(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3765589号
(P3765589)
(45)発行日　平成18年4月12日(2006.4.12)　(24)登録日　平成18年2月3日(2006.2.3)

(51)Int.Cl.　F I
B41M 5/327 (2006.01)　B41M 5/18 105

請求項の数 5 (全 18 頁)

(21)出願番号　特願平6-45710
(22)出願日　平成6年3月16日(1994.3.16)
(65)公開番号　特開平7-251569
(43)公開日　平成7年10月3日(1995.10.3)
審査請求日　平成13年2月16日(2001.2.16)
審判番号　不服2003-6679(P2003-6679/J1)
審判請求日　平成15年4月18日(2003.4.18)

(73)特許権者　000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100124970
弁理士　河野　通洋
(72)発明者　甕山　解
大阪府大阪市東淀川区菅原７－６－１２
(72)発明者　稲垣　正爾
兵庫県川西市笹部字出合３－１－３０２

合議体
審判長　山口　由木
審判官　岡田　和加子
審判官　阿久津　弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感熱記録体及びこれに用いる発色性物質

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

２種以上の電子供与性発色性化合物の混合物であって、該混合物が常温以上の単一固有の融点及び固有の結晶形態を有する固溶体であることを特徴とする感熱記録体用発色性物質。

【請求項２】

９０℃以上の融点を有する固溶体である請求項１記載の感熱記録体用発色性物質。

【請求項３】

フルオラン系化合物より選ばれる２種以上の成分からなる固溶体である請求項１又は２記載の感熱記録体用発色性物質。

【請求項４】

フルオラン系化合物より選ばれる２種以上の成分のうちの一つが、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７－（ｏ－クロロフェニルアミノ）フルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－７－（ｏ－クロロフェニルアミノ）フルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－メチル－Ｎ－プロピルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７－（ｏ－フルオロフェニルアミノ）フルオラン、又は３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－７－（ｏ－フルオロフェニル

アミノ）フルオランからなる固溶体である請求項３記載の感熱記録体用発色性物質。
【請求項５】
電子供与性発色性物質と、電子受容性物質とを含有する感熱発色層を有する感熱記録体において、前記電子供与性発色性物質が、請求項１～４のいずれかに記載の感熱記録体用発色性物質であることを特徴とする感熱記録体。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、際立った欠点がなく、記録画像の発色性能（発色感度、静発色、画像保存性、再発色性）に優れる感熱記録体に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
電子供与性発色性物質と、電子受容性物質を加熱により、反応発色させ、記録画像を得る感熱記録体は、その簡便さから、ファクシミリ用紙を始めとして、ワープロ用紙、ＰＯＳラベル、各種計測用プリンター用紙、カード類へと幅広く応用されている。しかし、新規用途展開が進むにつれて、高速化、高耐久性の要望が、益々強まり、感熱記録体の感度向上と、保存性改良に対する要求は、以前より高まっている。
【０００３】
従来、その解決策として、一般的には、種々の発色性能向上剤が検討され、何百種類の物質の中から、現在、ベンジル　オキサレート誘導体（特開昭６４－１５８３号公報）、ベンジルビフェニル（特開昭６０－８２３８２号公報）、ベンジルオキシナフタレン（特開昭５８－８７０９４号公報）、エチレングリコールジフェニル　エーテル誘導体（特開昭６０－５６５８８号公報）、ｍ－ターフェニル（特開昭５７－８９９９４号公報）等の数種類の物質が、広く実用に供されている。しかし、感熱記録体の品質は電子供与性発色物質に依存するところが大きく、発色性能向上剤の効用には限界がある。記録層中に含有される電子供与性発色物質は既存の各種のものが公知であるが、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン（特公昭５６－５２７５９号公報）、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン（特公昭４８－４３２９６号公報）、３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン（特公昭４９－３２７６７号公報）、３－（Ｎ－メチル－Ｎ－シクロヘキシルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン（特公昭５１－２３２０４号公報）が一般に使用されている。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
しかしこれらの電子供与性発色性物質はそれぞれ長所、短所があり、満足するには至っていない。現状、より高感度で、かつ保存性に優れる電子供与性発色性物質が望まれている。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
本研究者等は、この様な状況を鑑みて鋭意研究した結果、発色作用を有する単一化合物の少なくとも１種を含む複数種の化合物を成分とする混合物であって、常温以上の単一固有の融点を有する固溶体、好ましくは、融点が９０℃以上のものを発色性物質として用いると、際立った欠点がなく、記録画像の発色性能に優れた感熱記録体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。
【０００６】
即ち、本発明は、電子供与性発色性物質と、電子受容性物質とを含有する感熱発色層を有する感熱記録体において、電子供与性発色性物質として、公知の電子供与性発色性物質の少なくとも１種を含む２種以上の化合物、好適には公知の２種以上の発色性物質からなる固溶体で、好ましくは融点９０℃以上のものを含有することを特徴とする感熱記録体であり、またその新規な固溶体である電子供与性発色性物質を提供するものである。

