(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3726244号

(P3726244)

(45)発行日　平成17年12月14日(2005.12.14)　(24)登録日　平成17年10月7日(2005.10.7)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C09B 67/22	C09B	67/22	Z
C09B 62/24	C09B	62/24	
C09B 62/503	C09B	62/503	
D06P 3/66	D06P	3/66	B
D06P 3/82	D06P	3/82	A

請求項の数 2　(全 24 頁)

(21)出願番号　特願平5-211113
(22)出願日　平成5年8月4日(1993.8.4)
(65)公開番号　特開平6-157935
(43)公開日　平成6年6月7日(1994.6.7)
審査請求日　平成11年6月4日(1999.6.4)
審判番号　不服2002-11500(P2002-11500/J1)
審判請求日　平成14年6月24日(2002.6.24)
(31)優先権主張番号　P4226365.4
(32)優先日　平成4年8月10日(1992.8.10)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)
(31)優先権主張番号　P4229836.9
(32)優先日　平成4年9月7日(1992.9.7)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　591063187
バイエル　アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国　レーフエルクーゼン（番地なし）
Ｄ－５１３６８　Ｌｅｖｅｒｋｕｓｅｎ，Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　マクス・シユバルツ
ドイツ連邦共和国デー５１３７９レーフエルクーゼン・アムバツサートウルム１８
(72)発明者　ヨアヒム・グリユツツエ
ドイツ連邦共和国デー５１５１９オーデンタール・エツシエンベーク２５

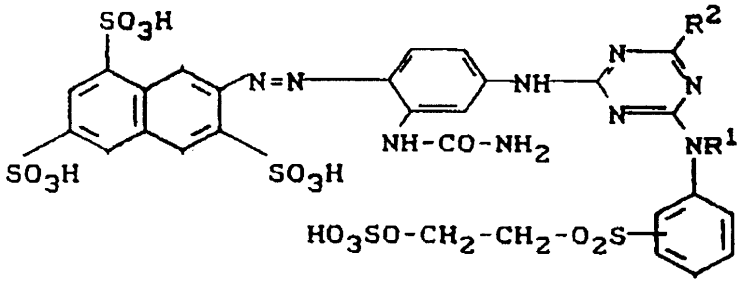
最終頁に続く

(54)【発明の名称】反応染料混合物

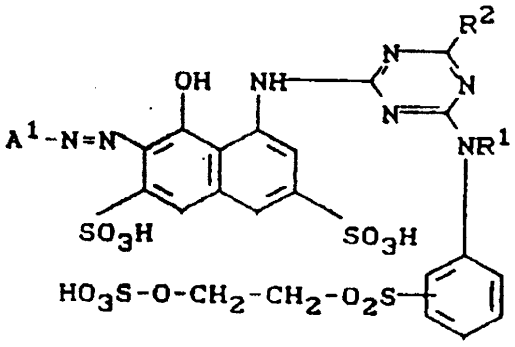
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式１．１～１．５

【化１】

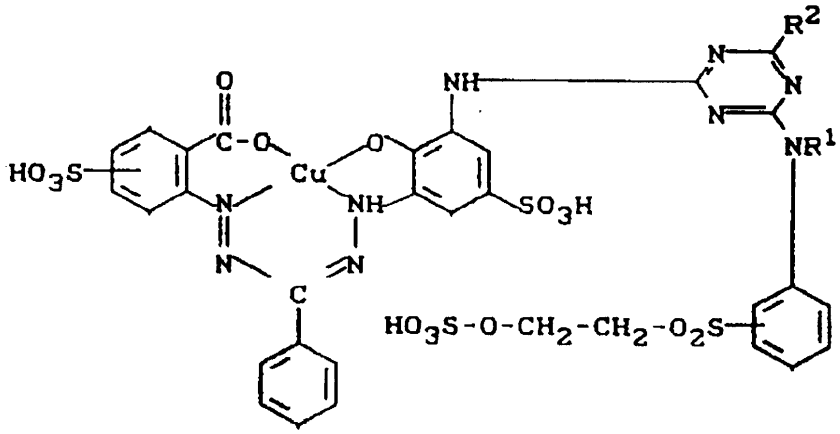
1.1



1.2

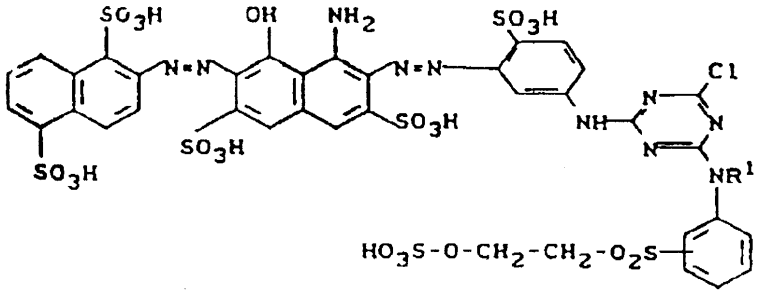


1.3

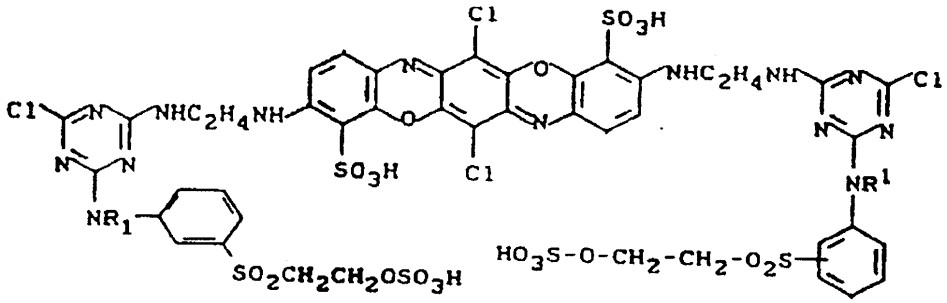


【化２】

1.4



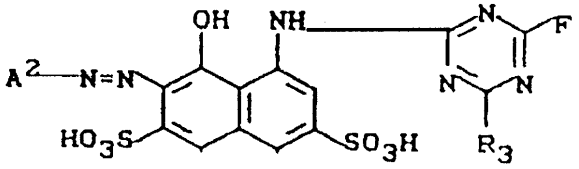
1.5



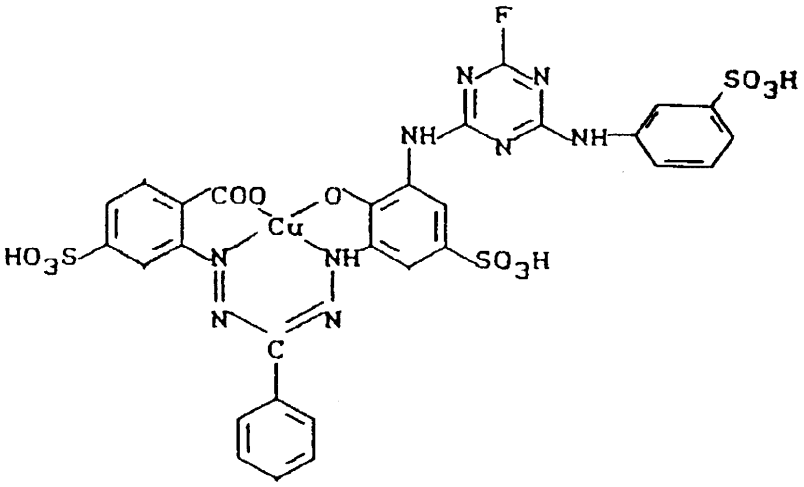
の少なくとも１つのビニルスルホニルトリアジン染料１
および式２．１、２．２、３．１、３．２

