一に分散させるために界面活性剤を添加することも好ましく、界面活性剤としてはアニオン系、ノニオン系、カチオン系いずれも使用することができる。例えば、アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリアルスルホン酸塩などが、ノニオン系界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルなどが、カチオン系界面活性剤としてはアルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩などが例示される。

【0036】

このようにして得られた表面が酸化された顔料のスラリーは、そのまま塩基性化合物との反応に供してもよいし、表面が酸化された顔料の凝集物が発生したり粘度が増加したりすることを抑制するために、部分中和処理（表面官能基である酸性基の一部を中和する処理）を施してもよい。

20

【0037】

部分中和処理を施す場合、予め、酸化処理により生じた還元塩（酸化剤の還元化物）を除去することが好ましく、還元塩を除去することによって、以下の中和反応が効率的に進行して水分散性が向上し、表面酸化顔料の再凝集を抑制することができる。還元塩の除去は、限外濾過膜（UF）、逆浸透膜（RO）、電気透析膜などの分離膜を用いて行うことが好ましい。

30

【0038】

表面酸化顔料の部分中和処理は、上記スラリーに中和剤を加え、加温しながら行うことが好ましい。中和剤としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ塩類、アンモニア、エタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、第4級アミンなどの有機アミン類が例示されるが、この限りではない。中和剤の添加量は、顔料表面の官能基量によっても異なるので一概に決めることはできないが、表面酸性官能基に対し50～100モル%であることが好ましい。中和反応は常温で行ってもよいが、中和剤を攪拌槽中の顔料スラリーに投入し、40～100で、1～16時間攪拌を行うことが好ましい。

【0039】

一般に、自己分散型顔料、即ち表面に酸性基を有する顔料（I）は対イオンによって中和されるとイオンの反発によって顔料粒子が分散し、表面にポリマーを付加した場合にはその保存安定性を高めることができるが、顔料表面の酸性基の濃度が低い場合には、分散安定性を欠く場合がある。これに対して、本発明で用いるポリウレタン樹脂付加顔料は、特に顔料（I）表面の酸性基濃度が低い場合であっても、顔料（I）に対して後述する表面に末端イソシアネート基を2以上有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂（III）を尿素結合により付加してなるものであることにより優れた分散性と分散安定性を付与することができる。

40

【0040】

また、顔料スラリー中に大きな未分散塊や粗粒が存在する場合には、遠心分離や濾過な

50

どの方法により除去することが好ましく、未分散塊や粗粒を除去することにより、得られる水性顔料分散体の粒度分布を制御することができ、水性顔料分散体をインクジェットプリンター用インク組成物に使用したときに、印刷時におけるノズルの目詰りの発生を抑制することができる。

【0041】

スラリーの中和処理を行った場合は、中和処理により生じた塩類（中和剤の酸化物）を除去することが好ましく、上記塩類を除去することにより、顔料の水分散性を向上させ、表面酸化顔料の再凝集を抑制することができる。上記塩は、限外濾過膜(UF)、逆浸透膜(RO)、電気透析膜などの分離膜により除去することが好ましい。

【0042】

表面に酸性基を有する顔料(I)が表面に酸性基を有するカーボンブラックである場合、カルボキシル基当量が200~1200 $\mu\text{mol/g}$ であるものが好ましく、400~1000 $\mu\text{mol/g}$ であるものがより好ましく、600~800 $\mu\text{mol/g}$ であるものがさらに好ましい。

【0043】

スラリー中における、表面に酸性基を有する顔料(I)の濃度は、3~30質量%であることが好ましく、4~28質量%であることがより好ましく、5~25質量%であることがさらに好ましい。スラリー中における、表面に酸性基を有する顔料(I)の濃度が上記範囲内にあることにより、後述する一級アミノ基および二級アミノ基から選ばれるアミノ基を分子中に2以上有する塩基性化合物(II)をスラリー中に所定量投入することで、上記顔料と塩基性化合物との反応を容易に行うことができる。

【0044】

上述した方法によって、表面に酸性基を有する顔料(I)を得ることができるが、表面に酸性基を有する顔料としては、市販品を用いることもでき、自己分散型カーボンブラックとして市販されているAquaBlack(登録商標)162、AquaBlack(登録商標)164(いずれも東海カーボン(株)製)等の比較的分散安定性の高いカーボンブラックや、これ等の自己分散型カーボンブラックに対して、表面の酸性基濃度が50%以上100%未満であるカーボンブラックを挙げることができる。表面に酸性基を有する顔料(I)として、市販品を使用する場合には、後述する一級アミノ基および二級アミノ基から選ばれるアミノ基を分子中に2以上有する塩基性化合物との反応前に、塩基性化合物との反応を行う水性媒体中に予め分散することが好ましく、この場合、顔料の濃度が上記スラリー中の顔料濃度と同様の濃度になるように分散することがより好ましい。

【0045】

表面に酸性基を有する顔料(I)の平均粒径は、50~250nmであることが好適であり、60~200nmであることがより好適であり、70~150nmであることがさらに好適である。

なお、本出願書類において、表面に酸性基を有する顔料(I)の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定された、体積基準積算粒度分布における積算粒度で50%の粒径(平均粒径D50)を意味する。

【0046】

一級アミノ基または二級アミノ基から選ばれるアミノ基を分子中に2以上有する塩基性化合物(II)としては、顔料表面の酸性基と酸・塩基反応し得るとともに、後述するポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)の末端イソシアネート基と尿素結合し得るものであれば、特に制限されず、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、1,3-プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族多価アミンや、フェニレンジアミン、ジアミノナフタレン、キシレンジアミン等の芳香族多価アミンや、ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、イソホロンジアミン等の脂環式多価アミン等が挙げられ、これらを単独でまたは複数使用することができる。

【0047】

本発明の顔料分散組成物の製造方法においては、表面に酸性基を有する顔料（Ⅰ）と、一級アミノ基および二級アミノ基から選ばれるアミノ基を分子中に2以上有する塩基性化合物（Ⅱ）とを、水性媒体中で接触させることにより、表面に未反応アミノ基を有する顔料を作製する。

