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

特許第3757522号

(P3757522)

(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		
C08K 5/17	(2006.01)	C08K	5/17	
C08L 21/00	(2006.01)	C08L	21/00	
C09K 15/18	(2006.01)	C09K	15/18	
C09K 15/20	(2006.01)	C09K	15/20	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 1　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平9-24460
(22)出願日　平成9年1月24日(1997.1.24)
(65)公開番号　特開平10-204041
(43)公開日　平成10年8月4日(1998.8.4)
審査請求日　平成13年9月7日(2001.9.7)

(73)特許権者　000004385
ＮＯＫ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　中込　誠治
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）

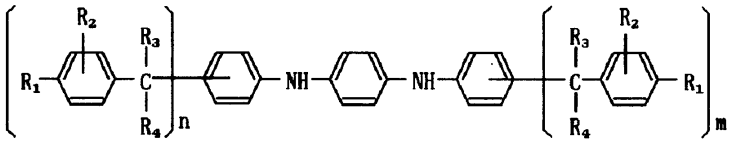
最終頁に続く

(54)【発明の名称】フェニレンジアミン誘導体を有効成分とするアクリルゴム用酸化防止剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

数平均分子量Mnが400以上であり、175℃の加熱空気中に40時間放置したときの重量損失量が30%以下である、一般式



(ここで、R_1およびR_2はそれぞれ水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシル基であり、R_3は水素原子またはメチル基であり、R_4はメチル基またはエチル基であり、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有効成分とするアクリルゴム用酸化防止剤。

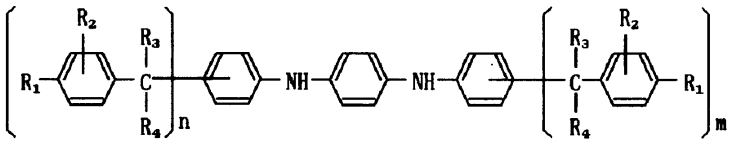
【発明の詳細な説明】

【０００１】

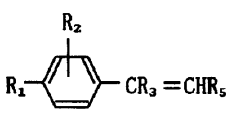
【発明の属する技術分野】

本発明は、フェニレンジアミン誘導体を有効成分とするアクリルゴム用酸化防止剤に関する。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を有効成分とするアクリルゴム用酸化防止剤に関する。

【０００２】
【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。
【０００３】
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、それ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。
【０００４】
【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アクリルゴム用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を提供することにある。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
かかる本発明の目的は、数平均分子量Mnが400以上であり、175℃の加熱空気中に40時間放置したときの重量損失量が30%以下である、一般式



(ここで、R_1およびR_2はそれぞれ水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシル基であり、R_3は水素原子またはメチル基であり、R_4はメチル基またはエチル基であり、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有効成分とするアクリルゴム用酸化防止剤によって達成される。
【０００６】
【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、低級アルキル基または低級アルコキシル基であり、R_3およびR_5はそれぞれ水素原子またはメチル基である)で表わされるスチレン(誘導体)とをプロトン酸触媒の存在下で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スチレン(誘導体)としては、4-(1-プロペニル)-1,2-ジメトキシベンゼン、4-(1-プロペニル)メトキシベンゼン、第3ブチルスチレン、α-メチルスチレン、スチレン等が挙げられ、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倍モル量以上のスチレン(誘導体)を用い、濃硫酸、リン酸等のプロトン酸触媒の存在下で、約100～200℃、好ましくは約130～160℃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。この反応は、一種のフリーデル・クラフト反応であるので、その反応触媒として当然に用いられる塩化アルミニウム触媒の存在下での反応が考えられるが、この場合には未反応原料(N,N´-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン)の有効な分離を行うことができなかった。

【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。スチレン誘導体として、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_4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アクリル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400以上の数平均分子量Mn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30%以下、好ましくは約10%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、それ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、かかる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、アクリルゴム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】

【発明の効果】

本発明によって、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、しかもアクリルゴムへの分散性においてもすぐれていて、従ってアクリル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アクリルゴム製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】

