

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3757581号  
(P3757581)

(45) 発行日 平成18年3月22日(2006.3.22)

(24) 登録日 平成18年1月13日(2006.1.13)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 225/22 (2006.01)

C O 7 C 225/22

C O 7 C 255/58 (2006.01)

C O 7 C 255/58

C O 8 K 5/18 (2006.01)

C O 8 K 5/18

C O 8 L 21/00 (2006.01)

C O 8 L 21/00

C O 9 K 15/20 (2006.01)

C O 9 K 15/20

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-309867  
 (22) 出願日 平成9年10月24日(1997.10.24)  
 (65) 公開番号 特開平11-130740  
 (43) 公開日 平成11年5月18日(1999.5.18)  
 審査請求日 平成13年9月10日(2001.9.10)

(73) 特許権者 000004385  
 N O K 株式会社  
 東京都港区芝大門1丁目12番15号  
 (74) 代理人 100066005  
 弁理士 吉田 俊夫  
 (72) 発明者 戸田 昭彦  
 茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケ  
 ー株式会社内

審査官 前田 憲彦

(56) 参考文献 特開昭58-041845(JP, A)  
 Liebigs Annalen der Chemie, 1985  
 年, (7), p.1501-1507

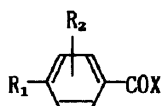
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェニレンジアミン誘導体の製造法

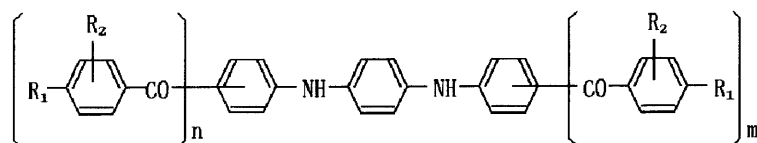
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

N, N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミンと一般式



(ここで、 $R_1$ および $R_2$ はそれぞれ水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシル基またはシアノ基であり、 $X$ はハロゲン原子である)で表わされるベンゾイルハライドまたはその誘導体とを反応させることを特徴とする、数平均分子量 $M_n$ が450以上であり、175 の加熱空气中に40時間放置したときの重量損失量が20%以下である、一般式



(ここで、 $R_1$ および $R_2$ はそれぞれ上記定義と同じであり、 $n$ および $m$ は1、2または3である)で表わされるフェニレンジアミン誘導体の製造法。

【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、フェニレンジアミン誘導体の製造法に関する。更に詳しくは、150 以上の高温においても安定なフェニレンジアミン誘導体の製造法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

特に自動車産業などでは、材料の使用環境の高温化や長寿命化の要求が大きく、ゴム製材料においても適当な酸化防止剤を添加し、耐熱性を向上させることでこれに対応してきている。しかしながら、現在上市されている酸化防止剤は、主としてSBR製タイヤや各種プラスチック製品への添加を目的として開発されたものが殆んどであり、これら製品の耐熱使用温度が約100～150 程度であるため、これらに添加される酸化防止剤としても、約150 程度迄その能力が発揮されれば十分であり、これ以上の使用温度を想定した酸化防止剤というものは殆んど存在していない。従って、このような従来の酸化防止剤を使用した場合には、約150 より高い使用温度条件下では、酸化防止剤自体の材料表面からの揮発による消失がみられるため、材料の長寿命化を困難とさせている。

## 【 0 0 0 3 】

このような欠点を避け、酸化防止剤を難揮発性にするために、その分子量を大きくすることが行われている。そして、現在上市されている酸化防止剤の中にも、かなり難揮発性のものもある。しかるに、このような難揮発性の酸化防止剤にあっては、高分子量化したためにゴムへの分散性の低下がみられる。また、低揮発性を実現させるために、酸化防止剤分子をポリマーに化学的に結合させて利用する試みや多孔質体に保持させる試みも行われているが、これらの方法は実用化の上での課題も多く、未だ実用とはなっていないのが現状である。

## 【 0 0 0 4 】

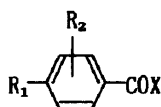
## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、150 を超えるような高温条件下においても揮発による消失や熱変性が殆んどみられない酸化防止剤として有効に使用されるフェニレンジアミン誘導体の製造法を提供することにある。