【0048】

表面に酸性基を有する顔料（Ⅰ）と塩基性化合物（Ⅱ）とを接触させる水性媒体としては、水であることが好ましく、水以外の水性媒体としては、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類など水溶性でアミンとの反応、イソシアネートとの反応が起きない溶媒が好ましい。エチレングリコール、プロピレングリコール、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、ポリエチレングリコール等のグリコール系水性溶媒や、ジメチルスルホキシド、スルホラン等が挙げられ、これらの水性媒体を2種以上混合してなるものであってもよい。ただし、アルコール性水酸基を有するグリコール系水性溶媒は、後述するポリウレタン樹脂（Ⅲ）の末端イソシアネート基と反応する場合があることから、グリコール系水性媒体は、その使用量を抑制し、後述するポリウレタン樹脂との反応後に添加することが好ましい。

10

【0049】

ポリウレタン樹脂付加顔料（A）の構成材料となる、表面に未反応アミノ基を有する顔料は、表面に酸性基を有する顔料（Ⅰ）と、一級アミノ基および二級アミノ基から選ばれるアミノ基を分子中に2以上有する塩基性化合物（Ⅱ）とを、水性媒体中で、20～60

20

の温度下、0.5～10時間攪拌することにより接触させ、反応させることにより調製することが好ましい。

【0050】

一級アミノ基および二級アミノ基から選ばれるアミノ基を分子中に2以上有する塩基性化合物（Ⅱ）の添加量は、該塩基性化合物（Ⅱ）のアミノ基が、後述する末端イソシアネート基を2以上有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）のイソシアネート基に対して0.1～2当量比となるように（塩基性化合物（Ⅱ）のアミノ基モル数/ポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）のイソシアネート基モル数が0.1～2になるように）反応させることが好ましい。上記当量比は0.2～1.8であることがより好ましい。

30

【0051】

表面に酸性基を有する顔料（Ⅰ）に対して、一級アミノ基および二級アミノ基から選ばれるアミノ基を分子中に2以上有する塩基性化合物（Ⅱ）を、水性媒体中で接触させることにより、上記顔料表面の酸性基にイオンの引き寄せられ、塩基性化合物が顔料表面に近傍に存在する状態にして、表面に未反応アミノ基を有する顔料にすることができる。

【0052】

本発明の顔料分散組成物の製造方法において、ポリウレタン樹脂付加顔料（A）は、上記表面に未反応アミノ基を有する顔料に対して、末端イソシアネート基を2以上有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）と接触させ尿素結合させることにより作製することができる。

40

【0053】

上記顔料表面のアミノ基とポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）のイソシアネート基は瞬時に反応して、尿素結合を形成する。このため、顔料表面においてポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）の架橋、鎖伸長が起こり、顔料表面に対し化学的な結合や、物理的付着が生じ、表面がポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）で被覆されたポリウレタン樹脂付加顔料（A）を得ることができる。

【0054】

末端イソシアネート基を2以上有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）としては、末端イソシアネート基が上記顔料表面に存在するアミノ基と尿素結合し得るものであれば特に制限されない。

50

【 0 0 5 5 】

末端イソシアネート基を2以上有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)としては、カーボンブラック表面のアミノ基と反応させるために、分子中に少なくとも水性媒体に分散しうる機能を有する官能基または分子鎖を有し、且つ2以上の水酸基を有する化合物とポリイソシアネート化合物とをウレタン結合させてなるポリウレタン樹脂であることが好ましい。

【 0 0 5 6 】

分子中に水性媒体に分散しうる官能基または分子鎖を有する2以上の水酸基を有する化合物としては、最終段階でポリウレタン樹脂を水性媒体中に転相させる塩を形成し得る官能基を有するものが好ましく、具体的には、三級カルボキシル基含有ポリオール化合物を挙げることができる。

10

【 0 0 5 7 】

三級カルボキシル基含有ポリオール化合物としては、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロール酢酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、ジメチロールカブロン酸等のポリヒドロキシカルボン酸類を挙げることができ、これ等のうち、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のジヒドロキシモノカルボン酸が好ましい。上記化合物が有する三級カルボキシル基はイソシアネート化合物との反応性が極めて低いことから、ウレタン結合反応を阻害することなく、目的とするポリウレタン樹脂を効率よく生成することができる。

【 0 0 5 8 】

また、上述の三級カルボキシル基含有ポリオール化合物の配合量を制御することにより、得られるポリウレタン樹脂の酸価を制御することが可能であり、酸価を調整するためには、三級カルボキシル基含有ポリオール化合物以外に、更にノニオン性の分子鎖を有するジオール化合物を使用することができる。ノニオン性の分子鎖を有するジオール化合物としては、ポリエチレングリコールジオール(P E G)、或いはポリエチレングリコールジオール(P E G)とポリプロピレングリコールジオール(P P G)、ポリブチレングリコールジオール(P B G)との共重合ジオールに代表されるポリアルキレングリコールジオールを挙げることができる。

20

【 0 0 5 9 】

三級カルボキシル基含有ポリオール化合物やノニオン性の分子鎖を有するジオール化合物とともに、分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリオールを任意の割合で用いることもできる。

30

【 0 0 6 0 】

分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリオールとしては、マイケル付加等の反応により目的に応じた化学修飾を行った側鎖修飾ジオール等を用いることもでき、側鎖に種々の疎水基や親水基を導入することで、得られるポリウレタン樹脂(III)における親水性と疎水性のバランス設計を幅広く行うことができる。

【 0 0 6 1 】

上記側鎖修飾ジオールは、ジアルカノールアミンと(メタ)アクリル酸誘導体との付加反応により合成することができる。マイケル付加等の反応は、ジアルカノールアミンとメタクリル酸誘導体との反応よりも低温で反応し反応性の高いアクリル酸誘導体との付加反応が制御しやすく好ましい。ジアルカノールアミンとしては、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン等の二級アミンのジヒドロキシアルキル置換体、(メタ)アクリル酸誘導体としては、特に限定されないが、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル、(メタ)アクリル酸置換芳香族エステル、(メタ)アクリル酸ハロゲン化アルキルエステル、(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、不飽和二塩基酸またはその誘導体を挙げることができる。