参考例１（酸化防止剤Ａの製造）

容量500mlの三口フラスコ内に、N,N´-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン(大内新興化学製品ノクラックDP)52.0gおよび4-(1-プロペニル)-1,2-ジメトキシベンゼン74.9gを仕込み、攪拌しながら窒素ガス置換を十分に行った後、油浴温度を140℃とした。その後、濃硫酸5gを約30分間かけて滴下ロートより滴下し、滴下終了後も約15時間反応を継続すると、時間と共に溶液粘度は上昇する。反応終了後、反応混合物にトルエンを加えてトルエ

ン溶液とした後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液中に投入して攪拌し、分液ロートを用いて下層(水溶液層)を分離した。トルエン溶液層を液が中性になる迄数回水洗し、最後に上澄液をエバポレーションして、黒褐色の目的物質92.5g(収率75%)を得た。

【００１６】

得られた物質の一定量をとり、175℃の空気循環式オーブン中に40時間放置したが、そのときの重量損失量は5%以下(3.2%)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)：860

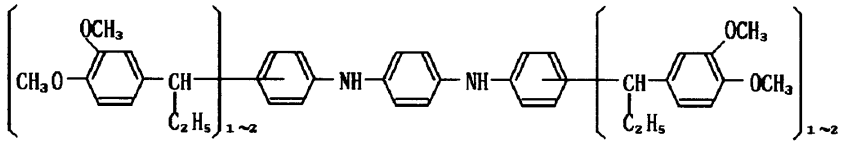
FI-IR(KRS-5結晶板上にキャストして測定)：図１

^{1}H-NMR($CDCl_3$、25℃)：0.9ppm付近(CH_3基)

3.8ppm付近(OCH_3基)

6.7～7.2ppm付近(芳香族H)

推定構造：



【００１７】

参考例２（酸化防止剤Ｂの製造）

参考例１において、N,N´-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン量を78.0gに変更し、また4-(1-プロペニル)-1,2-ジメトキシベンゼンの代わりに99.5gの4-第3ブチルスチレンを用いて同様の反応を行い、黒褐色の目的物質139.0g(収率80%)を得た。

【００１８】

この物質の175℃、40時間における重量損失量は10%以下(6.2%)であり、またTLC法による挙動も参考例１と同様であった。

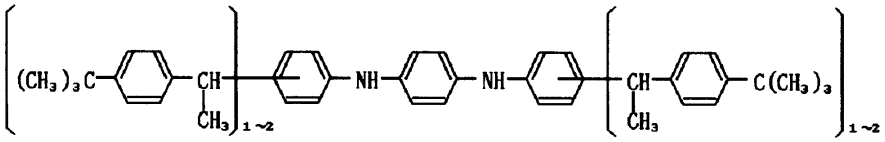
Mn(テトラヒドロフランを溶媒とするGPC法による)：700

FI-IR(KRS-5結晶板上にキャストして測定)：図２

^{1}H-NMR($CDCl_3$、25℃)：1.22ppm付近(CH_3基)

7.1ppm付近(芳香族H)

推定構造：



【００１９】

参考例３（酸化防止剤Ｃの製造）

参考例１において、4-(1-プロペニル)-1,2-ジメトキシベンゼンの代わりにアネトール(p-メトキシプロペニルベンゼン)62.2gを用いて同様の反応を行い、黒褐色の目的物質94.6g(収率85%)を得た。

【００２０】

この物質の175℃、40時間における重量損失量は10%以下(8.6%)であり、またTLC法による挙動も参考例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)：704

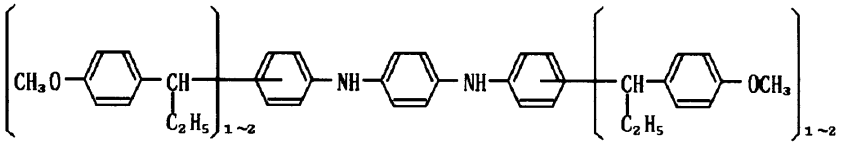
FI-IR(KRS-5結晶板上にキャストして測定)：図３

^{1}H-NMR($CDCl_3$、25℃)：0.88ppm付近(CH_3基)

3.8ppm付近(OCH_3基)

6.8～7.2ppm付近(芳香族H)

推定構造：



【００２１】

参考例４（酸化防止剤Ｄの製造）

参考例１において、4-(1-プロペニル)-1,2-ジメトキシベンゼンの代わりにα-メチルスチレン76.0gを用いて同様の反応を行い、黒褐色の目的物質84.6g(収率85%)を得た。