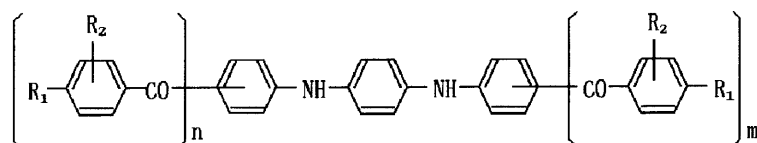
## 【 0 0 0 5 】

## 【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、N,N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミンと一般式



(ここで、 $R_1$ および $R_2$ はそれぞれ水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシル基またはシアノ基であり、 $X$ はハロゲン原子である)で表わされるベンゾイルハライドまたはその誘導体とを反応させて、数平均分子量 $M_n$ が450以上であり、175 の加熱空气中に40時間放置したときの重量損失量が20%以下である、一般式

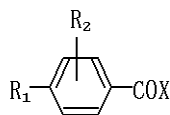


(ここで、 $R_1$ および $R_2$ はそれぞれ上記定義と同じであり、 $n$ および $m$ は1、2または3である)で表わされるフェニレンジアミン誘導体を製造することによって達成される。

## 【 0 0 0 6 】

## 【発明の実施の形態】

上記フェニレンジアミン誘導体は、N,N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミンと一般式



(ここで、 $R_1$ および $R_2$ はそれぞれ水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシル基またはシアノ基であり、 $X$ はハロゲン原子である)で表わされるベンゾイルクロライド(誘導体)とを反応させることによって製造される。

#### 【0007】

上記一般式で表わされるベンゾイルクロライド(誘導体)としては、ベンゾイルクロライド以外に、その4-メチル、4-メトキシ、4-シアノ誘導体等が挙げられ、これらは混合物としても用いることができる。

#### 【0008】

これら両者間の反応は、 $N,N'$ -ジフェニル-1,4-フェニレンジアミンに対して2倍モル量以上のベンゾイルクロライド(誘導体)を用い、無水塩化アルミニウム触媒の存在下で、約30~100、好ましくは約40~80の反応温度で、好ましくはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素またはベンジンの如き脂肪族炭化水素を反応溶媒に用いて行われるが、無溶媒下でも反応させることができる。

#### 【0009】

得られた反応生成物は、微量のモノ置換体を含有しているが、その殆んどは目的とするジ置換体またはポリ置換体である。ベンゾイルクロライド誘導体として、2種類以上の混合物を用いた場合には、ジ置換体またはポリ置換体の置換基 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ異なり得る。また、その置換位置は、 $n$ 、 $m$ が1の場合には、 $-NH-$ 基に対して一般に $p$ -位であり、 $n$ 、 $m$ が2(または3)の場合には、 $-NH-$ 基に対しての $p$ -位に加えて、 $o$ -位(および $o'$ -位)である。

#### 【0010】

このようなジ置換体またはポリ置換体よりなるフェニレンジアミン誘導体は、約150以上の高温条件下で用いられるゴム用酸化防止剤として有効に使用される。このフェニレンジアミン誘導体は、約450以上の数平均分子量 $M_n$ を有し、175の加熱空気中に40時間放置したときの重量損失量が約20%以下であるという特徴を有している。また、オイルシール、Oリング、パッキン等のエンジンオイルに接触するシール材料に添加されて用いられたとき、その耐オイル抽出性においてもすぐれているという特徴を有している。

#### 【0011】

従って、本発明方法によって得られたフェニレンジアミン誘導体は、各種架橋性基を有するアクリルゴム、NBR、SBR、EPDM等の種々のゴムの酸化防止剤として有効に使用することができる。その添加割合は、ゴム100重量部当り約0.1~10重量部、好ましくは約0.3~5重量部程度であり、また他の酸化防止剤との併用も勿論可能である。

#### 【0012】

本発明方法によって、高温条件下において使用された場合においても熱的安定性にすぐれ、しかもゴムへの分散性においてもすぐれていて、従ってゴムへの酸化防止剤などとして有効に使用されるフェニレンジアミン誘導体が提供される。