【０００７】
本発明の特徴は、従来のように、電子供与性発色性物質として、単一成分からなる結晶体を用いると、発色感度、静発色、画像保存性、再発色性（記録性能保存性）の要求品質を全ての面で、満足させることは少なく、それぞれ何等かの欠点を有しているため、性能バランスは不満足であった。そこで、電子供与性物質を非晶体の状態で用いる方法（特公平１－２７８６６号公報）、また単一成分結晶体の２種以上の混合物を用いる方法（特開昭５７－２９４９２号公報）等が開示されているが、これらはいずれも、一般的には、融点降下が生起し、画像の鮮明度が低下したり、あるいは地肌被りが発生する欠点を有していた。ところが、２種以上の成分からなる固溶体を用いると、それ自体、単一固有の融点を持ち、固有の結晶形態を有しているため、シャープな溶融挙動を示し、欠点も少なく、それぞれの単一成分の長所を活かし、短所を補うことが可能となった。

【０００８】
本発明における電子供与性発色性物質は、好ましくは、融点９０℃以上で、単一固有の融点及び結晶形態を有しているものであればよく、例えば、既存の電子供与性発色性物質で、構造が類似し、比較的相互の分子間力の強い有機物同士の２種以上を成分とする固溶体が挙げられる。その成分としては、公知の電子供与性発色性物質であるフルオラン系、フタリド系、フェノキサジン系、フェノチアジン系、ローダミンラクタム系、ロイコオーラミン系、トリフェニルメタン系、スピロピラン系化合物等の各種誘導体が挙げられる。中でも、固溶体の形成のし易さと品質上の優位性によりフルオラン系とフタリド系が好適である。

【０００９】
その具体例としては、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－クロロフルオラン、３－Ｎ－シクロヘキシルアミノ－６－クロロフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７－クロロフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７，８－ベンズフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－メチル－７－クロロフルオラン、３－ピロリジノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－クロロ－７－（γ－クロロプロピルアミノ）フルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－クロロ－７－（β－エトキシエチルアミノ）フロオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、２－アニリノ－３－メチル－６－（Ｎ－メチル－Ｎ－ｎ－プロピルアミノ）フルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７－（ｏ－クロロ）アニリノフルオラン、３－（Ｎ－メチル－Ｎ－シクロヘキシルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－５－メチル－７－（Ｎ，Ｎ－ジベンジルアミノ）フルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－プロピルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－メチル－７－（２，４－ジメチルアニリノ）フルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７（ｏ－フルオロアニリノ）フルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－７－（ｏ－フルオロアニリノ）フルオラン、３－Ｎ－シクロヘプチルアミノ－７－（Ｎ，Ｎ－ジベンジルアミノ）フルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７－（Ｎ－エチルアニリノ）フルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－シクロヘキシルアミノ）－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７－（Ｎ，Ｎ－ジベンジルアミノ）フルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－テトラヒドロフルフリルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７－Ｎ－ｎ－オクチルアミノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７－ｍ－トリフロロメチルアニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－クロロ－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－７－ｏ－クロロアニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６，８－ジメチルフルオラン、３－（Ｎ－エチル

－Ｎ－イソアミルアミノ）－７，８－ベンゾフルオラン、３－（Ｎ－エチル－ｐ－トルイジノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－ｐ－トルイジノ）－７－Ｎ－メチルアニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－ｐ－トルイジノ）－７－メチルフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７－メチルフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）－７－メチルフルオラン、３－（Ｎ－メチル－Ｎ－ブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－メトキシアミノ－６－メトキシフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７－ｔ－ブチルフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－メチルフルオラン、３－（Ｎ－メチル－Ｎ－アミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－アミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－ｐ－トルイジノ）－６－メチル－７－ｐ－トルイジノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７－ｏ－カルボメトキシアニリノフルオラン、３－ピペリジノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－エトキシプロピルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３，３－ビス（ｐ－ジメチルアミノフェニル）フタリド、３，３－ビス（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－６－アミノフタリド、３，３－ビス（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－６－ニトロフタリド、３，３－ビス（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－６－ジメチルアミノフタリド、３－（４－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド、３，３－ビス（１－ｎ－ブチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド、３，３－ビス（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド、３，３－ビス（１－ｎ－オクチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド、３－（４－ジエチルアミノ－２－エトキシフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－４－アザフタリド、３－（４－Ｎ－シクロヘキシル－Ｎ－メチルアミノ－２－メトキシフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－４－アザフタリド、３，６－ビス（ジエチルアミノ）フルオラン－γ－アニリノラクタム、３，６－ビス（ジエチルアミノ）フルオラン－γ－（ｐ－ニトロ）アニリノラクタム、３，６－ビス（ジエチルアミノ）フルオラン－γ－（ｏ－クロロ）アニリノラクタム、３，７－ビス（ジメチルアミノ）－１０－ベンゾイルフェノチアジン、トリス（４－ジメチルアミノフェニル）メタン、Ｎ－ブチル－３－［ビス〔４－（Ｎ－メチルアニリノ）フェニル〕メチル］カルバゾール、１，３，３－トリメチルインドリン－２，２′－スピロ－６′－ニトロ－８′－メトキシベンゾピラン、３－メチル－スピロ－ジナフトピラン、３－エチル－スピロ－ジナフトピラン、３－ベンジル－スピロ－ジナフトピラン、３，６，５′－トリス（ジメチルアミノ）フルオレン－９－スピロ－１′－（３′－イソベンゾフラン）、２，２－ビス［４－〔６′－（Ｎ－シクロヘキシル－ｎ－メチルアミノ）－３′－メチルスピロ（フタリド－３，９′－キサンテン）－２′－イルアミノ〕フェニル］プロパン等が挙げられる。

