

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7611076号
(P7611076)

(45)発行日 令和7年1月9日(2025.1.9)

(24)登録日 令和6年12月25日(2024.12.25)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 28/06 (2006.01)

C 0 8 F 28/06

C 0 7 D 279/34 (2006.01)

C 0 7 D 279/34

C S P

請求項の数 6 (全26頁)

(21)出願番号 特願2021-92668(P2021-92668)
(22)出願日 令和3年6月2日(2021.6.2)
(65)公開番号 特開2022-185177(P2022-185177
A)
(43)公開日 令和4年12月14日(2022.12.14)
審査請求日 令和6年4月3日(2024.4.3)

(73)特許権者 502145313
ユニマテック株式会社
東京都港区芝大門1-12-15
(74)代理人 100114351
弁理士 吉田 和子
(72)発明者 齋藤 智
茨城県北茨城市磯原町上相田831-2
ユニマテック株式会社内
審査官 久保 道弘

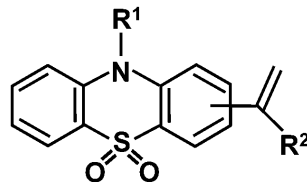
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フェノチアジン誘導体化合物およびその製造法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式〔I〕

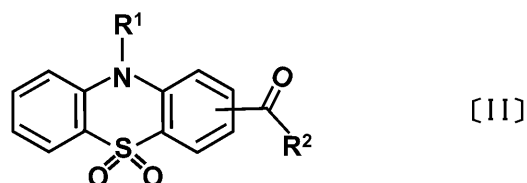


〔I〕

(ここで、 R^1 は炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基または炭素数7～20のアラルキル基であり、 R^2 は水素原子またはメチル基である)で表されるフェノチアジン誘導体化合物。

【請求項2】

一般式〔II〕



(ここで、 R^1 は炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基または炭素数7～20のアラルキル基であり、 R^2 は水素原子またはメチル基である)で表される化合物のカルボニル基をビニル基に変換することを特徴とする請求項1記載のフェノチアジン誘導体化合物の製造法。

10

【請求項3】

ビニル化反応がアルキルトリフェニルホスホニウムハライドの存在下で行われる請求項2記載のフェノチアジン誘導体化合物の製造法。

【請求項4】

エラストマー共重合体の重合性不飽和単量体として用いられる請求項1記載のフェノチアジン誘導体化合物。

【請求項5】

他の重合性不飽和単量体100重量部に対し、フェノチアジン誘導体化合物が0.1～5重量部の割合で用いられる請求項4記載のフェノチアジン誘導体化合物。

【請求項6】

20

エラストマー共重合体がアクリルエラストマー共重合体である請求項4または5記載のフェノチアジン誘導体化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フェノチアジン誘導体化合物およびその製造法に関する。さらに詳しくは、重合性不飽和基を有するフェノチアジン誘導体化合物およびその製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車エンジンに代表される内燃機関で排出される二酸化炭素および NO_x ガス等の排出量規制が一層厳しくなる傾向にある。その対応策として、自動車エンジンには高出力化、高熱効率化および排出ガスの低減および無害化が要求され、エンジンルーム内の温度は上昇する傾向にある。それに伴い、その周辺で使用されるゴム、プラスチック等の高分子材料には、さらなる耐熱性の向上が求められている。

30

【0003】

具体例として、エンジンの燃費改善を目的としたターボチャージャーシステムを搭載した車両の普及が進んでいる。このターボチャージャーからインタークーラーやエンジンに導かれる空気は高温高压であることから、これを輸送するゴム製ホース材料には高い耐熱性が求められている。

【0004】

40

このように、自動車のエンジンに使用される高分子材料の使用環境の高温化や長寿命化の要求に伴い、適切な老化防止剤をゴム製品部材に添加して耐熱性を向上させることが一般的に行われている。

【0005】

ここで、老化防止剤としては、フェノール系老化防止剤やアミン系老化防止剤が用いられ、特により高温の使用環境下で用いられるゴム部材では、アミン系老化防止剤が用いられる。

【0006】

例えば、アクリルゴムの場合では、老化防止剤として4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンに代表されるアミン系老化防止剤が用いられている(特許文献1～6)

50

。

【0007】

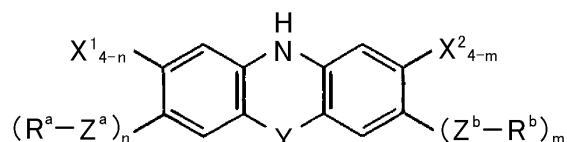
しかしながら、上記のアミン系老化防止剤をもってしても、昨今の耐熱要求を十分に満足させることはできない。

【0008】

その対応策として、アミン系老化防止剤の高分子量化および高融点化の検討がなされているが、そこではゴムに対する分散性およびゴム内部での移行性が低下するなどの問題がある。

【0009】

特許文献7には、下記一般式で示される縮合複素環化合物およびそれを含有する有機材料組成物が記載されており、酸化的、熱的あるいは光誘発性崩壊を受け易いポリマー等の有機材料に対し、高い加工安定性、耐熱性、長寿命を付与することが可能であると述べられている。



Y：化学的な単結合、 $-S(=O)-$ 、 $-SO_2-$

R^a 、 R^b ：置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ 有機基

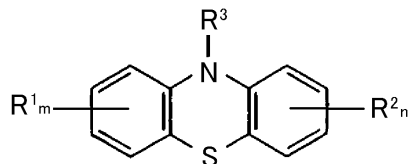
Z^a 、 Z^b ：化学的な単結合、 $-SO_2-$

X^1 、 X^2 ：水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、ニトロ基、 $-OR^1$ 、 $-O-CO-R^1$ 、 $-CO-OR^1$ 、 $-O-CO-OR^1$ 、 $-NR^2$ 、 $-NR^2-CO-R^1$ 、 $-CO-NR^2R^3$ 、 $-O-CO-NR^2R^3$

n 、 m ：0～2、ただし、いずれか一方は0ではない

【0010】

近年ではゴム材料の老化防止剤としてフェノチアジン系老化防止剤が有効であるとされており、特許文献8には、加硫特性、機械的特性および熱老化特性にすぐれ、防振ゴム用途に特に好適なゴム材料として、(A)ジエン系ゴム、(B)ビスマレイミド化合物および(C)下記フェノチアジン化合物を含有するものが記載されている。



R^1 、 R^2 ：水素原子、芳香族環で置換されてもよい $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、

アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基

R^3 ：水素原子、 $C_1 \sim C_6$ の鎖状または環状のアルキル基、ビニル基、芳香族基

m 、 n ：0～2

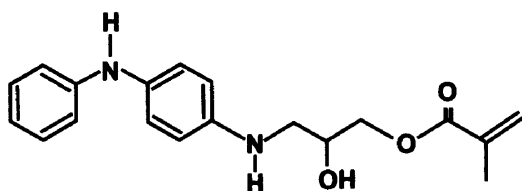
5位の硫黄原子が $-SO_2-$ のフェノチアジン化合物も知られており、例えば特許文献8に記載されている。

【0011】

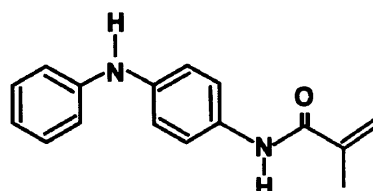
また、老化防止剤の揮散を防止し高温環境下におけるゴム部品の長寿命化を図る目的のため、重合性不飽和基を有する老化防止剤が上市されている。

【0012】

例えば、そのようなものとしてノクラックG-1(大内新興化学工業製品)やAPMA(精工化学製品)が例示される(非特許文献1～2)。



Nocrac G-1



APMA

10

【0013】

しかしながら、上記老化防止剤では、ジフェニルアミノ基のラジカル重合禁止作用により、重合性不飽和単量体とのラジカル共重合は実用的に困難である(特許文献9)。

【0014】

また、エラストマー性重合体の変性反応によりジフェニルアミノ構造を重合体に導入する方法が、いくつか開示されている。例えば、オレフィン系不飽和基を有するエラストマーの側鎖をヒドロホルミル化した後ジフェニルアミノ基を導入する方法(特許文献10)、ジエン系共重合体に遊離基発生剤の存在下で無水マレイン酸を付加させた後、ジフェニルアミノ基を導入する方法(特許文献11)などが知られている。しかしながら、これらの方法は、もとなる共重合体を製造した後にジフェニルアミノ基を導入する変性工程がさらに必要となり、製造コストの面から実用的ではない。

20

【0015】

さらに、4-アミノジフェニルアミン共存下でアクリルゴムを架橋する方法(特許文献12)が知られている。この方法では、4-アミノジフェニルアミンがポリアミン架橋を幾分阻害することが懸念される。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0016】

【文献】特開平11-21411号公報

【文献】WO 2007/005458 A1

【文献】特開2010-254579号公報

【文献】WO 2006/001299 A1

【文献】特開2011-032390号公報

【文献】WO 2011/58918 A1

【文献】WO 2011/093443 A1

【文献】特開2015-227402公報

40

【文献】特開2009-209268号公報

【文献】特開平4-264106号公報

【文献】特開平5-230132号公報

【文献】WO 2020/158132 A1

【非特許文献】

【0017】

【文献】Rubber Chem Technol., 46巻, 106頁(1973)

【文献】Rubber Chem Technol., 52巻, 883頁(1979)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