【化３】

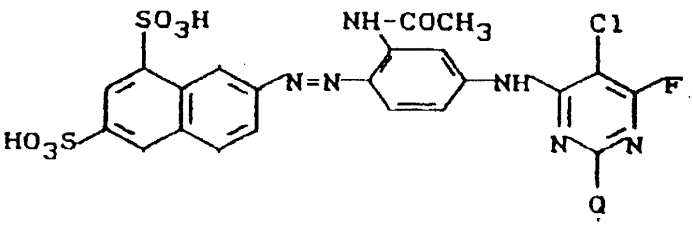
2.1



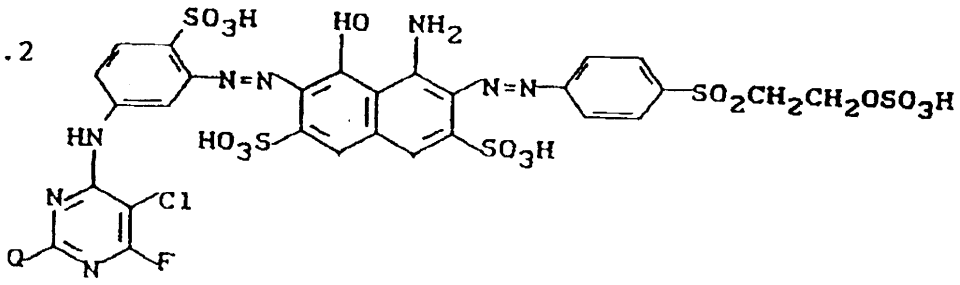
2.2



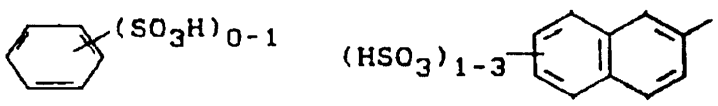
3.1



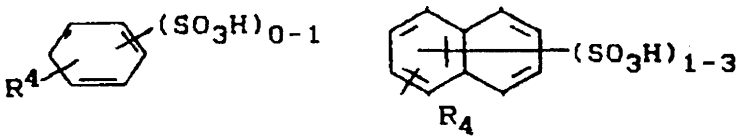
3.2



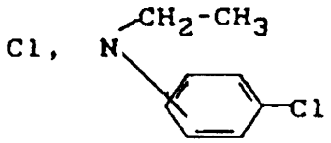
［式中、
A^1は、
【化４】



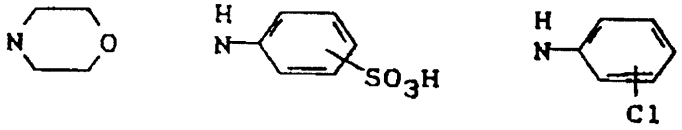
を表し、
A^2は、
【化５】



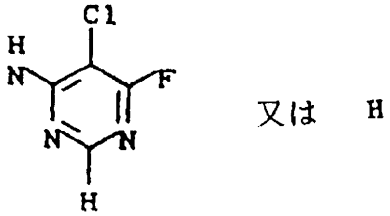
を表し、
R^1は、H，CH_3、$-CH_2-CH_3$、$-(CH_2)_2CH_3$を表し、
R^2は、
【化６】



を表し、
R^3は、
【化７】



を表し、
R^4は、
【化８】



を表し、
Qは、H、Fを表す］
の少なくとも１つのモノフルオロトリアジン染料２あるいはフルオロクロロピリミジン染料３が含有されている、ただし式１．３のビニルスルホニルトリアジン染料と式３．１のフルオロクロロピリミジン染料または式３．２のビスアゾフルオロクロロピリミジン染料との組み合わせを除く、ことを特徴とする、少なくとも２種の反応染料の染料混合物。
【請求項２】
請求項１記載の反応染料混合物が使用されることを特徴とする、セルロース繊維もしくはセルロース含有繊維ブレンドの染色方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、セルロースあるいは再生セルロース繊維の染色において、個々の成分に比較し

て相容性を改善された反応染料の混合物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

反応染料は、セルロース繊維の染色に対して、個々の成分の形であるいは種々の染色の混合物の形で使用される。その混合物において、混合物の個々の成分の反応性は、染色過程での染料の相容性を確実にし、それによって同色の均染を得るために、もしも可能であれば、同一であるか、あるいは少なくとも類似してなければならない。もし反応染料が、異なった反応性を示すならば、それらは、異なるアルカリならびに温度条件で適応されねばならない異種の染料タイプに属すると見なされる。それ故、反応性の違いは、吸尽特性の違いとなり、このような染料の組み合わせは、固着においてむらのない（ｏｎ－ｔｏｎｅ）吸尽を示さない。

【０００３】

セルロース繊維の染色のための反応染料は、高い色彩強度の流行色を染色するために特に使用される。ここで特に困難のことは、いかにして高い均一性のある染色を行うかである。現在利用できる染料によって、均一な反応染料分子に基づく均染を作り出すことには、本質的な技術的困難さをこうむる。反応収率のために必要であり、さらに木綿に対して高い反応水準を示す電解質の添加の下では、十分な溶解性をもたないモノ－フルオロトリアジンもしくはフルオロピリミヂンに属する既知の染料は、特に低浴比で適用された場合にはそうであるが、不均一に吸収され固定される傾向をもち、それ故この目的のためにそれらを使用することは限定される。

【０００４】

ビニルスルホニルトリアジンに属する三原色染料混合物は、良好な相容性を示すとはいえ、完全にむらのない染着に対して要求される均染力を有しないことは事実である。

【０００５】

各場合において１つの反応タイプに対応する、すなわちビニルスルホニルトリアジンとしてか、さもなくばモノフルオロトリアジンもしくはモノフルオロピリミジンとして分類される反応染料を含有し、良好な表面均一性をもつ染色を作り出す反応染色混合物があるが、しかし、なおそれらは、三原色染色系として用いられた場合には、黄もしくは青もしくは赤の成分があまりにも早く吸尽されるために、染色される材料の色相が染色過程において変化を受けることも事実である。このことは、生地の品質や染色機におけるしわを置き換えるのが難しい場合には、それらの有用性を制限することになる。６０℃の温度領域が、木綿の品質維持のために特に関係するので、木綿の機械的置換の点から８０℃で使用されるべきそのような混合物は、６０℃で染色することが有利な品物の染色に対して使用することが出来ない。

【０００６】

さらに６０℃の温度領域は、染色が８０℃のそれと比較して明らかに少ない電解質量で実施できることは、染色業者にとって付加価値が高く、塩類添加の間におきる最初の染料の接触において、初期の均一性を確実に改善する。

【０００７】

従って、同一のもしくは類似の反応性基に基づく従来の反応染料の組み合わせで染色が行われるときは、染色の色相は、固着の間に個々の発色団のもつ個々の親和性に強く依存する。

【０００８】

反応染料の混合物は、既知であるが、それらはまだ全ての要求を満足するものではないことも事実である。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高い固着率とともに個々の染料のそれより優れた単一型の固着曲線を示し、さらに異なる塩、アルカリおよび温度条件においてならびに一つの組み合わせでの全ての色合いの濃さにおいて、むらのない発色が一様に起きるむらのない三原色染色のため