#### 【0013】

このフェニレンジアミン誘導体は、エンジンオイルに接触するシール材料に添加されて用いられたとき、耐オイル抽出性の点でもすぐれているので、オイルシール、Oリング、パッキン等のシール材料にも有効に添加されて用いられる。

#### 【0014】

#### 【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

#### 【0015】

##### 実施例1(フェニレンジアミン誘導体Aの製造)

油浴上の容量300mlの三口フラスコ中に、 $N,N'$ -ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン(

10

20

30

40

50

大内新興化学製品ノクラックDP)5.2gおよびトルエン100mlを仕込み、撹拌しながら十分に窒素ガス置換を行った後、滴下ロートからベンゾイルクロライド6.7gを滴下し、滴下終了後今度は無水塩化アルミニウム6.0gを少量ずつ加えた。無水塩化アルミニウムの全量を添加した後、油浴温度を80℃迄上げ、発生する塩化水素をトラップしながら、約15時間撹拌しながら反応を継続した。

【0016】

反応終了後、反応混合物にトルエン100mlを加え、その後フラスコ内容物を少量ずつ500mlの蒸留水中に投入した。全量を投入した後、液上部の有機層を容量300mlのフラスコに移し、10重量%の水酸化ナトリウム水溶液100mlを加えて還流操作を行った。その後、有機層を取り出し、分液ロートを用いての蒸留水による洗浄を、液が中性になる迄行った。洗浄後の有機層からトルエンを留去し、黒褐色の目的物質4.6g(収率49%)を得た。

10

【0017】

得られた物質の一定量を取り、175℃の空気循環式オープン中に40時間放置したが、そのときの重量損失量は10%以下(7.8%)であった。また、TLC法(シリカゲルプレート使用、展開溶媒：n-ヘキサン/トルエン容量比=1/2)によって得られた物質を分析したところ、原料成分は確認できず、モノ置換体と考えられる不純物のスポットおよび構造不明のスポットが微量存在していたが、大部分は目的物質であった。

Mn(テトラヒドロフランを溶媒とするGPC法による)：468.56

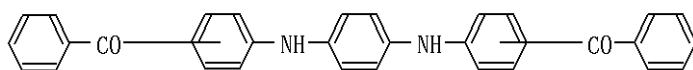
FI-IR(KRS-5結晶板上にキャストして測定)：

20

3342cm <sup>-1</sup>	N-H伸縮振動
3060cm <sup>-1</sup>	芳香族C-H伸縮振動
1649cm <sup>-1</sup>	C=O伸縮振動
1300~1600cm <sup>-1</sup>	芳香環由来の振動
700cm <sup>-1</sup> 付近	〃

推定構造：

30



【0018】

実施例2(フェニレンジアミン誘導体Bの製造)

実施例1において、ベンゾイルクロライドの代わりに7.5gの4-シアノベンゾイルクロライドを用いて同様の反応を行い、黒褐色の目的物質7.1g(収率68%)を得た。

40

【0019】

この物質の175℃、40時間における重量損失量は20%以下(19.9%)であり、またTLC法による挙動も実施例1と同様であった。

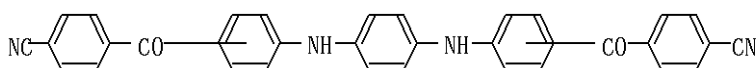
Mn(テトラヒドロフランを溶媒とするGPC法による) : 518.58

FI-IR(KRS-5結晶板上にキャストして測定) :

3388cm <sup>-1</sup>	N-H伸縮振動
3043cm <sup>-1</sup>	芳香族C-H伸縮振動
2229cm <sup>-1</sup>	C≡N伸縮振動
1651cm <sup>-1</sup>	C=O伸縮振動
1280~1600cm <sup>-1</sup>	芳香環由来の振動
700cm <sup>-1</sup> 付近	"

10

推定構造 :



20

#### 【 0 0 2 0 】

実施例 3 ( フェニレンジアミン誘導体 C の製造 )

油浴上の容量300mlの還流冷却管付き三口フラスコ中に、p-アニス酸(p-メトキシ安息香酸)9.2gおよびジイソプロピルエーテル100mlを仕込み、p-アニス酸を攪拌混合した後、滴下ロートからチオニルクロライド18.0gを滴下した。滴下終了後、油浴を加熱し、2時間還流させた。還流冷却管を外し、フラスコを減圧下に加熱して、揮発成分を完全に除去した。