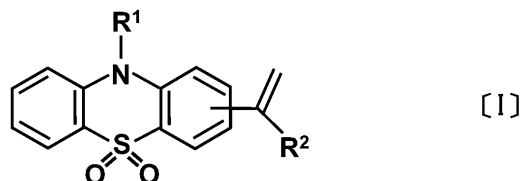
【0018】

本発明の目的は、重合性不飽和単量体と容易に共重合可能な新規なフェノチアジン誘導体化合物およびその製造法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

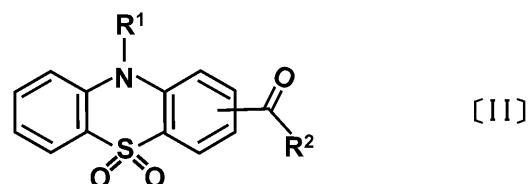
【0019】

かかる本発明の目的は、一般式〔I〕



10

(ここで、 R^1 は炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基または炭素数7～20のアラルキル基であり、 R^2 は水素原子またはメチル基である)で表されるフェノチアジン誘導体化合物によって達成され、このフェノチアジン誘導体化合物は、一般式〔II〕



20

(ここで、 R^1 は炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基または炭素数7～20のアラルキル基であり、 R^2 は水素原子またはメチル基である)で表される化合物のカルボニル基をビニル基に変換することによって製造される。

【発明の効果】

【0020】

本発明に係るフェノチアジン誘導体化合物10位のアミノ基(NHAr_2)がアルキル化されているため、従来の重合性アミン系老化防止剤と異なり、ラジカル重合禁止作用が抑制され、各種重合性不飽和単量体との共重合が容易となるといった効果を奏する。

30

【0021】

また、加工段階(一次架橋、二次架橋)または加工後の実使用段階では、10位のアルキル基が分解し、アミノ基(HNAr_2)が遊離し、熱老化防止作用を発現すると推測される。

【0022】

本発明のフェノチアジン誘導体化合物が共重合されたエラストマー性高分子材料は、熱による老化防止成分の揮散または油脂や有機溶剤等の液状媒体による老化防止成分の抽出を防止することができ、結果的に多様な劣化環境下におけるゴム部品の長寿命化を可能とする。

【図面の簡単な説明】

40

【0023】

【図1】アクリルゴムの破断時伸びを経時的に表したグラフである(実線：実施例8、二点鎖線：比較例2、長破線：比較例3)。

【図2】アクリルゴムの破断時伸びを経時的に表したグラフである(実線：実施例10、一点鎖線：比較例4、点線：実施例9)。

【発明を実施するための形態】

【0024】

一般式〔I〕で表されるフェノチアジン誘導体化合物において、 R^1 は炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基または炭素数7～20のアラルキル基である。

【0025】

50

脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘプタデシル基等の1級炭化水素基、イソプロピル基、2-ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、2-ヘプチル基、3-ヘプチル基、4-ヘプチル基、2-オクチル基、3-オクチル基、4-オクチル基等の2級炭化水素基、

第3ブチル基、1,1-ジメチル-1-プロピル基、1,1-ジメチル-1-ブチル基、1,1-ジメチル-1-ペンチル基、1,1-ジメチル-1-ヘキシル基、3-メチル-3-ペンチル基、3-エチル-3-ペンチル基、3-メチル-3-ヘキシル基等の3級炭化水素基、

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基等の脂環状炭化水素基、

1-アダマンチル基等の炭素数1~20の脂肪族炭化水素基が挙げられる。

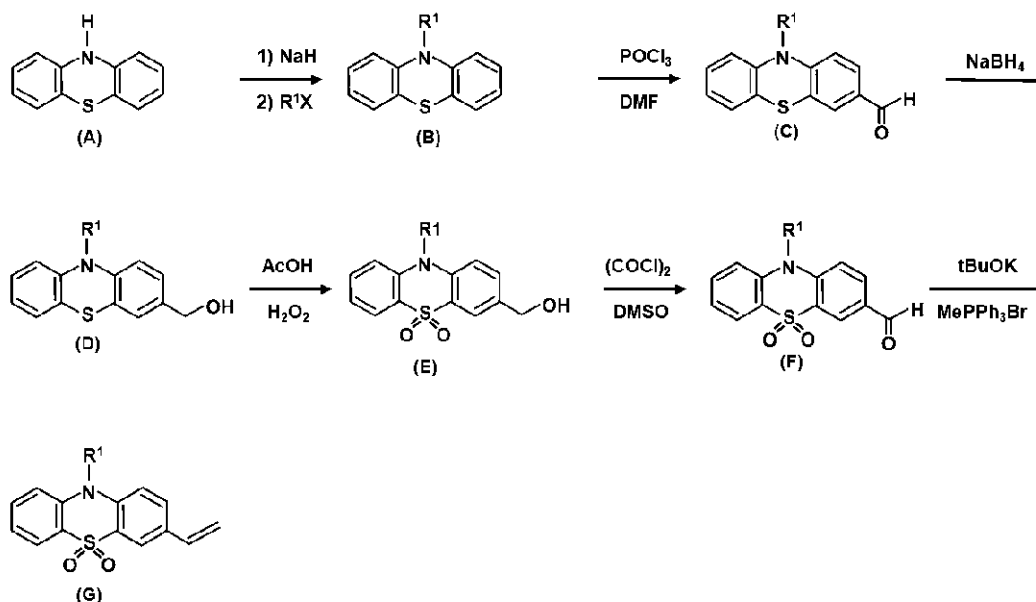
アラルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基等が挙げられる。

【0026】

一般式〔I〕で表されるフェノチアジン誘導体化合物において、 R^2 は水素原子またはメチル基である。

【0027】

一般式〔I〕で表される化合物の製造方法に特に制限はないが、 R^2 が水素原子の場合には、例えば下記のような方法により安価な原料から容易に製造することができる。



【0028】

〔第1工程〕フェノチアジンのN-アルキル化反応：(A)→(B)

フェノチアジンのN-アルキル化において、アルキル化剤としてはハロゲン化アルキル、例えば塩化アルキル、臭化アルキル、ヨウ化アルキル等が用いられる。

【0029】

ハロゲン化アルキルの使用量は、フェノチアジン 1モルに対して約1~2モルの範囲である。

【0030】

反応は、フェノチアジンにナトリウムアミド、カリウム第3ブトキシド、水素化ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基を作用させた後、アルキル化剤を作用させることにより行われる。ナトリウムアミド、カリウム第3ブトキシド、水素化ナトリウムは、フェノチアジン1モルに対して約1~2モルの範囲で用いられる。水酸化ナトリウ

ムまたは水酸化カリウムは高濃度水溶液として用いられ、その量はフェノチアジンに対して大過剰量である。その際、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド等を共存させてもよい。

【0031】

反応溶媒としては、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等を用いることができる。

【0032】

フェノチアジンと塩基の反応は約0～10℃でN-アルキル化は約0～80℃でそれぞれ行われる。

【0033】

〔第2工程〕 ホルミル基の導入：(B)→(C)

フェノチアジンへのホルミル基の導入方法として特に制限はないが、例えばVilsmeier-Haack反応などが挙げられる。

【0034】

ホルミル化剤としては、例えばN-モノアルキルホルムアミド／オキシ三塩化リン、N,N-ジアルキルホルムアミド／オキシ三塩化リン、N-メチルホルムアニリド／オキシ三塩化リン等を用いることができ、N,N-ジメチルホルムアミド／オキシ三塩化リンが一般的に用いられる。

【0035】

溶媒としては、例えばメタジクロロベンゼン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等の含塩素炭化水素溶媒またはN,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒が用いられる。これらの溶媒は、単独であるいは2種以上組合せて用いることができる。反応は、約0～100℃で行われる。

【0036】

〔第3工程〕 ホルミル基の還元：(C)→(D)

ホルミル基の還元反応は、金属水素化物または接触水素化によって行われる。金属水素化物としては、例えば水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素マグネシウム、水素化ホウ素アルミニウム、水素化ホウ素カルシウム、水素化ホウ素亜鉛等が挙げられる。金属水素化物は(C)1モルに対して約0.5～5モル、好ましくは約1～3モルの割合で用いられる。接触水素化としては、水素／パラジウム、水素／パラジウム炭素、水素／白金等が用いられる。

【0037】

溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、テトラヒドロフラン等を用いることができる。

【0038】

反応温度は、約0～100℃、好ましくは約0～60℃である。

【0039】

〔第4工程〕 硫黄原子の酸化：(D)→(E)

酸化反応に用いられる酸化剤としては、例えばメタクロロ過安息香酸、過酢酸、酢酸／過酸化水素等が用いられる。酸化剤の使用量は、化合物(C)1モルに対して約2～6モルの割合で用いられる。

【0040】

反応溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒、ジクロロメタン、クロロベンゼン等の含塩素系溶媒、酢酸等が用いられる。これらの溶媒は、単独であるいは2種以上組合せて用いることができる。

【0041】

反応は、約0～150℃、好ましくは約20～100℃の範囲で行われる。

【0042】

硫黄原子の酸化は、フェノチアジンまたはそのアルキル化物についても行うことができ、以下同様のホルミル基の導入およびその還元が行われる。

10

20

30

40

50

【0043】

〔第5工程〕ヒドロキシメチル基のホルミル基への変換：(E)→(F)

