世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 6
C08L 25/00, C08K 5/16

A1

(11) 国際公開番号 WO 95/14057

(43) 国際公開日 1995年5月26日 (26.05.95)

(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01940
(22) 国際出願日 1994年11月17日(17. 11. 94)

(30) 優先権データ
特願平5/290440 1993年11月19日(19. 11. 93) JP

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)〔JP/JP〕
〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者;および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
舟木圭介(FUNAKI, Keisuke)〔JP/JP〕
〒299-01 千葉県市原市姉崎2189-1 Chiba, (JP)
内田隆明(UCHIDA, Takaaki)〔JP/JP〕
増山明年(MASUYAMA, Akitoshi)〔JP/JP〕
〒299-01 千葉県市原市今津朝山216 Chiba, (JP)
(74) 代理人
弁理士 大谷 保(OHTANI, Tamotsu)
〒105 東京都港区虎ノ門5丁目3番2号
神谷町アネックス4階 Tokyo, (JP)

(81) 指定国
KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : STYRENE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 スチレン系樹脂組成物

(57) Abstract

A styrene resin composition comprising 70 - 99.9 wt. % of a highly syndiotactic styrene polymer and 30 - 0.1 wt. % of an organic compound containing an -NH- group and having a molecular weight of less than 10,000. It is improved in electrical insulation characteristics, in particular, the withstand voltage against direct current.

（５７）要約

（Ａ）高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体７０～９９．９重量％、及び（Ｂ）－ＮＨ－基を有し、かつ１０，０００未満の分子量を有する有機化合物 ０．１～３０重量％を含むスチレン系樹脂組成物が開示されている。

本発明によれば、電気絶縁性、特に直流に対する耐電圧性が向上したシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂組成物を提供することができる。

情報としての用途のみ
ＰＣＴに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	SD	スーダン
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BF	ブルギナ・ファソ	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴー	IT	イタリー	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	VN	ヴィェトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		

明細書

スチレン系樹脂組成物

技術分野

本発明はスチレン系樹脂組成物に関し、更に詳しくは高度なシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体からなるスチレン系樹脂組成物に関する。

背景技術

高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は耐熱性，耐溶剤性，電気特性等に優れていることから、種々の用途が期待され、特に電子機器部品，プリント基板，絶縁粘着テープ，コンデンサー等の電気絶縁用途に好適な素材として期待されている。

しかしながら、従来のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、例えば薄いフィルムなどに成形した場合、十分な耐電圧を示さないことがあり、更に耐電圧の向上が望まれていた。このようなシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体の耐電圧を改良する方法として、例えば特開平３－１２４７５０号公報には重合体の触媒残渣及び残留モノマーを低減する方法が提案されているが、上記方法によれば実用に供する程度の絶縁破壊電圧の改良は認められるものの、プリント基板，コンデンサー等における直流に対する高耐電圧の用途での利用可能性が限られるという問題点があった。また、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体にリン系酸化防止剤，フェノール系酸化防止剤，イオウ系酸化防止剤などを添加した組成物が提案されているが耐電圧の向上は未だ十分でなかった。

更に、ポリエチレン等ではピレン等の多環芳香族化合物の添加による耐電圧の向上が報告されているがシンジオタクチック構造を有

するスチレン系重合体に関しては、これらの化合物の添加による効果は認められなかった。同様にポリエチレン等において絶縁破壊電圧を向上させる方法として知られている、架橋構造のポリエチレンを用いる方法、結晶サイズを微細にする方法、結晶化度を向上させる方法等はいずれもシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体においては結晶化挙動、結晶構造、加工方法・条件が異なるため適用は困難であった。

発明の開示

本発明は上記のような状況に鑑みてなされたものである。即ち、本発明者らは、鋭意検討の結果上記シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体の耐電圧性を改良する手段として、特定の構造を有する低分子有機化合物の添加が有効であることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成されたものである。

すなわち、本発明は（A）高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体７０～９９.９重量％、及び（B）－ＮＨ－基を有し、かつ１０,０００未満の分子量を有する有機化合物 0.１～３０重量％、を含むスチレン系樹脂組成物、を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を更に詳細に説明する。

本発明におけるシンジオタクチック構造のスチレン系重合体とは、立体化学構造がシンジオタクチック構造、即ち炭素－炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法（^{13} Ｃ－ＮＭＲ法）により定量される。^{13}Ｃ－ＮＭＲ法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば２個の場合