【００２２】

この物質の175℃、40時間における重量損失量は10%以下(8.2%)であり、またTLC法による挙動も参考例１と同様であった。

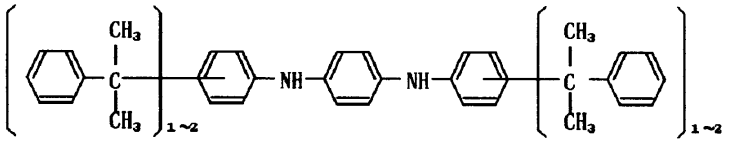
Mn(テトラヒドロフランを溶媒とするGPC法による)：500

FI-IR(KRS-5結晶板上にキャストして測定)：図４

^{1}H-NMR($CDCl_3$、25℃)：1.6ppm付近(CH_3基)

6.7～7.3ppm付近(芳香族H)

推定構造：



【００２３】

参考例５

参考例４において、濃硫酸触媒の代わりに塩化アルミニウム触媒を用いると、反応混合物中に原料のN,N´-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミンが30%以上残っており、この未反応原料を精製法によって分離除去することは困難であった。

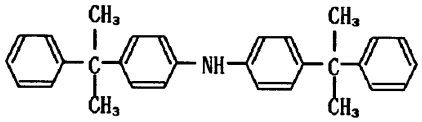
【００２４】

実施例１～４、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スタイトPA404K)	100重量部	
HAFカーボンブラック	60 〃	
ステアリン酸	1 〃	
酸化防止剤A	2 〃	(実施例１)
〃 B	2 〃	(実施例２)
〃 C	2 〃	(実施例３)
〃 D	2 〃	(実施例４)
〃 E	2 〃	(比較例１)
〃 F	2 〃	(比較例２)
ステアリン酸ナトリウム(花王製品NSソープ)	0.25 〃	
ステアリン酸カリウム(日本油脂製品ノンサールSK-1)	0.25 〃	
イオウ	0.2 〃	

注）酸化防止剤Ｅ：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Ｆ：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℃の熱風循環オーブン中で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。

【００２５】

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。

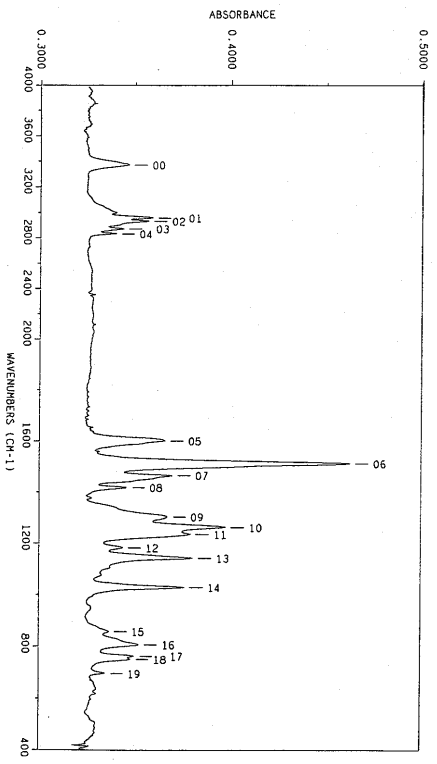
	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
[常態物性]						
硬さ (JIS A)	65	64	66	65	64	65
引張強さ (MPa)	14.6	14.3	14.8	14.3	14.2	14.4
100%モジュラス(MPa)	4.9	4.6	5.0	4.9	4.7	4.8
伸び (%)	230	240	240	225	230	240
[耐熱老化性試験]						
硬さ変化（ポイント）	+4	+4	+5	+6	+8	+11
引張強さ変化率 (%)	-10	-10	-15	-16	-23	-20
伸び変化率 (%)	+2	+4	+6	+8	+11	-2
[圧縮永久歪]						
150℃、70時間 (%)	22	24	25	27	29	32

上記耐熱老化性試験の結果から、本発明に係る酸化防止剤を用いた場合には、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。