【００１０】

中でも、２種以上の成分のうちの一つとして、フルオラン系化合物である３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７－（ｏ－クロロフェニルアミノ）フルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－７－（ｏ－クロロフェニルアミノ）フルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－メチル－Ｎ－プロピルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７－（ｏ－フルオロフェニルアミノ）フルオラン、或いは３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－７－（ｏ－フルオロフェニルアミノ）フルオランを用いてなる固溶体、より好ましくは２種以上の成分のうちの一つとして３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、又は３－（Ｎ－

メチル－Ｎ－プロピルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオランを用いてなる固溶体は、発色感度、静発色、画像保存性、再発色性等の記録画像の発色性能が良好であり、好適である。

【００１１】

これら成分からなる固溶体の具体例として、

（１）３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン／３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオランの２成分固溶体、

（２）３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン／３－（Ｎ－メチル－Ｎ－プロピルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオランの２成分固溶体、

（３）３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン／３－（Ｎ－メチル－Ｎ－イソブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオランの２成分固溶体、

（４）３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン／３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－６－メチル－７－（ｏ－フルオロフェニルアミノ）フルオランの２成分固溶体、

（５）３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン／３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－メチル－７－（ｏ－フルオロフェニルアミノ）フルオランの２成分固溶体、

（６）３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン／３－（Ｎ－メチル－Ｎ－プロピルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオランの２成分固溶体、

（７）３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン／３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－メチル－７－（ｏ－クロロフェニルアミノ）フルオランの２成分固溶体、

（８）３－（Ｎ－メチル－Ｎ－プロピルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン／３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオランの２成分固溶体、

（９）３－（Ｎ－メチル－Ｎ－プロピルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン／３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－６－メチル－７－（ｏ－クロロフェニル）フルオランの２成分固溶体、

等が挙げられるが、勿論、これらに限定されるものではない。

【００１２】

ここで、本発明の固溶体を構成する成分の比率は、各成分１～９９モル％の任意でよいが、好ましくは、構成する成分の等モル比が用いられる。

また、これら２種以上の成分からなる固溶体は、種々な方法で作成することが可能であるが、一般には、２種以上の成分を溶剤に熱時溶解し、その後冷却して、再析出させる溶解再結晶法と、２種以上の成分を加熱により混融し、その後冷却して、再固化させる溶融再固化法が適用できる。固溶体の形成の判定は、Ｃｕ－Ｋα線による粉末Ｘ線回折図によって行うことができ、元の各成分のＸ線回折図とは相違すると共に、単なる混合物の回折図とも区別できる。また簡便には、示差熱分析計で測定される融点によっても確認できる。例えば後述の試作例１に示される固溶体（１）の場合は、典型的な例であり、大略この様に回折図形で区別が明瞭であるが、これ程明瞭でなくとも、単一の融点を示すことが発明の目的に合致するので、単一の融点を持つか否かは重要である。

【００１３】

更に、本発明で用いる電子受容性物質としては、常温固体で、６０～１８０℃位に加熱された時、溶融液化して前記発色性物質のラクトン環を開環し、発色させるものであればよく、いずれも発色性能向上剤の存在下で良好に機能するもの、例えば、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１

，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－２－メチルプロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（２－クロロ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘプタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘキサン、２－メチル－３，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、２－メチル－４，４－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ペンタン、２－メチル－５，５－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘキサン、α，α－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エチルベンゼン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）プロパン、２，２′－（３－ヒドロキシフェニル－４′－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジクロロ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ペンタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）オクタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－２－エチルヘキサン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５ジクロロフェニル）プロパン、１，１－ビス（２，６－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、１，１－ビス（２－ヒドロキシ－４－クロロフェニル）メタン、１，１－ビス（２－ヒドロキシ－４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）メタン、１，１－ビス（２－ヒドロキシ－４－メチルフェニル）メタン、１，２－ビス（４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）エタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシ－２－イソプロピルフェニル）シクロヘキサン、１，１，１－トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、１－（４－ヒドロキシフェニル）－１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）メタン、１－（４－ヒドロキシフェニル）－１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）メタン、１，１，１－トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、４－［４－｛１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）｝エチル］－α，α－ジメチルベンジルフェノール、ビス（４－ヒドロキシフェニル）酢酸、ビス（４－ヒドロキシフェニル）酢酸メチル、ビス（４－ヒドロキシフェニル）酢酸ブチル、ビス（４－ヒドロキシフェニル）酢酸ベンジル、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸メチル、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸エチル、３，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン酸、４，４－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ペンタン酸、α，α－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，４－ジメチルベンゼン、α，α－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，４－ジイソプロピルベンゼン、α，α－ビス（３、４－ジヒドロキシフェニル）－１，３－ジイソプロピルベンゼン、α，α－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，３－ジイソプロピルベンゼン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、Ｎ－（ｐ－トルエンスルホニル）－Ｎ－フェニル尿素、ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）スルフィド、ビス（３－メチル－４－ヒドロキシ－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）スルフィド、ビス（３，６－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン、（４－ヒドロキシフェニル－４′－イソプロピルオキシフェニル）スルホン、（３，４－ジヒドロキシフェニル－４′－メチルフェニル）スルホン、ビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（４－ヒドロキシフェニルチオエトキシ）メタン、１，２－ビス（４－ヒドロキシフェニルチオエトキシ）エタン、１，５－ビス（４－ヒドロキシフェニルチオ）－３－オキサペンタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）エーテル、４，４′－ジヒドロキシベンゾフェノン、４，４′－ジヒドロキシジフェニル、２，２′－ジヒドロキシジフェニル、ｐ－フェニルフエノール、α－ナフトール、β－ナフトール、２，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、２－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、ｐ－メチルフェノール、フロログリシン、ピロガロール、４－ｔｅｒｔ－オクチルカテコール、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、４－ヒドロキシアセトフェノン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、チモール、３，５－キ