はダイアッド，３個の場合はトリアッド，５個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明にいう高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常はラセミダイアッドで７５％以上、好ましくは８５％以上、若しくはラセミペンタッドで３０％以上、好ましくは５０％以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン，ポリ（アルキルスチレン），ポリ（ハロゲン化スチレン），ポリ（アルコキシスチレン），ポリ（ビニル安息香酸エステル），これらの水素化重合体およびこれらの混合物、あるいはこれらの構造単位を含む共重合体を指称する。なお、ここでポリ（アルキルスチレン）としては、ポリ（メチルスチレン），ポリ（エチルスチレン），ポリ（プロピルスチレン），ポリ（ブチルスチレン），ポリ（フェニルスチレン），ポリ（ビニルナフタレン），ポリ（ビニルスチレン），ポリ（アセナフチレン）などがあり、ポリ（ハロゲン化スチレン）としては、ポリ（クロロスチレン），ポリ（ブロモスチレン），ポリ（フルオロスチレン）などがある。また、ポリ（アルコキシスチレン）としては、ポリ（メトキシスチレン），ポリ（エトキシスチレン）などがある。これらのうち特に好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン，ポリ（ｐ－メチルスチレン），ポリ（ｍ－メチルスチレン），ポリ（ｐ－ターシャリーブチルスチレン），ポリ（ｐ－クロロスチレン），ポリ（ｍ－クロロスチレン），ポリ（ｐ－フルオロスチレン）、またスチレンとｐ－メチルスチレンとの共重合体をあげることができる（特開昭６２－１８７７０８号公報）。

更に、スチレン系共重合体におけるコモノマーとしては、上述の如きスチレン系重合体のモノマーのほか、エチレン，プロピレン，ブテン，ヘキセン，オクテン等のオレフィンモノマー、ブタジエン，イソプレン等のジエンモノマー、環状ジエンモノマーやメタクリル

酸メチル，無水マレイン酸，アクリロニトリル等の極性ビニルモノマー等をあげることができる。

またこのスチレン系重合体は、分子量について特に制限はないが、重量平均分子量が10,000以上3,000,000 以下のものが好ましく、とりわけ50,000以上 1,500,000以下のものが更に好ましい。ここで重量平均分子量が 10,000 未満であると、延伸が充分にできない場合がある。さらに、分子量分布についてはその広狭は制約がなく、様々なものを充当することが可能であるが、重量平均分子量(Mw)／数平均分子量(Mn)が 1.5 以上 8 以下のものが好ましい。なお、このシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、従来のアタクチック構造のスチレン系重合体に比べて耐熱性が格段に優れている。

本発明に係るシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、上述した如きものであり、またその不純物含量が極めて少なく、高純度のものが好ましい。つまり、このスチレン系重合体には、スチレン系単量体を重合して該スチレン系重合体を製造する工程において使用された触媒に起因するIII B族化合物のアルミニウム分の含量が好ましくは１０００ppm 以下、更に好ましくは８００ppm であり、またスチレン系単量体の残留量が３０００ppm 以下、更に２０００ppm 以下であることが好ましい。

ここで触媒に起因するIII B族化合物としては、通常使用されるチタン化合物－アルミニウム化合物触媒の場合、そこに含有されるアルミニウム化合物が挙げられる。またスチレン系単量体とは、重合に供する原料の単量体であり、共重合体を得るためにスチレン系単量体以外の単量体を使用した場合はその残留物も含まれる。

上記高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、

本発明のスチレン系樹脂組成物中に７０～９９.９重量%、好ましくは８０～９９.９重量%含有される。

このような高純度のスチレン系重合体を製造するには、種々の方法があるが、例えば次の如くである。なお、原料としては上述の重合体に対応する単量体を用いる。まず、残留アルミニウム分及び残留スチレン系単量体を調節するためには、①高活性触媒を用いてスチレン系重合体を製造する方法（特開平１－２９４７０５号公報参照）あるいは②脱灰，洗浄による方法、即ち、特開昭６２－１８７７０８号公報等に記載の通常のIVA族の有機金属化合物（例えば、有機チタン化合物）とメチルアルミノキサン等のアルキルアルミノキサンを触媒成分として、スチレン系単量体を重合させた後、得られたシンジオタクチック構造のスチレン系重合体を、酸，アルカリを適当な溶媒に溶解させた溶液により脱灰し、適当な溶媒で洗浄する方法がある。

このようにして①あるいは②の方法により、残留アルミニウム分の少ないシンジオタクチック構造のスチレン系重合体が得られるが、さらに、、これを下記③あるいは④の方法で処理すれば、残留スチレン系単量体が５０００ppm 以下のものとなる。この段階で残留スチレン系単量体が５０００ppm 以下のものであれば、フィルムとした場合に、目的である残留量を３０００ppm とすることができる。

③上記スチレン系重合体を減圧乾燥する方法

ここで減圧乾燥するにあたっては、乾燥温度を該重合体のガラス転移温度以上とすると効率がよい。

④上記スチレン系重合体を押出機により脱気する方法

このような処理を経て残留アルミニウム分及び残留スチレン系単量体の少ない高純度のシンジオタクチック構造のスチレン系重合体

が得られる。また特に触媒に起因して残留するIVA族元素化合物、具体的には残留チタン分が１０ppm 以下、好ましくは残留チタン分が７ppm 以下、脱灰操作によって含まれるハロゲン化合物は５０ppm 以下、アルカリ金属化合物は１００ppm 以下となるように調整することが、電気的特性上好ましい。