ヒドロキシメチル基のホルミル基への変換は、温和な酸化剤によって行うことができる。例えば、Swern酸化、PCC酸化、PDC酸化、TPAP酸化、デスマーチン酸化、TEMPO酸化、向山酸化などによって行うことができる。Swern酸化の場合、オキサリルクロリド／ジメチルスルホキシドが酸化剤として用いられる。溶媒としてジクロロメタンが用いられ、反応は約-80~-60℃で行われ、その後トリエチルアミン等の活性水素を有しない塩基性含窒素化合物等の作用によりホルミル基への変換が達成される。

【0044】

〔第6工程〕ホルミル基のビニル基への変換：(F)→(G)

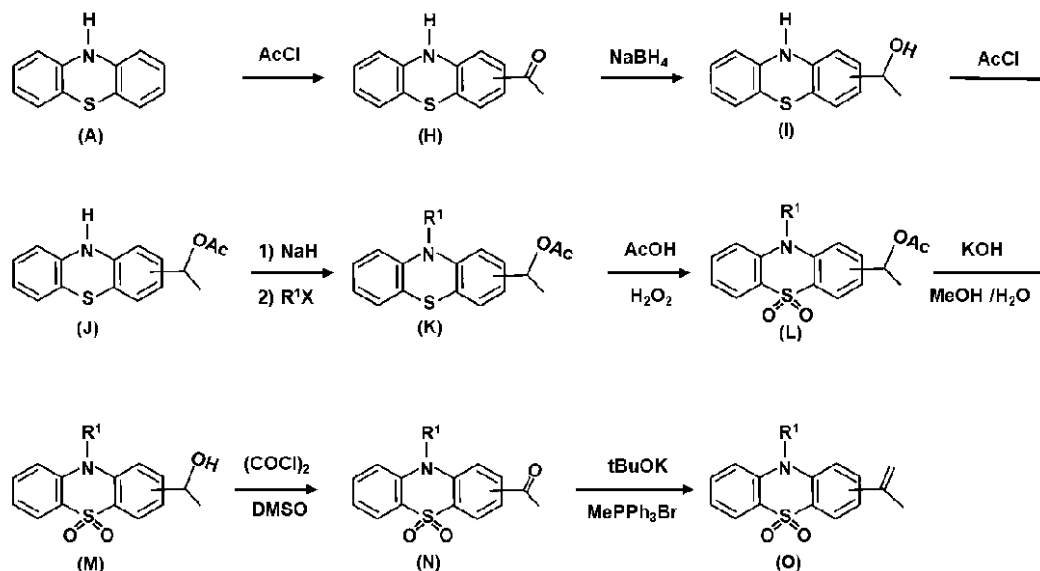
ホルミル基のビニル基への変換反応は、特に制限はないが、Wittig反応、Peterson反応などによって行うことができる。

【0045】

Wittig反応の場合、化合物(F)1モルに対して1~2モルのカリウム第3ブトキシド等の塩基およびメチルトリフェニルホスホニウムブロミドの如きアルキルトリフェニルホスホニウムハライドから生成するリンイリド化合物に、化合物(F)を約0~60℃で反応させる。反応溶媒としては、テトラヒドロフラン等を用いることができる。

【0046】

また、R²がメチル基の場合には、例えば下記のような方法により安価な原料から容易に製造することができる。



【0047】

〔第1工程〕フェノチアジンのアセチル化反応：(A)→(H)

ルイス酸触媒存在下、アセチルクロリドを用いてアセチル化することができる。代表的なルイス酸としては塩化アルミニウムが挙げられる。

【0048】

〔第2工程〕アセチル基の還元：(H)→(I)

上記のホルミル基の還元(C)→(D)と同様の方法により行うことができる。

【0049】

〔第3工程〕水酸基のアセチル化：(I)→(J)

塩基性化合物存在下、アセチルクロリドを用いて行うことができる。塩基性化合物としては活性水素を有しない含窒素化合物が挙げられ、例えばピリジン、4-N,N-ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン等が例示される。

【0050】

〔第4工程〕フェノチアジンのN-アルキル化反応：(J)→(K)

上記(A)→(B)と同様の方法により行うことができる。

【0051】

〔第5工程〕硫黄原子の酸化：(K)→(L)

上記(D)→(E)と同様の方法により行うことができる。

【0052】

〔第6工程〕エステル加水分解：(L)→(M)

アルカリ金属水酸化物により行うことができる。溶媒としては、水／メタノールの混合溶媒を用いることができる。

【0053】

〔第7工程〕1-ヒドロキシエチル基のアセチル基への酸化：(M)→(N)

上記(E)→(F)と同様の方法により行うことができる。

【0054】

〔第8工程〕カルボニル基のオレフィンへの変換：(N)→(O)

上記(F)→(G)と同様の方法により行うことができる。

【0055】

他の重合性不飽和単量体と本発明のフェノチアジン誘導体化合物〔I〕との共重合に際し、上記化合物〔I〕は、他の重合性不飽和単量体100重量部に対して約0.1～5重量部、好ましくは約0.3～3重量部用いられる。これより少ないと、十分な老化防止効果が見込まれない。一方、これより多く用いても、老化防止効果の向上は見込まれず不経済である。

【0056】

上記フェノチアジン誘導体化合物〔I〕の適用範囲は、ラジカル重合によって製造されるエラストマー性高分子材料であれば特に制限はない。

【0057】

アクリル共重合体の場合、一般的なアクリルゴムの共重合方法によって製造される。共重合反応は、乳化重合法、けん濁重合法、溶液重合法、塊状重合法など任意の方法で行ない得るが、好ましくは乳化重合法またはけん濁重合法が用いられ、約-10～100℃、好ましくは約5～80℃の温度で反応が行われる。

【0058】

反応の重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、第3ブチルヒドロパーオキシド、クミルヒドロパーオキシド、p-メチレンヒドロパーオキシド等の有機パーオキシドまたはヒドロパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソブチルアミジン等のジアゾ化合物、過硫酸アンモニウムによって代表されるアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等の過酸化物塩などが単独であるいはレドックス系として用いられる。

【0059】

特に好ましい乳化重合法に用いられる乳化剤としては、アニオン系またはノニオン系の界面活性剤が、必要に応じて酸または塩基によりpH調整され、無機塩で緩衝溶液とした水溶液等として用いられる。

【0060】

重合反応は、単量体混合物の転化率が90%以上に達する迄継続される。得られた水性ラテックスは、塩-酸凝固法、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム等の塩を用いる方法、ホウ酸、ホウ砂等のホウ素化合物を用いる方法、熱による凝固法、凍結凝固法などによって凝固させ、得られた共重合体は十分に水洗、乾燥される。このアクリルゴムは、約5～100、好ましくは約20～80のムーニー粘度 $PML_{1+4}(100^{\circ}C)$ を有する。

【0061】

その他のエラストマー性共重合体の具体例としては、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、クロロプレンゴム(CR)、エチレン-酢酸ビニルゴム(EVA)、ニトリルゴム(NBR)、水添ニトリルゴム(H-NBR)、エチレン-アクリル酸メチルゴム(AEM)、等が挙げられる。

【実施例】

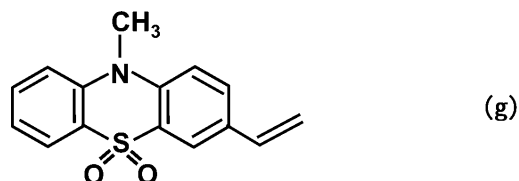
【0062】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0063】

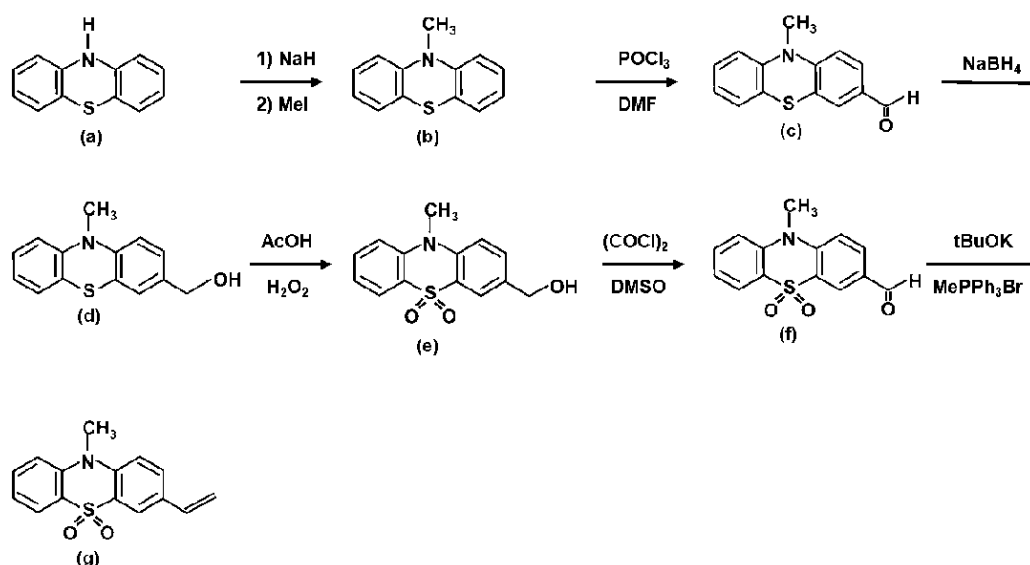
実施例1

化合物(g)の製造



10

化合物(g)は、下記の方法により製造した。



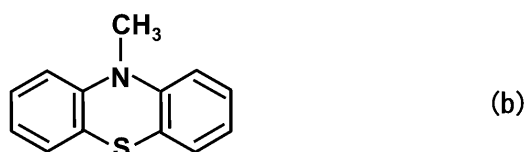
20

【0064】

〔第1工程〕(a)→(b)：

マグネット攪拌子、温度計、滴下ロートおよび窒素ガス導入口・排出口を備えた容量500mlの四口フラスコに、フェノチアジン40.0g(201ミリモル)、N,N-ジメチルホルムアミド200mlを投入し、窒素雰囲気下、系内の温度を5℃以下に冷却した。系内温度を10℃以下に保ちながら、水素化ナトリウム7.2g(300ミリモル)を加えて1時間反応させた。系内温度を20℃以下に保ちながら、ヨウ化メチル34.2g(241ミリモル)を滴下し、さらに1時間反応を行った。反応終了後、反応混合物を飽和塩化ナトリウム水溶液に加えた。析出した無色の固体を口別し、酢酸エチルに溶解させた。これを飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、次いで不溶物を口別した。口液から揮発性成分を減圧下で留去し、粗生成物を45.9g(粗収率107%)得た。エタノールを用いて再結晶することにより、10-メチル-10H-フェノチアジン(b)を、無色の針状結晶として40.5g(収率94%)を得た。