の反応染料混合物を提供することである。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

染料混合物は、高い溶解性および電解質低感受性を有し、時間と色相に不変な均一性と種々の温度、アルカリならびに染液条件においても再現性のある染色を示すことが必要である。

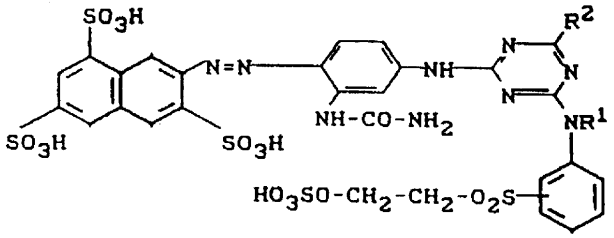
【００１１】

本発明は、式１．１～１．５

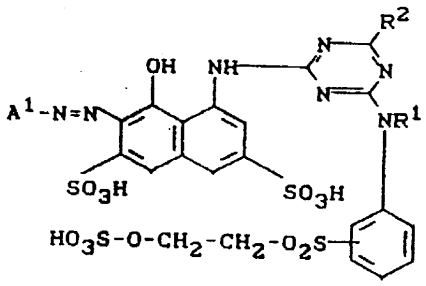
【００１２】

【化９】

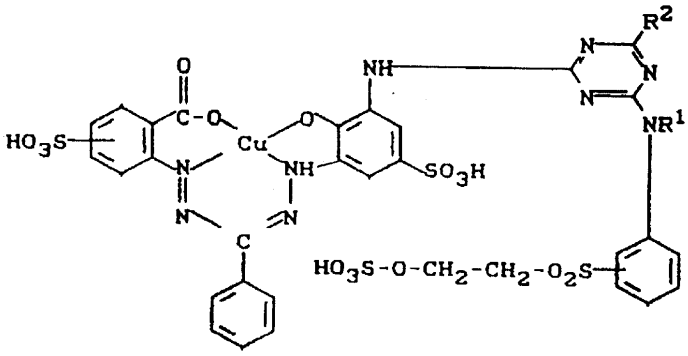
1.1



1.2



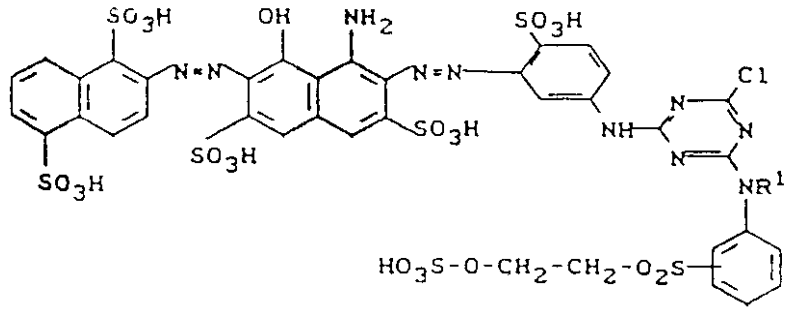
1.3



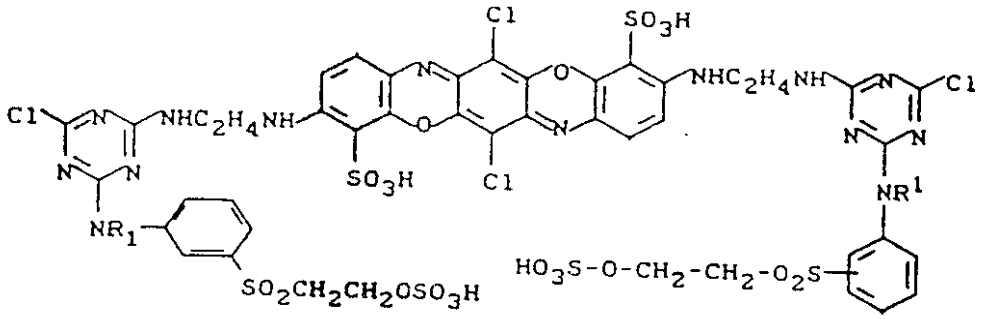
【００１３】

【化１０】

1.4

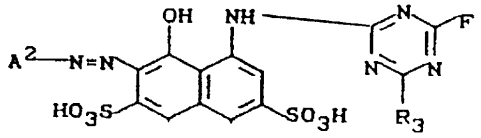


1.5

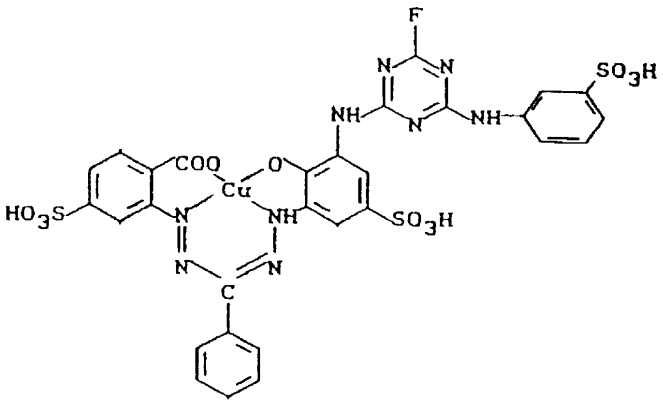


【００１４】
の少なくとも１つのビニルスルホニルトリアジン染料１
および式２．１、２．２、３．１、３．２
【００１５】
【化１１】

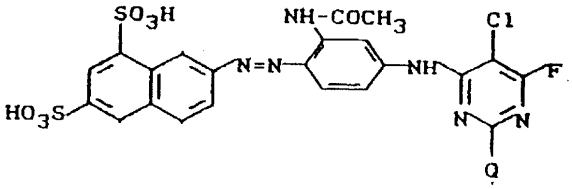
2.1



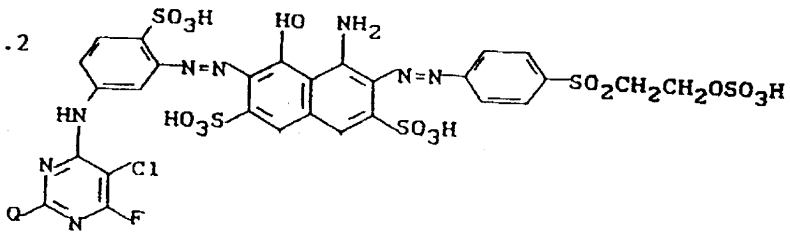
2.2



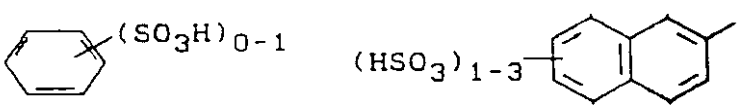
3.1



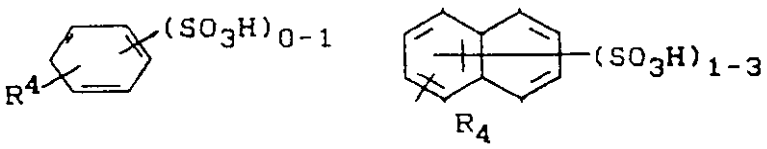
3.2



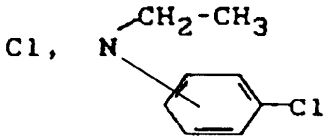
【００１６】
［式中、
A^1は、
【００１７】
【化１２】



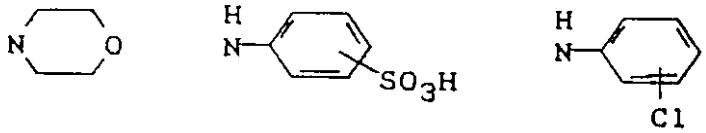
【００１８】
を表し、
A^2は、
【００１９】
【化１３】



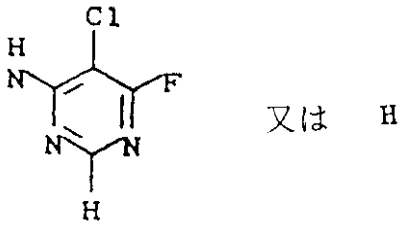
【００２０】
を表し、
R^1は、H、 CH_3、 $-CH_2-CH_3$、 $-(CH_2)_2CH_3$ を表し、
R^2は、
【００２１】
【化１４】