本発明において、－ＮＨ－基を有しかつ10,０００未満の分子量を有する有機化合物としては、－ＮＨ－基に電子吸引基が隣接しているものが好ましく、このような電子吸引基としては、ベンゼン環，ナフタレン環，アントラセン環，ピリジン環，トリアジン環，インデニル環及びこれらの誘導体等の芳香族環又はカルボニル構造を含むことが好ましい。また、上記有機化合物としては熱分解温度が２６０℃以上のものが特に好ましい。具体的には以下の化合物、例えば、２，４－ビス－（ｎ－オクチルチオ）－６－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔ－ブチルアニリノ）－１，３，５－トリアジン、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナミド）、Ｎ，Ｎ’－ビス〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕ヒドラジン、３－（Ｎ－サリチロイル）アミノ－１，２，４－トリアゾール、デカメチレンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド、イソフタル酸（２－フェノキシプロピオニルヒドラジド）、２，２－オギザミド－ビス〔エチル－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、オギザリル－ビス（ベンジリデン－ヒドラジド）、Ｎ－ホルミル－Ｎ’－サリシロイルヒドラジン、２－メルカプトベンツイミダゾール、Ｎ，Ｎ’－ジ－２－ナフチル－ｐ－フェニレンジアミン、４，４’－ビス（α，α－ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、２－メルカプトメチルベンツイミダゾー

ル，スチレン化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、Ｎ－フェニル－１－ナフチルアミン、ポリ（２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン）、６－エトキシ－１，２－ジヒドロ－２，２，４－トリメチルキノリン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－フェニル－Ｎ’－（１，３－ジメチルブチル）－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－フェニル－Ｎ’－（３－メタクリルオキシ－２－ヒドロキシプロピル）－ｐ－フェニレンジアミン、チオジフェニルアミン、ｐ－アミノジフェニルアミン、Ｎ－サリシロイル－Ｎ’－アルデヒドヒドラジン、Ｎ－サリシロイル－Ｎ，－アセチルヒドラジン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－オキサミド、Ｎ，Ｎ’－ジ（２－ヒドロキシフェニル）オキサミド、６－エトキシ－２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン、Ｎ－フェニル－Ｎ’－イソプロピル－ｐ－フェニレンジアミン等が使用できる。

本発明においては、これらのうち好ましくは、２，４－ビス－（ｎ－オクチルチオ）－６－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔ－ブチルアニリノ）－１，３，５－トリアジン、Ｎ，Ｎ’ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナミド）、Ｎ，Ｎ’－ビス〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕ヒドラジン、３－（Ｎ－サリチロイル）アミノ－１，２，４－トリアゾール、デカメチレンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド、イソフタル酸（２－フェノキシプロピオニルヒドラジド）、２，２－オギザミドービス〔エチル－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、オギザリル－ビス（ベンジリデン－ヒドラジド）、Ｎ－ホルミル－Ｎ’－サリシロイルヒドラジン、２－メルカプトベンツ

イミダゾール、N，N'－ジ－２－ナフチル－ｐ－フェニレンジアミン、４，４'－ビス（α，α－ジメチルベンジル）ジフェニルアミンが用いられる。

上記－ＮＨ－基を有しかつ１０，０００未満の分子量を有する有機化合物は、スチレン系樹脂組成物中に0.１～３０重量％、好ましくは0.１～２０重量％、更に好ましくは0.１～１０重量％含有される。0.１重量％未満では耐電圧改良の効果が得られず、３０重量％を越える場合は成形が困難となり、成形品の力学特性及び耐熱性が不十分となる。

本発明のスチレン樹脂組成物には、その目的を阻害しない範囲で滑剤、他の熱可塑性樹脂、酸化防止剤、ガラス繊維等の無機充填剤、ゴム、相溶化剤、着色剤、難燃剤、架橋剤、架橋助剤、核剤、可塑剤などを添加することもできる。

滑剤としては、例えば無機微粒子を用いることができる。ここで、無機微粒子とは、ＩＡ族，IIA族，IVA族，VIA族，VII Ａ族，VIII族，ＩＢ族，IIB族，III Ｂ族，IVB族元素の酸化物，水酸化物，硫化物，窒素化物，ハロゲン化物，炭酸塩，硫酸塩，酢酸塩，燐酸塩，亜燐酸塩，有機カルボン酸塩，珪酸塩，チタン酸塩，硼酸塩及びそれらの含水化合物、それらを中心とする複合化合物，天然鉱物粒子を示す。