40

【 0 0 6 2 】

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、たとえば、(メタ)アクリル酸メ

50

チル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。

【0063】

上記(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル等が挙げられる。

【0064】

上記(メタ)アクリル酸芳香族エステルとしては、たとえば、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル等が挙げられる。

【0065】

上記(メタ)アクリル酸ハロゲン化アルキルエステルとしては、たとえば、(メタ)アクリル酸フルオロメチル、(メタ)アクリル酸フルオロエチル等が挙げられる。

【0066】

上記(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸エチレングリコールエステル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールエステル等が挙げられる。

【0067】

上記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等の β -置換スチレン、フルオロスチレン、メチルスチレン等の核置換スチレン等が挙げられる。

【0068】

その他、(メタ)アクリル酸誘導体としては、2エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の脂肪族モノアクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の脂環構造を有するモノアクリレート；ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、 α -ニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、 α -ニルフェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート等の芳香族モノアクリレート；メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、 α -ブトキシエチル(メタ)アクリレート、 α -ブトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のアルキルエーテルアクリレート；2-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロゲンサクシネート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロゲンヘキサヒドロフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロゲンフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルハイドロゲンフタレート等の二塩基酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエステル；モノ2-エチルヘキシルエーテルポリオキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、モノ α -ニルフェニルエーテルポリオキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、モノ2-エチルヘキシルエーテルポリオキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、モノ α -ニルフェニルエーテルポリオキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のモノアルキルエーテルポリオキシアルキレングリコール(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリオキシエチレンエーテル結合を有するモノアクリレート；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、2ヒドロキシ-3- α -ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、2ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの β -カプロラクトン付加物等のヒドロキシル基を有するモノ(メタ)アクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等の脂環エーテル(メタ)アクリレート；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル

10

20

30

40

50

(メタ)アクリレート、モルホリノ(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリレート、N-イソプロピルアクリルアミド等の含窒素モノアクリレート、ポリオキシエチレン燐酸エステルモノ(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピレン燐酸エステルモノ(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキレン燐酸エステルモノ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0069】

また、分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、シクロヘキシルジメタノールなどのジオール類あるいは高分子ポリオールを挙げることができる。

10

【0070】

高分子ポリオールとしては、ポリエステルジオール等のポリエステルポリオールや、ポリカーボネートジオール、ポリラクトンジオール、ポリブタジエンジオールなどの高分子ジオールや、ポリエーテルポリオールを挙げることができる。また、ロジン骨格または水添ロジン骨格を有する化合物のポリマージオールが挙げられる。高分子ポリオールの分子量は、数平均分子量で300~5000の範囲のものが好ましく、数平均分子量で500~3000のものがより好ましい。

20

【0071】

ポリエステルポリオールとしては、以下のポリオール、ポリオール同効成分のうちの1種または2種以上と、多塩基酸およびそれら無水物等のうちの1種または2種以上とが縮合反応することによって得られるものが挙げられる。

【0072】

ポリエステルポリオールの原料ポリオールとして例を挙げると、エチレングリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ひまし油変性ジオール、ひまし油変性ポリオール等を挙げることができる。

30

【0073】

ポリエステルポリオールの原料である、ポリオール同効成分としては、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテルおよびステアリルグリシジルエーテル等のアルキルモノグリシジルエーテル類、並びにアルキルグリシジルエステル(製品名カージュラE10:シエルジャパン社製)等モノエポキシ化合物のうちの1種または2種以上が挙げられる。

【0074】

ポリエステルポリオールの原料である、多塩基酸およびそれらの無水物としては、琥珀酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸およびダイマー酸等の脂肪族二塩基酸並びにそれらの無水物、ドデセニル無水琥珀酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸および無水トリメリット酸等の芳香族多塩基酸並びにそれらの無水物、無水ヒドロフタル酸およびジメチル-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族多塩基酸並びにそれらの無水物等が挙げられる。

40

【0075】

ポリラクトンジオールとしては、上記ポリオール、上記ポリエステルポリオールなどの水酸基末端化合物を出発物質として、 ϵ -カプロラクトン、 γ -メチル- γ -バレロラクトンなどのラクトン環を持つモノマーの開環付加重合によって得られるポリエステルポリオ

50

ールもポリエステルポリオール例として挙げられる。

【0076】

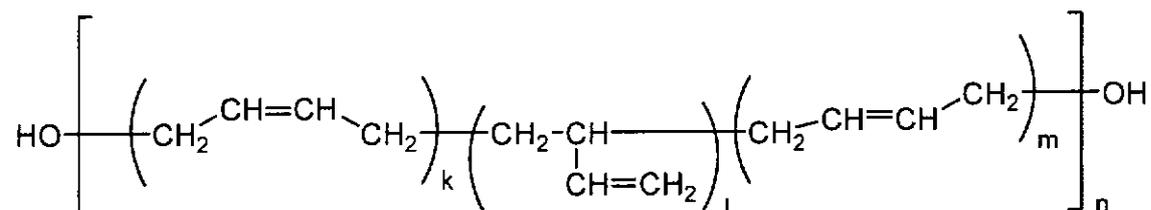
ポリカーボネートジオールとしては、1,4ブタンジオール、1,6ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオールなどのジオールを原料にしたポリカーボネートジオールが挙げられる。