【００２２】
を表し、
R^3は、
【００２３】
【化１５】



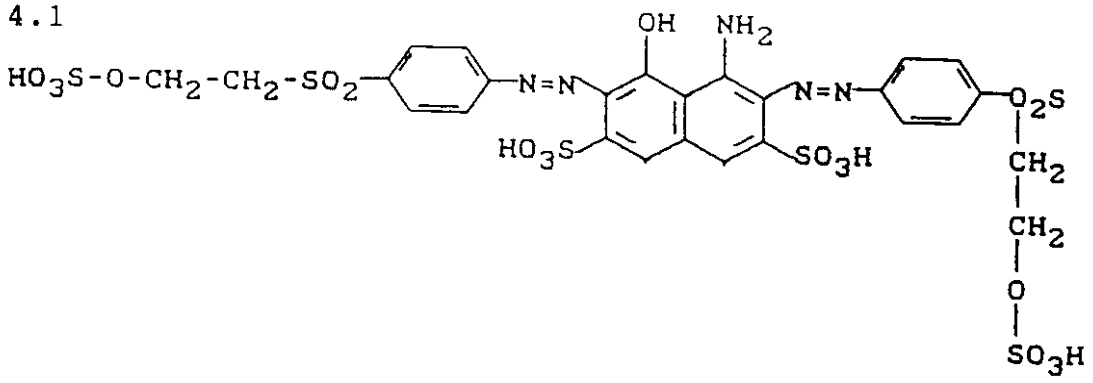
【００２４】
を表し、
R^4は、
【００２５】
【化１６】



【００２６】
を表し、
Qは、H、Fを表す］
の少なくとも１つのモノフルオロトリアジン染料２あるいはフルオロクロロピリミジン染料３が、そこに含有されることを特徴とする、少なくとも２種の同じ色相をもつ反応染料の染料混合物を提供する。
【００２７】
さらに、特に適切な実施態様においては、次式
【００２８】

【化１７】

4.1

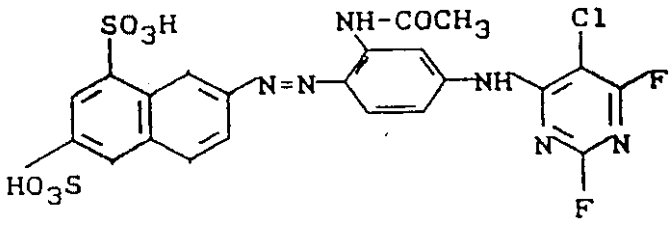


【００２９】
の染料４．１が、そこに含有される。
【００３０】
特に適切な混合物を以下に列挙する：
混合物１　：　染料１．２および３．１
混合物２　：　染料１．２および２．１
混合物３　：　染料１．３および２．２
混合物４　：　染料１．４、３．２および４．１
混合物５　：　染料１．５および２．２。
適切な実施態様においては、その混合物は、全染料含量をそれぞれ以下のとおり含有する：
染料１　：　４０～６０、特に４０～５５、重量％
染料２　：　０～６０、特に５０～６０、重量％
染料３　：　０～６０、特に３２～５０、重量％
染料４　：　０～６０、特に　０～１３、重量％。
【００３１】
本発明に従う混合物は、吸尽（ｅｘａｕｓｔ）法による、好ましくは次の図式に従う染色に対して特に好適である：

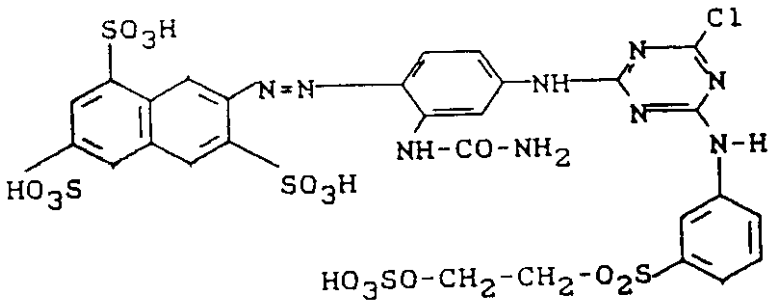
時間（分）	温度（℃）	操　　作
０	３０	染料の添加
１０	３０	電解質の添加(塩化ナトリウム５０g／l)
２０	３０	アルカリの添加(炭酸ナトリウム２０g／l)
３０	３０	１°／分で加熱
６０	６０	染色
１２０	６０	排出および再充満
１３０	５０	温水洗
１４０	５０	排出および再充満
１５０	５０	温水洗
１６０	５０	排出および再充満
１７０	８０	熱水洗
１８０	８０	排出および再充満
１９０	８０	熱水洗
２００	８０	排出および再充満
２１５	９５	熱水洗
２２０	９５	熱水オーバーフローによる排出
２２５	８０	オーバーフローによる温水洗
２３０	２０	冷水洗
２４０	２０	染色材取り出し。

【００３２】
さらに加えて、他の染料もしくは通常の補助剤が使用できる。本発明による染料混合物は、特に、染料１００に対して、例えば塩化ナトリウムもしくは硫酸ナトリウムのような無機塩を１～５０の割合に含有する。さらに、本発明による混合物は、好ましくはバッファー、特にｐＨ６．５～７．５の緩衝域を与える無機のバッファーを含有する。作業性をよくするのために、本発明による混合物は、分散剤、特に全混合物に対して重量で０．５～１０の割合で有機、陰イオン分散剤を、および防塵剤を、好ましくは全混合物に対して０．５～５の割合で含有する。
【００３３】
【実施例】
別に言及しない限り、以下に示す含量は、重量割合である。
【００３４】
（実施例１）
木綿編み物１００および反応染料混合物２が、水性染色液１０００中に３０℃で投入される。その混合物は、染料３．１および染料１．１のそれぞれ１の割合より成る。
【００３５】
【化１８】