具体的には、弗化リチウム，硼砂（硼酸ナトリウム含水塩）等のＩＡ族元素化合物、炭酸マグネシウム，燐酸マグネシウム，酸化マグネシウム（マグネシア），塩化マグネシウム，酢酸マグネシウム，弗化マグネシウム，チタン酸マグネシウム，珪酸マグネシウム，珪酸マグネシウム含水塩（タルク），炭酸カルシウム，燐酸カルシウム，亜燐酸カルシウム，硫酸カルシウム（石膏），酢酸カルシウム，テレ

フタル酸カルシウム，水酸化カルシウム，珪酸カルシウム，弗化カルシウム，チタン酸カルシウム，チタン酸ストロンチウム，炭酸バリウム，燐酸バリウム，硫酸バリウム，亜燐酸バリウム等のIIA族元素化合物、二酸化チタン（チタニア），一酸化チタン，窒化チタン，二酸化ジルコニウム（ジルコニア），一酸化ジルコニウム等のIVA族元素化合物、二酸化モリブデン，三酸化モリブデン，硫化モリブデン等のVIA族元素化合物、塩化マンガン，酢酸マンガン等のVII A族元素化合物、塩化コバルト，酢酸コバルト等のVIII族元素化合物、沃化第一銅等のＩＢ族元素化合物、酸化亜鉛，酢酸亜鉛等のIIB族元素化合物、酸化アルミニウム（アルミナ），水酸化アルミニウム，弗化アルミニウム，アルミノシリケート（珪酸アルミナ，カオリン，カオリナイト）等のIII B族元素化合物、酸化珪素（シリカ，シリカゲル），石墨，カーボン，グラファイト，ガラス等のIVB族元素合物、カーナル石，カイナイト，雲母（マイカ，キンウンモ），バイロース鉱等の天然鉱物の粒子が挙げられる。

ここで用いる無機微粒子の平均粒径は、特に制限はないが、好ましくは 0.０１～３μm、成形品中の含量は 0.０００１～５重量%、好ましくは 0.０００５～３重量%である。この無機微粒子は最終的な成形品に含有されるが、含有される方法に限定はない。例えば、重合中の任意の過程で添加あるいは析出させる方法、溶融押出する任意の過程で添加する方法が挙げられる。

本発明において上記のスチレン系重合体に、添加できる他の熱可塑性樹脂としては各種のものがあるが、例えば、アタクチック構造のスチレン系重合体，アイソタクチック構造のスチレン系重合体，ポリフェニレンエーテル等が、挙げられる。これらの樹脂は前述のシンジオタクチック構造のスチレン系重合体と相溶しやすく、延伸

用予備成形体を作成するときの結晶化の制御に有効で、その後の延伸性が向上し、延伸条件の制御が容易で、且つ力学物性に優れたフィルムを得ることができる。このうち、アタクチック構造および／またはアイソタクチック構造のスチレン系重合体を含有させる場合は、シンジオタクチック構造のスチレン系重合体と同様の単量体からなるものが好ましい。また、これら相溶性樹脂成分の含有割合は１～７０重量％、特に２～５０重量％とすればよい。ここで相溶性樹脂成分の含有割合が７０重量％を超えると、シンジオタクチック構造のスチレン系重合体の長所である耐熱性等が損なわれることがあるため好ましくない。

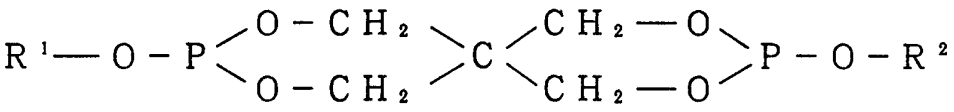
また、本発明の重合体に添加し得る他の樹脂であって、非相溶性樹脂としては、例えば、ポリエチレン，ポリプロピレン，ポリブテン，ポリペンテン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート，ポリブチレンテレフタレート，ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ナイロン－６やナイロン６，６等のポリアミド、ポリフェニレンスルフィド等のポリチオエーテル、ポリカーボネート，ポリアリレート，ポリスルホン，ポリエーテルエーテルケトン，ポリエーテルスルホン，ポリイミド，テフロン等のハロゲン化ビニル系重合体、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系重合体、ポリビニルアルコール等、上記相溶性の樹脂以外はすべて相当し、さらに、上記相溶性の樹脂を含む架橋樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、本発明のシンジオタクチック構造のスチレン系重合体と非相溶であるため、少量含有する場合、シンジオタクチック構造のスチレン系重合体中に島のように分散させることができ、延伸後に程良い光沢を与えたり、表面のすべり性を改良するのに有効である。これら非相溶性樹脂成分の含有割合は、光沢を目的とする場合は２～５０重

量％、表面性の制御を目的とする場合は0.０００１～５重量％が好ましい。また、製品として使用する温度が高い場合は、比較的耐熱性のある非相溶性樹脂を用いることが好ましい。

酸化防止剤としてはリン系酸化防止剤，フェノール系酸化防止剤又は硫黄系酸化防止剤を用いることができる。このように三元系の酸化防止剤を用いることにより、極めて熱安定性のよいポリスチレン系樹脂組成物が得られる。

