

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6377955号  
(P6377955)

(45) 発行日 平成30年8月22日 (2018. 8. 22)

(24) 登録日 平成30年8月3日 (2018. 8. 3)

|               |        |            |         |        |  |
|---------------|--------|------------|---------|--------|--|
| (51) Int. Cl. |        |            | F I     |        |  |
| C O 8 L       | 7/00   | (2006. 01) | C O 8 L | 7/00   |  |
| C O 8 L       | 9/00   | (2006. 01) | C O 8 L | 9/00   |  |
| C O 8 K       | 5/16   | (2006. 01) | C O 8 K | 5/16   |  |
| B 6 O C       | 1/00   | (2006. 01) | B 6 O C | 1/00   |  |
| C O 7 C       | 237/10 | (2006. 01) | C O 7 C | 237/10 |  |

請求項の数 7 (全 28 頁) 最終頁に続く

|           |                               |           |                                         |
|-----------|-------------------------------|-----------|-----------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2014-106398 (P2014-106398)  | (73) 特許権者 | 000005278                               |
| (22) 出願日  | 平成26年5月22日 (2014. 5. 22)      |           | 株式会社ブリヂストン                              |
| (65) 公開番号 | 特開2015-221858 (P2015-221858A) |           | 東京都中央区京橋三丁目 1 番 1 号                     |
| (43) 公開日  | 平成27年12月10日 (2015. 12. 10)    | (73) 特許権者 | 000206901                               |
| 審査請求日     | 平成29年1月11日 (2017. 1. 11)      |           | 大塚化学株式会社                                |
|           |                               |           | 大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 2 7 号             |
|           |                               | (74) 代理人  | 100147485                               |
|           |                               |           | 弁理士 杉村 憲司                               |
|           |                               | (74) 代理人  | 100119530                               |
|           |                               |           | 弁理士 富田 和幸                               |
|           |                               | (72) 発明者  | 斉木 彩                                    |
|           |                               |           | 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 |

最終頁に続く

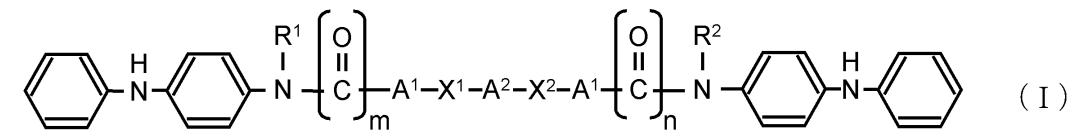
(54) 【発明の名称】 ゴム組成物、タイヤ、ビスアニリノ化合物及び老化防止剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選択される少なくとも一種のゴム成分に対して、下記式 (I) :

【化 1】



[式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、m及びnは0又は1の整数を表し、A<sup>1</sup>は炭素数1～7のアルキレン基を表し、A<sup>2</sup>は炭素数1～8のアルキレン基を表し、X<sup>1</sup>は酸素原子又は-NR<sup>3</sup>-の基を表し、X<sup>2</sup>は酸素原子又は-NR<sup>4</sup>-の基を表し、ここで、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基であるか、又はR<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が一緒になって炭素数1～4のアルキレン基を形成してもよい]で表されるビスアニリノ化合物を少なくとも一種配合してなることを特徴とするゴム組成物。

【請求項 2】

前記式 (I) で表されるビスアニリノ化合物のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>がそれぞれ独立して炭素数3～6のアルキル基であり、m及びnが0であり、A<sup>1</sup>が炭素数1～4のアルキレン基で

あり、 $A^2$ が炭素数5～8のアルキレン基であり、 $X^1$ 及び $X^2$ が酸素原子である、請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項3】

前記式(I)で表されるビスアニリノ化合物の配合量が、ゴム成分100質量部に対して0.2～10質量部の範囲である請求項1又は2に記載のゴム組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか一項に記載のゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに適用したことを特徴とするタイヤ。

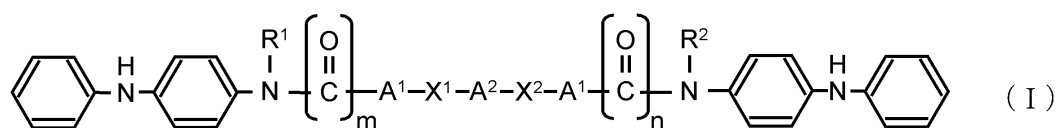
【請求項5】

前記タイヤ部材がトレッド及びサイドウォールの少なくとも一方である請求項4に記載のタイヤ。

【請求項6】

下記式(I)：

【化2】



[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～6のアルキル基であり、 $m$ 及び $n$ は0又は1の整数を表し、 $A^1$ は炭素数1～7のアルキレン基を表し、 $A^2$ は炭素数1～8のアルキレン基を表し、 $X^1$ は酸素原子又は $-NR^3-$ の基を表し、 $X^2$ は酸素原子又は $-NR^4-$ の基を表し、ここで、 $R^3$ 及び $R^4$ は、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基であるか、又は $R^3$ 及び $R^4$ が一緒になって炭素数1～4のアルキレン基を形成してもよい]で表されるビスアニリノ化合物。

【請求項7】

請求項6に記載のビスアニリノ化合物からなる天然ゴム及びジエン系合成ゴム用の老化防止剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム組成物及びタイヤに関し、特には、タイヤのトレッドゴムやサイドウォールゴムに使用するのに好適なゴム組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、天然ゴムやジエン系合成ゴムを原料としたゴム物品は、オゾン環境下にさらされることにより経時的に劣化し、その表面にクラックが発生し得る。このクラックは、ゴム物品が静的応力及び動的応力を受け続けることにより更に進行し、結果的にゴム物品が破壊に至ってしまう。

【0003】

上記オゾンによるき裂の発生及び進行を防止ないし抑制するために、ゴム物品、特にタイヤのトレッドゴムやサイドウォールゴムには、老化防止剤として、 $N-(1,3\text{-ジメチルブチル})-N'$ -フェニル- $p$ -フェニレンジアミン等のアミン系老化防止剤を配合したゴム組成物を適用するのが一般的となっている(特許文献1,2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特表2010-509415号公報

【特許文献2】特表2010-536952号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、ゴム物品に上述のアミン系老化防止剤を用いると、時間の経過に伴ってかかる老化防止剤がゴム表面に移行し、ゴム表面の変色や汚染をもたらすいわゆるブルームが発生し易く、ゴム物品の外観を損ねるおそれがある。

また、近年、ゴム物品の耐オゾン性等の耐候性のさらなる向上が求められ、特に、タイヤ製造においては、低燃費化及び省資源化を目的として各部材のゲージ厚をより薄くする取り組みが行われている。このような状況下、上述のアミン系老化防止剤を配合した従来のゴム組成物に比べ、耐候性が一層高いゴム組成物が求められる。

【0006】

10

そこで、本発明の目的は、従来のゴム組成物よりも耐候性が高い上、ゴム物品の表面の変色を抑制することが可能なゴム組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、耐候性が高い上、ゴム物品の表面の変色が抑制されたタイヤを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

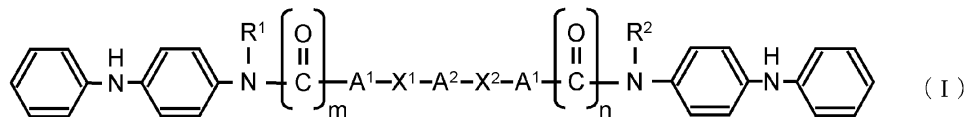
本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、ゴム成分に特定構造の化合物を配合することで、耐候性が高い上、ゴム物品の表面の変色を抑制することが可能なゴム組成物が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

即ち、本発明のゴム組成物は、天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選択される少なくとも一種のゴム成分に対して、下記式（I）：

20

【化1】



〔式中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 $m$ 及び $n$ は0又は1の整数を表し、 $A^1$ は炭素数1～7のアルキレン基を表し、 $A^2$ は炭素数1～8のアルキレン基を表し、 $X^1$ は酸素原子、硫黄原子又は $-\text{NR}^3-$ の基を表し、 $X^2$ は酸素原子、硫黄原子又は $-\text{NR}^4-$ の基を表し、ここで、 $R^3$ 及び $R^4$ は、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基であるか、又は $R^3$ 及び $R^4$ が一緒になって炭素数1～4のアルキレン基を形成してもよい〕で表されるビスアニリノ化合物を少なくとも一種配合してなることを特徴とする。本発明のゴム組成物は、老化防止剤として、かかるビスアニリノ化合物が配合されているため、従来のゴム組成物よりも耐候性が大幅に向上し、なおかつゴム物品の表面の変色を抑制することができる。

30

【0009】

本発明のゴム組成物は、十分な耐候性の向上及び変色の防止の観点から、前記式（I）で表されるビスアニリノ化合物の $R^1$ 及び $R^2$ がそれぞれ独立して炭素数3～6のアルキル基であり、 $m$ 及び $n$ が0であり、 $A^1$ が炭素数1～4のアルキレン基であり、 $A^2$ が炭素数5～8のアルキレン基であり、 $X^1$ 及び $X^2$ が酸素原子であることが好ましい。

40

【0010】

本発明のゴム組成物は、前記式（I）で表されるビスアニリノ化合物の配合量が、ゴム成分100質量部に対して0.2～10質量部の範囲であることが好ましい。前記ビスアニリノ化合物の配合量をかか範囲とすることにより、その消費量を抑えつつ十分な耐候性の向上及び変色の抑制をもたらすことができる。

【0011】

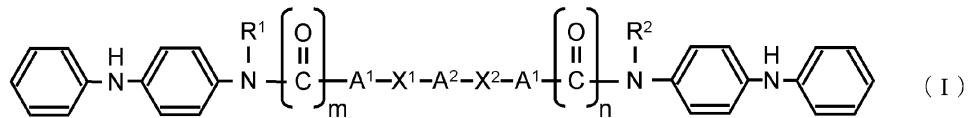
本発明のタイヤは、前記ゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに適用したことを特徴とし、好ましくは、前記タイヤ部材がトレッド及びサイドウォールの少なくとも一方である。かかるタイヤは、耐候性が高い上、ゴム物品の表面の変色が抑制されている。

50

## 【0012】

本発明のビスアニリノ化合物は、下記式（I）：

## 【化2】



〔式中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～6のアルキル基であり、 $m$ 及び $n$ は0又は1の整数を表し、 $A^1$ は炭素数1～7のアルキレン基を表し、 $A^2$ は炭素数1～8のアルキレン基を表し、 $X^1$ は酸素原子、硫黄原子又は $-NR^3-$ の基を表し、 $X^2$ は酸素原子、硫黄原子又は $-NR^4-$ の基を表し、ここで、 $R^3$ 及び $R^4$ は、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基であるか、又は $R^3$ 及び $R^4$ が一緒になって炭素数1～4のアルキレン基を形成してもよい〕で表されるビスアニリノ化合物である。また、本発明の老化防止剤は、天然ゴム及びジエン系合成ゴム用であって、前記ビスアニリノ化合物からなることを特徴とする。