3.1



1.1



【００３６】
染料混合物が、均一に液中および木綿上に分散した後、塩化ナトリウム５０が染色液に添加され、続いて炭酸ナトリウム２０が加えられる。この染色液は、液と品物との激しい撹拌をしつつ３０分間以上かけて６０℃まで加熱され、この温度で６０分間放置される。
【００３７】
その後、液を排出し、品物は５０℃で２回、８０℃で２回水洗される。さらに、それらは、１５分間沸騰して石鹸で洗浄され、冷水で水洗されると、良好な堅牢性を有する均一な黄色染色が与えられる。
【００３８】
もし染料混合物の個々の染料が、この染色図式に従って染色されるならば、図１に示す固着曲線が得られる。この曲線において、固着度（％で示す）は、染色時間に対してプロットされる。固着度とは、供された染料に対する固着率％である。
【００３９】
３０℃で色止め剤の添加後、より反応性の高い染料３．１がセルロース繊維と直ちに反応を開始する。主反応が減退すると直ぐに、最終温度６０℃への加熱段階が開始され、その間に他方の反応の加速が観察される。
【００４０】
６０℃に達すると間もなく、固着曲線は水平部分に達し；染色は完了する。
【００４１】
選ばれた開始条件において、より反応性の低い染料１．１は、始めはゆっくりと繊維と反応する。しかしながら、加熱段階の間は、明瞭な反応速度の増大が起きる。
【００４２】
もし、染色が、染料１．１と３．１の混合物で行われるならば、混合物中の個々の成分は、それらの個々のタイプと比較してより調和のとれた染着挙動、すなわち３．１の固着曲線と比べてよりフラットな、また１．１の固着曲線と比べてより急勾配な固着曲線においてそれ自体示している染着挙動を表す。言い換えれば、同一の固着条件下では、より低反応性の染料１．１は、そのタイプから期待されるよりも早く混合物からは固着されるようになる。
【００４３】

予期せぬ驚くべきことは、染料が、別な１つと混合された場合には、染料どうしが正の相互作用を表す共通な固着曲線に従うという事実である。

【００４４】

さらに驚くべきことには、より反応性の高い成分は、選ばれた材料の固着条件が明らかに厳しいにも拘わらず、一様にそして高率で反応するということである。一方、より反応性の低い混合成分は、明らかに弱い反応条件にも拘わらず、良好な最終収率を与える。

【００４５】

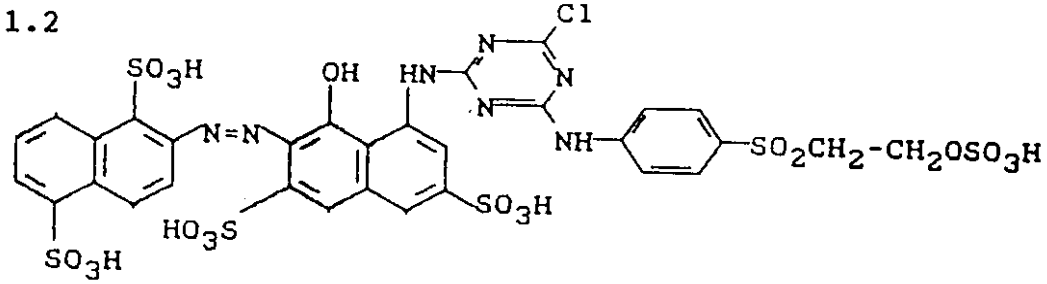
（実施例２）

木綿編み物１００が、強力標準緋色（ｓｃａｒｌｅｔ）混合物［染料２．１が５０、染料１．２が２５、染料１．１が２５（実施例１参照）より成る］４、重炭酸ナトリウム１／２、塩化ナトリウム５０、炭酸ナトリウム（無水）２０を含有する水性染色液１０００によって３０℃で処理される。

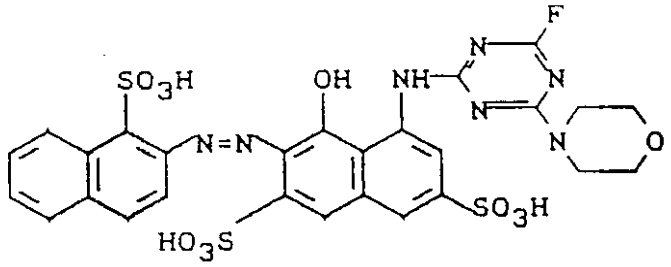
【００４６】

【化１９】

1.2



2.1



【００４７】

染料を、３０℃で４５分間以上、繊維材料の上に均一に分散させた後、その液を、品物の激しい撹拌と品物の液を循環しつつ、３０分間以上かけて６０℃まで加熱し、さらに品物をこの温度で３０分間処理する。それから、液を排出し、品物を５０℃で２回、８０℃で２回水洗する。さらに、新鮮な染液が加えられ、９８℃に加熱される。１０分後、それを排出し、再び液を満たし、品物を９８℃で１０分間処理する。その後、液を排出し、品物は、冷水で洗浄されると、光沢ある緋色に着色され、良好な堅牢性を有する。

【００４８】

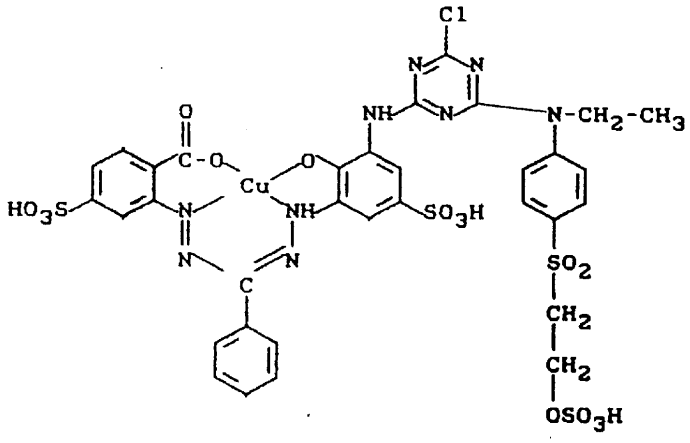
（実施例３）

木綿編み物１００が、３０℃で低浴比（ｓｈｏｒｔ－ｌｉｑｕｏｒ）噴流染色機を用い、緋色混合物（実施例２に記載する染料）１．５、染料混合物［染料１．３が５０と染料２．２が５０より成る］１、染料混合物［染料１．１（実施例１参照）が６０と染料３．１（実施例１参照）が４０より成る］１、重炭酸ナトリウム０．５、炭酸ナトリウム（無水）１５、塩化ナトリウム３０を含有する水溶液４００によって処理される。