ここでリン系酸化防止剤としては種々のものが挙げられ、モノホスファイトやジホスファイト等であることを問わない。モノホスファイトとしてはトリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト；トリス（モノおよびジ－ノニルフェニル）ホスファイト等が挙げられる。またジホスファイトとしては、

一般式



〔式中、R^1 及びR^2 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数１～２０のアルキル基，炭素数３～２０のシクロアルキル基あるいは炭素数６～２０のアリール基を示す。〕

で表わされるホスファイトが用いられ、具体例としては、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト；ジオクチルペンタエリスリトールジホスファイト；ジフェニルペンタエリスリトールジホスファイト；ビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト；ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト；ジシクロヘキシルペン

タエリスリトールジホスファイト；トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト；テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－４，４’－ビフェニレンホスフォナイトなどが挙げられる。これらの中でもビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト；ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト；トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト；テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－４，４’－ビフェニレンホスフォナイトが好ましく用いられる。

また、フェノール系酸化防止剤としては種々のものを使用することができるが、具体的には、ジアルキルフェノール，トリアルキルフェノール，ジフェニルモノアルコキシフェノール，テトラアルキルフェノール等が用いられる。

ジアルキルフェノールとしては、２，２’－メチレンビス（６－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール）；１，１－ビス（５－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）ブタン；２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－シクロヘキシルフェノール）；４，４’－チオビス（６－ｔ－ブチル－３－メチルフェノール）；２，２－ビス（５－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）－４－ｎ－ドデシルメルカプトーブタンなどが挙げられる。トリアルキルフェノールとしては、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール；２，２’－メチレンビス（６－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール）；２，２’－メチレンビス〔４－メチル－６－（α－メチルシクロヘキシル）フェノール〕；２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ノニルフェノール）；１，１，３－トリス－（５－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）ブタン；エチレングリコール－ビ

ス〔3，3－ビス（3－t－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）ブチレート〕；1－1－ビス（3，5－ジメチル－2－ヒドロキシフェニル）－3－（n－ドデシルチオ）－ブタン；1，3，5－トリス（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）－2，4，6－トリメチルベンゼン；2，2－ビス（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）マロン酸ジオクタデシルエステル；n－オクタデシル－3－（4－ヒドロキシ－3，5－ジ－t－ブチルフェニル）プロピオネート；テトラキス〔メチレン（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシハイドロシンナメート）〕メタン；3，9－ビス〔1，1－ジメチル－2－（β－（3－t－ブチル－4－ヒドロキシ－5－メチルフェニル）プロピオニルオキシ）エチル－2，4，8，10－テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカン；トリス－（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）イソシアヌレイト等が挙げられる。また、ジフェニルモノアルコキシフェノールとしては2，6－ジフェニル－4－メトキシフェノール等が挙げられ、テトラアルキルフェノールとしてはトリス－（4－t－ブチル－2，6－ジ－メチル－3－ヒドロキシベンジル）－イソシアヌレイト等が挙げられる。

更に硫黄系酸化防止剤としては、チオエーテル系のものが好ましく、具体的にはジラウリル－3，3'－チオジプロピオネート；ジミリスチル－3，3'－チオジプロピオネート；ジステアリル－3，3'－チオジプロピオネート；ペンタエリスリトール－テトラキス－（β－ラウリル－チオプロピオネート）；ビス〔2－メチル－4－（3－n－アルキルチオプロピオニルオキシ）－5－t－ブチルフェニル〕スルフィド；2－メルカプトベイゾイミダゾール等が挙げられる。これらの中でも特にペンタエリスリトール－テトラキス－（β－ラウリル－チオプロピオネート）が好ましい。

本発明のスチレン系樹脂組成物は、任意の方法、即ち従来の熱可塑性樹脂に用いられている種々の方法で製造することができ、例えば、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を混合し押出機等で溶融混練する方法、（Ａ）成分の押出工程のいずれかの段階で（Ｂ）成分を添加する方法、（Ａ）成分の製造工程のいずれかの段階で（Ｂ）成分を添加する方法、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を混合した材料と（Ａ）成分を溶融混練する方法、等が適用可能である。

本発明のスチレン系樹脂組成物を用いてなる成形品はいずれの形状においても優れた効果を有し、例えばフィルム，シート，繊維，ヤーン，パイプ，トレイ，射出成形により得られる三次元成形体等に適用される。

本発明のスチレン系樹脂組成物を用いてシートを製造する場合は、通常の押出成形，プレス成形等を用いればよい。この時、加熱溶融温度は２７０～３５０℃が適当である。また、得られたシートをガラス転移温度～融点の間の温度で熱処理を施してもよい。

本発明のスチレン系樹脂組成物を用いて例えばフィルムを製造する場合も、その方法は特に制限されず、これらの材料を加熱溶融後、予備成形体とし、加熱延伸して、さらに必要に応じて熱処理すること等によって得られる。