10

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明によれば、従来のゴム組成物よりも耐候性が高い上、ゴム物品の表面の変色を抑制することが可能なゴム組成物、並びに、耐候性が高い上、ゴム物品の表面の変色が抑制されたタイヤを提供することができる。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0014】

## &lt;ゴム組成物&gt;

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム組成物は、天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選択される少なくとも一種のゴム成分に対して、上記式（I）で表されるビスアニリノ化合物を少なくとも一種配合してなることを特徴とする。

## 【0015】

## &lt;&lt;ゴム成分&gt;&gt;

本発明のゴム組成物に用いるゴム成分としては、天然ゴム（NR）及びジエン系合成ゴムが挙げられ、該ジエン系合成ゴムとしては、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）等が挙げられる。これらゴム成分は、1種を単独で使用でき、又は必要に応じて2種以上を組み合わせ使用することができる。

30

## 【0016】

## &lt;&lt;ビスアニリノ化合物&gt;&gt;

本発明のゴム組成物は、前記式（I）で表されるビスアニリノ化合物を少なくとも一種配合してなる。ここで、前記式（I）中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 $m$ 及び $n$ は0又は1の整数を表し、 $A^1$ は炭素数1～7のアルキレン基を表し、 $A^2$ は炭素数1～8のアルキレン基を表し、 $X^1$ は酸素原子、硫黄原子又は $-NR^3-$ の基を表し、 $X^2$ は酸素原子、硫黄原子又は $-NR^4-$ の基を表し、ここで、 $R^3$ 及び $R^4$ は、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基であるか、又は $R^3$ 及び $R^4$ が一緒になって炭素数1～4のアルキレン基を形成してもよい。

40

本発明のゴム組成物に用いる前記式（I）で表されるビスアニリノ化合物は、従来の老化防止剤に比べて分子量が高く、また、前記式（I）に示されるように、特有で且つ比較的長い鎖長部分を有するブリッチ部位、即ち「 $-A^1-X^1-A^2-X^2-A^1-$ 」によって構成される部位を有する。そして、かかるビスアニリノ化合物は、高い分子量及び特有のブリッチ部位の存在によって、ゴム組成物における拡散速度が低減され、ゴム表面への移行がより抑制されるものと考えられる。

前記式（I）で表されるビスアニリノ化合物は、天然ゴム及びジエン系合成ゴム等のゴ

50

ム成分に対して優れた老化防止効果を有しており、ゴム成分用の老化防止剤として使用することができる。

【0017】

本明細書で使用される各基は、次の通りである。

炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基等の炭素数1～4の直鎖状、分岐鎖状又は環状アルキル基が挙げられる。

炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、前記1～4のアルキル基で例示した基に、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基等の各種ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、4-メチル-2-ペンチル基、シクロヘキシル基等の各種ヘキシル基等を加えた炭素数1～6の直鎖状、分岐鎖状又は環状アルキル基が挙げられる。

炭素数3～5のアルキル基としては、前記炭素数1～6のアルキル基として例示した基のうち、炭素数3～5の直鎖状、分岐鎖状又は環状アルキル基が挙げられる。

炭素数3～6のアルキル基としては、前記炭素数1～6のアルキル基として例示した基のうち、炭素数3～6の直鎖状、分岐鎖状又は環状アルキル基が挙げられる。

炭素数1～3のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ジメチルメチレン基等の直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～3のアルキレン基を挙げることができる。

炭素数1～4のアルキレン基としては、前記1～3のアルキレン基で例示した基に、2-メチルトリメチレン基、テトラメチレン基等を加えた直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～4のアルキレン基を挙げることができる。

炭素数1～7のアルキレン基としては、前記1～4のアルキレン基で例示した基に、例えば、ペンタメチレン基、2, 2-ジメチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、1, 4-ジメチルテトラメチレン基、ヘプタメチレン基等を加えた直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～7のアルキレン基を挙げることができる。

炭素数1～8のアルキレン基としては、前記1～7のアルキレン基で例示した基に、各種オクタメチレン基等を加えた直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～8のアルキレン基を挙げることができる。

炭素数5～8のアルキレン基としては、前記炭素数1～8のアルキレン基として例示した基のうち、炭素数5～8の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基が挙げられる。

炭素数6～7のアルキレン基としては、前記炭素数1～8のアルキレン基として例示した基のうち、炭素数6～7の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基が挙げられる。

【0018】

式(I)で表されるビスアニリノ化合物における $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1～6のアルキル基であるが、十分な耐候性の向上及び変色の防止の観点から、それぞれ独立して炭素数3～6のアルキル基であるのが好ましく、それぞれ独立して炭素数3～5のアルキル基であるのがより好ましい。

【0019】

また、式(I)で表されるビスアニリノ化合物における $m$ 及び $n$ は、0又は1の整数であるが、十分な耐候性の向上及び変色の防止の観点から、いずれも0であるのが好ましい。

【0020】

また、式(I)で表されるビスアニリノ化合物における $A^1$ は炭素数1～7のアルキレン基であるが、十分な耐候性の向上及び変色の防止の観点から、炭素数1～4のアルキレン基であるのが好ましく、炭素数1～3のアルキレン基であるのがより好ましく、メチレン基又はエチレン基であるのが特に好ましい。また、式(I)で表されるビスアニリノ化合物における $A^2$ は炭素数1～8のアルキレン基であるが、十分な耐候性の向上及び変色の防止の観点から、炭素数5～8のアルキレン基であるのが好ましく、炭素数6～7のア

ルキレン基であるのがより好ましい。

#### 【0021】

更に、式(I)で表されるビスアニリノ化合物において、 $X^1$ は酸素原子、硫黄原子又は $-NR^3-$ の基であり、 $X^2$ は酸素原子、硫黄原子又は $-NR^4-$ の基であり、ここで、 $R^3$ 及び $R^4$ は、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基であるか、又は $R^3$ 及び $R^4$ が一緒になって炭素数1～4のアルキレン基を形成してもよい。ここで、アルキル基は、直鎖状、分枝鎖状及び環状の何れであってもよい。なお、 $R^3$ 及び $R^4$ が一緒になってアルキレン基を形成する場合においては、 $X^1$ 、 $A^2$ 、及び $X^2$ により、環状構造が形成された状態となっている。前記 $X^1$ は、十分な耐候性の向上及び変色の防止の観点から、酸素原子又は $-NR^3-$ の基であるのが好ましく、酸素原子であるのがより好ましい。また、前記 $X^2$ は、十分な耐候性の向上及び変色の防止の観点から、酸素原子又は $-NR^4-$ の基であるのが好ましく、酸素原子であるのがより好ましい。

10

#### 【0022】

このような化合物としては、例えば、N, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-3, 3'-(ヘキサン-1, 6-ジイルジイミノ)ジプロパンアミド、N, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-2, 2'-[ヘキサン-1, 6-ジイルビス(スルファンジイル)]ビスアセトアミド、N, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-N, N'-ジイソプロピル-2, 2'-[ヘキサン-1, 6-ジイルビス(スルファンジイル)]ビスアセトアミド、N, N'-ビス[2-(4-アニリノアニリノ)エチル]-N, N'-ジメチルエタン-1, 2-ジアミン、N, N'-ビス{2-[ (4-アニリノフェニル) (イソプロピル) アミノ] エチル}-N, N'-ジメチルエタン-1, 2-ジアミン、N', N''-ジフェニル-N, N''-[ヘキサン-1, 6-ジイルビス(オキシエチレン)]ジベンゼン-1, 4-ジアミン、N, N''-ジイソプロピル-N', N''-ジフェニル-N, N''-[ヘキサン-1, 6-ジイルビス(オキシエチレン)]ジベンゼン-1, 4-ジアミン、N', N''-ジフェニル-N, N''-[エチレンビス(オキシペンタン-5, 2-ジイル)]ジベンゼン-1, 4-ジアミン、N, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-N, N'-ジイソプロピル-2, 2'-(ブタン-1, 4-ジイルジオキシ)ビスアセトアミド、N, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-2, 2'-[ブタン-1, 4-ジイルビス(スルファンジイル)]ビスアセトアミド、N, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-N, N'-ジイソプロピル-2, 2'-[ブタン-1, 4-ジイルビス(スルファンジイル)]ビスアセトアミド、N, N''-ジイソプロピル-N', N''-ジフェニル-N, N''-(ピペラジン-1, 4-ジイルジエチレン)ジベンゼン-1, 4-ジアミン、N', N''-ジフェニル-N, N''-[2-メチルプロパン-1, 3-ジイルビス(オキシエチレン)]ジベンゼン-1, 4-ジアミン、N, N''-ジイソプロピル-N', N''-ジフェニル-N, N''-[ (2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジイル)ビス(オキシエチレン)]ジベンゼン-1, 4-ジアミン、N, N''-ジイソプロピル-N', N''-ジフェニル-N, N''-[ブタン-1, 4-ジイルビス(オキシエチレン)]ジベンゼン-1, 4-ジアミン等を挙げることができ、これらの中でもN', N''-ジフェニル-N, N''-[ヘキサン-1, 6-ジイルビス(オキシエチレン)]ジベンゼン-1, 4-ジアミン、N, N''-ジイソプロピル-N', N''-ジフェニル-N, N''-[ヘキサン-1, 6-ジイルビス(オキシエチレン)]ジベンゼン-1, 4-ジアミン、N', N''-ジフェニル-N, N''-[エチレンビス(オキシペンタン-5, 2-ジイル)]ジベンゼン-1, 4-ジアミン、N', N''-ジフェニル-N, N''-[2-メチルプロパン-1, 3-ジイルビス(オキシエチレン)]ジベンゼン-1, 4-ジアミンが好ましい。

20

30

40

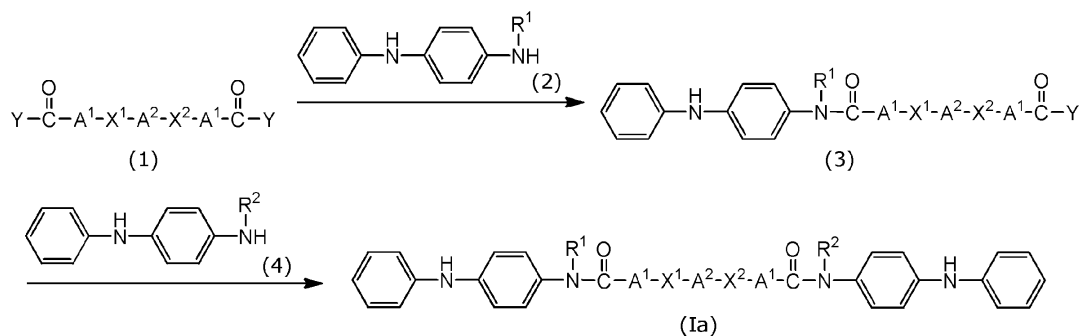
#### 【0023】

ここで、式(I)で表されるビスアニリノ化合物は、下記の反応式-1乃至反応式-5に示される反応により製造することができる。

#### 【0024】

## 【化 3】

(反応式-1)