【0077】

ポリブタジエンジオールとしては、下記式：

【0078】

【化1】



10

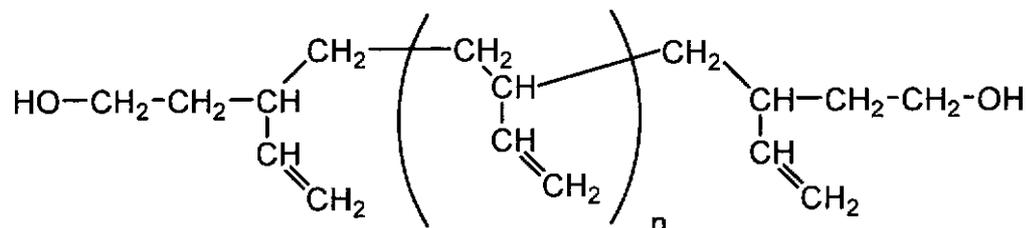
【0079】

(ただし、 $k = 0 \sim 2$ 、 $l = 0 \sim 2$ 、 $m = 0 \sim 6$ で、 n は正の整数である。)で表されるポリブタジエンジオール Poly b d R - 15 HT、R - 45 HT (出光興産社製) や、ポリイソブレンジオール Poly i p (出光興産社製) や、下記式

20

【0080】

【化2】



【0081】

(式中、 n は正の整数を示す。)

で表される、一ポリブタジエングリコール G - 1000、G - 2000、G - 3000 (日本曹達社製) などが挙げられる。

【0082】

ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコールジオール (PEG)、ポリプロピレングリコールジオール (PPG)、ポリブチレングリコールジオール (PBG) に代表されるポリアルキレングリコール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールFなどを出発物質として、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、ブチレンオキシドを付加させたポリエーテルポリオールが挙げられる。

40

【0083】

ロジン骨格または水添ロジン骨格を有する化合物のポリマージオールとしては、パインクリスタル D - 6011、D - 6240 (荒川化学工業社製) が挙げられる。

【0084】

一方、ポリイソシアネート化合物としては、分子中にイソシアネート基を2以上含有するものであれば特に限定されない。目的に応じてジイソシアネート化合物或いはイソシア

50

ネート基を3以上含有するポリイソシアネート化合物を用いてもよい。

【0085】

ジイソシアネート化合物としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート(以下MDIと略記)、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート(以下TDIと略記)、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(以下IPDIと略記)、ヘキサメチレンジイソシアネート(以下HDIと略記)、テトラメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキシレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート等、また、これらのイソシアネート基を有する化合物のイソシアネート基の一部をビュレット、アロファネート、カルボジイミド、ウレトニミン、オキサゾリドン、アミド、イミド、イソシアヌレート、ウレトジオン等に変性したものが挙げられる。これらは必要に応じて、単独または2種以上を併用することができる。

10

【0086】

末端イソシアネート基を2以上有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)のイソシアネート基は、水に分散した顔料(I)の表面にあるアミノ基を分子中に2以上有する塩基性化合物(II)と反応する際に、水とアミノ基との競争反応になる。

このため、ポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)を構成するジイソシアネート化合物としては、MDIやTDI等の芳香族系ジイソシアネート化合物のイソシアネート基よりも水との反応速度が遅い非芳香族系ジイソシアネート化合物が好ましく、特にIPDI、水添MDIに代表される肪環族ジイソシアネート化合物或いは1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートに代表される脂肪族ジイソシアネートを分子末端に用いることで、アミノ基を分子中に2以上有する塩基性化合物(II)とポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)の反応を優先させることができる。さらにはこのときの反応温度を50以下、好ましくは25~40以内にすることでさらに反応速度差が生じ、塩基性化合物(II)とポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)の反応を優先させることができる。

20

【0087】

上記分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリオール化合物とジイソシアネート化合物、ポリイソシアネートとをウレタン結合させて末端イソシアネート基を2以上有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)を調製するためには、分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリオール化合物を構成する水酸基の当量数に対して、ジイソシアネート化合物のイソシアネート基の当量数が2当量以上多い配合比(分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリオール化合物としてジオール化合物を用いる場合には、ジイソシアネート化合物のモル数が1モル多い配合比)にすることにより、両末端にイソシアネート基が存在するポリウレタン樹脂を得ることができる。

30

また、多段階的にイソシアネート末端オリゴマーを合成して分子量を上げていく方法も、精度良くイソシアネート末端のポリマーを得ることができ、分子量分布のばらつきの少ないポリウレタン樹脂が得られるため有用である。

【0088】

上記ポリウレタン樹脂を得るためには、分子中に2個の水酸基を有する化合物とジイソシアネート化合物との反応を例にとると、有機溶媒中で、ジオールの全モル数がnの場合、ジイソシアネートの全モル数(n+1)となるように反応することによって末端イソシアネート基のポリウレタンが合成できる。

40

【0089】

ポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)は、水に分散する機能を与えるために、固形分酸価が20~200mg KOH/gであることが好ましく、25~150mg KOH/gであることがより好ましく、30~120mg KOH/gであることがさらに好ましい。

【0090】

50

上記酸価は、三級カルボキシル基含有ジオール化合物のモル数を調整することによって調整することができる。

【 0 0 9 1 】

なお、本出願において、分子中に水性媒体に分散しうる官能基または分子鎖を含みかつ 2 個以上の水酸基を有するポリオール化合物として三級カルボキシル基含有ジオール化合物を用い、ポリイソシアネート化合物としてジイソシアネート化合物を用いたときの、ポリイソシアネートポリウレタン樹脂 (III) の酸価 (AN) は、以下の式によって算出される。

【 0 0 9 2 】

【 数 1 】

$$AN = \frac{a_1 \cdot 56.11 \cdot 10^3}{\sum_{n=1}^n a_n \cdot A_n + \sum_{n=1}^n b_n \cdot B_n}$$

10

【 0 0 9 3 】

(ただし、上式において、 a_1 : ジメチロールプロピオン酸などの三級カルボキシル基含有ジオール化合物のモル数、 A_1 : ジメチロールプロピオン酸などの三級カルボキシル基含有ジオール化合物の分子量、 $a_2, a_3 \dots a_n$: その他のジオールのモル数、 $A_2, A_3 \dots A_n$: その他のジオールの分子量、 $b_1, b_2, b_3 \dots b_n$: ジイソシアネートのモル数、 $B_1, B_2, B_3 \dots B_n$: ジイソシアネートの分子量である。)