40



50

^1H NMR(400MHz、Acetone- d_6) δ ppm (TMS) :

3.39 (s、3H、N-CH $_3$)

6.91-6.98 (m、4H、Ar)

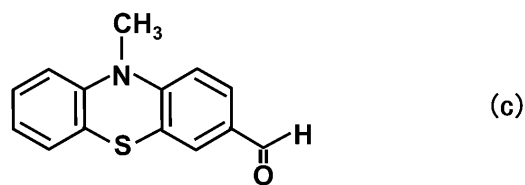
7.14 (dd、 $J=7.6\text{Hz}$ 、 $J=1.6\text{Hz}$ 、2H、Ar)

7.21 (td、 $J=7.6\text{Hz}$ 、 $J=1.6\text{Hz}$ 、2H、Ar)

【0065】

〔第2工程〕(b)→(c) :

マグネット攪拌子、滴下ロート、温度計、ガス導入口ー排出口および還流冷却管を備えた容量500mlの四口フラスコに、N,N-ジメチルホルムアミド210mlを投入した。窒素雰囲気下で系内の内温を10℃以下に保ちながら、オキシ三塩化リン129.4g(844ミリモル)を滴下して加え、さらに30分間反応を行った。次に、上記第1工程で得られた化合物(b) 30g(141ミリモル)を加え、60℃で24時間反応を行った。反応終了後、内容物を酢酸ナトリウム水溶液中に注ぎ、さらに炭酸水素ナトリウムを加えて中和した。得られた水溶液から酢酸エチルを用いて生成物を抽出し、有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で1回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、不溶物を口別した後、口液から揮発性成分を減圧下で留去し、赤色の油状物質として粗生成物33.5g(粗収率98%)を得た。酢酸エチルを溶出液とするカラムクロマトグラフィー(担体：ワコーゲルC300)により低R $_f$ 成分を除去することで、黄色の固体として粗生成物を33.2g(収率98%)得た。さらに酢酸エチルを用いて再結晶することにより、黄色結晶として10-メチル-10H-フェノチアジン-3-カルボアルデヒド(c)を30.1g(収率88%)得た。



^1H NMR(400MHz、Acetone d_6) δ ppm (TMS) :

3.49 (s、3H、N-CH $_3$)

7.00-7.06 (m、2H、Ar)

7.10 (d、 $J=8.4\text{Hz}$ 、1H、Ar)

7.15-7.19 (m、1H、Ar)

7.22-7.28 (m、1H、Ar)

7.61 (d、 $J=1.6\text{Hz}$ 、1H、Ar)

7.75 (dd、 $J=8.4\text{Hz}$ 、 $J=1.6\text{Hz}$ 、1H、Ar)

9.85 (s、1H、-CHO)

【0066】

〔第3工程〕(c)→(d) :

マグネット攪拌子、温度計、ガス排出口および還流冷却管を備えた容量2000mlの四口フラスコに、上記第2工程で得られた化合物(c)30g(124ミリモル)およびメタノール1200mlを投入した。内温を30℃以下に保ちながら、水素化ホウ素ナトリウム4.7g(124ミリモル)をゆっくり加え、さらに1時間反応させた。減圧下でメタノールを留去し、残渣をメチルイソブチルケトンに溶解させた。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で1回洗浄し、次いで有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、不溶物を口別した。口液から揮発性成分を減圧下で留去し、淡黄色固体として粗生成物を29.4g(粗収率97%)得た。酢酸エチルを用いて再結晶を行い、淡黄色の固体として3-ヒドロキシメチル-10-メチル-10H-フェノチアジン(d)を28.2g(収率93%)得た。

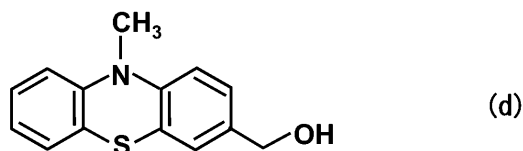
10

20

30

40

50



^1H NMR(400MHz、Acetone d_6) δ ppm (TMS) :

3.38 (s、3H、N-CH₃)
 4.08 (t、J=6.0Hz、1H、-CH₂OH)
 4.53 (d、J=6.0Hz、2H、-CH₂OH)
 6.87-6.98 (m、3H、Ar)
 7.10-7.23 (m、4H、Ar)

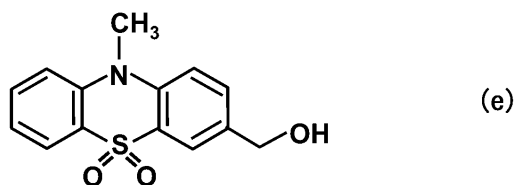
10

【0067】

〔第4工程〕(d)→(e):

マグネット攪拌子、温度計および還流冷却管を備えた容量500mlの四口フラスコに、上記第3工程で得られた化合物(d)17.0g(70ミリモル)、酢酸150mlおよび30%過酸化水素水19.0g(168ミリモル)を投入し、60℃で1時間、80℃で1時間反応させた。反応混合物から減圧下で酢酸を留去し、メタノールを用いて残留物の再結晶を行い、淡黄色の固体として3-ヒドロキシメチル-10-メチル-10H-フェノチアジン-5,5-ジオキソド(e)を17.8g(収率92%)得た。

20



^1H NMR(400MHz、Acetone d_6) δ ppm (TMS) :

3.80 (s、3H、-N-CH₃)
 4.43 (t、J=6.0Hz、1H、-CH₂OH)
 4.75 (d、J=6.0Hz、2H、-CH₂OH)
 7.35 (t、J=7.6Hz、1H、Ar)
 7.56 (t、J=8.4Hz、2H、Ar)
 7.68-7.76 (m、2H、Ar)
 8.00-8.05 (m、2H、Ar)

30

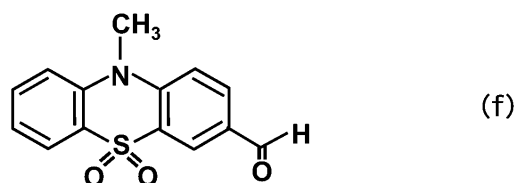
【0068】

〔第5工程〕(e)→(f):

マグネット攪拌子、温度計、滴下ロートおよびガス導入口-排出口を備えた容量500mlの四口フラスコに、オキサリルクロリド15.3g(121ミリモル)およびジクロロメタン225mlを投入し、窒素雰囲気下で内温を-80~-70℃に冷却した。ジメチルスルホキシド14.1g(181ミリモル)をゆっくり滴下して加えた後、さらに30分間反応させた。そこに予め8gのジメチルスルホキシドに溶解した化合物(e)16.5g(60ミリモル)を滴下して加えた後、-80~-70℃でさらに2時間反応させた。次いで、トリエチルアミン36.6gを加えた後、内温を室温まで上昇させた。反応混合物に飽和塩化ナトリウム水溶液を加え、生成物をジクロロメタンで抽出した。無水硫酸マグネシウムで有機層を乾燥した後、不溶物を口別し、口液から減圧下で揮発性成分を留去して、粗生成物を28.0g(粗収率94%)得た。ジクロロメタンを溶出液とするカラムクロマトグラフィー(担体：ワコーゲルC300)を行い、淡黄色の固体として化合物(f)を15.4 g(収率94%)得た。

40

50



^1H NMR(400MHz、Chloroform-d) δ ppm (TMS) :

3.79 (s、3H、N-CH₃)

7.35-7.45 (m、3H、Ar)

7.66-7.73 (m、1H、Ar)

8.11-8.16 (m、2H、Ar)

8.58 (d、J=1.6Hz、1H、Ar)

10.00 (s、1H、-CHO)

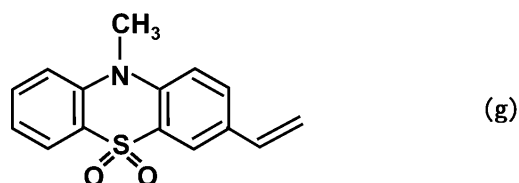
10

【0069】

〔第6工程〕(f)→(g):