上記加熱溶融から熱固定までの操作を具体的に説明すれば、次の通りである。まず、上述の如く得られたスチレン系重合体を成形素材として、これを通常は押出成形して、延伸用予備成形体（フィルム，シートまたはチューブ）とする。この成形にあっては、上記成形素材の加熱溶融したものを押出成形機にて所定形状に成形するのが一般的であるが、成形素材を加熱溶融させずに、軟化した状態で成形してもよい。ここで用いる押出成形機は、一軸押出成形機，二軸押出成形機の

いずれでもよく、またベント付き，ベント無しのいずれでもよい。なお、押出機には適当なメッシュを使用すれば、夾雑物や異物を除去することができる。またメッシュの形状は、平板状，円筒状等適当に選定して使用することができる。またここで押出条件は、特に制限はなく、種々の状況に応じて適宜選定すればよいが、好ましくは温度を成形素材の融点～分解温度より５０℃高い温度の範囲で選定し、剪断応力を５×１０^{6} dyne／cm^{2} 以下とする。用いるダイはＴ－ダイ，円環ダイ等をあげることができる。

上記押出成形後、得られた延伸用予備成形体を冷却固化する。この際の冷媒は、気体，液体，金属ロール等各種のものを使用することができる。金属ロール等を用いる場合、エアナイフ，エアチャンバー，タッチロール，静電印荷等の方法によると、厚みムラや波うち防止に効果的である。

冷却固化の温度は、通常は０℃～延伸用予備成形体のガラス転移温度より３０℃高い温度の範囲、好ましくはガラス転移温度より７０℃低い温度～ガラス転移温度の範囲である。また冷却速度は２００～３℃／秒の範囲で適宜選択する。

冷却，固化した予備成形体は二軸延伸の場合は縦方向及び横方向に同時に延伸してもよいが、任意の順序で逐次延伸してもよい。また延伸は一段で行ってもよく、多段で行ってもよい。この延伸倍率は面積比で２倍以上、好ましくは３倍以上である。この範囲の延伸倍率であると、フィルムの結晶化度が２５％以上となり、物性の好ましいものが得られる。

ここで延伸方法としては、テンターによる方法，ロール間で延伸する方法，気体圧力を利用してバブリングによる方法，圧延による方法など種々のものが使用でき、これらを適当に選定あるいは組み合わせ

て適用すればよい。延伸温度は、一般には予備成形体のガラス転移温度と融点の間で設定すればよい。また延伸速度は、通常は１×１０～１×１０^5 %／分、好ましくは１×１０^3 ～１×１０^5 %／分である。上述の如き条件で延伸して得られた延伸フィルムに、さらに高温時の寸法安定性，耐熱性，フィルム面内の強度バランスが要求される場合などには、さらに熱固定を行うことが好ましい。熱固定は、通常行われている方法で行うことができるが、この延伸フィルムを緊張状態，弛緩状態あるいは制限収縮状態の下で、該フィルムのガラス転移温度～融点、好ましくは融点より１００℃低い温度～融点直前の温度範囲にて、0.５～１２０秒間保持することによって行えばよい。なお、この熱固定は、上記範囲内で条件を変えて二回以上行うことも可能である。また、この熱固定はアルゴンガス，窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行っても良い。

以下に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

参考例１

アルゴン置換した内容積５００ミリリットルのガラス製容器に、硫酸銅５水塩（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）１７ｇ（７１ミリモル），トルエン２００ミリリットル及びトリメチルアルミニウム２４ミリリットル（２５０ミリモル）を入れ、４０℃で８時間反応させた。その後、固体部分を除去して接触生成物 6.７ｇを得た。このものの凝固点降下法によって測定した分子量は６１０であった。

製造例１　　シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体の製造

内容積２リットルの反応容器に、上記参考例１で得られた接触生成物をアルミニウム原子として7.５ミリモル，トリイソブチルアルミニウムを７.５ミリモル，ペンタメチルシクロペンタジエニルチタント

リメトキシドを0.038ミリモル及び精製スチレンを1リットルとり、90℃で5時間重合反応を行った。反応終了後、水酸化ナトリウムのメタノール溶液で触媒成分を分解後、生成物をメタノールで繰り返し洗浄し、乾燥して重合体466gを得た。

得られた重合体の重量平均分子量を1，2，4－トリクロロベンゼンを溶媒として、130℃でゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定したところ290,000であり、また重量平均分子量／数平均分子量は2.72であった。更に融点及び^{13}C－NMRの測定により、得られた重合体はシンジオタクチック構造のポリスチレンであることが確認された。