シレノール、没食子酸、没食子酸ラウリル、没食子酸ステアリル、サリチル酸、サリチル酸アニリド、ｍ－ヒドロキシ安息香酸、ｐ－ヒドロキシ安息香酸、ｐ－ヒドロキシ安息香酸メチル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸ベンジル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸エチル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸ブチル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸トリルメチル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸フェネチル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸フェニル、２－ヒドロキシ－ｐ－トルイル酸、１－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、３－ヒドロキシ－ｏ－フタル酸ジメチル、３－フェニルサリチル酸、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルサリチル酸メチル等が挙げられる。

【００１４】

中でも、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２－メチル－４，４－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ペンタン、４－ヒドロキシフェニル－４′－イソプロピルオキシフェニル）スルホン、ビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）酢酸ブチルが好ましい。

【００１５】

これらの電子受容性物質は、電子供与性発色性物質１００重量部（以下、単に部と略す）に対して通常１０～１，０００部、好ましくは１００～５００部使用する。又、発色性能向上剤を電子供与性発色性物質、電子受容性物質とともに使用する場合は、電子受容性物質１００部に対して通常１～１，０００部、好ましくは３０～１，０００部使用する。ここで、これら電子供与性発色性物質、電子受容性物質、発色性能向上剤は、それぞれ１種或は２種以上を併用してもよい。

【００１６】

又、本発明の感熱記録体には、発色感度を向上させるため、１種或いは２種以上の増感剤を併用してもよく、例えばジベンジル　オキサラート、ジ－ｐ－メチルベンジル　オキサラート、ジ－ｐ－クロルベンジル　オキサラート、ジベンジル　テレフタラート、ｐ－ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、１，２－ジフェノキシエタン、エチレングリコール　ジ－ｍ－トリル　エーテル、４－ビフェニルｐ－トリル　エーテル、２－ベンジルオキシナフタレン、ｍ－ターフェニル、ｐ－ベンジルビフェニル、１，２－ビス（３，４－ジメチルフェニル）エタン、Ｎ－メチロールステアリルアミド、ステアリルアミド等が挙げられる。増感剤は、それぞれ、電子受容性物質１００部に対して、通常１～１，０００部好ましくは、３０～１，０００部使用する。

【００１７】

そして、電子供与性発色性物質、電子受容性物質及び増感剤は、いずれも微粒子、好ましくは粒子径数ミクロン以下の微粒子の形で使用される。

本発明の感熱記録体を製造するには、一般に知られている種々の方法が可能であるが、通常は電子供与性発色性物質、電子受容性物質及び発色性能向上剤をそれぞれ別々に、あるいは電子供与性発色性物質又は電子受容性物質の少なくとも一方に発色性能向上剤を含有させ、それぞれ別々に水または溶剤中で、ボールミル、サンドグラインダー等の粉砕機を用いて、微分散し、その調合塗液を、エアーナイフコータ、ブレードコータ、リバースロールコータ等の塗工機を用いて、基材に塗布する方法が採用される。

【００１８】

もちろん、上記の塗液には結着剤として、例えばポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メトキシセルロース、エチルセルロース、カゼイン、デンプン、ゼラチン、ポリスチレン－マレイン酸、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリイソブチレン－マレイン酸、ポリ酢酸ビニル、エチレン－酢酸ビニル共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－ブタジエン－アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル、ポリアクリルアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリオレフィン、アルキッド類等が用いられる。

【００１９】

そのほか、上記塗液中には、性能向上のため必要に応じて、ヒンダードフェノール類等の安定剤、ベンゾフェノン系、トリアゾール系等の紫外線吸収剤、ポリエチレンワックス、

パラフィンワックス等の滑剤、耐水化剤、その他の種々の薬剤を添加することができる。更にまた上記塗液中には種々の薬剤を水又は溶剤に分散させるための各種分散剤を添加することができる。