マグネット攪拌子、温度計およびガス導入口・排出口を備えた容量500mlの四口フラスコに、テトラヒドロフラン250mlを投入し、反応容器内を窒素で置換しながら内温を10℃以下に冷却した。カリウム第3ブトキシド11.2g(99.7ミリモル)、次いでメチルトリフェニルホスホニウムブロミド35.6g(99.7ミリモル)を加えて、30分間反応を行った。これに上記第5工程で得られた化合物(f)22.7g(83.1ミリモル)を加えて、10～30℃で2時間反応させた。得られた反応混合物を飽和塩化ナトリウム水溶液に加え、生成物をジクロロメタンで抽出した。無水硫酸マグネシウムで乾燥した後不溶物を口別し、口液から減圧下で揮発性成分を留去して、残留物を47.5g得た。ジクロロメタンを溶出液とするカラムクロマトグラフィー(担体：ワコーゲルC300)を行い、トリフェニルホスフィンオキシドを除去した後、アセトンを用いて再結晶を行い、無色の固体として化合物(g)を8.8g(収率39%)得た。

20



30

^1H NMR(400MHz、Chloroform-d) δ ppm (TMS) :

3.71 (s、3H、N-CH₃)

5.31 (d、J=11.2Hz、1H、Arに対してtrans-CH₂=CH-Ph)

5.79 (d、J=17.6Hz、1H、Arに対してcis-CH₂=CH-Ph)

40

6.74 (dd、J=11.2Hz、17.6Hz、1H、CH₂=CH-Ph)

7.23-7.34 (m、3H、Ar)

7.59-7.69 (m、2H、Ar)

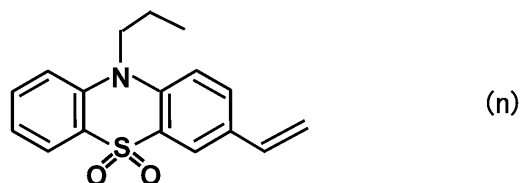
8.09-8.15 (m、2H、Ar)

【0070】

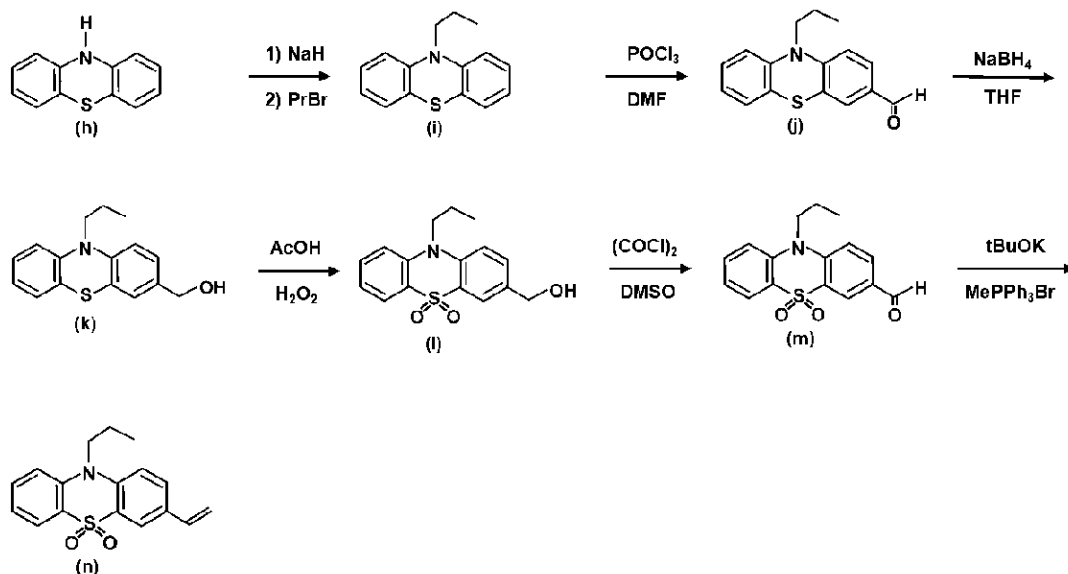
実施例2

化合物(n)の製造

50



化合物(n)は下記の方法により製造した。

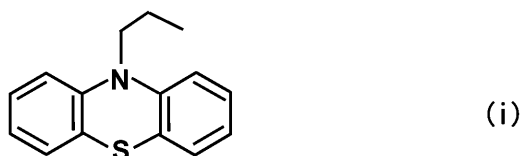


【0071】

〔第1工程〕(h)→(i)：

フェノチアジン38.7g(194ミリモル)、水素化ナトリウム7.0g(292ミリモル)、1-ブromoプロパン28.6g(233ミリモル)、N,N-ジメチルホルムアミド200mlを用い、実施例1第1工程と同様に反応を行った。エタノールを用いて得られた粗生成物の再結晶を行い、化合物(i)を無色の固体として42.1g(収率90%)得た。

30



^1H NMR(400MHz、Acetone- d_6) δ ppm (TMS)：

0.98 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
 1.79 (sext, $J=7.2\text{Hz}$, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
 3.90 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
 6.93 (td, $J=7.6$, 1.2Hz, 2H, Ar)
 7.00 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, Ar)
 7.13 (dd, $J=7.6\text{Hz}$, 1.6Hz, 2H, Ar)
 7.16-7.22 (m, 2H, Ar)

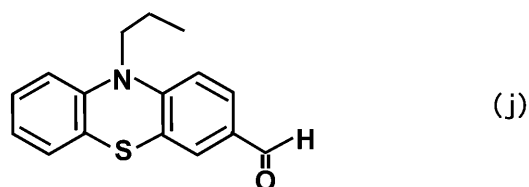
40

【0072】

〔第2工程〕(i)→(j)：

化合物(i)34g(141ミリモル)、オキシ三塩化リン129.4g(844ミリモル)、N,N-ジメチルホルムアミド210mlを使用し、実施例1の第2工程と同様に反応を行い、化合物(j)を35.8g(収率94%)得た。

50



^1H NMR (400MHz, Acetone- d_6) δ ppm (TMS) :

1.01 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
 1.83 (sext, $J=7.2\text{Hz}$, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
 3.99 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
 7.01 (td, $J=8.0\text{Hz}$, 1.2Hz, 1H, Ar)
 7.08 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H, Ar)
 7.12-7.18 (m, 2H, Ar)
 7.20-7.26 (m, 1H, Ar)
 7.60 (d, $J=2.4\text{Hz}$, 1H, Ar)
 7.73 (dd, $J=8.4\text{Hz}$, 2.0Hz, 1H, Ar)
 9.83 (s, 1H, $-\text{CHO}$)

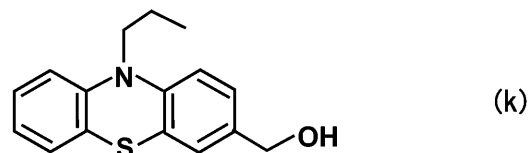
10

【0073】

〔第3工程〕(j)→(k) :

20

実施例1第3工程と同様に、化合物(j)35.8g(133ミリモル)、水素化ホウ素ナトリウム5.0g(133ミリモル)、テトラヒドロフラン400mlを使用し、60℃、2時間反応を行い、化合物(k)を36.1g(収率100%)得た。

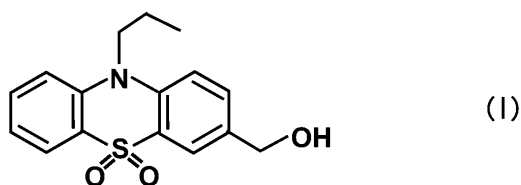


【0074】

30

〔第4工程〕(k)→(l) :

実施例1第4工程と同様に、化合物(k)36.1g(133ミリモル)、30%過酸化水素水溶液45.6g(402ミリモル)、酢酸200mlを使用して反応を行い、化合物(l)を40.6g(収率100%)得た。



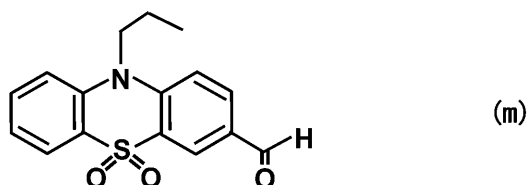
40

【0075】

〔第5工程〕(l)→(m) :

実施例1第5工程と同様に、化合物(l)40.6g(134ミリモル)をジメチルスルホキシド(50g)に溶解した溶液、オキサリルクロリド33.9g(268ミリモル)、ジメチルスルホキシド31.4g(402ミリモル)、ジクロロメタン300ml、トリエチルアミン81.2g(804ミリモル)を使用して反応を行い、化合物(m)を40.6g(収率97%)得た。

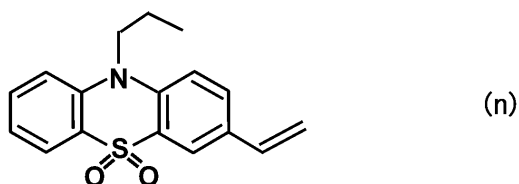
50



【 0 0 7 6 】

〔第 6 工程〕 (m)→(n) :

実施例 1 第 6 工程と同様に、化合物(m)39.2g(130ミリモル)、カリウム第3ブトキシド 17.5g(156ミリモル)、メチルトリフェニルホスホニウムブロミド55.7g(156ミリモル)、テトラヒドロフラン350mlを使用して反応を行い、粗生成物を73.9g得た。ジクロロメタンを溶出液とするカラムクロマトグラフィー（担体：ワコーゲルC300）を行い、トリフェニルホスフィンオキシドを除去することで、黄色固体として化合物(n)を18.0g(収率46%)得た。さらに酢酸エチルを用いて再結晶することで、化合物(n)を16.3g(収率42%)得た。