10

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $X^1$ 及び $X^2$ は前記に同じ。 $Y$ はハロゲン原子を表す。]

## 【0025】

反応式-1によれば、式(1)で表される酸ハライド化合物を式(2)で表されるアニリン化合物に作用させて式(3)で表されるアミド化合物を製造し、次いで式(4)で表されるアニリン化合物を同様に作用させて式(Ia)で表されるジアミド化合物を製造することができる。式(Ia)で表されるジアミド化合物は、本発明の式(I)で表されるビスアニリノ化合物に包含される化合物である。

## 【0026】

20

これらの各反応は、溶媒中で行われ、使用される溶媒としては、反応に対して不活性な溶媒である限り公知の溶媒を広く使用することができ、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、1, 2-ジメトキシエタン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等を挙げることができる。これらの溶媒は、1種を単独で使用でき、又は必要に応じて2種以上を混合して使用することができる。

これらの溶媒は、式(2)又は式(4)で表されるアニリン化合物1重量部に対して、通常1～500重量部程度、好ましくは5～100重量部程度使用すればよい。

30

## 【0027】

式(1)で表される酸ハライド化合物を式(2)で表されるアニリン化合物を作用させる反応においては、式(1)で表される酸ハライド化合物に対して、式(2)で表されるアニリン化合物を通常0.5～1.2当量、好ましくは0.8～1当量となるような量で反応させればよい。

式(3)で表される酸ハライド化合物を式(4)で表されるアニリン化合物を作用させる反応においては、式(3)で表される酸ハライド化合物に対して、式(4)で表されるアニリン化合物を通常0.8～2当量、好ましくは1～1.5当量となるような量で反応させればよい。

40

また、式(1)で表される酸ハライド化合物を式(2)で表されるアニリン化合物を作用させる反応においては、式(1)で表される酸ハライド化合物に対して、塩基としてピリジン、*N*, *N*-ジメチル-4-アミノピリジン、ピラジン、2, 6-ルチジン等の芳香族アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピロリジン、ペペリジン、ペペラジン等の脂肪族アミンを用いても良い。これらの塩基は式(2)で表されるアニリン化合物に対して通常0.5～1.2当量、好ましくは0.8～1当量となるような量で反応させればよい。

式(3)で表される酸ハライド化合物を式(4)で表されるアニリン化合物を作用させる反応においては、式(3)で表される酸ハライド化合物に対して、塩基としてピリジン、*N*, *N*-ジメチル-4-アミノピリジン、ピラジン、2, 6-ルチジン等の芳香族アミ

50

ン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等の脂肪族アミンを用いても良い。これらの塩基は式(4)で表されるアニリン化合物に対して通常0.8～2当量、好ましくは1～1.5当量となるような量で反応させればよい。

なお、置換基 $R^1$ 及び $R^2$ が同一である場合は、式(2)で表されるアニリン化合物を式(1)で表される酸ハライド化合物に対して2当量以上用いて一段階反応で式(Ia)で表されるジアミド化合物とすることもできる。

#### 【0028】

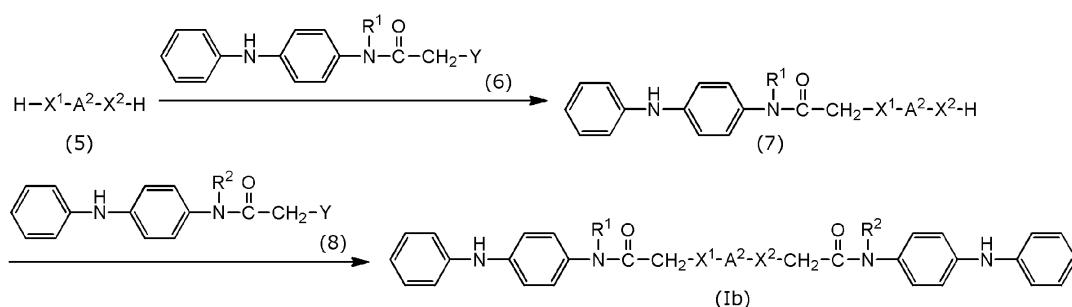
これらの反応は、通常 $-78^{\circ}\text{C}$ から使用する溶媒の沸点温度までの範囲内で行うことができるが、通常 $-10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは室温付近とすればよい。

反応時間は反応温度等により異なり一概には言えないが、通常0.5～24時間程度で該反応は完結する。

#### 【0029】

#### 【化4】

(反応式-2)



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 及びYは前記に同じ。]

#### 【0030】

反応式-2によれば、式(6)で表されるハロアセトアミド化合物を式(5)で表される化合物に作用させて式(7)で表されるアミド化合物を製造し、次いで式(8)で表されるハロアセトアミド化合物に同様に作用させて式(Ib)で表されるジアミド化合物を製造することができる。式(Ib)で表されるジアミド化合物は、本発明の式(I)で表されるビスアニリノ化合物に包含される化合物である。

#### 【0031】

これらの各反応は、溶媒中で行われ、使用される溶媒としては、反応に対して不活性な溶媒である限り公知の溶媒を広く使用することができ、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等を挙げることができる。これらの溶媒は、1種を単独で使用でき、又は必要に応じて2種以上を混合して使用することができる。

これらの溶媒は、式(5)で表される化合物又は式(7)で表されるアミド化合物1重量部に対して、通常1～500重量部程度、好ましくは5～100重量部程度使用すればよい。

#### 【0032】

式(6)で表されるハロアセトアミド化合物を式(5)で表される化合物に作用させる反応においては、式(5)で表される化合物に対して、式(6)で表されるハロアセトアミド化合物を通常0.5～1.2当量、好ましくは0.8～1当量となるような量で反応させればよい。

式(8)で表されるハロアセトアミド化合物を式(7)で表されるアミド化合物を作用

10

20

30

40

50

させる反応においては、式（７）で表されるアミド化合物に対して、式（８）で表されるハロアセトアミド化合物を通常０．８～２当量、好ましくは１～１．５当量となるような量で反応させればよい。

また、式（６）で表されるハロアセトアミド化合物を式（５）で表される化合物に作用させる反応においては、式（５）で表される化合物に対して、塩基として水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、*n*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキサメチルジシラジド等を用いても良い。これらの塩基は式（５）で表される化合物に対して通常０．５～２．２当量、好ましくは０．５～１当量となるような量で反応させればよい。

式（８）で表されるハロアセトアミド化合物を式（７）で表されるアミド化合物を作用させる反応においては、式（７）で表される化合物に対して、塩基として水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、*n*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキサメチルジシラジド等を用いても良い。これらの塩基は式（７）で表される化合物に対して通常０．５～１．２当量、好ましくは０．８～１当量となるような量で反応させればよい。これらの塩基は式（４）で表されるアニリン化合物に対して通常０．５～２．２当量、好ましくは０．５～１当量となるような量で反応させればよい。

なお、置換基  $R^1$  及び  $R^2$  が同一である場合は、式（６）で表されるハロアセトアミド化合物を式（５）で表される化合物に対して２当量以上用いて一段階反応で式（Ｉｂ）で表されるジアミド化合物とすることもできる。

#### 【００３３】

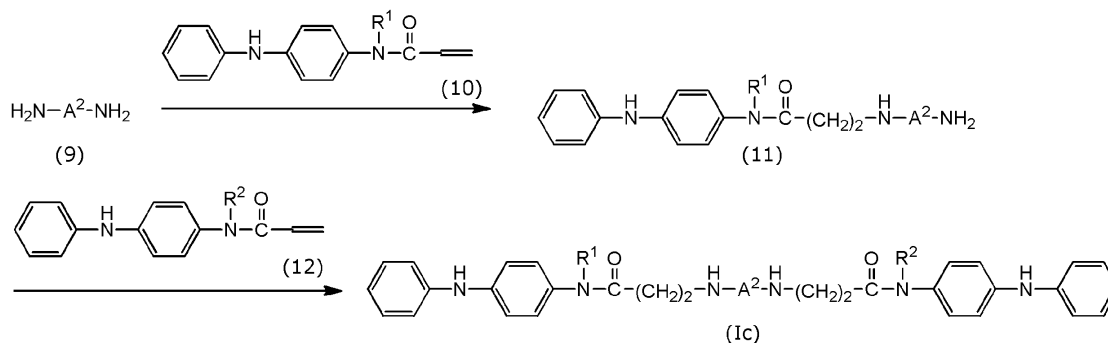
これらの反応は、通常－７８℃から使用する溶媒の沸点温度までの範囲内で行うことができるが、通常－１０～５０℃程度、好ましくは室温付近とすればよい。

反応時間は反応温度等により異なり一概には言えないが、通常０．５～２４時間程度で該反応は完結する。

#### 【００３４】

##### 【化５】

（反応式－３）



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $A^2$ は前記に同じ。]

#### 【００３５】

反応式－３によれば、式（１０）で表されるアクリルアミド化合物を式（９）で表されるジアミン化合物に作用させて式（１１）で表されるアミン化合物を製造し、次いで式（１２）で表されるアクリルアミド化合物に同様に作用させて式（Ｉｃ）で表されるジアミド化合物を製造することができる。式（Ｉｃ）で表されるジアミド化合物は、本発明の式（Ｉ）で表されるビスアニリノ化合物に包含される化合物である。

#### 【００３６】

これらの各反応は、溶媒中で行われ、使用される溶媒としては、反応に対して不活性な溶媒である限り公知の溶媒を広く使用することができ、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、１，２-ジメトキシエタン等のエーテル系溶媒、

トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等を挙げることができる。これらの溶媒は、1種を単独で使用でき、又は必要に応じて2種以上を混合して使用することができる。

これらの溶媒は、式(9)で表されるジアミン化合物又は式(11)で表されるアミン化合物1重量部に対して、通常1~500重量部程度、好ましくは5~100重量部程度使用すればよい。

#### 【0037】

式(10)で表されるアクリルアミド化合物を式(9)で表されるジアミン化合物に作用させる反応においては、式(9)で表されるジアミン化合物に対して、式(10)で表されるアクリルアミド化合物を通常0.5~1.2当量、好ましくは0.8~1当量となるような量で反応させればよい。

式(11)で表されるアミン化合物を式(11)で表されるアミン化合物に作用させる反応においては、式(11)で表されるアミン化合物に対して、式(11)で表されるアミン化合物を通常0.8~2当量、好ましくは1~1.5当量となるような量で反応させればよい。