#### 【 0 0 2 1 】

p-アニス酸クロライドを残留させたフラスコを大気圧に戻した後、N,N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン7.2gおよびトルエン100mlをそこに加え、以下実施例 1 と同様に処理し、黒褐色の目的物質7.8g(収率37%)を得た。

30

#### 【 0 0 2 2 】

この物質の175℃、40時間における重量損失量は15%以下(14.7%)であり、またTLC法による挙動も実施例 1 と同様であった。

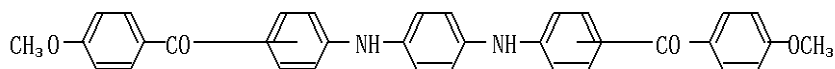
Mn(テトラヒドロフランを溶媒とするGPC法による) : 528.61

FI-IR(KRS-5結晶板上にキャストして測定) :

3327cm <sup>-1</sup>	N-H伸縮振動
3031cm <sup>-1</sup>	芳香族C-H伸縮振動
2836cm <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> O基C-H伸縮振動
1651cm <sup>-1</sup>	C=O伸縮振動
1300~1600cm <sup>-1</sup>	芳香環由来の振動
700cm <sup>-1</sup>	"

40

推定構造 :

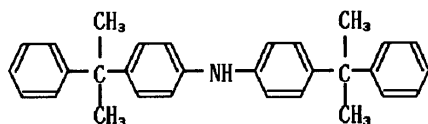


## 【 0 0 2 3 】

参考例 4 ~ 6、参考比較例 1 ~ 2

塩素含有アクリルゴム (日本メクトロン製品 ノックタイト PA404K)	100重量部		
HAFカーボンブラック	60	"	10
ステアリン酸	1	"	
フェニレンジアミン誘導体 A	2	" (参考例 1)	
" B	2	" (参考例 2)	
" C	2	" (参考例 3)	
酸化防止剤 D	2	" (参考比較例 1)	
" E	2	" (参考比較例 2)	
ステアリン酸ナトリウム (花王製品 NSソープ)	2	"	
ステアリン酸カリウム (日本油脂製品 ノンサル SK-1)	0.25	"	
イオウ	0.2	"	

注) 酸化防止剤 D : 大内新興化学製品 ノクラック CD  
175 、40時間における重量損失量 約35%



酸化防止剤 E : ノクラック DP

175 、40時間における重量損失量 約70%

上記各配合成分をロール混練して得られたアクリルゴム組成物について、180 、8分間のプレス加硫(一次加硫)を行った後、175 の熱風循環オープン中で4時間の二次加硫を行い、120×220×2mmのシート状に加硫成形した。

## 【 0 0 2 4 】

このテストピースについて、常態物性(JIS K-6301準拠)および圧縮永久歪(150 、70時間、25%圧縮)の測定を行うと共に、耐熱老化性試験(175 、70時間後の常態値変化として測定)を行った。得られた結果は、次の表に示される。

	参考例			参考比較例	
	1	2	3	1	2
[常態物性]					
硬さ (JIS A)	65	64	66	64	65
引張強さ (MPa)	14.6	14.3	14.8	14.2	14.4
100%モジュラス (MPa)	5.0	4.6	4.9	4.7	4.8
伸び (%)	230	240	240	230	240
[耐熱老化性試験]					
硬さ変化 (ポイント)	+5	+5	+5	+8	+11
引張強さ変化率 (%)	-12	-14	-14	-23	-20
伸び変化率 (%)	+1	+5	+6	+11	-2
[圧縮永久歪]					
150 、70時間 (%)	25	24	22	29	32

上記耐熱老化性試験の結果から、本発明方法で得られたフェニレンジアミン誘導体を酸化防止剤として用いた場合には、常態物性を損なうことなく、耐熱老化性や耐圧縮永久歪特

10

20

30

40

50

性を改善させることができ、即ちそこに有効な酸化防止効果が示されている。

---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C225/00  
C07C255/00  
C08K 5/00  
C08L 21/00  
C09K 15/00  
CA(STN)  
REGISTRY(STN)