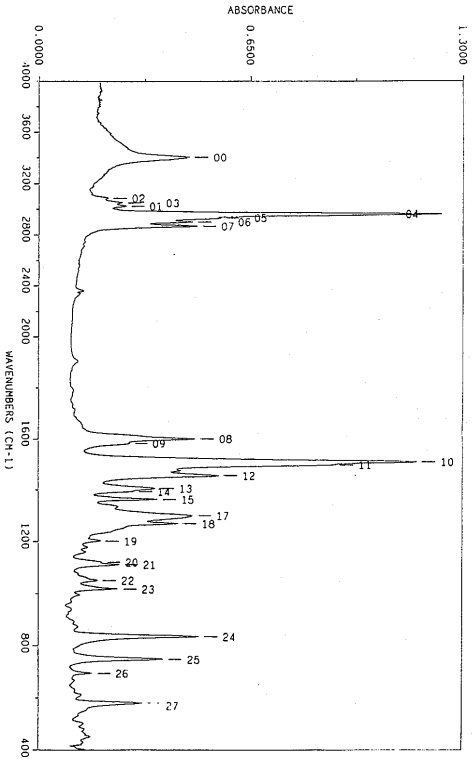
【図面の簡単な説明】

【図１】　酸化防止剤Ａの赤外線吸収スペクトルである。
【図２】　酸化防止剤Ｂの赤外線吸収スペクトルである。
【図３】　酸化防止剤Ｃの赤外線吸収スペクトルである。
【図４】　酸化防止剤Ｄの赤外線吸収スペクトルである。

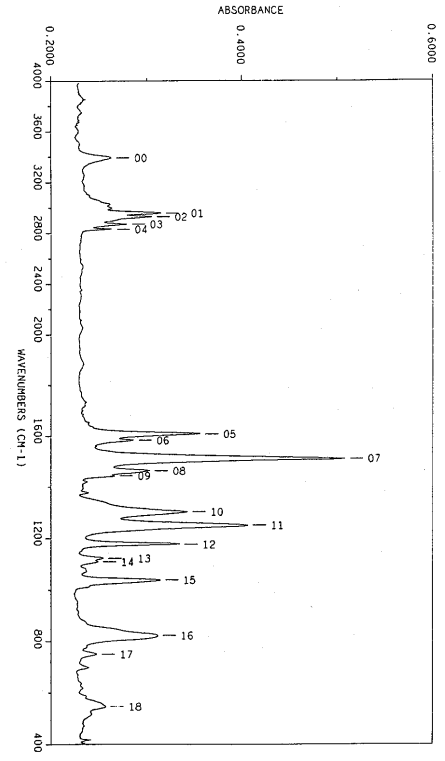
【図１】


ABSORBANCE
0.3000
0.4000
0.5000
WAVENUMBERS (CM-1)
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400
00
01
02
03
04
05
06
07
08
09
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19

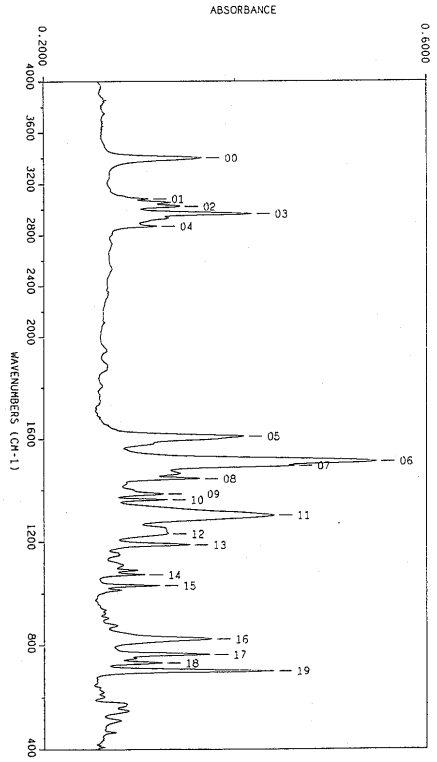
【図２】


ABSORBANCE
0.0000
0.6500
1.3000
WAVENUMBERS (CM-1)
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400
00
01
02
03
04
05
06
07
08
09
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27

【図３】


ABSORBANCE
0.2000
0.4000
0.6000
WAVENUMBERS (CM-1)
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400
00
01
02
03
04
05
06
07
08
09
10
11
12
13
14
15
16
17
18

【図４】


ABSORBANCE
0.2000
0.6000
WAVENUMBERS (CM-1)
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400
00
01
02
03
04
05
06
07
08
09
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C08K 5/00
C08L 21/00
C09K 15/00
CA(STN)
REGISTRY(STN)