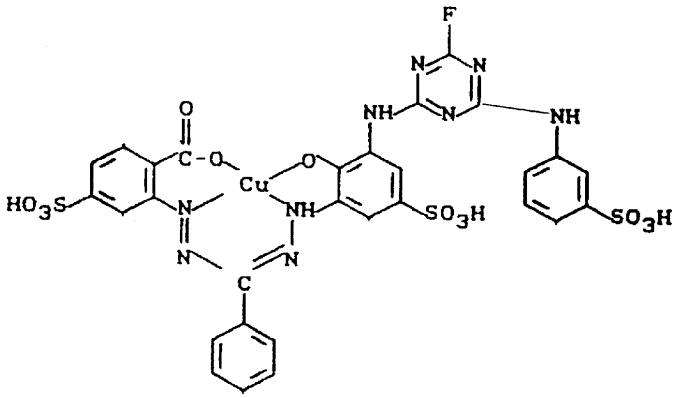
【００４９】

【化２０】

1.3



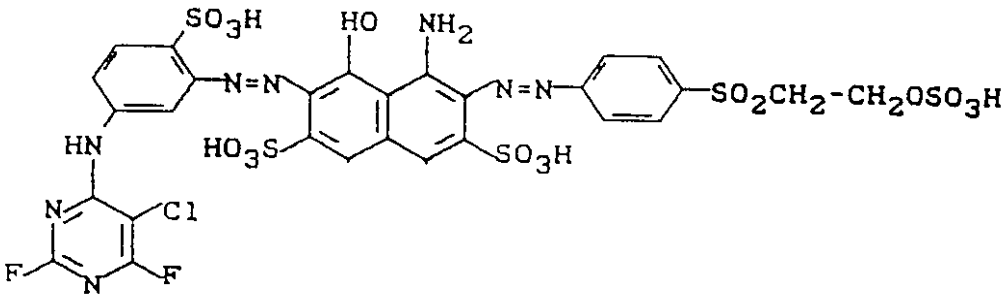
2.2



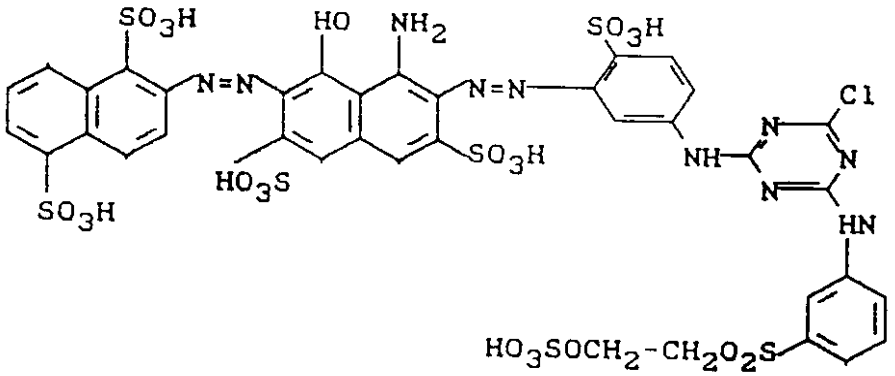
【００５０】
この温度で３０分の処理した後、溶液は３０分間以上かけて６０℃まで加熱され、この温度で染色が、更に３０分間、強い液循環と品物の撹拌をしつつ継続される。
【００５１】
その後、液を排出し、品物は５０℃で２回、８０℃で２回水洗され、沸騰温度で２回各１０分間処理される。それから冷水で水洗される。
【００５２】
これにより良好な堅牢性をもった褐色染色がなされる。
【００５３】
（実施例４）
木綿編み物１００と反応染料混合物２が、３０℃で水性染色液１０００に投入される。混合物は、染料２．２および染料１．３（実施例３参照）各１より成る。
【００５４】
染料混合物が液中および木綿上に均一に分散されてから、塩化ナトリウム５０と、続いて炭酸ナトリウム２０が染料液に添加される。この溶液は３０分間以上かけて、液と品物の強い撹拌をしつつ６０℃まで加熱され、この温度で更に６０分間放置される。
【００５５】
その後、液を排出し、品物は５０℃で２回、８０℃で２回水洗される。さらに沸騰温度で１５分間石鹸で洗浄され、それから冷水で水洗されると、良好な堅牢性をもった均一な青色染色がなされる。
【００５６】
もし、染料混合物の個々の染料が、染色に使用されるならば、図２に示す固着曲線が得られる。

【００５７】
３０℃で色止め剤が添加された後、より反応性の高い染料２．２が、セルロース繊維と直ちに反応を開始する。主反応が減退すると直ぐに、最終温度６０℃への加熱段階が開始され、その間に他方染料の反応の加速が観察される。
【００５８】
６０℃に達すると間もなく、固着曲線は水平部に達し；染色は完了する。
【００５９】
選ばれた開始条件において、より反応性の低い染料１．３は、始めはゆっくりと繊維と反応する。しかしながら、加熱段階の間は、明瞭な反応速度の増大が起きる。
【００６０】
もし、染色が、染料２．２と１．３の混合物で行われるならば、混合物の個々の成分は、それらの個々のタイプと比較してより調和のとれた染着挙動、すなわち２．２の固着曲線と比べてよりフラットな、また１．３の固着曲線と比べてより急勾配な固着曲線においてそれ自体示している染着挙動を表す。このことは、同一の固着条件下では、より低反応性の染料１．３は、そのタイプから期待されるよりもより早く混合物から固着されることを意味する。
【００６１】
（実施例５）
木綿編み物１００が、３０℃で噴流染色機を用い、濃紺色（ｎａｖｙ）反応染料混合物［染料３．２が３２、染料１．４が５５、染料４．１が１３より成る］５、重炭酸ナトリウム０．５、炭酸ナトリウム（無水）２０、塩化ナトリウム６０を含有する水溶液１０００によって処理される。
【００６２】
【化２１】

3.2



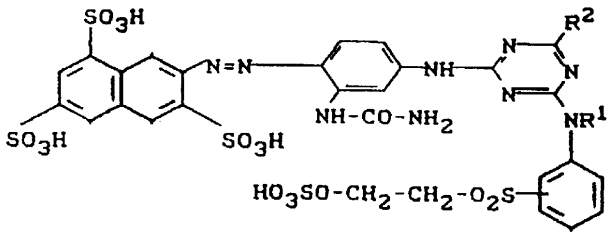
1.4



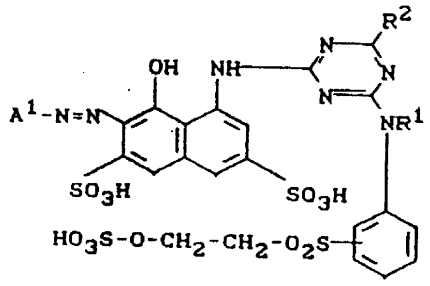
【００６３】
セルロース繊維材料に吸着される染料が均一に分散した後、その液は３０分以上かけて６０℃まで平均して加熱され、この温度で染色は、さらに６０分間、強い液の循環と品物の

撹拌をしながら継続される。
【００６４】
その後、液が排出され、品物は冷水および熱水で２回水洗され、沸騰温度で１５分間づつ２回処理される。
【００６５】
これにより良好な堅牢性をもつ均一な濃紺色の染色ができる。
【００６６】
（実施例６）
木綿編み物１００および次の３種類の反応染料混合物の組み合わせが、３０℃で水性染料液１０００に入れられる：混合物１は式１．１の染料４０、式３．１の染料６０より成り、混合物２は式１．２の染料５０、式２．１の染料５０より成り、混合物３は式１．３の染料５０、式２．２の染料５０より成り、各染料は前述の実施例に示された式を有する。
【００６７】
次の量が染料液１０００に対して使用される：混合物１が０．５５、混合物２が０．６６、混合物３が０．６６。
【００６８】
更にその液は、重炭酸ナトリウム０．５、無水炭酸ナトリウム２０、硫酸ナトリウム５０を含有する。
【００６９】
１０分後、染色液は３０分以上かけて６０℃まで、強い液と品物の撹拌をしながら加熱され、この温度で３０分間放置される。
【００７０】
その後、液が排出され、品物は５０℃で２回および８０℃で２回水洗される。さらに、それらは沸騰温度で１５分間石鹸で洗浄され、冷水で水洗されると、良好な堅牢性をもつ均一な褐色の染色ができる。
【００７１】
もし個々の混合物１、２および３が使用されると、図３に示される固着曲線が得られる。６０℃に達すると間もなく、固着曲線は水平部に達し；染色は完了する。
【００７２】
もし、染色が、染料３．１、２．１および２．２の組み合わせ、あるいは染料１．１、１．２および１．３の組み合わせで行われるならば、これらの組み合わせの個々の成分は、混合物１、２、３より成る組み合わせと比較してより調和のとれてない染着挙動、すなわち１、２、３の固着曲線と比べてまた１．１、１．２、１．３の固着曲線と比べてより急勾配な固着曲線として、３．１、２．１、２．２の固着曲線においてそれ自体示している染着挙動を表す。このことは、同一の固着条件下ではより低反応性の染料は、そのタイプから期待されるよりも急速に前述の混合物から固着されることを意味する。
【００７３】
本発明の特徴および態様は次のとおりである。
【００７４】
１．　式１．１～１．５
【００７５】
【化２２】