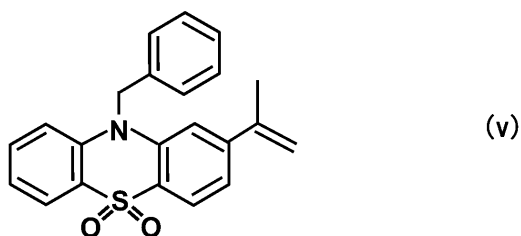
¹H NMR (400MHz, Chloroform-d) δ ppm (TMS) :

- 1.07 (t, J=7.6Hz, 3H, NCH₂CH₂CH₃)
- 1.95 (sext, J=7.6Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₃)
- 4.11 (t, J=7.6Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₃)
- 5.30 (d, J=11.2Hz, 1H, Arに対してtrans-CH₂=CH-Ph)
- 5.78 (d, J=17.6Hz, 1H, Arに対してcis-CH₂=CH-Ph)
- 6.73 (dd, J=11.2Hz, 17.6Hz, 1H, CH₂=CH-Ph)
- 7.23-7.35 (m, 3H, Ar)
- 7.58-7.68 (m, 2H, Ar)
- 8.10-8.16 (m, 2H, Ar)

【 0 0 7 7 】

実施例 3

化合物(v)の製造



化合物(v)は下記の方法により製造した。

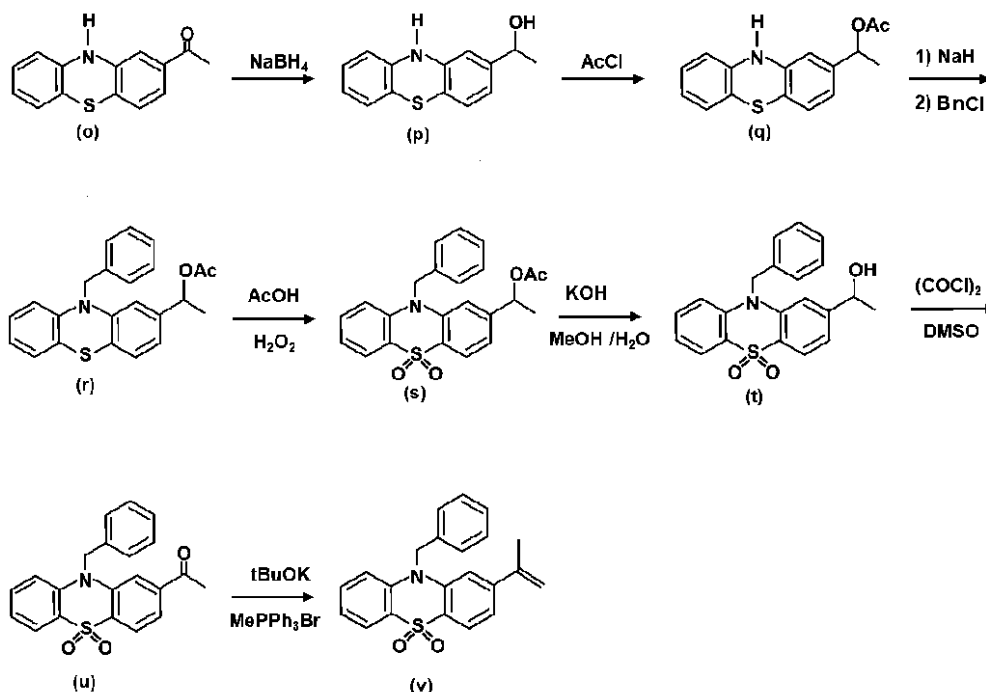
10

20

30

40

50



10

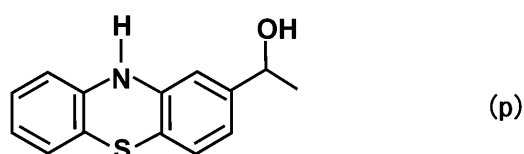
20

【0078】

〔第1工程〕(o)→(p)：

マグネット攪拌子、温度計、ガス排出口および還流冷却管を備えた容量2000mlの四口フラスコに、2-アセチルフェノチアジン(p)(東京化成製品)25.0g(104ミリモル)およびメタノール1000mlを投入した。内温を45～55℃に保ちながら、水素化ホウ素ナトリウム19.6g(518ミリモル)をゆっくり加え、さらに1時間反応させた。減圧下でメタノールを留去し、残渣を酢酸エチルに溶解させた。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で1回洗浄し、次いで無水硫酸マグネシウムで乾燥した後不溶物を口別した。口液から揮発性成分を減圧下で留去し、淡黄色固体として粗生成物を30.0g得た。85重量%エタノールを用いて再結晶を行い、淡黄色の固体として2-(1-ヒドロキシエチル)-10H-フェノチアジン(p)を23.6g(収率94%)得た。

30



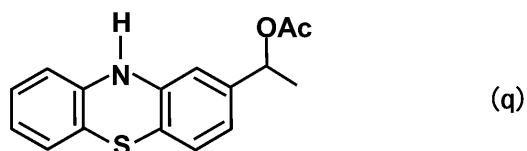
【0079】

〔第2工程〕(p)→(q)：

マグネット攪拌子および温度計を備えた容量500mlの四口フラスコに、化合物(p)21.4g(87.9ミリモル)、ピリジン48.7g(615ミリモル)およびジクロロメタン200mlを投入した。内温を15℃以下に保ちながら、アセチルクロリド34.5g(440ミリモル)を滴下し、さらに1時間反応させた。反応混合物を飽和塩化ナトリウム水溶液に加え、ジクロロメタンで生成物を抽出した。次いで、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、不溶物を口別した。口液から揮発性成分を減圧下で留去し、2-(1-アセトキシエチル)-10H-フェノチアジン(q)を23.7g(収率94%)得た。

40

50

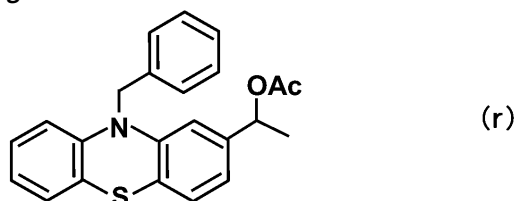


【0080】

〔第3工程〕(q)→(r)：

マグネット攪拌子、温度計およびガス導入口ー排出口を備えた容量500mlの四口フラスコに、化合物(q)23.7g(83.0ミリモル)およびN,N-ジメチルホルムアミド170mlを投入した。窒素雰囲気下で内温を5℃以下に保ちながら、水素化ナトリウム3.0g(125ミリモル)を加え、1時間反応させた。さらに、ベンジルクロリド14.7g(116ミリモル)を加え、60℃で1時間反応を行った。反応混合物を飽和塩化ナトリウム水溶液に加え、酢酸エチルで生成物を抽出した。次いで、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、不溶物を口別した。口液から揮発性成分を減圧下で留去し、粗2-(1-アセトキシエチル)-10-ベンジル-10H-フェノチアジン(r)を34.9g得た。

10



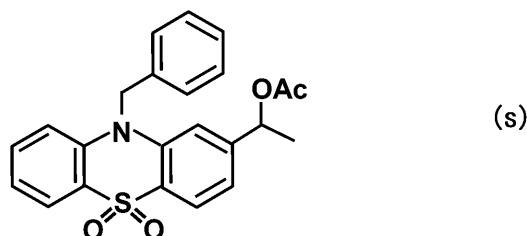
20

【0081】

〔第4工程〕(r)→(s)：

マグネット攪拌子、温度計および還流冷却管を備えた容量500mlの四口フラスコに、第3工程で得られた粗化合物(r)34.9g(約83.0ミリモル)、酢酸50g、30%過酸化水素56g(494ミリモル)およびトルエン300mlを投入した。50℃、60℃、70℃でそれぞれ1時間、さらに80℃で2時間反応を行った。反応混合物の上層を取り出し、揮発性成分を減圧下で留去し、粗生成物を34.0g得た。トルエン／エタノール混合溶媒(v/v=1/1)を用いて再結晶を行い、2-(1-アセトキシエチル)-10-ベンジル-10H-フェノチアジン-5,5-ジオキシド(s)を27.3g(化合物(q)からの収率81%)得た。

30



40

¹H NMR (400MHz, Acetone-d₆) δ ppm (TMS)：

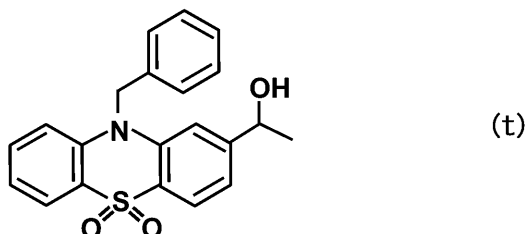
- 1.31 (d, J=6.8Hz, 3H, CH₃CH(OCOCH₃)-Ar)
- 1.85 (s, 3H, CH₃CH(OCOCH₃)-Ar)
- 5.66 (s, 2H, Ar-CH₂)
- 5.78 (q, J=6.8Hz, 1H, CH₃CH(OCOCH₃)-Ar)
- 7.23-7.42 (m, 9H, Ar)
- 7.62 (t, J=8.4Hz, 1H, Ar)
- 8.04 (d, J=8.4Hz, 1H, Ar)
- 8.06 (dd, J=8.4Hz, 1H, Ar)