また、式(10)で表されるアクリルアミド化合物を式(9)で表されるジアミン化合物に作用させる反応においては、(9)で表されるジアミン化合物に対して、塩基としてピリジン、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン、ピラジン、2, 6-ルチジン等の芳香族アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等の脂肪族アミンを用いても良い。これらの塩基は式(9)で表されるジアミン化合物に対して通常0.5~1.2当量、好ましくは0.8~1当量となるような量で反応させればよい。

式(12)で表されるアクリルアミド化合物を式(11)で表されるアミン化合物に作用させる反応においては、(11)で表されるアミン化合物に対して、塩基としてピリジン、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン、ピラジン、2, 6-ルチジン等の芳香族アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等の脂肪族アミンを用いても良い。これらの塩基は式(11)で表されるアミン化合物に対して通常0.5~1.2当量、好ましくは0.8~1当量となるような量で反応させればよい。

なお、置換基 $R^1$ 及び $R^2$ が同一である場合は、式(10)で表されるアクリルアミド化合物を式(11)で表されるアミン化合物に対して2当量以上用いて一段階反応で式(Ic)で表されるジアミド化合物とすることもできる。

#### 【0038】

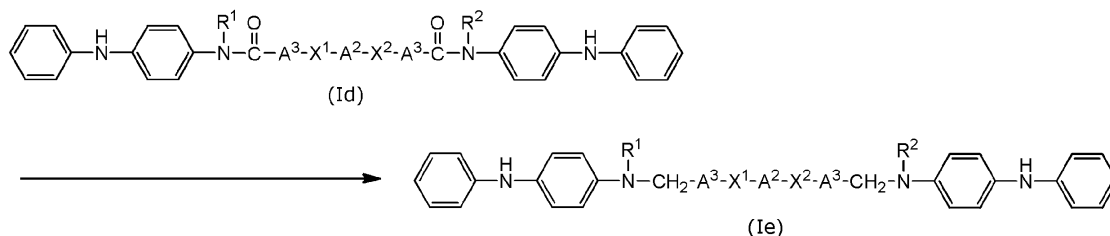
これらの反応は、通常-78℃から使用する溶媒の沸点温度までの範囲内で行うことができるが、通常-10~50℃程度、好ましくは室温付近とすればよい。

反応時間は反応温度等により異なり一概には言えないが、通常0.5~24時間程度で該反応は完結する。

#### 【0039】

##### 【化6】

(反応式-4)



10

20

30

40

50

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^2$ 、 $X^1$ 及び $X^2$ は前記に同じ。 $A^3$ は炭素数1～6のアルキレン基を表す。]

#### 【0040】

反応式－4によれば、式(I d)で表されるジアミド化合物に溶媒中還元剤を作用させてアミドカルボニル結合を還元することで式(I e)で表されるジアミノ化合物を製造することができる。なお、式(I d)で表されるジアミド化合物及び式(I e)で表されるジアミノ化合物は、本発明の式(I)で表されるビスアニリノ化合物に包含される化合物である。また、式(I d)で表されるジアミド化合物は、前記反応式－1乃至3の反応に準じて製造することができる。

#### 【0041】

反応式－4の反応で使用される溶媒としては、反応に対して不活性な溶媒である限り公知の溶媒を広く使用することができ、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、1, 2-ジメトキシエタン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、水素化ホウ素系還元剤に関しては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール等のアルコール系溶媒を挙げることができる。これらの溶媒は、1種を単独で使用でき、又は必要に応じて2種以上を混合して使用することができる。

これらの溶媒は、式(I d)で表されるジアミド化合物1重量部に対して、通常1～500重量部程度、好ましくは5～100重量部程度使用すればよい。

#### 【0042】

反応式－4の反応で使用される還元剤としては、水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、ボラン、ジボラン等を挙げることができ、また、水素化アルミニウムリチウムに関しては塩化アルミニウムと組み合わせても良く、水素化ホウ素ナトリウムに関しては、四塩化スズや三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体等のルイス酸と組み合わせて用いても良い。

このような還元剤は、式(I d)で表されるジアミド化合物に対して通常1.5～20.0当量、好ましくは1.5～6.0当量、より好ましくは1.5当量となるような量で使用すればよい。

#### 【0043】

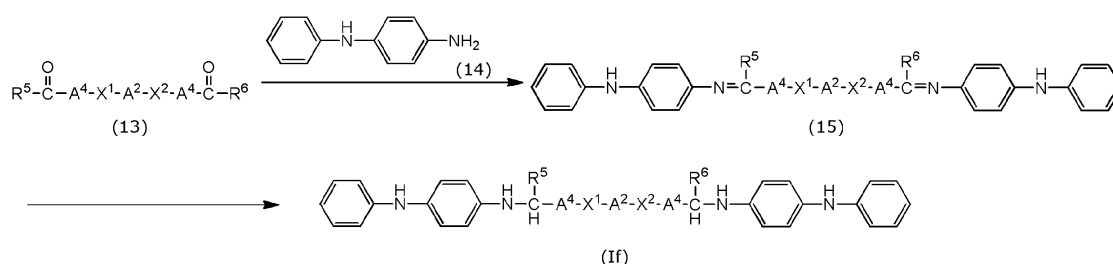
反応式－4の反応は、通常－78℃から使用する溶媒の沸点温度までの範囲内で行うことができるが、通常－10～50℃程度、好ましくは室温付近とすればよい。

反応時間は反応温度等により異なり一概には言えないが、通常0.5～24時間程度で該反応は完結する。

#### 【0044】

#### 【化7】

(反応式－5)



[式中、 $A^2$ 、 $X^1$ 及び $X^2$ は前記に同じ。 $R^5$ 及び $R^6$ は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $A^4$ は炭素数1～6のアルキレン基を表す。]

#### 【0045】

反応式－5によれば、式(13)で表されるジカルボニル化合物に式(14)で表され

10

20

30

40

50

る p-アミノアニリンを作用させて式 (15) で表されるジイミノ化合物を製造し、次いで式 (15) で表されるジイミノ化合物に還元剤を作用させて、あるいは金属触媒存在下での接触水素還元反応で、式 (1f) で表されるジアミノ化合物を製造することができる。

更には、還元剤の存在下、又は、金属触媒存在下での接触水素還元反応で、式 (13) で表されるジカルボニル化合物に2当量以上の式 (14) で表されるアニリン化合物を作用させて還元的アミノ化反応を行い、直接式 (1f) で表されるアミン化合物を製造することができる。

なお、式 (1f) で表されるジアミノ化合物は、本発明の式 (I) で表されるビスアニリン化合物に包含される化合物である。

10

#### 【0046】

式 (13) で表されるジカルボニル化合物に式 (14) で表される p-アミノアニリンを作用させて式 (15) で表されるジイミノ化合物を製造する反応 (第1反応) において、当該反応は溶媒中で行われるのが好ましく、使用される溶媒としては、反応に対して不活性な溶媒である限り公知の溶媒を広く使用することができ、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、1, 2-ジメトキシエタン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール等のアルコール系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等を挙げることができる。これらの溶媒は、1種を単独で使用でき、又は必要に応じて2種以上を混合して使用することができる。

20

これらの溶媒は、式 (13) で表されるジカルボニル化合物1重量部に対して、通常1~500重量部程度、好ましくは5~100重量部程度使用すればよい。

#### 【0047】

第1反応において式 (13) で表されるジカルボニル化合物と式 (14) で表される p-アミノアニリンの使用割合は、式 (13) で表されるジカルボニル化合物に対して、式 (14) で表される p-アミノアニリンが常2~20当量、好ましくは2~5当量、より好ましくは2~3当量である。

30

#### 【0048】

第1反応は、通常-78℃から使用する溶媒の沸点温度までの範囲内で行うことができるが、通常-10~50℃程度、好ましくは室温付近とすればよい。

反応時間は反応温度等により異なり一概には言えないが、通常0.5~24時間程度で第1反応は完結する。

#### 【0049】

式 (15) で表されるジイミノ化合物に還元剤を作用させて式 (1f) で表されるジアミノ化合物を製造する反応 (第2反応) は、溶媒中で行うのが好ましく、第2反応で使用する溶媒としては、反応に対して不活性な溶媒である限り公知の溶媒を広く使用することができ、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、1, 2-ジメトキシエタン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、特に水素化ホウ素系還元剤に関しては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール等のアルコール系溶媒を挙げることができる。これらの溶媒は、1種を単独で使用でき、又は必要に応じて2種以上を混合して使用することができる。

40

これらの溶媒は、式 (15) で表されるジイミノ化合物1重量部に対して、通常1~500重量部程度、好ましくは5~100重量部程度使用すればよい。

#### 【0050】

第2反応で使用する還元剤としては、水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナト

50

リウム、水素化ホウ素リチウム、シアノ水素化ホウ素ナトリウム、水素化トリエチルホウ素リチウム等が挙げられる。

このような還元剤は、式(15)で表されるジイミノ化合物に対して、通常0.5～10当量、好ましくは0.5～2.0当量、より好ましくは0.5～1.0当量となるような量で使用すればよい。

#### 【0051】

第2反応は、通常－78℃から使用する溶媒の沸点温度までの範囲で行うことができるが、通常－10～50℃程度、好ましくは室温付近とすればよい。

反応時間は反応温度等により異なり一概には言えないが、通常0.5～24時間程度で第2反応は完結する。

10

#### 【0052】

式(15)で表されるジイミノ化合物に、金属触媒存在下での接触水素還元反応を行い、式(I f)で表されるジアミノ化合物を製造する反応(第2反応)は、溶媒中で行うのが好ましく、第2反応で使用される溶媒としては、反応に対して不活性な溶媒である限り公知の溶媒を広く使用することができ、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール等のアルコール系溶媒、酢酸、プロピオン酸等の有機酸、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒を挙げることができる。これらの溶媒は、1種を単独で使用でき、又は必要に応じて2種以上を混合して使用することができる。

これらの溶媒は、式(15)で表されるジイミノ化合物1重量部に対して、通常1～500重量部程度、好ましくは1～20重量部程度使用すればよい。

20

#### 【0053】

反応式-5の接触水素還元反応で使用する金属触媒としては、パラジウム炭素、白金黒(プラチナ炭素)、白金硫黄炭素、酸化白金、ラネーニッケル、ラネーコバルト等を挙げることができる。

このような金属触媒は、式(15)で表されるジイミノ化合物に対して、通常0.0001～0.5重量部、好ましくは0.0001～0.1重量部、より好ましくは0.0001～0.01重量部となるような量で使用すればよい。