【００２０】

本発明の感熱記録体は、例えば、塗液をその乾燥重量が基材１m^2 当り一般に２～１２ｇとなるように基材に塗工し、次いで常温ないし５０℃位で乾燥して、塗膜を形成させることにより得られる。基材としては、紙が一般的であるが、そのほか合成樹脂シート、不織布シート等も適宜使用することができる。

【００２１】

【実施例】

次に試作例、実施例および比較例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれにより何等限定されるものではない。尚、例中の部および％はすべて重量基準である。

【００２２】

試作例１

３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン（融点１６８℃）５１．８部と３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン（融点１８４℃）５３．４部をトルエン５００部中に入れ８０℃にて溶解した。その後冷却し析出物を濾過し、固形物を粉砕して固溶体（１）６０．０部（融点１５６℃）を得た。

【００２３】

また本発明の固溶体（１）、元の各成分の夫々、およびその単純混合物の粉末Ｘ線回折図を図１～図４に示す。

得られた固溶体（１）は、図１に示したように粉末Ｘ線回折図において回折角（２θ）（度）の７．４２、１６．８０、２５．００に強度の強いピークを有し、元の成分である３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオランの単一結晶体（図２）、３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオランの単一結晶体（図３）、およびその単純混合物（図４）とは異なる図形を示した。

【００２４】

試作例２

３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン（融点１６８℃）５１．８部と３－（Ｎ－メチル－Ｎ－プロピルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン（融点１７５℃）４７．８部を用いて試作例１と同様の操作により本発明の固溶体（２）５９部（融点１３１℃）を得た。

【００２５】

試作例３

３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン（融点１６８℃）５１．８部と３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン（融点１８４℃）５３．４部をアセトン５００部中に入れ５０℃にて溶解した。その後試作例１と同様の操作により本発明の固溶体（３）６２部（融点１５８℃）を得た。

【００２６】

得られた固溶体（３）は、図５に示したように粉末Ｘ線回折図において回折角（２θ）（度）の６．８４、１０．９０、１８．３６、１８．８２、２１．９６、２３．７８に主要ピークを有する結晶体で、このものは前記試作例１で得た固溶体（１）とは結晶構造が異なる。

【００２７】

試作例４～１１

表１に示したような成分の組み合わせによりそれぞれの量を用いて試作例１と同様の操作により本発明の固溶体（４）～（１１）を得た。

得られた固溶体の得量を表１に示す。

【００２８】
尚、表中に用いた各成分名の略称を以下に示す。
(a) ＝3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン
(b) ＝3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン
(c) ＝3-(N,N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン
(d) ＝3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン
(e) ＝3-(N,N-ジブチルアミノ)-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン
(f) ＝3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン
(g) ＝3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン
(h) ＝3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-(o-フルオロフェニルアミノ)フルオラン
(i) ＝3-(N,N-ジブチルアミノ)-7-(o-フルオロフェニルアミノ)フルオラン
【００２９】
【表１】

試作例	成分１	仕込量 部	成分２	仕込量 部	溶解溶媒	固溶体 NO.	得量 部
4	(a)	51.8	(f)	50.2	ﾄﾙｴﾝ	(4)	62.2
5	(c)	53.4	(g)	47.8		(5)	57.7
6	(e)	54.9	(g)	47.8		(6)	58.6
7	(b)	47.8	(i)	53.7		(7)	58.0
8	(b)	47.8	(h)	48.1		(8)	30.5
9	(b)	47.8	(g)	47.8		(9)	52.0
１０	(b)	47.8	(f)	50.2		(10)	33.0
１１	(b)	47.8	(d)	49.8		(11)	50.2

【００３０】
また、本発明固溶体に用いた各成分のそれぞれと得た固溶体（１）～（１１）について、融点および粉末Ｘ線回折図における回折角の主なピークを表２に示す。
【００３１】
【表２】

	融点℃	主ピークの回折角(2θ)（度）
(a)	168	10.32, 13.48, 15.64, 18.82, 19.42, 20.28 21.42
(b)	197	8.96, 11.72, 17.56, 21.40
(c)	184	6.86, 10.94, 18.42, 18.86
(d)	219	14.94, 16.38, 23.52
(e)	187	20.88, 22.00, 22.60
(f)	153	6.58, 9.82, 15.96, 16.86, 22.26
(g)	175	6.98, 16.74, 19.58, 21.52
(h)	222	16.30, 23.36, 27.00
(i)	175	8.78, 9.90, 21.24, 22.68
固溶体NOと構成成分		
(1) :(a),(c)	156	7.42, 10.90, 16.80, 18.70, 21.32, 25.00
(2) :(a),(g)	131	7.48, 16.96, 18.90, 21.40, 25.00
(3) :(a),(c)	158	6.84, 10.90, 18.36, 18.82, 21.96, 23.78
(4) :(a),(f)	94	6.52, 13.36, 16.54, 17.92, 21.44 21.82
(5) :(c),(g)	160	7.06, 7.74, 11.00, 23.46
(6) :(e),(g)	171	7.78, 15.60, 20.88, 22.56, 23.60
(7) :(b),(i)	108	8.80, 18.32, 22.70
(8) :(b),(h)	106	11.12, 16.20, 18.36, 19.60, 23.42, 26.44
(9) :(b),(g)	175	8.40, 16.18, 16.86, 18.38, 19.66 23.44 25.40
(10) :(b),(f)	171	6.46, 13.36
(11) :(b),(d)	106	8.38, 18.38, 19.68, 23.46