20

【 0 0 9 4 】

また、上記ポリオール類としてジオール化合物を用い、ポリイソシアネート化合物としてジイソシアネート化合物を用いたときの、ポリイソシアネートポリウレタン樹脂 (III) の数平均分子量は、次式により算出、調整することができる。

【 0 0 9 5 】

$$\text{数平均分子量} = n A' + (n + 1) B'$$

(ただし、上式において、 n : ポリオール類の全モル数、 A' : ポリオール類の数平均分子量、 B' : ジイソシアネートの数平均分子量である。)

30

【 0 0 9 6 】

このようにして得られたポリイソシアネートポリウレタン樹脂 (III) は、上記式によって算出された数平均分子量が、1000 ~ 15000 であることが好ましく、1300 ~ 10000 であることがより好ましく、1600 ~ 8000 であることがさらに好ましい。また、ポリイソシアネートポリウレタン樹脂 (III) は、水に分散する機能を与えるために、固形分酸価が 20 ~ 200 mg KOH / g であることが好ましく、25 ~ 150 mg KOH / g であることがより好ましく、30 ~ 120 mg KOH / g であることがさらに好ましい。

40

【 0 0 9 7 】

上記ポリオール類として、二官能を超えるポリオール、ポリイソシアネート化合物を用いてポリウレタン樹脂を調製するときは、P. J. フローリーのゲル化式などを参考にそのモル分率を調整しゲル化を防ぐ様工夫することが望ましい。

【 0 0 9 8 】

ポリイソシアネートポリウレタン樹脂 (III) を得る場合、上記ポリオール類とポリイソシアネート化合物との反応温度は、副反応を抑える意味から 60 ~ 80 が望ましく、無溶媒、あるいは酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトニトリルなどの通常ウレタン反応に用いられる公知、任意の有機溶媒を用いて反応することができる。ウレタン反応触

50

媒は三級アミン系触媒、ジブチル錫ラウリレート、オクチル酸第一錫などの公知任意の触媒が使える。無触媒でも反応することができる。

【0099】

末端イソシアネート基を有するポリウレタン樹脂が三級カルボキシル基含有ポリオール化合物等から構成されてなるものである場合は、ポリウレタン樹脂を水性媒体液中に転相する際に、適宜、トリエチルアミン、トリメチルアミン、N-メチルモルホリン、トリブチルアミン、N-メチルピラジン、メチルイミダゾール等の三級アミンを添加することが好ましい。

【0100】

ポリウレタン樹脂付加顔料(A)を作製するために、表面に未反応アミノ基を有する顔料と末端イソシアネート基を2以上有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)と接触させ尿素反応させる際、固形分換算で、表面に未反応アミノ基を有する顔料100質量部に対して、ポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)を2~200質量部添加することが好ましく、10~100質量部添加することがより好ましい。上記添加量が2質量部より少ない場合は画像濃度の向上効果が得難く、また80質量部を超える場合は、ポリウレタン樹脂が過剰になって、画像濃度や保存安定性の低下を引き起こし易くなる。

10

【0101】

ポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)のイソシアネート基が、表面に未反応アミノ基を有する顔料と反応する際、反応温度は50以下が好ましく、25~40がより好ましい。反応温度を上記範囲内にすることで反応速度差を生じ、顔料表面に存在する未反応アミノ基とポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)の反応を、副反応であるポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)と水溶媒との反応に優先させることができる。

20

【0102】

このようにして、顔料表面の未反応アミノ基とポリウレタン樹脂の末端イソシアネート基とを反応させ、尿素結合を形成することにより、顔料表面に分散剤としての効果を発揮するポリウレタン樹脂を物理的、化学的に結合することができる。

【0103】

本発明の製造方法において、顔料(I)と、塩基性化合物(II)とを水性媒体中で接触させて、表面に未反応アミノ基を有する顔料を作製した後、さらに、ポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)と接触させ尿素結合させて得られるポリウレタン樹脂付加顔料(A)の分散体において、ポリウレタン樹脂付加顔料(A)は、顔料(I)100質量部に対し、ポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)を5~150質量部含むものであることが好ましく、6~120質量部含むものであることがより好ましく、7~100質量部含むものであることがさらに好ましい。

30

本発明の製造方法においては、顔料(I)と、塩基性化合物(II)とを水性媒体中で接触させて、表面に未反応アミノ基を有する顔料を作製し、さらに、ポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)と接触させ尿素結合させてポリウレタン樹脂付加顔料(A)の分散体を作製した後、適宜溶媒除去処理や水性媒体量の調整を行うことにより、分散体中の固形分濃度を調整することもできる。

40

【0104】

本発明の製造方法においては、上記ポリウレタン樹脂付加顔料(A)の分散体に対し、40~100で1日~30日間加熱処理を施す。

加熱温度は40~90がより好ましく、50~80がさらに好ましい。また、加熱期間は、2~15日間でより好ましく、3~10日間でさらに好ましい。

【0105】

上記加熱処理は、ポリウレタン樹脂付加顔料(A)の分散体を密閉式容器に入れ、恒温器内に静置することにより行うことが好ましい。

【0106】

本発明の製造方法において、上記加熱処理に供する分散体中のポリウレタン樹脂付加顔

50

料(A)は、上述したように、顔料(I)100質量部に対し、ポリイソシアネートポリウレタン樹脂(III)を5~150質量部含むものであることが好ましく、6~120質量部含むものであることがより好ましく、7~100質量部含むものであることがさらに好ましい。また、上記加熱処理に供する分散体中のポリウレタン樹脂付加顔料(A)は、顔料(I)を3~20質量%含むものであることが好ましく、7~15質量%含むものであることがより好ましい。

【0107】

本発明の製造方法においては、上記加熱処理によってエージングすることにより、分散体中のポリウレタン樹脂付加顔料(A)粒子が表面積の小さな球形に近い形状となり、粒子間の相互作用を低減して粘度を低下させると考えられる。すなわち、上記加熱処理により、分散体中のポリウレタン樹脂付加顔料(A)粒子が粒径や粘度の変化を生じ難くなり、安定な形態を採る結果、保存安定性を向上し得ると考えられる。