実施例1

製造例1で得られたシンジオタクチック構造のスチレン系重合体99.0重量%にN．N'－ヘキサメチレンビス（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシ－ヒドロシンナミド）を1.0重量%混合し、T－ダイを先端に取り付けた押出機を用いて300℃にて溶融押出後、冷却して厚さ300μm及び60μmの低結晶化度の予備成形体を成形した。この予備成形体を180℃で1分間熱処理し、シートを得た。また、この予備成形体を110℃で縦方向に3倍、横方向に3倍延伸し260℃で20秒間熱処理を施しフィルムを得た。このシート及びフィルムの直流での絶縁破壊電圧を測定した。結果は第1表に示すようにそれぞれ195kV／mm，550kV／mmであった。

実施例2～5

使用した有機化合物及びその添加量を、第1表に示すようにした以外は実施例1と同様にしてフィルムを作製し、絶縁破壊電圧を測定した。結果を第1表に示す。

実施例6

実施例５の組成物に更に５重量％のポリフェニレンエーテルを混合した組成物を用いた以外は実施例１と同様にしてフィルムを作製し、絶縁破壊電圧を測定した。結果を第１表に示す。

比較例１

Ｎ．Ｎ’－ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナミド）を使用しなかったこと以外は実施例１と同様にしてフィルムを作製し、絶縁破壊電圧を測定した。結果を第１表に示す。

比較例２～５

使用した有機化合物及びその添加量を、第１表に示すようにした以外は実施例１と同様にしてフィルムを作製し、絶縁破壊電圧を測定した。結果を第１表に示す。

第 1 表

	有機化合物			添加量 (wt.%)
	種類	-NH-	-NH-隣接基	
実施例 1	A	有り	カルボニル	1.0
実施例 2	A	有り	カルボニル	0.3
実施例 3	A	有り	カルボニル	20
実施例 4	B	有り	フェニル, トリアジン	1.0
実施例 5	C	有り	カルボニル	1.0
実施例 6	C	有り	カルボニル	1.0
実施例 7	D	有り	カルボニル	1.0
実施例 8	E	有り	フェニル, ナフチル	1.0
比較例 1	—	—	————————	なし
比較例 2	F	無(フェノール系酸化防止剤)		1.0
比較例 3	G	無(フェノール系酸化防止剤)		1.0
比較例 4	H	無(イオウ系酸化防止剤)		1.0
比較例 5	I	無(リン 系酸化防止剤)		1.0

第　1　表　（続き）

	成形品	厚み（μm）	直流耐電圧（kV/mm）
実施例1	シート	300	195
	フィルム	6	550
実施例2	フィルム	6	480
実施例3	フィルム	6	580
実施例4	シート	300	190
	フィルム	6	530
実施例5	シート	300	205
	フィルム	6	490
実施例6	フィルム	6	510
実施例7	フィルム	6	500
実施例8	フィルム	6	490
比較例1	シート	300	130
	フィルム	6	330
比較例2	シート	300	150
	フィルム	6	400
比較例3	フィルム	6	410
比較例4	フィルム	6	410
比較例5	フィルム	6	410

なお、表中の各記号は、次の通りである。

A：N，N’ヘキサメチレンビス（3，5－ジーｔ－ブチル－4－ヒドロキシ－ヒドロシンナミド）

B：2，4－ビス－（ｎ－オクチルチオ）－6－（4－ヒドロキシ－3，5－ジーｔ－ブチルアニリノ）－1，3，5－トリアジン

C：N，N'－ビス〔3－（3，5－ジ－t－ブチル－ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕ヒドラジン

D：イソフタル酸（2－フェノキシプロピオニルヒドラジド）

E：N，N'－ジ－2－ナフチル－p－フェニレンジアミン

F：ペンタエリスリチル－テトラキス〔3－（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオエート〕

G：トリス－（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）－イソシアヌレイト

H：2，2－チオ－ジエチレンビス〔3－（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオエート

I：ビス（2，6－ジ－t－ブチル－4－メチルフェニル）ペンタエリスリトール－ジ－ホスファイト

産業上の利用可能性

以上詳細に述べたように、本発明により電気絶縁性、特に直流に対する耐電圧性が向上したスチレン系樹脂組成物が得られる。従って本発明のスチレン系樹脂組成物は、電子機器部品，プリント基板，絶縁粘着テープ，コンデンサー，絶縁フィルム，ＦＰＣ等に好適に用いることができる。

請求の範囲

（１）（Ａ）高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体７０～９９.９重量％、及び（Ｂ）－ＮＨ－基を有し、かつ１０,０００未満の分子量を有する有機化合物 ０.１～３０重量％を含むスチレン系樹脂組成物。