#### 【0054】

本反応は、通常－78℃から使用する溶媒の沸点温度までの範囲で行うことができるが、通常－10～50℃程度、好ましくは室温付近とすればよい。

30

また、本反応は水素雰囲気下で行われるが、その圧力は通常大気圧～10MPaであるが、好ましくは大気圧～1.0MPaであり、より好ましくは大気圧付近である。

反応時間は反応温度等により異なり一概には言えないが、通常0.5～24時間程度で該反応は完結する。

#### 【0055】

還元剤の存在下、式(13)で表されるジカルボニル化合物に2当量以上の式(14)で表されるアニリン化合物を作用させて直接式(I f)で表されるアミン化合物を製造する還元的アミノ化反応は、溶媒中で行うのが好ましく、溶媒としては、反応に対して不活性な溶媒である限り公知の溶媒を広く使用することができ、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、特に水素化ホウ素系還元剤に関しては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール等のアルコール系溶媒を挙げることができる。これらの溶媒は、1種を単独で使用でき、又は必要に応じて2種以上を混合して使用することができる。

40

これらの溶媒は、式(15)で表されるジイミノ化合物1重量部に対して、通常1～500重量部程度、好ましくは5～100重量部程度使用すればよい。

#### 【0056】

当該反応で使用する還元剤としては、水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナト

50

リウム、水素化ホウ素リチウム、シアノ水素化ホウ素ナトリウム、水素化トリエチルホウ素リチウム等が挙げられる。

このような還元剤は、式(15)で表されるジイミノ化合物に対して、通常0.5~10当量、好ましくは0.5~2.0当量、より好ましくは0.5~1.0当量となるような量で使用すればよい。

#### 【0057】

第2反応は、通常-78℃から使用する溶媒の沸点温度までの範囲内で行うことができるが、通常-10~50℃程度、好ましくは室温付近とすればよい。

反応時間は反応温度等により異なり一概には言えないが、通常0.5~24時間程度で第2反応は完結する。

10

#### 【0058】

金属触媒存在下での接触水素還元反応で、式(13)で表されるジカルボニル化合物に2当量以上の式(14)で表されるアニリン化合物を作用させて直接式(I f)で表されるアミン化合物を製造する還元的アミノ化反応は、溶媒中で行うのが好ましく、溶媒としては、反応に対して不活性な溶媒である限り公知の溶媒を広く使用することができる。例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール等のアルコール系溶媒、酢酸、プロピオン酸等の有機酸、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒を挙げることができる。これらの溶媒は、1種を単独で使用でき、又は必要に応じて2種以上を混合して使用することができる。

20

これらの溶媒は、式(15)で表されるジイミノ化合物1重量部に対して、通常1~500重量部程度、好ましくは1~20重量部程度使用すればよい。

#### 【0059】

当該接触水素還元反応で使用する金属触媒としては、パラジウム炭素、白金黒(プラチナ炭素)、白金硫黄炭素、酸化白金、ラネーニッケル、ラネーコバルト等を挙げることができる。

このような金属触媒は、式(15)で表されるジイミノ化合物に対して、通常0.0001~0.5重量部、好ましくは0.0001~0.1重量部、より好ましくは0.0001~0.01重量部となるような量で使用すればよい。

#### 【0060】

本反応は、通常-78℃から使用する溶媒の沸点温度までの範囲内で行うことができるが、通常-10~50℃程度、好ましくは室温付近とすればよい。

また、本反応は水素雰囲気下で行われるが、その圧力は通常大気圧~10MPaであるが、好ましくは大気圧~1.0MPaであり、より好ましくは大気圧付近である。

反応時間は反応温度等により異なり一概には言えないが、通常0.5~24時間程度で該反応は完結する。

30

#### 【0061】

前記式(I)で表されるビスアニリノ化合物を老化防止剤として使用する場合のかかるビスアニリノ化合物の配合量は、ゴム成分100質量部に対して0.2~10質量部の範囲が好ましく、0.5~7.5質量部の範囲がより好ましい。前記式(I)で表されるビスアニリノ化合物の配合量が上記ゴム成分100質量部に対して0.2質量部以上であれば、ゴム組成物の耐オゾン性等の耐候性を十分に向上させることができ、また、ゴム物品の表面の変色を効果的に抑制することができる。一方、前記式(I)で表されるビスアニリノ化合物の配合量が上記ゴム成分100質量部に対して10質量部以下であれば、十分な耐候性の向上及び変色の抑制をもたらしつつ、老化防止剤としての式(I)で表されるビスアニリノ化合物の消費量が抑えられ、ゴム組成物の原料コストの点で有利である。

40

#### 【0062】

なお、本発明のゴム組成物には、上記式(I)で表されるビスアニリノ化合物と、アミン系等のその他の老化防止剤とを組み合わせ使用してもよい。この場合、上記式(I)で表されるビスアニリノ化合物以外の老化防止剤の配合量は、ゴム成分100質量部に対

50

して0～5質量部の範囲であることが好ましい。

#### 【0063】

<<その他の成分>>

本発明のゴム組成物には、補強用充填剤として、カーボンプラック、シリカ等を含むことができる。ここで、カーボンプラックとしては、特に制限は無く、また、シリカに関しても、市販のあらゆるものを使用でき、中でも湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカを用いることが好ましく、湿式シリカを用いるのがより好ましい。ここで、補強用充填剤の配合量は、ゴム成分100質量部に対して5～200質量部の範囲が好ましい。なお、補強用充填剤としてシリカを用いる場合は、補強性の観点から、シランカップリング剤をシリカに対して1～20質量%程度含有させることが好ましく、また、発熱性の観点から、6～12質量%の範囲で含有させることがより好ましい。

10

#### 【0064】

本発明のゴム組成物には、更に、加硫剤、加硫促進剤、スコッチ防止剤、軟化剤、酸化亜鉛、ステアリン酸等のゴム業界で通常使用される配合剤を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択し配合することができる。これら配合剤は、市販品を好適に使用することができる。なお、前記ゴム組成物は、ゴム成分と、上記式(I)で表されるビスアニリノ化合物と、必要に応じて適宜選択した各種配合剤とを混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

#### 【0065】

<タイヤ>

20

本発明のタイヤは、前記ゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに適用したことを特徴とする。前記タイヤ部材としては、外表面に露出するトレッド及びサイドウォールが好ましい。なお、本発明のタイヤは、上述のゴム組成物が用いられているため、耐候性が高い上、ゴム物品の表面の変色が抑制されるという利点を有する。

#### 【実施例】

#### 【0066】

以下に、本発明を製造例及び実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0067】

製造例1 (N, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-3, 3'-(ヘキサン-1, 6-ジイルジイミノ)ジプロパンアミド(化合物I-1)の製造)

30

1) N-(4-アニリノフェニル)アクリルアミドの製造

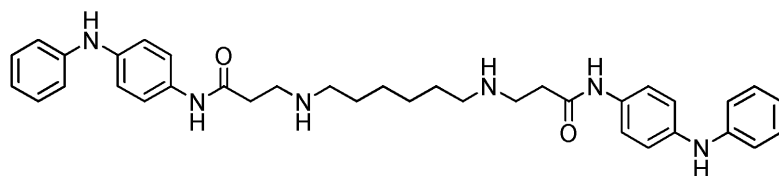
N-フェニル-p-フェニレンジアミン40.0gの脱水テトラヒドロフラン300mL溶液を氷冷し、アクリロイルクロリド9.84gの脱水テトラヒドロフラン20mL溶液を滴下し、室温に戻して一晩攪拌した。反応液を水にあげ、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を1N塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧濃縮した。得られた固体残渣をジイソプロピルエーテルで洗浄し、減圧乾燥することにより、N-(4-アニリノフェニル)アクリルアミド21.9g(収率85%)を灰色固体として得た。

2) N, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-3, 3'-(ヘキサン-1, 6-ジイルジイミノ)ジプロパンアミド(化合物I-1)の製造

40

ヘキサメチレンジアミン5.34gのメタノール100mL溶液にN-(4-アニリノフェニル)アクリルアミド21.9gを室温で添加し、室温で一週間攪拌した。反応液を濃縮し、残渣にジイソプロピルエーテルとイソプロピルアルコールの混合液を加えて晶析させ、濾過した。得られた結晶をイソプロピルアルコールで洗浄し、減圧乾燥して下式で示されるN, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-3, 3'-(ヘキサン-1, 6-ジイルジイミノ)ジプロパンアミド(化合物I-1)12.4g(収率45%)を得た。

## 【化 8】



(I-1)

性状：灰色固体

融点：138－140℃

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm): 1.30 (m, 8H), 1.70 (br-s, 2H), 2.38 (m, 4H), 2.76 (m, 4H), 6.74 (m, 2H), 6.98 (m, 8H), 7.17 (m, 4H), 7.43 (m, 4H), 7.97 (s, 2H), 9.96 (s, 2H).

メチレン4Hは2.49 ppmのDMSOのシグナルに重なって検出された。

## 【0068】

製造例2 N, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-2,2'-[ヘキサン-1,6-ジイルビス(スルファンジイル)]ビスアセトアミド(化合物I-2)の製造

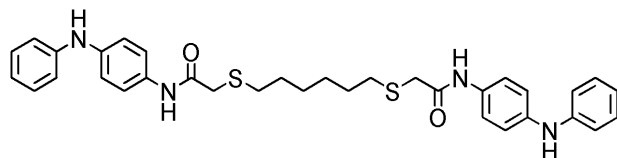
## 1) N-(4-アニリノフェニル)クロロアセトアミドの製造

N-フェニル-p-フェニレンジアミン100gの脱水テトラヒドロフラン500mL溶液を氷冷し、クロロアセチルクロリド30.7gの脱水テトラヒドロフラン100mL溶液を滴下して、室温に戻して一晩攪拌した。反応液を水にあげ、酢酸エチルを加えて抽出した。得られた有機層を1N塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧濃縮した。得られた固体残渣をジイソプロピルエーテルで洗浄し、減圧乾燥してN-(4-アニリノフェニル)クロロアセトアミド57.5g(収率81%)を灰色固体として得た。

## 2) N, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-2,2'-[ヘキサン-1,6-ジイルビス(スルファンジイル)]ビスアセトアミド(化合物I-2)の製造

N-(4-アニリノフェニル)クロロアセトアミド35.0gと炭酸カリウム55.5gをアセトニトリル350mLに懸濁させ、氷冷して1,6-ヘキサンジチオール10.1g滴下し、室温に戻して2日間攪拌した。反応液を濾過し、得られた固体をアセトニトリルで洗浄後、水で解砕洗浄した。得られた固体をアセトニトリルで洗浄し、減圧乾燥して下式で示されるN, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-2,2'-[ヘキサン-1,6-ジイルビス(スルファンジイル)]ビスアセトアミド(化合物I-2)37.9g(収率95%)を得た。

## 【化 9】



(I-2)

性状：淡紫色固体

融点：154－156℃

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm): 1.33 (m, 4H), 1.54 (m, 4H), 2.60 (t, 4H), 3.23 (s, 4H), 6.75 (m, 2H), 7.00 (m, 8H), 7.18 (m, 4H), 7.43 (m, 4H), 8.02 (s, 2H), 9.87 (s, 2H)