10

【0108】

本発明の製造方法においては、上記加熱処理を施す前のポリウレタン樹脂付加顔料(A)の分散体または上記加熱処理を施した後のポリウレタン樹脂付加顔料(A)の分散体に対して、添加成分を加えてもよく、添加成分としては、公知任意の保湿剤、防腐剤、乳化剤、pH調整剤、消泡剤、塗膜表面平滑剤等の添加剤、水溶性樹脂、水に分散したワックス、樹脂エマルジョン等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

【0109】

保湿剤としては、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジブロピレングリコール等のポリオキシアルキレンエーテルグリコール或いはポリオキシアルキレンエーテルグリコールのモノアルキルエーテル、ジアルキルエーテル等から選ばれる一種以上を挙げることができる。

20

【0110】

上記添加成分は、例えば、攪拌容器内に注入した上記加熱処理を施す前のポリウレタン樹脂付加顔料(A)の分散体に対し、さらに攪拌しながら添加することによって加えることができる。

また、上記添加成分を添加したか、または添加しなかったポリウレタン樹脂付加顔料(A)の分散体を加熱処理した後、必要に応じて、上記保湿剤、防腐剤、乳化剤、pH調整剤、消泡剤、塗膜表面平滑剤等の添加剤や、水溶性樹脂や、水に分散したワックスや、樹脂エマルジョン等を添加、攪拌することによって、インク組成物や塗料組成物等とすることもできる。

30

上記添加成分の添加に際しては、必要に応じて水や水溶性有機溶媒を加えることによって顔料濃度や粘度調整することが好ましく、さらに必要に応じて公知任意の濾過方法により濾過することが好ましい。

【0111】

本発明の製造方法においては、このようにして目的とする顔料分散組成物を得ることができる。

本発明の製造方法で得られる顔料水分散組成物において、顔料濃度、即ち顔料分散組成物中における顔料(I)の質量割合は、顔料の種類や顔料分散組成物の使用目的に応じて適宜選択することができ、通常は、2~25質量%であり、カーボンブラック顔料を用いたインクジェットインク組成物として用いる場合等は、2~15質量%とすることができる。

40

【0112】

本発明の製造方法で得られる顔料分散組成物は、例えば、水性グラビアインク組成物、オフセット印刷用の水性リキッドインク組成物、水性インクジェットインク組成物等の各種インク組成物の予備調製物として使用することができる。また、上記各種添加成分を所定量含むものである場合は、例えば、水性グラビアインク組成物、オフセット印刷用の水性リキッドインク組成物、水性インクジェットインク組成物等の各種インク組成物として使用することができる。

50

【 0 1 1 3 】

本発明によれば、表面に酸性基を有する顔料（Ⅰ）と、一級アミノ基および二級アミノ基から選ばれるアミノ基を分子中に2以上有する塩基性化合物（Ⅱ）とを水性媒体中で接触させることにより、イオニックな作用力によって両者を予め近接させ、末端イソシアネート基を有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）をさらに接触させることにより、顔料表面の未反応アミノ基とポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）とを尿素結合させてなるポリウレタン樹脂付加顔料（A）の分散体を得ることができ、上記ポリウレタン樹脂付加顔料（A）の分散体に対し、さらに40～100で1日～30日間加熱処理してエージングすることにより、優れた画像濃度、分散性および保存安定性を発揮するとともに、再溶解性が高く、インク塗膜の耐マーカ性、耐擦過性に優れた顔料分散組成物を簡便に製造することができる。

10

【 0 1 1 4 】

次に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

【 実施例 】

【 0 1 1 5 】

以下に本発明の内容を実施例および比較例により具体的に説明する。ただし、本発明はこれ等の例により限定されるものではない。

【 0 1 1 6 】

（実施例1）インクジェットインク組成物の予備調製物の作製

20

（1）末端イソシアネート基を2以上有するポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）の調製

攪拌棒、乾燥窒素吹き込み管および冷却管付きのフラスコにN,N'-ジエタノールアミン190部に対して、共栄社化学製ライトアクリレートNP-4EA（ノニルフェニルテトラエチレンエーテルグリコールアクリレート）を810質量部仕込み、80で7時間反応後、分子側鎖にノニルフェニル鎖を有するジオール（以下、ジオールLKG-1という）を得た。反応物の三級アミン価/全アミン価の商は0.98以上であった。

【 0 1 1 7 】

次いで、攪拌棒、乾燥窒素ガス吹き込み管および玉入れ冷却管付きのフラスコ中に、メチルエチルケトン（MEK）400質量部に対して、ジメチロールブタン酸を60.4質量部[2.6モル比]、ひまし油変性ジオールHS-2G-160R（豊国製油製）を96.1質量部[0.8モル比]、クラレポリエステルジオールP-2050（数平均分子量2066、株式会社クラレ製）を129.7質量部[0.4モル比]、上記ジオールLKG-1を104.5質量部[1.2モル比]、イソホロンジイソシアネートを209.3質量部[6モル比]を加えて、65にて7時間反応させた。このときの反応溶液のイソシアネート基の質量%は1.35質量%、固形分酸価は38mg KOH/gであった。

30

【 0 1 1 8 】

上記反応後、35まで冷却して、さらにトリエチルアミンを41.2質量部加えて30分間攪拌することにより、不揮発分（固形分）58質量%、ガードナー気泡粘度：J-K、GPC数平均分子量1790、重量平均分子量5550、NCO基のモル数に対するOH基のモル数の比（OH基のモル数/NCO基のモル数）が5/6のイソシアネート末端水性ポリウレタン樹脂を得た。