【0082】

50

〔第5工程〕(s)→(t)：

マグネット攪拌子、温度計および還流冷却管を備えた容量1000mlの四口フラスコに、化合物(s)26.9g(66.0ミリモル)、水酸化カリウム18.5g(330ミリモル)、メタノール500mlおよび水150mlを投入し、70℃で2時間反応を行った。反応終了後、揮発性成分を減圧下で留去し、残留物に水を加えて、ジクロロメタンで生成物を抽出した。次いで、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、不溶物を口別した。口液から揮発性成分を減圧下で留去し、粗生成物を23.4g得た。メタノールを用いて再結晶を行い、2-(1-ヒドロキシエチル)-10-ベンジル-10H-フェノチアジン-5,5-ジオキシド(t)を22.2g(収率92%)淡黄色固体として得た。



10

^1H NMR (400MHz, Acetone- d_6) δ ppm (TMS)：

- 1.31 (d, $J=6.8\text{Hz}$, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{-Ar}$)
- 4.40 (d, $J=4.0\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{-Ar}$)
- 4.86 (quint, $J=6.0\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{-Ar}$)
- 5.63 (s, 2H, Ar-CH_2)
- 7.24-7.45 (m, 9H, Ar)
- 7.57-7.63 (m, 1H, Ar)
- 8.01 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H, Ar)
- 8.07 (dd, $J=8.4\text{Hz}$, 2.0Hz , 1H, Ar)

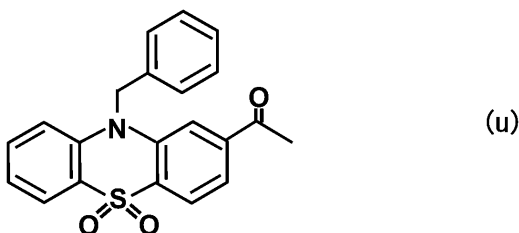
20

【0083】

〔第6工程〕(t)→(u)：

マグネット攪拌子、温度計およびガス導入口—排出口を備えた容量500mlの四口フラスコに、ジクロロメタン330mlおよびオキサリルクロリド14.4g(113ミリモル)を投入した。窒素雰囲気下で反応容器内の温度を-70~-80℃に冷却後、ジメチルスルホキシド13.3g(170ミリモル)をゆっくり滴下して加え、1時間同温度を保った。予めジメチルスルホキシド22gに溶解した化合物(t)20.7g(56.7ミリモル)を加えた後、2時間同温度で反応を行った。トリエチルアミン34g(337ミリモル)を加えた後ゆっくり室温まで昇温し、反応混合物を飽和塩化ナトリウム水溶液に加えた。ジクロロメタンで生成物を抽出し、次いで無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、不溶物を口別した。口液から揮発性成分を減圧下で留去し、粗生成物を29.2g得た。ジクロロメタンを溶出液とするカラムクロマトグラフィーにより、2-アセチル-10-ベンジル-10H-フェノチアジン-5,5-ジオキシド(u)を17.8g(収率86%)淡黄色固体として得た。

30



40

^1H NMR (400MHz, Chloroform- d) δ ppm (TMS)：

- 2.50 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{-Ar}$)
- 5.48 (s, 2H, Ar-CH_2)

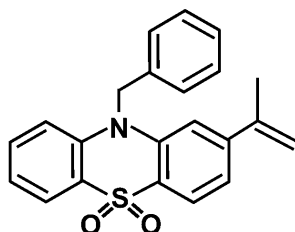
50

7.19 (d, J=8.8 Hz, 3H, Ar)
 7.28-7.40 (m, 4H, Ar)
 7.52 (t, J=7.6 Hz, 1H, Ar)
 7.73 (s, 1H, Ar)
 7.78 (d, J=8.4 Hz, 1H, Ar)
 8.15 (d, J=9.2 Hz, 1H, Ar)
 8.23 (d, J=8.4 Hz, 1H, Ar)

【0084】

〔第7工程〕(u)→(v)：

マグネット攪拌子、温度計およびガス導入口-排出口を備えた容量500mlの四口フラスコに、テトラヒドロフラン200mlを投入し、窒素雰囲気下で容器内温度を0℃以下に冷却した。カリウム第3ブトキシド8.2g(73.5ミリモル)を加えて10分同温度を保持し、次いで、メチルトリフェニルホスホニウムブロミド26.3g(73.5ミリモル)を加え、30分同温度を保持した。これに化合物(u)17.8g(49.0ミリモル)を加え、0℃以下から室温で2時間反応を行った。反応混合物を飽和塩化ナトリウム水溶液に加え、ジクロロメタンで生成物を抽出した。次いで無水硫酸マグネシウムで乾燥した後不溶物を別し、口液から揮発性成分を減圧下で留去し粗生成物を得た。ジクロロメタンを溶出液とするカラムクロマトグラフィー(担体：ワコーゲルC-300)および酢酸エチルを用いた再結晶により、2-(1-メチルエニル)-10-ベンジル-10H-フェノチアジン-5,5'-ジオキシド(v)を8.4g(収率47%)を無色固体として得た。



(v)

¹H NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ ppm (TMS)：

1.96 (s, 3H, CH₂=CH(CH₃)-Ar)
 5.10 (s, 1H, Arに対してtrans-CH₂=C(CH₃)-Ar)
 5.22 (s, 1H, Arに対してcis-CH₂=C(CH₃)-Ar)
 5.43 (s, 2H, Ar-CH₂-)
 7.12-7.42 (m, 9H, Ar)
 7.49 (t, J=8.8 Hz, 1H, Ar)
 8.08 (d, J=8.4 Hz, 1H, Ar)
 8.15 (d, J=7.6 Hz, 1H, Ar)

【0085】

実施例4

温度計、攪拌機、窒素ガス導入管およびジムロート冷却管を備えたセパラブルフラスコ内に、

水	187重量部
ラウリル硫酸ナトリウム	2 //
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	2 //
仕込み単量体混合物	
アクリル酸エチル〔EA〕	97.9 //
フマル酸モノn-ブチル〔MBF〕	1.6 //
実施例1の化合物(g)	0.5 //

を仕込み、窒素ガス置換を行って系内の酸素を十分に除去した後、

ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.008重量部

(富士フィルム和光純薬製品ロングリット)

第3ブチルヒドロパーオキサイド 0.0047 //

(日油製品パーブチルH-69)

を加えて、室温条件下で重合反応を開始させ、重合転化率が90%以上になる迄反応を継続した。得られた水性ラテックスを、10重量%硫酸ナトリウム水溶液で凝析させた後、水洗、乾燥してアクリルゴムAを得た。得られたアクリルゴムAのムーニー粘度 $PML_{1+4}(100^{\circ}C)$ は、36であった。

【0086】

そのモル分率組成は、 1H -NMR(400MHz、Acetone d6、 δ ppm)を用いて、下式より求めたところ、化合物(g)：0.19モル%、EA+MBF：99.81モル%であった。

α ：7.0-8.2ppmのシグナルの積分値

β ：3.2-5.0ppmのシグナルの積分値

化合物(g)(モル%) = $200 \times \alpha / (2\alpha + 7\beta)$

EA+MBF(モル%) = $100 - \text{化合物(g)(モル\%)}$

また、近似的な重量分率組成を下式より求めたところ、化合物(g)：0.5重量%、EA+MBF：99.5重量%であった。

化合物(g)(重量%) = $(\text{化合物(g)(モル\%)} \times 271.34 \times 100) /$

$\{ \text{化合物(g)(モルmol\%)} \times 271.34 + (\text{EA+MBF(モル\%)} \times 100.8) \}$

EA+MBF(重量%) = $100 - \text{化合物(g)(重量\%)}$

【0087】

実施例5

下記仕込み単量体混合物を用いた以外は、実施例4と同様に共重合反応を行い、アクリルゴムBを得た。

仕込み単量体混合物

アクリル酸エチル〔EA〕 97.4 //

フマル酸モノn-ブチル〔MBF〕 1.6 //

実施例1の化合物(g) 1.0 //

【0088】

得られたアクリルゴムBのムーニー粘度 $PML_{1+4}(100^{\circ}C)$ は、27であった。

そのモル分率組成は、化合物(g)：0.34モル%、EA+MBF：99.66モル%であった。

また、近似的な重量分率組成は、化合物(g)：1.0重量%、EA+MBF：99.0重量%であった。

【0089】

実施例6

下記仕込み単量体混合物を用いた以外は、実施例4と同様に共重合反応を行い、アクリルゴムCを得た。得られたアクリルゴムCのムーニー粘度 $PML_{1+4}(100^{\circ}C)$ は、31であった。

仕込み単量体混合物

アクリル酸エチル〔EA〕 97.4 //

フマル酸モノn-ブチル〔MBF〕 1.6 //

実施例2の化合物(n) 1.0 //

【0090】

そのモル分率組成を 1H -NMR(400MHz、Acetone d6、 δ ppm)を用いて、下式より求めたところ、化合物(n)：0.34モル%、EA+MBF：99.66モル%であった。

α ：7.0-8.2ppmのシグナルの積分値

β ：3.2-5.0ppmのシグナルの積分値

化合物(n)(モル%) = $200 \times \alpha / (2\alpha + 7\beta)$

EA+MBF(モル%) = $100 - \text{化合物(n)(モル\%)}$

また、近似的な重量分率組成を下式より求めたところ、化合物(n)：1.0重量%、EA+MBF：99.0重量%であった。

$$\text{化合物(n)(重量\%)} = (\text{化合物(n)(モル\%)} \times 299.39 \times 100) / \\ [\text{化合物(n)(モルmol\%)} \times 299.39 + (\text{EA+MBF(モル\%)}) \times 100.8]$$

$$\text{EA+MBF(重量\%)} = 100 - \text{化合物(n)(重量\%)}$$

【0091】

実施例7

下記仕込み単量体混合物を用いた以外は、実施例4と同様に共重合反応を行い、アクリルゴムDを得た。得られたアクリルゴムDのムーニー粘度 $\text{PML}_{1+4}(100^\circ\text{C})$ は、25であった。