【００３２】

実施例１

Ａ液（電子供与性発色性物質液）

固溶体（１）	２０部
１０％Ｌ３２６６水溶液	１０部
水	４０部
計	７０部

Ｂ液（電子受容性物質液）

２、２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン	２０部
１０％Ｌ３２６６水溶液	１０部
水	４０部
計	７０部

【００３３】
上記Ａ液およびＢ液を別々に配合し、それぞれ粒子径が２～３μｍになるまでペイントコンディショナーで粉砕分散して塗液原液を得た。
【００３４】
次いで、Ａ液１０部とＢ液２０部さらにステアリン酸亜鉛５部、１２．５％ポリビニルアルコール水溶液２３部、３３％炭酸カルシウム水溶液２６部を混合して感熱塗液とし、それを６４．５ｇ／m^2の上質紙上に乾燥後の塗布量が８ｇ／m^2となるように塗布、乾燥して本発明の感熱記録体を得た。
【００３５】
得られた感熱記録体の発色感度、静発色、画像安定性、再発色性に関する試験を以下のように実施したところ、この記録体は、発色感度、画像安定性が優れているものであった。結果を表３に示す。
【００３６】
〔発色感度の評価〕
大倉電機（株）製ＭＳＩ型サーマルヘッド印字装置を用い、パルス幅０．２～２．０ミリ秒の条件で、試験用記録体上に印字、発色させ、その発色濃度をマクベス社製マクベス濃度計ＲＤ－９１８を用いて測定し、発色濃度値が０．６になる時のパルス幅を発色濃度／パルス幅曲線より求め、このパルス幅の値（ミリ秒）の大小により発色感度を評価した。（パルス幅の値が小さい程発色感度が高い）。
【００３７】
評価基準
◎：０．７０～１．００
○：１．００～１．１０
△：１．１０～１．２０
×：１．２０以下
【００３８】
〔静発色の評価〕
東洋精機（株）製熱傾斜試験機を用い、熱板温度５０～１２０℃の条件で、試験記録体上に印字、発色させ、その発色濃度をマクベス社製マクベス濃度計ＲＤ－９１８を用いて測定し、発色濃度値が０．６になる時の熱板温度を求め、この熱板温度Ｎ値（℃）の大小により静発色を評価した（熱板温度の値が大きい程静発色は良好）。
【００３９】
評価基準
◎：１１０以上
○：１００～１１０
△：９０～１００
×：９０以下
【００４０】
〔画像安定性の評価〕
印字、発色させた試験用記録体を、温度６０℃、湿度３０％の雰囲気中で２４時間保存し、保存後、発色濃度０．６～１．２（保存前）の間の濃度保持率を求め、この濃度保持率の大小により画像安定性を評価した。
【００４１】
評価基準
◎：９０以上

○：８０～９０
△：７０～８０
×：７０以下
【００４２】
〔再発色性の評価〕
試験用記録体を、温度６０℃、湿度３０％の雰囲気中で２４時間保存し、保存後、印字、発色させた。発色濃度０．６～１．２（保存前）の間の濃度保持率を求め、この濃度保持率の大小により再発色性を評価した。
【００４３】
評価基準
◎：９０以上
○：８０～９０
△：７０～８０
×：７０以下
【００４４】
実施例２～１１
固溶体（１）のかわりに固溶体（２）～（１１）を用いてＡ液を配合した以外は実施例１と同様にして本発明の感熱記録体を得、次いで、同様にして発色感度、静発色、画像安定性、再発色性に関する試験を実施したところ、これらの記録体はいずれも発色感度、画像安定性が良好であった。結果を表３に示す。
【００４５】
実施例１２、１３
固溶体（１）または（３）を用いてＡ液を配合し、Ｂ液にジ－ｐ－メチルベンジルオキサレート２０部を加え、配合した以外は実施例１と同様にして本発明の感熱記録体を得、次いで、同様にして発色感度、静発色、画像安定性、再発色性に関する実験を行ったところ、発色感度、画像安定性が良好であった。結果を表３に示す。
【００４６】
尚、この場合の評価基準を次に示す。
〔発色感度の評価〕
実施例１と同様の測定方法で発色感度を評価した。
【００４７】
評価基準
◎：０．６～０．７
○：０．７～０．８
△：０．８～０．９
×：０．９以下
【００４８】
〔静発色の評価〕
実施例１と同様の測定方法で発色感度を評価した。
【００４９】
評価基準
◎：９０以上
○：８０～９０
○：７０～８０
×：７０以下
【００５０】
〔画像安定性の評価〕
実施例１と同様の方法、評価基準を用いた。
【００５１】
〔再発色性の評価〕