40

【 0 1 1 9 】

（2）ポリウレタン樹脂付加顔料（A）の分散体の調製

顔料（Ⅰ）として、表面に酸性基を有するカーボンブラックであるAquaBlack（登録商標）162（東海カーボン社製、固形分濃度19.2質量%、カルボキシル基当量：800マイクロモル/g）1kgに対し、塩基性化合物（Ⅱ）としてピペラジン・6H₂O（Mw=194）の5%水溶液を41.3g添加し、常温で30分攪拌後、ポリイソシアネートポリウレタン樹脂（Ⅲ）として上記（1）で得たイソシアネート末端水性ポリウレタン樹脂（固形分58.0重量%）を66.2g加え、常温で3時間攪拌し

50

、更に40 で1時間攪拌した。

その後、減圧蒸留して反応溶媒(MEK)を溜去することにより、固形分24質量%のポリウレタン樹脂付加カーボンブラック顔料の水性分散体を得た。該水性分散体中の固形分(ポリウレタン樹脂付加カーボンブラック顔料)全量に占める顔料(I)(カーボンブラック)の量の割合は20質量%であった。得られた水性分散体中に含まれるポリウレタン樹脂付加カーボンブラック顔料において、ポリウレタン樹脂に対する表面に酸性基を有するカーボンブラックの質量比(カーボンブラック/ポリウレタン樹脂)は、固形分換算で100/20であった。

【0120】

(3) インクジェットインク予備調製物の作製

上記で作製したポリウレタン樹脂付加カーボンブラック顔料の水性分散体を密閉式ガラス容器に入れ、恒温槽内で40にて15日間静置することにより加熱して、目的とするインクジェットインク組成物の予備調製物(以下、適宜予備調製物1という)を得た。

【0121】

(実施例2) インクジェットインク組成物の予備調製物の作製

実施例1(3)において、恒温槽内で40にて15日間静置することに代えて、恒温槽内で60にて7日間静置して加熱した以外は、実施例1と同様に処理することにより、目的とするインクジェットインク組成物の予備調製物(以下、適宜予備調製物2という)を得た。

【0122】

(実施例3) インクジェットインク組成物の予備調製物の作製

実施例1(3)において、恒温槽内で40にて15日間静置することに代えて、恒温槽内で80にて3日間静置して加熱した以外は、実施例1と同様に処理することにより、目的とするインクジェットインク組成物の予備調製物(以下、適宜予備調製物3という)を得た。

【0123】

(比較例1) インクジェットインク組成物の比較予備調製物の作製

実施例1(1)および(2)と同様に処理することによって、固形分24質量%のポリウレタン樹脂付加カーボンブラック顔料の水性分散体を得、この水性分散体を加熱処理することなくそのままインクジェットインク組成物の比較予備調製物(以下、適宜比較予備調製物1という)とした。

【0124】

(比較例2) インクジェットインク組成物の比較予備調製物の作製

表面に酸性基を有するカーボンブラックであるAquaBlack(登録商標)162(東海カーボン社製、固形分濃度19.8質量%、カルボキシル基当量:800マイクロモル/g)に対し、水性ポリウレタン樹脂としてハイドランAP-40N(DIC社製、固形分35.0質量%)を、水性ポリウレタン樹脂に対する表面に酸性基を有するカーボンブラックの質量比(カーボンブラック/ポリウレタン樹脂)が、固形分換算で100/20の配合比になるように攪拌容器中に投入し、1時間以上攪拌した。

次いで、減圧蒸留して水分を溜去することにより、固形分24質量%の水性樹脂添加カーボンブラック顔料の水性分散体を得、この水性分散体をインクジェットインク組成物の比較予備調製物(以下、適宜比較予備調製物2という)とした。上記水性分散体中の固形分(水性樹脂添加カーボンブラック顔料)全量に占めるカーボンブラックの量の割合は20質量%であった。

【0125】

(比較例3) インクジェットインク組成物の比較予備調製物の作製

比較例2と同様に処理して比較顔料分散組成物2を得た後、得られた比較顔料分散組成物2を密閉式ガラス容器に入れ、恒温槽内で40にて15日間静置することにより加熱して、目的とするインクジェットインク組成物の比較予備調製物(以下、適宜比較予備調製物3という)を得た。

10

20

30

40

50

【0126】

(比較例4) インクジェットインク組成物の比較予備調製物の作製

比較例2と同様に処理して比較顔料分散組成物2を得た後、得られた比較顔料分散組成物2を密閉式ガラス容器に入れ、恒温槽内で60℃にて7日間静置することにより加熱して、目的とするインクジェットインク組成物の比較予備調製物(以下、適宜比較予備調製物4という)を得た。

【0127】

(比較例5) インクジェットインク組成物の比較予備調製物の作製

比較例2と同様に処理して比較顔料分散組成物2を得た後、得られた比較顔料分散組成物2を密閉式ガラス容器に入れ、恒温槽内で80℃にて3日間静置することにより加熱して、目的とするインクジェットインク組成物の比較予備調製物(以下、適宜比較予備調製物5という)を得た。

【0128】

実施例1~実施例3で得られた予備調製物1~予備調製物3および比較例1~比較例5で得られた比較予備調製物1~比較予備調製物5の保存安定性を、以下の方法により評価した。結果を表1および表2に示す。

<保存安定性評価>

各予備調製物または比較予備調製物を、それぞれ密閉式ガラス瓶に入れ、インキュベーターにおいて70℃で3~4週間保存して、試験前後における粒径(nm)および粘度(mPa・s)をそれぞれ測定し、以下の基準により、保存安定性評価を行った。

○ : 4週間経過時まで変化率が-5%~+5%の範囲内にある。

△ : 3週間経過時まで変化率が-5%~+5%の範囲内にある。

× : 3週間経過時の変化率が-5%~+5%の範囲外にあるが、-10%~+10%の範囲内にある。

× : 3週間経過時の変化率が-10%~+10%の範囲外にある。

【0129】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3
加熱処理(温度/時間)		40℃/15日	60℃/7日	80℃/3日
保存安定性	粒径	○	○	○
	粘度	○	○	○

【0130】

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
加熱処理(温度/時間)		—	—	40℃/15日	60℃/7日	80℃/3日
保存安定性	粒径	×	△	×	×	×
	粘度	×	×	×	×	×