仕込み単量体混合物

アクリル酸エチル〔EA〕	97.9 //
フマル酸モノn-ブチル〔MBF〕	1.6 //
実施例3の化合物(v)	0.5 //

10

【0092】

そのモル分率組成を¹H-NMR(400MHz、Acetone d₆、δ ppm)を用いて、下式より求めたところ、化合物(v)：0.14モル%、EA+MBF：99.86モル%であった。

α：7.0-8.2ppmのシグナルの積分値

β：3.2-5.0ppmのシグナルの積分値

$$\text{化合物(v)(モル\%)} = 100 \times \alpha / (\alpha + 6\beta)$$

$$\text{EA+MBF(モル\%)} = 100 - \text{化合物(v)(モル\%)}$$

また、近似的な重量分率組成は下式より求めたところ、化合物(v)：0.5重量%、EA+MBF：99.5重量%であった。

20

$$\text{化合物(v)(重量\%)} = (\text{化合物(v)(モル\%)} \times 361.34 \times 100) / \\ [\text{化合物(v)(モルmol\%)} \times 361.34 + (\text{EA+MBF(モル\%)}) \times 100.8]$$

$$\text{EA+MBF(重量\%)} = 100 - \text{化合物(v)(重量\%)}$$

【0093】

比較例1

下記仕込み単量体混合物を用いた以外は、実施例4と同様に共重合反応を行い、アクリルゴムEを得た。得られたアクリルゴムEのムーニー粘度 $\text{PML}_{1+4}(100^\circ\text{C})$ は、33であった。

仕込み単量体混合物

アクリル酸エチル〔EA〕	98.4重量部
フマル酸モノn-ブチル〔MBF〕	1.6 //

30

【0094】

実施例8

アクリルゴムA	100重量部
FEFカーボンブラック(東海カーボン製品シーストGS0)	60 //
ステアリン酸(ミヨシ油脂製品TST)	1 //
ポリオキシエチレンステアリルエーテルリン酸 (東邦化学工業製品フォスファノールRL-210)	0.5 //
架橋促進剤(Safic-Alcan社製品Vulcofac ACT55)	1 //
ヘキサメチレンジアミンカーバメート (ユニマテック製品ケミノックスAC6F)	0.6 //

40

以上の各成分の内、アクリルゴムA、FEFカーボンブラック、ステアリン酸およびポリオキシエチレンステアリルエーテルリン酸を、バンパリーミキサで混和した。得られた混和物に残りの各成分をオープンロールで混和し、アクリルゴム組成物を得た。

【0095】

これを、100トンプレス成形機により、180℃で8分間の一次架橋および175℃で4時間のオープン架橋(二次架橋)を行い、厚さ約2mmのシート状架橋物および直径約29mm、高さ約12.5mmの円柱状架橋物を得た。

アクリルゴム組成物の架橋特性およびその架橋物の物性を、次のようにして測定した。

50

ムーニースコーチ試験：JIS K6300準拠(125℃)

東洋精機製作所製ムーニービスコメーターAM-3を用い、最小
ムーニー粘度(MLmin)とスコーチ時間(t5)の値を測定

架橋試験：JIS K6300-2準拠(180℃、12分間)

東洋精機製作所製ロータレス・レオメータRLR-3を用い、ML、MH、
tc(10)およびtc(90)の値を測定

ML：最小トルク

MH：最大トルク

tc(10)：架橋トルクが $ML + (MH - ML) \times 0.1$ に達するまでに要する時間

tc(90)：架橋トルクが $ML + (MH - ML) \times 0.9$ に達するまでに要する時間

常態物性：JIS K6251、JIS K6253準拠

空気加熱老化試験：JIS K6257準拠

(190℃：100時間、200時間、300時間、400時間、500時間)

圧縮永久歪：JIS K6262準拠(175℃：70時間)

【0096】

実施例9

実施例8において、アクリルゴムAの代りにアクリルゴムBが用いられた。

【0097】

実施例10

実施例8において、アクリルゴムAの代りにアクリルゴムCが用いられた。

【0098】

比較例2

実施例8において、アクリルゴムAの代りにアクリルゴムEが用いられた。

【0099】

比較例3

比較例2において、さらに4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(大
内新興化学工業製品ノクラックCD)が0.5重量部添加された。

【0100】

比較例4

比較例2において、さらに4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(大
内新興化学工業製品ノクラックCD)が1.0重量部添加された。

【0101】

以上の実施例8～10および比較例2～4で得られた結果は、次の表に示される。

表

測定結果		実8	実9	実10	比2	比3	比4
ムーニー・スコーチ試験(125℃)							
ML min	(pts)	66	69	62	71	69	68
t5	(分)	2.7	3.3	2.6	2.6	3.1	3.1
架橋試験(180℃)							
tc(10)	(分)	0.50	0.53	0.51	0.49	0.49	0.48
tc(90)	(分)	5.15	5.07	5.10	4.77	4.82	4.81
ML	(N・m)	0.29	0.30	0.30	0.27	0.29	0.28
MH	(N・m)	1.00	1.02	1.00	1.04	1.05	1.03
常態物性							
硬度	(Duro A)	68	68	69	68	67	68
100%モジュラス	(MPa)	5.5	6.0	5.6	5.6	6.0	5.2
破断強度	(MPa)	18.3	17.4	17.8	17.2	17.4	17.5
破断時伸び	(%)	254	245	264	242	236	241
熱老化試験(190℃、100時間)							
硬度変化	(Duro A)	72	76	76	71	71	72

100%モジュラス	(MPa)	3.3	4.1	3.7	3.0	3.6	3.7
破断強度	(MPa)	7.5	8.6	8.5	7.4	10.1	10.9
破断時伸び	(%)	301	268	294	297	293	296
熱老化試験(190℃、200時間)							
硬度変化	(Duro A)	79	82	80	82	78	77
100%モジュラス	(MPa)	3.4	3.8	3.5	3.9	3.0	2.9
破断強度	(MPa)	5.4	6.0	5.7	5.7	5.8	6.3
破断時伸び	(%)	275	264	284	200	293	309
熱老化試験(190℃、300時間)							
硬度変化	(Duro A)	88	88	88	92	87	82
100%モジュラス	(MPa)	5.0	5.2	4.5		5.3	4.2
破断強度	(MPa)	5.4	5.8	5.3	6.9	5.4	5.3
破断時伸び	(%)	135	157	181	51	111	184
熱老化試験(190℃、400時間)							
硬度変化	(Duro A)	90	90	89	94	92	88
100%モジュラス	(MPa)	6.3	5.8				5.3
破断強度	(MPa)	6.6	6.3	6.0	8.8	6.4	5.4
破断時伸び	(%)	82	103	125	23	62	103
熱老化試験(190℃、500時間)							
硬度変化	(Duro A)	96	95	94	96	93	90
100%モジュラス	(MPa)						
破断強度	(MPa)	10.0	8.5	8.1	9.3	10.6	8.2
破断時伸び	(%)	29	40	45	1	17	36
圧縮永久歪							
175℃、70時間	(%)	16	16	16	16	15	15

【0102】

上記の結果から、次のようなことがいえる。

- (1) 本発明のチアノチアジン誘導体化合物は、重合性不飽和単量体との共重合が容易である。
- (2) 加工段階または加工後の実使用段階では、10位のアルキル基またはアラルキル基が分解してアミノ基が遊離し、熱老化防止作用を発現する。
- (3) 本発明のフェノチアジン誘導体化合物が共重合されたエラストマー性高分子材料は、エラストマー性高分子材料の諸特性、特にエラストマー性を示す破断時伸びの点で、耐熱老化性がすぐれている。

10

20

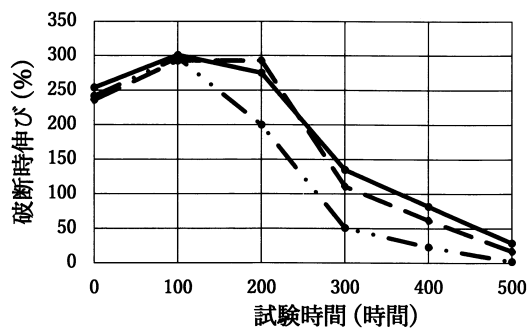
30

40

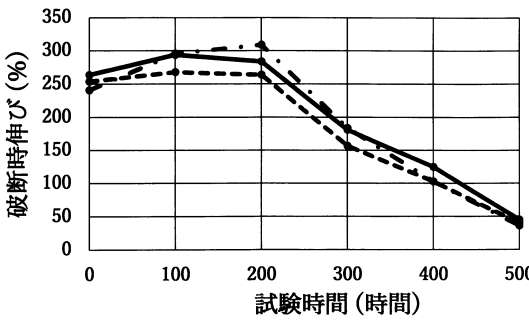
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表 2016-540032 (JP, A)
特表 2008-521947 (JP, A)
米国特許第 8207146 (US, B2)
YANG, L. Y. et al., Synthesis and Characterization of Novel poly(p-Phenylenevinylene) Derivatives Containing Phenothiazine-5-Oxide and Phenothiazine-5,5- Dioxide Moieties, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2007年, Vol. 45, 4291-4299, DOI 10.1002/pola
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08F 28/06
C07D 279/34
CAplus/REGISTRY (STN)