実施例１と同様の方法、評価基準を用いた。

【００５２】

比較例１

固溶体（１）のかわりにそれを構成する成分のそれぞれの単一成分からなる結晶の混合物を同一の組成比になるように調合して配合した以外は実施例１と同様にして比較対照用の感熱記録体を得、次いで、同様にして発色感度、静発色、画像安定性、再発色性に関する試験を行ったところ、これらの記録体は表４に示したように、実施例１と比較して発色感度が劣るものであった。

【００５３】

比較例２～５

固溶体（８）、（９）、（１０）、（１１）のかわりに比較例１と同様にそれぞれを構成する成分のそれぞれの単一成分からなる結晶の単純混合物を用いてＡ液を配合した以外は実施例１と同様にして比較対照用の感熱記録体を得、次いで、同様にして発色感度、静発色、画像安定性、再発色性に関する試験を実施したところ、これらの記録体は表４に示したように、それぞれ実施例８～１１と比較して発色感度、画像安定性、再発色性が劣るものであった。

【００５４】

比較例６

固溶体（３）のかわりにそれを構成する成分のそれぞれの単一成分からなる結晶の単純混合物を同一の組成比になるように調合してＡ液を配合し、さらに、Ｂ液にジ－ｐ－メチルベンジルオキサレート２０部を加えて配合した以外は実施例１と同様にして比較対照用の感熱記録体を得、次いで、同様にして発色感度、静発色、画像安定性、再発色性に関する試験を実施したところ、これらの記録体は表４に示したように、実施例１３と比較して発色感度、画像安定性、再発色性が劣るものであった。

【００５５】

比較例７～１５

固溶体（１）のかわりにそれぞれ単一成分からなる結晶である３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７－（ｏ－クロロフェニルアミノ）フルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－７－（ｏ－クロロフェニルアミノ）フルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－メチル－Ｎ－プロピルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）－７－（ｏ－フルオロフェニルアミノ）フルオラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－７－（ｏ－フルオロフェニルアミノ）フルオランを用いてＡ液を配合した以外は実施例１と同様にして比較対照用の感熱記録体を得、次いで、同様にして発色感度、静発色、画像安定性、再発色性に関する試験を実施したところ、これらの記録体は表４に示したように、実施例１～１１と比較してそれぞれ何等かの欠点を有し、性能バランスの悪いものであった。

【００５６】

【表３】

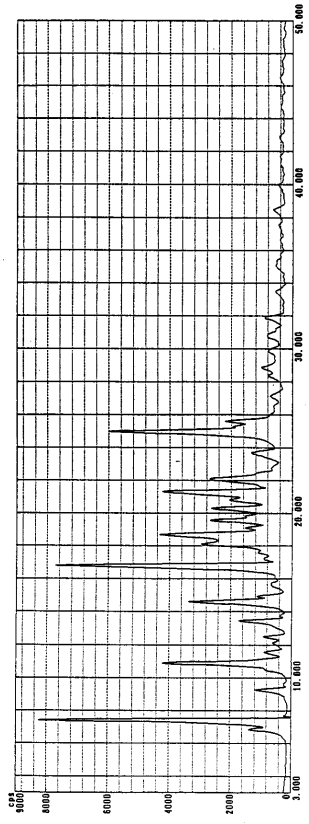
実施例	発色剤	顕色剤	増感剤	発色感度	静発色	画像安定性	再発色性
1	固溶体（1）	①	なし	○	○	◎	○
2	（2）	①	なし	◎	○	◎	○
3	（3）	①	なし	◎	◎	◎	◎
4	（4）	①	なし	○	◎	◎	◎
5	（5）	①	なし	◎	○	◎	◎
6	（6）	①	なし	◎	○	◎	◎
7	（7）	①	なし	◎	○	◎	◎
8	（8）	①	なし	◎	○	◎	◎
9	（9）	①	なし	○	◎	◎	◎
１０	（１０）	①	なし	○	○	◎	○
１１	（１１）	①	なし	○	◎	○	◎
１２	（1）	①	①	◎	○	◎	○
１３	（3）	①	①	◎	◎	◎	◎

【００５７】
表中、顕色剤（＝電子受容性物質）、増感剤の成分名は、以下の略称で示した。
【００５８】
顕色剤（＝電子受容性物質）
▲１▼＝２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン
増感剤
▲１▼＝ジ－ｐ－メチルベンジルオキサレート
【００５９】
【表４】