## 【0069】

製造例3 (N, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-N, N'-ジイソプロピル-2,

10

20

30

40

50

2'-[ヘキサン-1, 6-ジイルビス(スルファンジイル)]ビスアセトアミド(化合物I-3)の製造)

1) N-(4-アニリノフェニル)-N'-(イソプロピル)クロロアセトアミドの製造

N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン100.0gの脱水テトラヒドロフラン450mL溶液を氷冷し、クロロアセチルクロリド25.0gの脱水テトラヒドロフラン50mL溶液を滴下して加え、室温に戻して一週間攪拌した。反応液を水にあげ、析出した固体を濾過して除き、濾液を酢酸エチルで抽出した。有機層を1N塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧濃縮した。濃縮液中に析出した固体を濾過してとり、ジイソプロピルエーテルで洗浄し、減圧乾燥してN-(4-アニリノフェニル)-N'-(イソプロピル)クロロアセトアミド61.9g(収率93%)を灰色固体として得た。

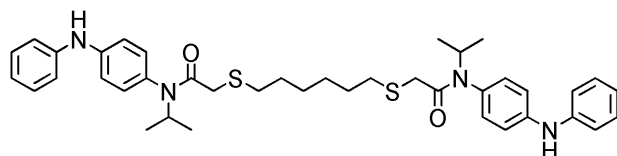
10

2) N, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-N, N'-ジイソプロピル-2, 2'-[ヘキサン-1, 6-ジイルビス(スルファンジイル)]ビスアセトアミド(化合物I-3)の製造

N-(4-アニリノフェニル)-N'-(イソプロピル)クロロアセトアミド1.20gと炭酸カリウム1.64gとをアセトニトリル40mLに懸濁させ、室温で1, 6-ヘキサンジチオール300mgを加えて4日間攪拌した。反応液を濾過し、得られた固体をアセトニトリルで洗浄した後、更に水、アセトニトリルで順次解砕洗浄し、減圧乾燥して下式で示されるN, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-N, N'-ジイソプロピル-2, 2'-[ヘキサン-1, 6-ジイルビス(スルファンジイル)]ビスアセトアミド(化合物I-3)1.15g(収率85%)を得た。

20

【化10】



(I-3)

性状：灰色固体

融点：143-145℃

30

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz, DMSO-D<sub>6</sub>, δppm): 0.96(d, 12H), 1.22(m, 4H), 1.36(m, 4H), 2.42(t, 4H), 2.89(s, 4H), 4.73(m, 2H), 6.86(m, 2H), 7.06(m, 12H), 7.25(m, 4H), 8.34(s, 2H)

【0070】

製造例4(N, N'-ビス[2-(4-アニリノアニリノ)エチル]-N, N'-ジメチルエタン-1, 2-ジアミン(化合物I-4)の製造)

1) N-(4-アニリノフェニル)クロロアセトアミドの製造

N-フェニル-p-フェニレンジアミン228gのテトラヒドロフラン1400mL溶液を氷冷し、クロロアセチルクロリド70.0gを滴下して室温で一時間攪拌した。反応液に水、酢酸エチルを加えて分液し、有機層を1N塩酸500mLで洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。得られた固体残渣をジイソプロピルエーテル、酢酸エチルで順次洗浄し、減圧乾燥してN-(4-アニリノフェニル)クロロアセトアミド151g(収率93%)を白色固体として得た。

40

2) N, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-2, 2'-[エチレンビス(メチルイミノ)]ビスアセトアミドの製造

N-(4-アニリノフェニル)クロロアセトアミド6.9gにアセトニトリル100mL、炭酸カリウム4.6g、N, N'-ジメチルエチレンジアミン1.16gを加え、加熱還流で一晩攪拌した。室温に冷却した反応液に水、酢酸エチルを加えて分液し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。得られた固体残渣をヘキサン/酢酸

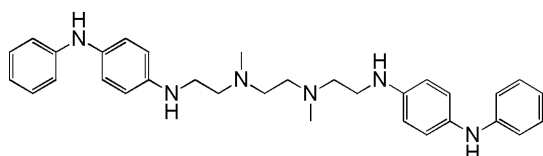
50

エチル（１：１）混合溶液で洗浄し、減圧乾燥してN，N′-ビス（４-アニリノフェニル）-２，２′-[エチレンビス（メチルイミノ）]ビスアセトアミド ６．８ g（収率 ９６％）を白色固体として得た。

３）N，N′-ビス〔２-（４-アニリノアニリノ）エチル〕-N，N′-ジメチルエタン-１，２-ジアミン（化合物 I-４）の製造

水素化アルミニウムリチウム １２．６ g を脱水テトラヒドロフラン ６００ mL に懸濁させ、氷冷下で上記 ２）に準じて製造した N，N′-ビス（４-アニリノフェニル）-２，２′-[エチレンビス（メチルイミノ）]ビスアセトアミド ２７．４ g を添加し、室温に戻して １時間攪拌し、更に一晩加熱還流した。反応液を氷冷し、水 ２００ mL でクエンチした後、１ N 水酸化ナトリウム水溶液 １００ mL、水 １００ mL を加えて攪拌し、生成したスラリーをセライトで濾過した。濾液を減圧濃縮し、残渣をヘキサン／酢酸エチル（１：１）混合溶液で洗浄して下式で示される N，N′-ビス〔２-（４-アニリノアニリノ）エチル〕-N，N′-ジメチルエタン-１，２-ジアミン（化合物 I-４） １６．１ g（収率 ６２％）を得た。

【化 １１】



(I-4)

性状：白色固体

融点：１２１℃

$^1\text{H-NMR}$ （３００ MHz， $\text{DMSO}-d_6$ ， $\delta$  ppm）：２．２２（s，６H），２．４８（m，４H），２．５４（t，４H），３．０５（dt，４H），５．１０（m，２H），６．５６（m，６H），６．７６（d，４H），６．８７（d，４H），７．０６（dd，４H），７．４７（s，２H）

【００７１】

製造例 ５（N，N′-ビス〔２-〔（４-アニリノフェニル）（イソプロピル）アミノ〕エチル〕-N，N′-ジメチルエタン-１，２-ジアミン（化合物 I-５）の製造

１）N-（４-アニリノフェニル）-N-イソプロピルクロロアセトアミドの製造

N-イソプロピル-N′-フェニル-p-フェレンジアミン ２２．０ g のトルエン １００ mL 溶液にトリエチルアミン １０．７ g を加えて氷冷し、クロロアセチルクロリド １０．０ g を滴下した。室温で １時間攪拌した後、反応液に水 ２００ mL を加えて濾過した。得られた固体を水、トルエンで順次洗浄した後、減圧乾燥して N-（４-アニリノフェニル）-N-イソプロピルクロロアセトアミド ２３．９ g（収率 ８９％）を灰白色固体として得た。

２）N，N′-ビス（４-アニリノフェニル）-N，N′-ジイソプロピル-２，２′-[エチレンビス（メチルイミノ）]ビスアセトアミドの製造

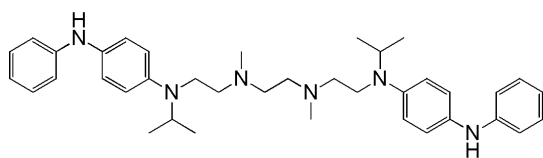
上記 １）に準じて製造した N-（４-アニリノフェニル）-N-イソプロピルクロロアセトアミド ６９．２ g にアセトニトリル ５００ mL、炭酸カリウム ４７．０ g 及び N，N′-ジメチルエチレンジアミン １０．０ g を加え、一晩加熱還流した。反応液を室温に冷却し、水 １０００ mL を加えて濾過し、得られた固体を水、酢酸エチルで順次洗浄し、減圧乾燥して N，N′-ビス（４-アニリノフェニル）-N，N′-ジイソプロピル-２，２′-[エチレンビス（メチルイミノ）]ビスアセトアミド ６６．６ g（収率 ９５％）を白色固体として得た。

３）N，N′-ビス〔２-〔（４-アニリノフェニル）（イソプロピル）アミノ〕エチル〕-N，N′-ジメチルエタン-１，２-ジアミン（化合物 I-５）の製造

水素化アルミニウムリチウム ７．６ g を脱水テトラヒドロフラン ４００ mL に懸濁させ、氷冷下で N，N′-ビス（４-アニリノフェニル）-N，N′-ジイソプロピル-２，

2'-[エチレンビス(メチルイミノ)]ビスアセトアミド16.5gを添加し、室温に戻して1時間攪拌し、更に一晩加熱還流した。反応液を氷冷し、水100mLでクエンチした後、1N水酸化ナトリウム水溶液50mL、水100mLを加えて攪拌し、生成したスラリーをセライトで濾過した。濾液を減圧濃縮し、得られた残渣をクロロホルムに溶かしてシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:メタノール=1:1→3:2)で精製し、下式で示されるN,N'-ビス{2-[(4-アニリノフェニル)(イソプロピル)アミノ]エチル}-N,N'-ジメチルエタン-1,2-ジアミン(化合物I-5)8.6g(収率54%)を得た。

【化12】



(I-5)

性状：白色固体

融点：121℃

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 1.16 (d, 12H), 2.33 (s, 6H), 2.53 (m, 8H), 3.26 (t, 4H), 3.93 (m, 2H), 5.38 (s, 2H), 6.78 (m, 6H), 6.84 (d, 4H), 7.04 (d, 4H), 7.17 (dd, 4H)

【0072】

製造例6 (N', N'''-ジフェニル-N, N''-[ヘキサン-1, 6-ジイルビス(オキシエチレン)]ジベンゼン-1, 4-ジアミン(化合物I-6)の製造)

1) 2, 2'-(ヘキサン-1, 6-ジイルジオキシ)二酢酸の製造

1, 6-ヘキサンジオール10gの脱水テトラヒドロフラン150mL溶液を氷冷し、水素化ナトリウム(60%オイル懸濁物)14.2gを加えた後、室温に戻して1時間攪拌した。再び氷冷してクロロ酢酸16.8gを加え、室温に戻して一晩攪拌した後、N, N'-ジメチルホルムアミド50mLを加えて一晩加熱還流した。反応液を放冷し、水にあげ、3N塩酸を加えた後、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧濃縮して2, 2'-(ヘキサン-1, 6-ジイルジオキシ)二酢酸の粗生成物31.0gを黄色油状物として得た。

2) N, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-2, 2'-(ヘキサン-1, 6-ジイルオキシ)ビスアセトアミドの製造