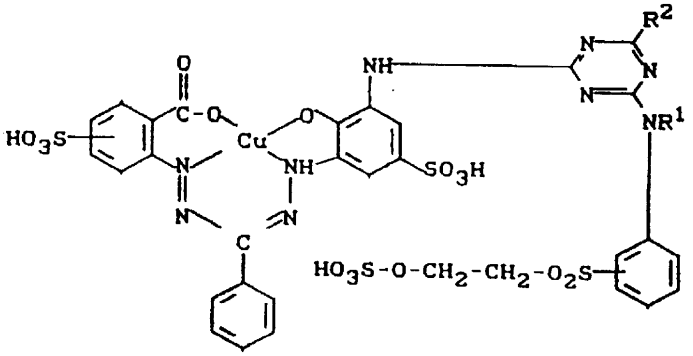
1.1



1.2

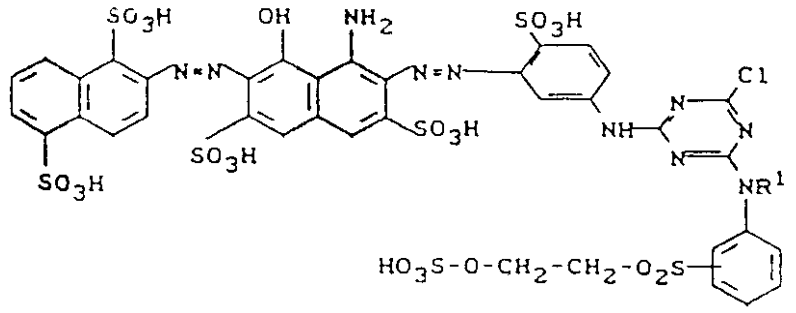


1.3

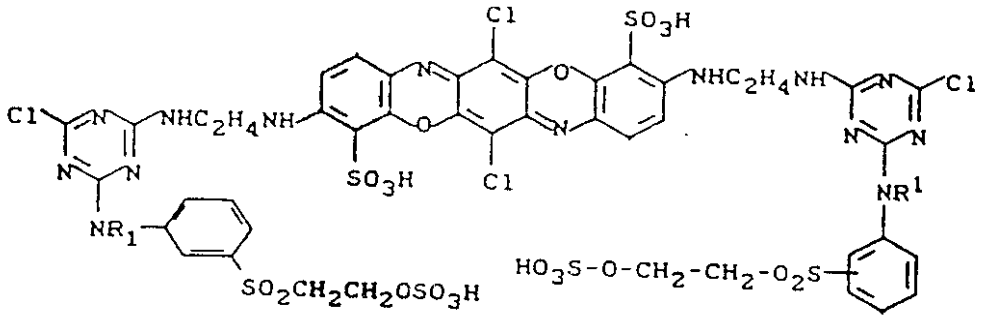


【００７６】
【化２３】

1.4

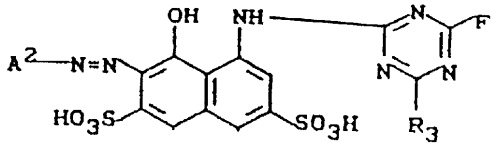


1.5

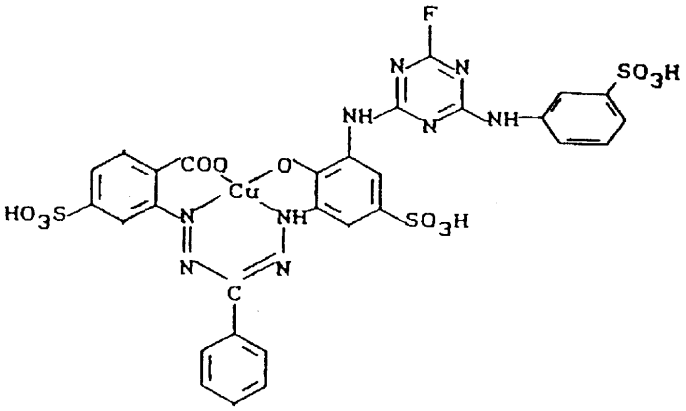


【００７７】
の少なくとも１つのビニルスルホニルトリアジン染料１
および式２．１、２．２、３．１、３．２
【００７８】
【化２４】

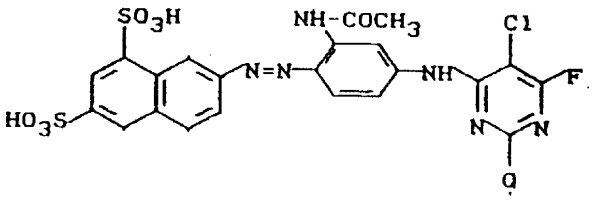
2.1



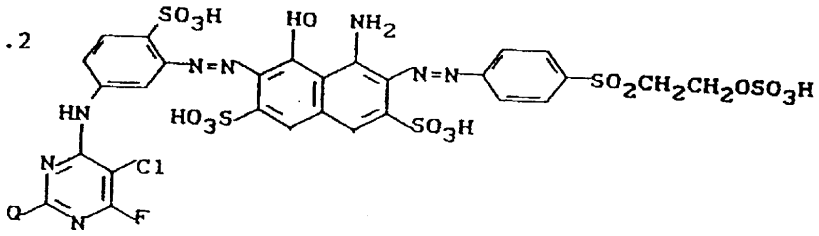
2.2



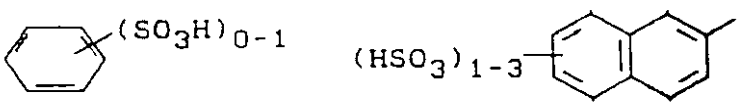
3.1



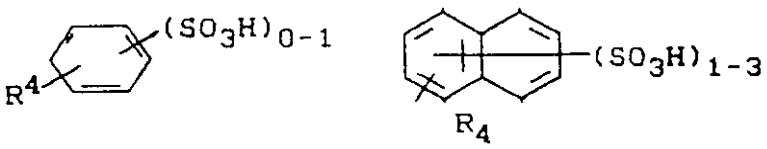
3.2



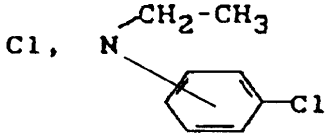
【００７９】
［式中、
A^1は、
【００８０】
【化２５】



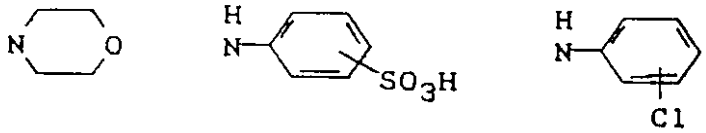
【００８１】
を表し、
A^2は、
【００８２】
【化２６】



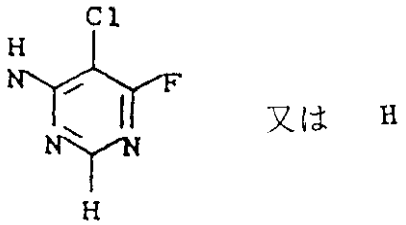
【００８３】
を表し、
R^1は、H、 CH_3、 $-CH_2-CH_3$、 $-(CH_2)_2CH_3$を表し、
R^2は、
【００８４】
【化２７】