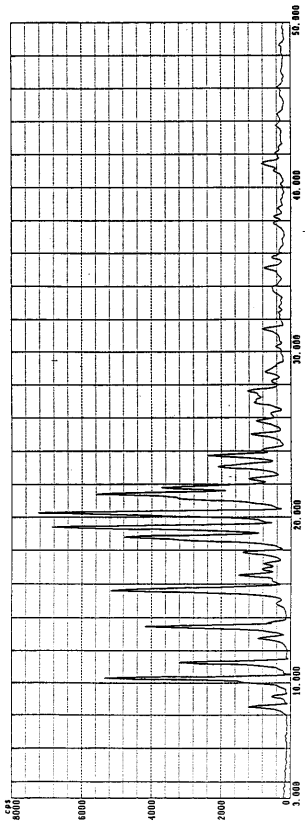
比較例	発色剤	顕色剤	増感剤	発色感度	静発色	画像安定性	再発色性
1	(a)+(c)	①	なし	○	×	◎	◎
2	(b)+(h)	①	なし	○	×	◎	◎
3	(b)+(g)	①	なし	○	×	◎	◎
4	(b)+(f)	①	なし	○	×	◎	◎
5	(b)+(d)	①	なし	×	○	×	×
6	(a)+(c)	①	①	△	△	○	○
7	(a)	①	なし	×	○	○	△
8	(b)	①	なし	△	△	○	○
9	(c)	①	なし	×	◎	×	×
10	(d)	①	なし	×	◎	×	×
11	(e)	①	なし	○	◎	×	×
12	(f)	①	なし	×	△	×	○
13	(g)	①	なし	○	○	×	×
14	(h)	①	なし	×	◎	×	×
15	(i)	①	なし	×	◎	×	×

【００６０】
顕色剤（＝電子受容性物質）、増感剤は、表３と同様のものを使用。
【００６１】
【発明の効果】
本発明の感熱記録体は発色感度、静発色、画像安定性、再発色性が良好で性能バランスに優れる。
【図面の簡単な説明】
【図１】試作例１で得られた固溶体（１）の粉末Ｘ線回折図である。
【図２】３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオランの単一結晶体の粉末Ｘ線回折図である。
【図３】３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオランの単一結晶体の粉末Ｘ線回折図である。
【図４】３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオランと３－（Ｎ，Ｎ－ジブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオランとの単純混合物の粉末Ｘ線回折図である。
【図５】試作例３で得られた固溶体（３）の粉末Ｘ線回折図である。

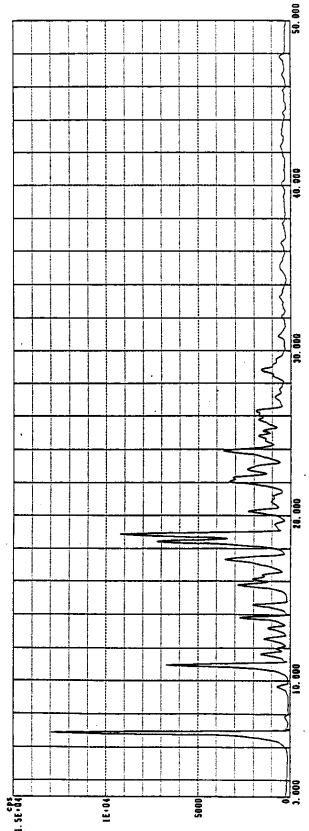
【図１】



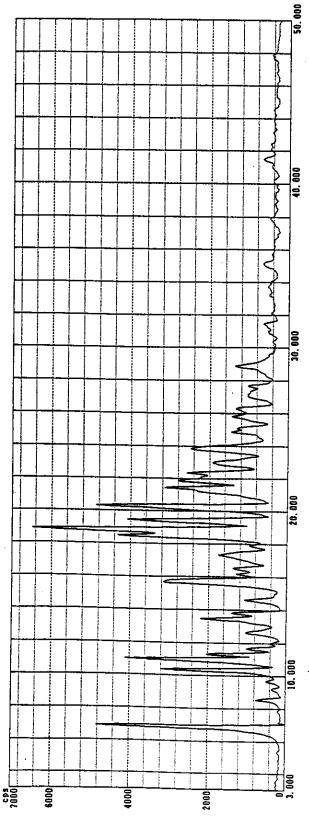
【図２】



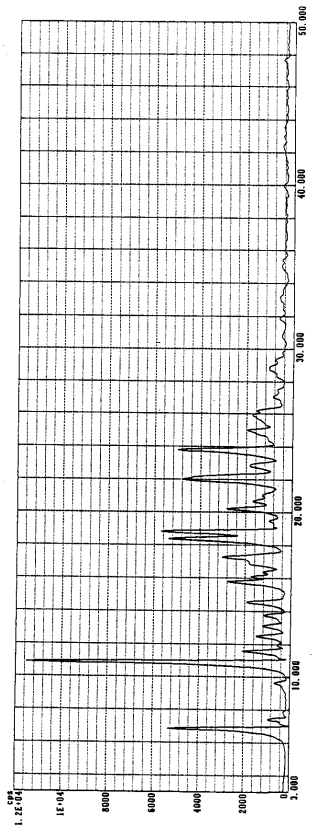
【図３】



【図４】



【図５】


50.000
40.000
30.000
20.000
10.000
1.000
sec
1.22e-04
1E-04
8000
6000
4000
2000
0

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６３－１２２７５９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－１０９４５４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－５７３８７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１７８７９２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－８６１６６（ＪＰ，Ａ）
特開平５－２３８８９９（ＪＰ，Ａ）
特開平４－２０９６５８（ＪＰ，Ａ）
特開平５－１１７５３７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２１１０８４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１２３０９２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－８１１９５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１３３０９７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－９０９８４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B41M5/28-34