2, 2'-(ヘキサン-1, 6-ジイルジオキシ)二酢酸の粗生成物31.0gをクロロホルム60mLに溶解させ、塩化チオニル50.0gを加えて5時間加熱還流し、次にクロロホルムと過剰の塩化チオニルを常圧で加熱留去した。得られた残渣に脱水テトラヒドロフラン50mLを加えた溶液を、N-フェニル-p-フェニレンジアミン38.8gの脱水テトラヒドロフラン500mLとピリジン18.2gとの溶液に氷冷下で滴下して加えた。室温で一晩攪拌した後、反応液を水にあげ、酢酸エチルで抽出した。有機層を1N塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=1:1→1:3)で精製し、得られた固体をヘキサン、酢酸エチル、ジイソプロピルエーテルの混合溶媒で洗浄し、減圧乾燥してN, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-2, 2'-(ヘキサン-1, 6-ジイルオキシ)ビスアセトアミド27.2g(収率57%)を茶色固体として得た。

3) N', N'''-ジフェニル-N, N''-[ヘキサン-1, 6-ジイルビス(オキシエチレン)]ジベンゼン-1, 4-ジアミン(化合物I-6)の製造

水素化アルミニウムリチウム10.6gを脱水テトラヒドロフラン500mLに懸濁させ、氷冷下でN, N'-ビス(4-アニリノフェニル)-2, 2'-(ヘキサン-1, 6

10

20

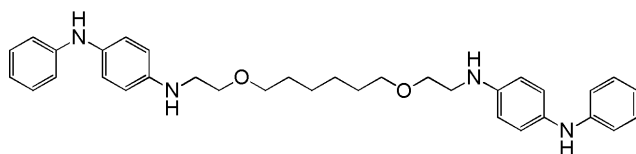
30

40

50

ージイルオキシ) ビスアセトアミド 26.4 g を少しずつ加えた。室温に戻して1時間攪拌した後、一晩加熱還流した。反応液を氷冷し、水 20.2 mL でクエンチした後、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 20 mL、水 20 mL を加えて攪拌し、生成したスラリーをセライトで濾過した。濾液を減圧濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 1 : 1) で精製し、得られた固体をヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒で洗浄して、下式で示される N', N', N'-ジフェニル-N, N'-[ヘキサン-1, 6-ジイルビス (オキシエチレン)] ジベンゼン-1, 4-ジアミン (化合物 I-6) 21.9 g (収率 87%) を得た。

【化 13】



(I-6)

性状: ベージュ色固体

融点: 82 °C

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>, δ ppm): 1.32 (m, 4H), 1.51 (m, 4H), 3.14 (m, 4H), 3.40 (br-t, 4H), 3.51 (br-t, 4H), 5.20 (br-t, 2H), 6.58 (m, 6H), 6.78 (m, 4H), 6.88 (m, 4H), 7.08 (m, 4H), 7.50 (s, 2H)

【0073】

製造例 7 (N, N'-ジイソプロピル-N', N', N'-ジフェニル-N, N'-[ヘキサン-1, 6-ジイルビス (オキシエチレン)] ジベンゼン-1, 4-ジアミン (化合物 I-7) の製造)

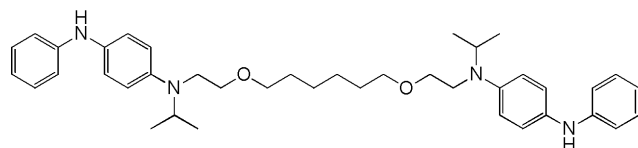
1) N, N'-ビス (4-アニリノフェニル) -N, N'-ジイソプロピル-2, 2'- (ヘキサン-1, 6-ジイルジオキシ) ビスアセトアミドの製造

1, 6-ヘキサンジオール 2.93 g の脱水テトラヒドロフラン 150 mL 溶液を氷冷して水素化ナトリウム (60% オイル懸濁物) 2.18 g を加え、室温に戻して1時間攪拌した後、氷冷下で N- (4-アニリノフェニル) -N'- (イソプロピル) クロロアセトアミド 15.0 g を加えて、室温で3日間攪拌した。反応液に酢酸エチルと水を加えて分液し、有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧濃縮した。得られた固体残渣をジイソプロピルエーテルと酢酸エチルの混合溶媒で洗浄し、減圧乾燥して N, N'-ビス (4-アニリノフェニル) -N, N'-ジイソプロピル-2, 2'- (ヘキサン-1, 6-ジイルジオキシ) ビスアセトアミド 14.0 g (収率 87%) を灰色固体として得た。

2) N, N'-ジイソプロピル-N', N', N'-ジフェニル-N, N'-[ヘキサン-1, 6-ジイルビス (オキシエチレン)] ジベンゼン-1, 4-ジアミン (化合物 I-7)

水素化アルミニウムリチウム 5.57 g を脱水テトラヒドロフラン 200 mL に懸濁させて氷冷し、N, N'-ビス (4-アニリノフェニル) -N, N'-ジイソプロピル-2, 2'- (ヘキサン-1, 6-ジイルジオキシ) ビスアセトアミド 14.0 g を少しずつ加え、室温に戻して1時間攪拌した後、一晩加熱還流した。反応液を氷冷し、水 10.9 mL でクエンチした後、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 32.6 mL、水 22 mL を加えて攪拌し、生成したスラリーをセライトで濾過した。濾液を減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 2 : 1) で精製して得られた固体をヘキサンとジイソプロピルエーテルの混合溶媒で洗浄して、下式で示される N, N'-ジイソプロピル-N', N', N'-ジフェニル-N, N'-[ヘキサン-1, 6-ジイルビス (オキシエチレン)] ジベンゼン-1, 4-ジアミン (化合物 I-7) 8.58 g (収率 64%) を得た。

## 【化 1 4】



(I-7)

性状：緑色固体

融点：52 - 53 °C

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$  ppm) : 1.09 (d, 12H), 1.31 (m, 4H), 1.48 (m, 4H), 3.23 (m, 4H), 3.41 (m, 8H), 3.88 (m, 2H), 6.63 (m, 2H), 6.73 (m, 4H), 6.84 (m, 4H), 6.95 (m, 4H), 7.11 (m, 4H), 7.61 (s, 2H)

## 【0074】

製造例 8 (N', N', N'-ジフェニル-N, N'-[エチレンビス(オキシペンタン-5, 2-ジイル)] ジベンゼン-1, 4-ジアミン (化合物 I-8) の製造)

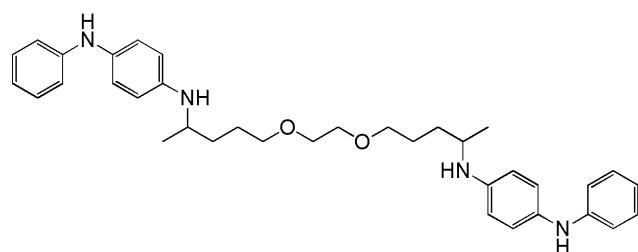
## 1) 5, 5'-エチレンジオキシジペンタン-2-オンの製造

1, 2-ビス(2-クロロエトキシ)エタン 74.8 g にアセトン 350 mL、ヨウ化ナトリウム 149.9 g を加えて 48 時間加熱還流した。反応液を濾過して無機塩を取り除き、濾液を減圧濃縮した。得られた残渣にジオキサン 100 mL を加えて再度析出した無機塩を濾過して取り除いた後、濾液を減圧濃縮して 1, 2-ビス(2-ヨードエトキシ)エタンのジオキサン溶液を得た。この 1, 2-ビス(2-ヨードエトキシ)エタンのジオキサン溶液 95.6 g (0.20 mol) にジオキサン 100 mL、アセト酢酸メチル 93.0 g を加えて 80 °C に加熱し、炭酸カリウム 110.5 g を少量ずつ加えて 80 ~ 85 °C で 24 時間攪拌した。反応液を濾過し、濾液を減圧濃縮した。得られた残渣に 25 % 水酸化ナトリウム水溶液 160 g、水 100 mL を加えて、75 °C で 6 時間攪拌した。室温に冷却し、2 層となった反応液の上層をとり、ジクロロメタンで抽出した。この抽出液と下層にジクロロメタン 100 mL を加えた溶液を合わせ、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧濃縮して 5, 5'-エチレンジオキシジペンタン-2-オン 21.2 g (収率 46 %) を得た。

## 2) N', N', N'-ジフェニル-N, N'-[エチレンビス(オキシペンタン-5, 2-ジイル)] ジベンゼン-1, 4-ジアミン (化合物 I-8) の製造

5, 5'-エチレンジオキシジペンタン-2-オン 11.5 g にメタノール 200 mL、N-フェニル-p-フェニレンジアミン 20.2 g、シアノ水素化ホウ素ナトリウム 6.9 g を加え、酢酸で pH 6.5 ~ 7.5 に調整して室温で 33 時間攪拌した。 $^1\text{H-NMR}$  で 5, 5'-エチレンジオキシジペンタン-2-オンの消失を確認した後、ジクロロメタン 150 mL、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 300 mL を加えて分液した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 200 mL で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。過剰に用いた N-フェニル-p-フェニレンジアミンのシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分離が困難なため、濃縮残渣にメタノール 200 mL、メチルイソブチルケトン 5.0 g、シアノ水素化ホウ素ナトリウム 2.3 g を加え、酢酸で pH 6.5 ~ 7.5 として室温で 18 時間攪拌した。ジクロロメタン 200 mL、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 200 mL を加えて分液し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン：酢酸エチル = 5 : 1 → 3 : 1) で精製して、下式で示される N', N', N'-ジフェニル-N, N'-[エチレンビス(オキシペンタン-5, 2-ジイル)] ジベンゼン-1, 4-ジアミン (化合物 I-8) 16.3 g (収率 58 %) を得た。

## 【化 1 5】



(I-8)

性状：黒色油状物

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-D}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 1.08 (br-d, 6H), 1.40 (m, 2H), 1.53 (m, 6H), 3.36 (m, 6H), 3.47 (s, 4H), 5.01 (br-s, 2H), 6.53 (m, 4H), 6.59 (m, 2H), 6.77 (m, 4H), 6.86 (m, 4H), 7.08 (m, 4H), 7.45 (br-s, 2H)

## 【0075】

上記製造例の何れかの方法に準じて、下記表1に記載の化合物 I-9~15 を製造した。各化合物の物性を表2に示した。

## 【表1】

| 化合物番号 | 化 合 物 |
|-------|-------|
| I-9   |       |
| I-10  |       |
| I-11  |       |
| I-12  |       |
| I-13  |       |
| I-14  |       |
| I-15  |       |