【００８５】
を表し、
R^3は、
【００８６】
【化２８】

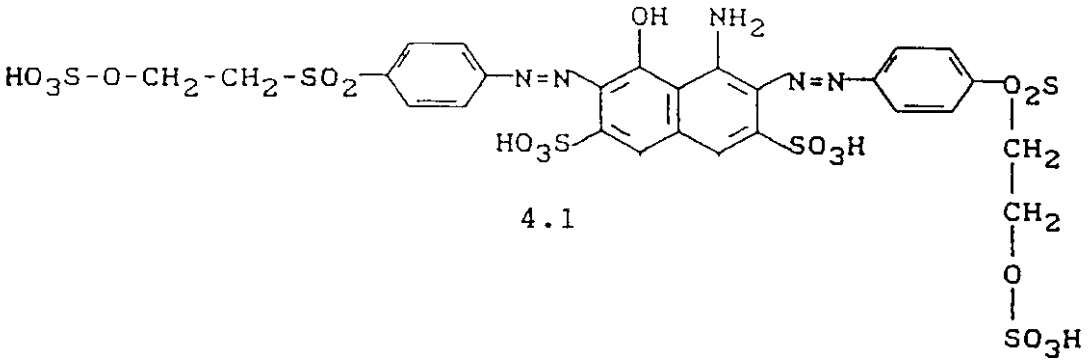


【００８７】
を表し、
R^4は、
【００８８】
【化２９】



又は H

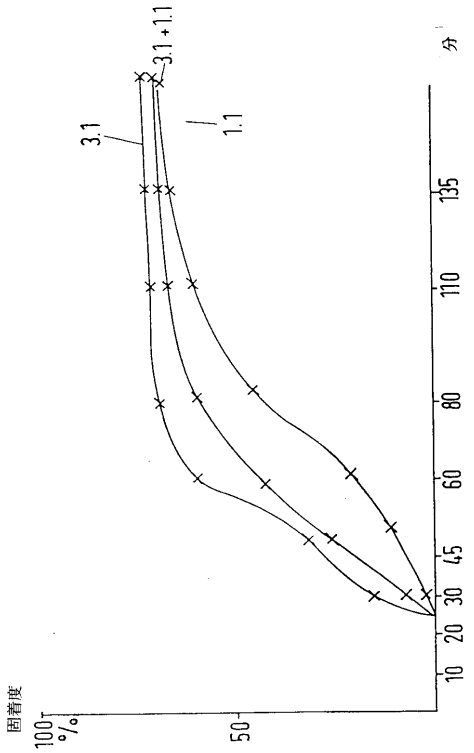
【００８９】
を表し、
Qは、H、Fを表す］
の少なくとも１つのモノフルオロトリアジン染料２あるいはフルオロクロロピリミジン染料３が、そこに含有されることを特徴とする、少なくとも２種の反応染料の染料混合物。
【００９０】
２．次式
【００９１】
【化３０】



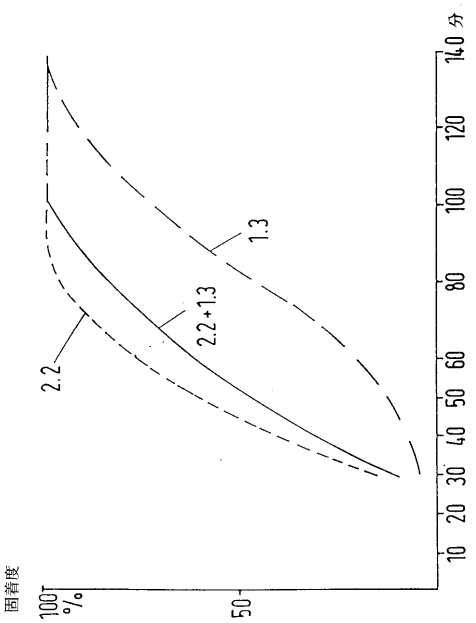
4.1

【００９２】
の染料４．１が、その上に加えて含有されることを特徴とする上記１項記載の混合物。
【００９３】
３．　全染料に対して次の量の染料を含有することを特徴とする、上記各項の少なくとも１項に記載した混合物：
染料１　　：　４０～６０重量％
染料２　　：　　０～６０重量％
染料３　　：　　０～６０重量％
染料４．１：　　０～６０重量％。
【００９４】
４．　染料混合物が１００に対して無機塩１～５０を含有することを特徴とする、上記各項の少なくとも１項に記載した混合物。
【００９５】
５．　染料１００に対して無機バッファー１～５、分散剤０．５～１０、防塵剤０．５～５を含有し、混合物がｐＨ６．５～７．５であることを特徴とする、上記各項の少なくとも１項に記載した混合物。
【００９６】
６．　上記各項の少なくとも１項に記載した反応染料混合物が使用されることを特徴とする、セルロース繊維もしくはセルロース含有繊維ブレンドの染色方法。
【図面の簡単な説明】
【図１】実施例１における染料固着曲線
【図２】実施例４における染料固着曲線
【図３】実施例６における染料固着曲線

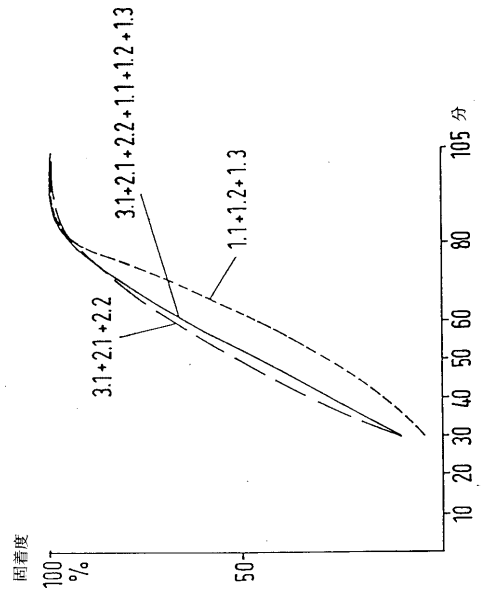
【図１】


3.1+1.1
3.1
1.1
固着度
100
%
50
10
20
30
45
60
80
110
135
分

【図２】


2.2
2.2+1.3
1.3
固着度
100
%
50
10
20
30
40
50
60
80
100
120
140
分

【図３】


3.1+2.1+2.2+1.1+1.2+1.3
3.1+2.1+2.2
1.1+1.2+1.3
固着度
100
%
50
10
20
30
40
50
60
80
105
分

フロントページの続き

(72)発明者　デイートリヒ・ヒルデブラント
ドイツ連邦共和国デー５１５１９オーデンタール・ビンゲンジーフアーカンプ１３
(72)発明者　ヨアヒム・ボルフ
ドイツ連邦共和国デー５１５１９オーデンタール・シユリングホーフエナーシユトラーセ３８
(72)発明者　フランクーミヒヤエル・シユテール
ドイツ連邦共和国デー５１５１９オーデンタール・アムテレンジーフエン１０

合議体
審判長　原　健司
審判官　井上　彌一
審判官　岩瀬　眞紀子

(56)参考文献　特開平３－５９０７８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09B62/00-62/84