【0131】

(実施例4) インクジェットインク組成物の調製

実施例1で得られた予備調製物1を40質量採取した上で、さらにグリセリン10質量

部、界面活性剤（エアープロダクツ社製サーフィノール104E）1質量部、アミン化合物（トリエタノールアミン）1質量部、イオン交換水58質量部を採取して攪拌容器に加え、1時間以上攪拌することにより、顔料濃度8質量%のインクジェットインク組成物1を得た。

【0132】

（実施例5および実施例6）インクジェットインク組成物の調製

実施例1で得られた予備調製物1に代えて、実施例2および実施例3で得られた予備調製物2および予備調製物3をそれぞれ用いることにより、実施例4と同様に処理して、顔料濃度が8質量%である、インクジェットインク組成物2およびインクジェットインク組成物3を得た。

【0133】

（比較例6～比較例10）比較インクジェットインク組成物の調製

実施例1で得られた予備調製物1に代えて、比較例1～比較例5で得られた比較予備調製物1～比較予備調製物5をそれぞれ用いることにより、実施例4と同様に処理して、顔料濃度が8質量%である、比較インクジェットインク組成物1～比較インクジェットインク組成物5を得た。

【0134】

上記実施例4～実施例6で得られたインクジェットインク組成物1～インクジェットインク組成物3および上記比較例6～比較例10で得られた比較インクジェットインク組成物1～比較インクジェットインク組成物5の保存安定性を、上述した方法と同様の方法で評価した。結果を表3および表4に示す。

【0135】

また、上記実施例4～実施例6で得られたインクジェットインク組成物1～インクジェットインク組成物3および比較例6～比較例10で得られた比較インクジェットインク組成物1～比較インクジェットインク組成物5の画像濃度、再溶解性、耐マーカ性以下の方法で評価した。

【0136】

<画像濃度評価>

各インクジェットインク組成物または比較インクジェット組成物を、各々インクカートリッジに充填し、インクジェットプリンターEM-930C（セイコーエプソン社製）で印字を行い、普通紙画像サンプルを反射型光学色濃度計（日本平版機材社X-Rite Inc.製X-Rite 504）で測定したO.D.平均値を下記基準で評価することにより、画像濃度評価を行った。結果を表3および表4に示す。

：O.D.値：1.4以上

：O.D.値：1.3以上1.4未満

x：O.D.値：1.3未満

【0137】

<再溶解性評価>

各インクジェットインク組成物または比較インクジェット組成物を、テフロン（登録商標）シート上に一滴落とし、インキュベーターにより50℃で1時間乾燥後、イオン交換水で洗い流し、滴下したインキの痕跡が残るかどうか目視観察して、以下の基準により、再溶解性を評価した。同評価を各インクジェットインキ組成物または比較インクジェット組成物についてそれぞれ4回行い、繰り返し性を確認した結果を表3および表4に示す。

：痕跡が見えない

：痕跡の輪が0%を超え30%以下残る。

x：痕跡の輪が70%以上残る。

【0138】

<耐マーカ性評価>

各インクジェットインク組成物または比較インクジェット組成物を、インクカートリッジに充填し、インクジェットプリンターEM-930C（セイコーエプソン社製）で普通紙

10

20

30

40

50

上に印字した後、普通紙印字部の文字上をコクヨ社ラインマーカーペン（PM-LM103Y）で線を描き、以下の基準により耐マーカー性を評価した。結果を表3および表4に示す。

○：印字部が汚れない。

△：印字部や文字の周りにわずかに汚れ、滲みが認められる。

×：印字部が滲み印字部以外が汚れる。

【0139】

【表3】

		実施例4	実施例5	実施例6
保存安定性	粒径	◎	◎	◎
	粘度	◎	◎	◎
画像濃度		○	○	○
再溶解性		○	○	○
耐マーカー性		○	○	○

【0140】

【表4】

		比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
保存安定性	粒径	△	△	△	△	×
	粘度	×	×	×	×	×
画像濃度		○	○	○	○	○
再溶解性		○	△	△	△	△
耐マーカー性		○	△	△	△	△

20

【0141】

表1および表3の結果より、実施例1～実施例6においては、顔料（I）と、塩基性化合物（II）とを水性媒体中で接触させて、表面に未反応アミノ基を有する顔料を作製した後、さらに、ポリウレタン樹脂（III）と接触させ尿素結合させてなるポリウレタン樹脂付加顔料（A）の分散体を作製し、該ポリウレタン樹脂付加顔料（A）の分散体を40～100で1日～30日間加熱処理することによって顔料分散組成物（予備調製物およびインクジェットインク組成物）を製造していることから、優れた画像濃度、分散性および保存安定性を発揮するとともに、再溶解性が高く、インク塗膜の耐マーカー性、耐擦過性に優れた顔料分散組成物を、簡便に調製し得ることが分かる。

40

【0142】

これに対して、表2および表4の結果より、比較例1～比較例10においては、顔料分散組成物（比較予備調製物および比較インクジェットインク組成物）が、加熱処理を施すことなく作製されたものであったり（比較例1～比較例2および比較例6～比較例7）、顔料に対して特定のポリウレタン樹脂を付加することなく作製されたものであることから（比較例3～比較例5および比較例8～比較例10）、得られた顔料分散組成物が、保存安定性や、再溶解性や、耐マーカー性に劣るものであることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0143】

50

本発明によれば、優れた画像濃度、分散性および保存安定性を発揮するとともに、再溶解性が高く、インク塗膜の耐マーカ性、耐擦過性に優れた顔料分散組成物を簡便に製造する方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 重弘

東京都港区北青山一丁目2番3号 東海カーボン株式会社内

(72)発明者 石橋 由香利

東京都港区北青山一丁目2番3号 東海カーボン株式会社内

Fターム(参考) 4J037 AA02 CB04 CB09 CB16 CC26 DD05 EE02 EE03 EE08 EE25
EE28 EE43 FF15 FF23