10

20

30

40

50

【表 2】

| 番号   | 性状                  | <sup>1</sup> H-NMRデータ                                                                                                                                                                                                                   |
|------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I-9  | 灰色固体<br>融点145-146℃  | <sup>1</sup> H-NMR (300MHz, DMSO-D <sub>6</sub> , δ ppm) : 0.95 (d, 12H), 1.40 (m, 4H), 3.27 (m, 4H), 3.58 (s, 4H), 4.74 (m, 2H), 6.87 (m, 2H), 7.04 (m, 12H), 7.25 (m, 4H), 8.33 (b r - s, 2H)                                         |
| I-10 | 灰色固体<br>融点162-164℃  | <sup>1</sup> H-NMR (300MHz, DMSO-D <sub>6</sub> , δ ppm) : 1.65 (m, 4H), 2.63 (m, 4H), 3.24 (s, 4H), 6.75 (m, 2H), 7.00 (m, 8H), 7.18 (m, 4H), 7.43 (m, 4H), 8.02 (b r - s, 2H), 9.87 (b r - s, 2H)                                     |
| I-11 | 淡紫色固体<br>融点143-145℃ | <sup>1</sup> H-NMR (300MHz, DMSO-D <sub>6</sub> , δ ppm) : 0.95 (d, 12H), 1.43 (m, 4H), 2.44 (m, 4H), 2.89 (s, 4H), 4.73 (m, 2H), 6.86 (m, 2H), 7.05 (m, 12H), 7.25 (m, 4H), 8.34 (b r - s, 2H)                                         |
| I-12 | 灰白色固体<br>融点142℃     | <sup>1</sup> H-NMR (300MHz, CDCl <sub>3</sub> , δ ppm) : 1.17 (d, 12H), 2.57 (m, 12H), 3.30 (m, 4H), 3.93 (m, 2H), 5.41 (s, 2H), 6.77 (m, 6H), 6.87 (d, 4H), 7.04 (d, 4H), 7.19 (dd, 4H)                                                |
| I-13 | 褐色油状物               | <sup>1</sup> H-NMR (300MHz, DMSO-D <sub>6</sub> , δ ppm) : 0.89 (d, 3H), 1.97 (m, 1H), 3.15 (m, 4H), 3.27 (m, 2H), 3.39 (m, 2H), 3.52 (t, 4H), 5.18 (b r - t, 2H), 6.59 (m, 6H), 6.77 (m, 4H), 6.88 (m, 4H), 7.08 (m, 4H), 7.49 (s, 2H) |
| I-14 | 濃赤茶色油状物             | <sup>1</sup> H-NMR (300MHz, DMSO-D <sub>6</sub> , δ ppm) : 0.86 (s, 6H), 3.15 (m, 8H), 3.52 (b r - t, 4H), 5.11 (b r - t, 2H), 6.59 (m, 6H), 6.78 (m, 4H), 6.87 (m, 4H), 7.08 (m, 4H), 7.49 (s, 2H)                                     |
| I-15 | 白色固体<br>融点91-92℃    | <sup>1</sup> H-NMR (300MHz, DMSO-D <sub>6</sub> , δ ppm) : 1.09 (d, 12H), 1.55 (m, 4H), 3.24 (b r - t, 4H), 3.42 (m, 8H), 3.88 (m, 2H), 6.63 (m, 2H), 6.73 (m, 4H), 6.84 (m, 4H), 6.95 (m, 4H), 7.10 (m, 4H), 7.61 (s, 2H)              |

## 【0076】

表3に示す配合1, 2の配合処方に従うゴム組成物を、常法に従って調製した。なお、各種ビスアニリノ化合物及び老化防止剤の配合量は、実施例により変更した（後述の表4及び表5を参照）。ここで、配合1はトレッドに適用することが想定されたゴム組成物の

10

20

30

40

50

配合であり、配合 2 はサイドウォールに適用することが想定されたゴム組成物の配合である。調製したゴム組成物を常法に従って加硫し、得られた加硫ゴム組成物に対し、下記の方法で耐オゾン性及び変色性を評価した。

【0077】

【表 3】

| 配合処方           | 配合 1           | 配合 2 |
|----------------|----------------|------|
| 成分の種類          | 質量部            | 質量部  |
| SBR *1         | 100            | —    |
| BR             | —              | 50   |
| 天然ゴム           | —              | 50   |
| カーボンブラック A *2  | 25             | —    |
| カーボンブラック B *3  | —              | 50   |
| シリカ *4         | 25             | —    |
| シランカップリング剤 *5  | 2              | —    |
| ステアリン酸         | 2              | 2    |
| ワックス *6        | 2              | 2    |
| 亜鉛華            | 3              | 3    |
| 加硫促進剤 DPG *7   | 1.0            | 0.3  |
| 加硫促進剤 MBTS *8  | 1.0            | 0.3  |
| 加硫促進剤 CBS *9   | 1.0            | 0.8  |
| 硫黄             | 1.5            | 2.0  |
| ビスアニリノ化合物 X*10 | 変 量（表4及び表5を参照） |      |
| ビスアニリノ化合物 Y*11 | 変 量（表4及び表5を参照） |      |
| ビスアニリノ化合物 Z*12 | 変 量（表4及び表5を参照） |      |
| 老化防止剤 6PPD *13 | 変 量（表4及び表5を参照） |      |
| 老化防止剤 TMQ *14  | 変 量（表4及び表5を参照） |      |

【0078】

- \*1 SBR：スチレンーブタジエン共重合体ゴム、JSR（株）製「#1500」
- \*2 カーボンブラック A：東海カーボン（株）製「シースト 7HM」
- \*3 カーボンブラック B：東海カーボン（株）製「シースト F」
- \*4 シリカ：東ソーシリカ（株）製「ニプシール VN3」
- \*5 シランカップリング剤：ビス（3-エトキシシリルプロピル）テトラスルフィド
- \*6 ワックス：マイクロクリスタリンワックス、日本精蠟製「オゾエース 0701」

- \*7 加硫促進剤DPG：大内新興化学工業（株）製「ノクセラーD」
- \*8 加硫促進剤MBTS：大内新興化学工業（株）製「ノクセラーDM」
- \*9 加硫促進剤CBS：三新化学工業製「サンセラーCM-G」
- \*10 ビスアニリノ化合物X：製造例7で製造した化合物I-7
- \*11 ビスアニリノ化合物Y：製造例1で製造した化合物I-1
- \*12 ビスアニリノ化合物Z：製造例8で製造した化合物I-8
- \*13 老化防止剤6PPD：大内新興化学工業（株）製「ノクラック6C」、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
- \*14 老化防止剤TMQ：精工化学（株）製「ノンフレックスRD-S」、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体

10

## 【0079】

## &lt;耐オゾン性&gt;

JIS K6301に従い、温度40℃、オゾン濃度50pphm、伸び20%の条件にして、各ゴム組成物の試験片についてオゾン劣化試験を行った。50時間後に試験片の劣化状態を観察し、生じたき裂の数により、A（き裂少数）～C（き裂無数）の3段階で評価した。また、き裂の大きさ及び深さにより、1（肉眼では見えないが10倍の拡大鏡では確認できるもの）～5（3mm以上のき裂又は切断を起こしそうなもの）の5段階で評価した。なお、き裂が確認されなかった場合には、「き裂なし」と評価した。これらの結果を表4及び表5に示す。

## 【0080】

20

## &lt;変色性&gt;

前記オゾン劣化試験後の各試験片に対し、表面の変色性について、目視により次の4段階で評価した。これらの結果を表4及び表5に示す。

◎：黒く、つやがある

○：黒いが、つやがない

△：表面の変色が確認される

×：表面全体が変色している

## 【0081】

【表 4】

|             | 実施例<br>1 | 実施例<br>2 | 実施例<br>3 | 実施例<br>4 | 実施例<br>5 | 実施例<br>6 | 実施例<br>7 | 実施例<br>8 | 実施例<br>9 | 実施例<br>10 | 実施例<br>11 |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| 配合処方        | 配合1      | 配合2      | 配合2      | 配合2      | 配合2      | 配合2      | 配合2      | 配合2      | 配合2      | 配合2       | 配合2       |
| ビスアニリノ化合物 X | 1        | 0.2      | 1        | 3        | 6        | 10       | 3        | 1.5      | 1.5      | -         | -         |
| ビスアニリノ化合物 Y | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | 3         | -         |
| ビスアニリノ化合物 Z | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -         | 3         |
| 老化防止剤 6PPD  | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | 1.5      | 1.5      | -         | -         |
| 老化防止剤 TMQ   | 0.3      | -        | -        | -        | -        | -        | 1        | -        | 1        | -         | -         |
| 耐オゾン性       | A-2      | B-4      | A-4      | A-1      | き裂なし     | き裂なし     | き裂なし     | A-2      | A-1      | A-2       | A-2       |
| 変色性         | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ○        | △        | ◎        | ○        | ○        | ◎         | ○         |

【表 5】

|             | 比較例<br>1 | 比較例<br>2 | 比較例<br>3 | 比較例<br>4 | 比較例<br>5 | 比較例<br>6 |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 配合処方        | 配合1      | 配合2      | 配合2      | 配合2      | 配合2      | 配合2      |
| ビスアニリノ化合物 X | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
| ビスアニリノ化合物 Y | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
| ビスアニリノ化合物 Z | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
| 老化防止剤 6PPD  | 1        | 1        | 3        | 6        | 10       | 3        |
| 老化防止剤 TMQ   | 0.3      | -        | -        | -        | -        | 1        |
| 耐オゾン性       | B-3      | B-4      | A-3      | A-2      | A-1      | A-2      |
| 変色性         | ○        | ○        | △        | ×        | ×        | △        |

## 【0083】

表4及び表5から、天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選択される少なくとも一種のゴム成分に対し、上記式（I）で表されるビスアニリノ化合物を配合したゴム組成物並びに上記式（I）で表されるビスアニリノ化合物と、その他の老化防止剤とを組み合わせで配合した本発明のゴム組成物は、従来の老化防止剤のみを配合したゴム組成物よりも耐候性が向上している上、表面の変色も抑制されていることが分かる。

10

20

30

40

フロントページの続き

|                |           |                |
|----------------|-----------|----------------|
| (51)Int.Cl.    |           | F I            |
| C 0 7 C 211/55 | (2006.01) | C 0 7 C 211/55 |
| C 0 7 C 217/08 | (2006.01) | C 0 7 C 217/08 |
| C 0 7 C 235/16 | (2006.01) | C 0 7 C 235/16 |
| C 0 7 D 295/12 | (2006.01) | C 0 7 D 295/12 |

(72)発明者 皆嶋 英洋  
東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

(72)発明者 矢野 友三郎  
東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

(72)発明者 椎名 紀彰  
徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社内

(72)発明者 児玉 和博  
徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社内

(72)発明者 植野 真布夕  
徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社内

(72)発明者 佐藤 崇  
徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社内

(72)発明者 中島 慎也  
徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社内

(72)発明者 阿部 正樹  
徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社内

審査官 安田 周史

(56)参考文献 米国特許第 0 3 9 7 5 4 1 4 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

|                                         |         |           |             |
|-----------------------------------------|---------|-----------|-------------|
| I P C                                   | C 0 8 K | 3 / 0 0 - | 1 3 / 0 8   |
|                                         | C 0 8 L | 1 / 0 0 - | 1 0 1 / 1 4 |
| C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N ) |         |           |             |