（２）（Ｂ）成分の有機化合物が、－ＮＨ－基に電子吸引基が隣接しているものであることを特徴とする請求項１記載のスチレン系樹脂組成物。

（３）電子吸引基がカルボニル又は芳香族環を含有していることを特徴とする請求項２記載のスチレン系樹脂組成物。

（４）（Ｂ）成分の有機化合物が、熱分解温度２６０℃以上のものである請求項１記載のスチレン系樹脂組成物。

（５）（Ｂ）成分の有機化合物が、２，４－ビス－（ｎ－オクチルチオ）－６－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔ－ブチルアニリノ）－１，３，５－トリアジン、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナミド）、Ｎ，Ｎ’－ビス〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕ヒドラジン、３－（Ｎ－サリチロイル）アミノ－１，２，４－トリアゾール、デカメチレンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド、イソフタル酸（２－フェノキシプロピオニルヒドラジド）、２，２－オギザミド－ビス〔エチル－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、オギザリル－ビス（ベンジリデン－ヒドラジド）、Ｎ－ホルミル－Ｎ’－サリシロイルヒドラジン、２－メルカプトベンツイミダゾール、Ｎ，Ｎ’－ジ－２－ナフチル－ｐ－フェニレンジアミン、４，４’－ビス（α，α－ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、２－メルカプトメチルベンツイミダゾ

ール，スチレン化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、Ｎ－フェニル－１－ナフチルアミン、ポリ（２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン）、６－エトキシ－１，２－ジヒドロ－２，２，４－トリメチルキノリン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－フェニル－Ｎ’－（１，３－ジメチルブチル）－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－フェニル－Ｎ’－（３－メタクリルオキシ－２－ヒドロキシプロピル）－ｐ－フェニレンジアミン、チオジフェニルアミン、ｐ－アミノジフェニルアミン、Ｎ－サリシロイル－Ｎ’－アルデヒドヒドラジン、Ｎ－サリシロイル－Ｎ，－アセチルヒドラジン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－オキサミド、Ｎ，Ｎ’－ジ（２－ヒドロキシフェニル）オキサミド、６－エトキシ－２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン、あるいはＮ－フェニル－Ｎ’－イソプロピル－ｐ－フェニレンジアミンである請求項１記載のスチレン系樹脂組成物。

（６）（Ａ）成分のスチレン系重合体８０～９９．９重量％、及び（Ｂ）成分の有機化合物 ０．１～２０重量％を含む請求項１記載のスチレン系樹脂組成物。

（７）（Ａ）成分のスチレン系重合体９０～９９．９重量％、及び（Ｂ）成分の有機化合物 ０．１～１０重量％を含む請求項１記載のスチレン系樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/01940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^6 C08L25/00, C08K5/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl^6 C08L25/00-25/18, C08K5/00-5/59

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1995
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 51-16350 (Dainichi-Nippon Cables, Ltd.), February 9, 1976 (09. 02. 76), Claim, 3rd line from the bottom, upper left column, page 2 (Family: none)	1-7
A	JP, A, 52-45643 (Dainichi-Nippon Cables, Ltd.), April 11, 1977 (11. 04. 77), Claim, 2nd line from the bottom, lower left column, page 2 (Family: none)	1-7
Y	JP, A, 2-219843 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), September 3, 1990 (03. 09. 90), Claim, lines 4 to 7, upper left column, page 4 &EP, B1, 384208&US, A, 5270353 &DE, B2, 69012370	1-7
A	JP, A, 3-124750 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), May 28, 1991 (28. 05. 91), Claim, &EP, A1, 423545 &US, A, 5093758	1-7

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
February 6, 1995 (06. 02. 95)	February 28, 1995 (28. 02. 95)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/01940

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 2-202939 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), August 13, 1990 (13. 08. 90), Claim, line 14, upper right column to line 16, lower left column, page 6, lines 16 to 20, upper left column, page 9 &EP, A1, 382064&US, A, 5034441	1-7

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 94/01940

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[6] C08L25/00, C08K5/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[6] C08L25/00-25/18,
C08K5/00-5/59

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1995年
日本国公開実用新案公報 1971-1995年
日本国登録実用新案公報 1994-1995年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP, A, 51-16350（大日日本電線株式会社）, 9. 2月. 1976（09. 02. 76）, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄下から第3行目（ファミリーなし）	1-7
A	JP, A, 52-45643（大日日本電線株式会社）, 11. 4月. 1977（11. 04. 77）, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄下から第2行目（ファミリーなし）	1-7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
06. 02. 95

国際調査報告の発送日
28.02.95

名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/JP）
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）
藤井 彰 4J 9166

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

様式PCT/ISA/210（第2ページ）（1992年7月）

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP, A, 2-219843（出光興産株式会社），3. 9月. 1990（03. 09. 90），特許請求の範囲，第4頁左上欄第4－7行 &EP, B1, 384208 &US, A, 5270353 &DE, B2, 69012370	1－7
A	JP, A, 3-124750（出光興産株式会社），28. 5月. 1991（28. 05. 91），特許請求の範囲 &EP, A1, 423545 &US, A, 5093758	1－7
A	JP, A, 2-202939（出光興産株式会社），13. 8月. 1990（13. 08. 90），特許請求の範囲，第6頁右上欄第14行－左下欄第16行，第9頁左上欄第16－20行 &EP, A1, 382064 &US, A, 5034441	1－7