

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5776554号
(P5776554)

(45) 発行日 平成27年9月9日 (2015.9.9)

(24) 登録日 平成27年7月17日 (2015.7.17)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 69/753 (2006.01)
C O 7 C 233/62 (2006.01)
C O 8 L 101/00 (2006.01)
C O 8 K 5/13 (2006.01)

C O 7 C 69/753 C S P Z
 C O 7 C 233/62
 C O 8 L 101/00
 C O 8 K 5/13

請求項の数 6 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2011-541871 (P2011-541871)
 (86) (22) 出願日 平成22年11月1日 (2010.11.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/069445
 (87) 国際公開番号 W02011/062052
 (87) 国際公開日 平成23年5月26日 (2011.5.26)
 審査請求日 平成25年9月13日 (2013.9.13)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-262695 (P2009-262695)
 (32) 優先日 平成21年11月18日 (2009.11.18)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000229117
 日本ゼオン株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
 (74) 代理人 100104499
 弁理士 岸本 達人
 (74) 代理人 100101203
 弁理士 山下 昭彦
 (74) 代理人 100129838
 弁理士 山本 典輝
 (72) 発明者 坂本 圭
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
 本ゼオン株式会社内
 (72) 発明者 奥山 久美
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
 本ゼオン株式会社内

最終頁に続く

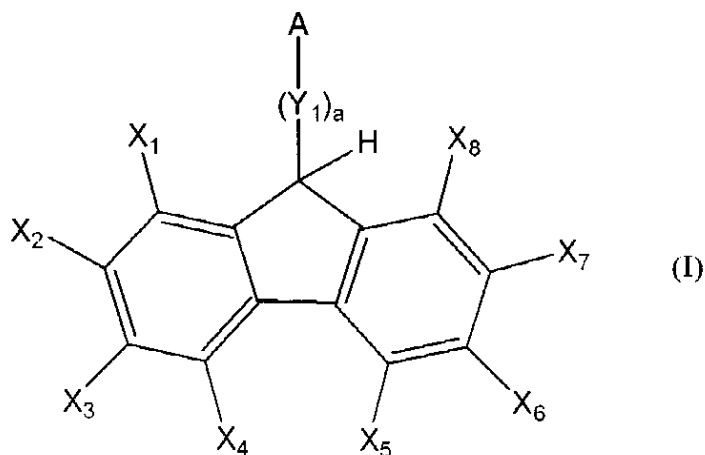
(54) 【発明の名称】フルオレン化合物、当該フルオレン化合物を含有する合成ポリマーの安定化剤、及び当該フルオレン化合物を含有する組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) で示されることを特徴とする、フルオレン化合物。

【化 1】



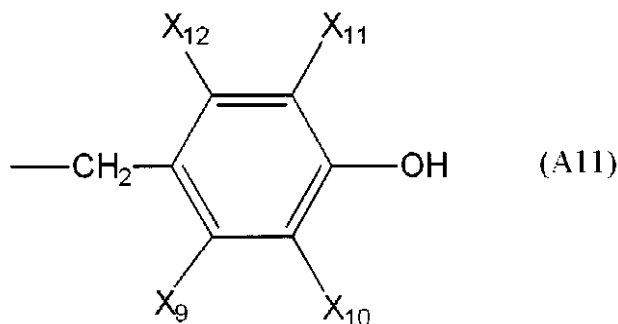
〔上記式 (I) 中、 Y_1 は、 $-C(=O)-O-$ 又は $-C(=O)-NR^1-$ を表す。
 ここで、 R^1 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 n は 1 ~ 6 のいずれかの整数を表す。

$X_1 \sim X_8$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、シアノ基、ニトロ基、 $-OR^2$ 、 $-O-C(=O)-R^2$ 、 $-C(=O)-OR^2$ 、 $-O-C(=O)-OR^2$ 、 $-N(R^3)R^4$ 、 $-NR^3-C(=O)-R^2$ 、 $-C(=O)-N(R^3)R^4$ 、又は、 $-O-C(=O)-N(R^3)R^4$ を表す。ここで、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基を表し、

a は 1 である。

A は、下記式 (A11)

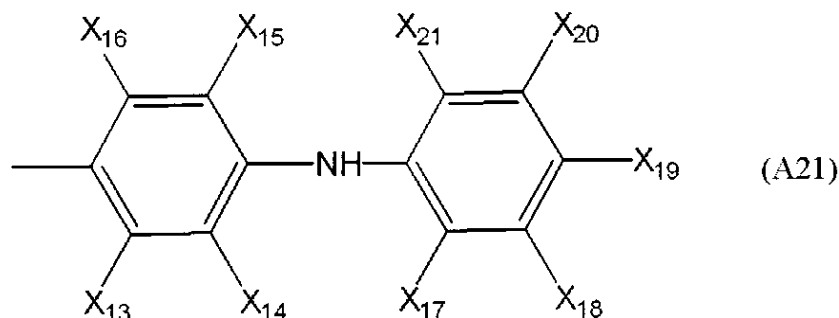
【化 2】



〔上記式 (A11) 中、 $X_9 \sim X_{12}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、シアノ基、ニトロ基、 $-OR^7$ 、 $-O-C(=O)-R^7$ 、 $-C(=O)-OR^7$ 、 $-O-C(=O)-OR^7$ 、 $-N(R^8)R^9$ 、 $-NR^8-C(=O)-R^7$ 、 $-C(=O)-N(R^8)R^9$ 、又は、 $-O-C(=O)-N(R^8)R^9$ を表す。ここで、 R^7 、 R^8 及び R^9 はそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。〕

で表される基、又は、式 (A21)

【化 3】



〔上記式 (A21) 中、 $X_{13} \sim X_{21}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、シアノ基、ニトロ基、 $-CF_3$ 、 $-OR^{10}$ 、 $-O-C(=O)-R^{10}$ 、 $-C(=O)-OR^{10}$ 、 $-O-C(=O)-OR^{10}$ 、 $-N(R^{11})R^{12}$ 、 $-NR^{11}-C(=O)-R^{10}$ 、 $-C(=O)-N(R^{11})R^{12}$ 、又は、 $-O-C(=O)-N(R^{11})R^{12}$ を表す。ここで、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。〕

で表される基を表す。}

【請求項 2】

前記請求項 1 に記載のフルオレン化合物を含有する合成ポリマーの安定化剤。

【請求項 3】

成分 (a) : 合成ポリマー材料、及び、成分 (b) : 前記請求項 1 に記載のフルオレン化合物を、含有する組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 4】

前記成分 (a) が合成ゴムである請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記成分 (a) がポリオレフィンである請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記成分 (a) 及び前記成分 (b) に加えて、更に他の添加剤を含有する請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次老化防止剤であるリン系老化防止剤を使用しなくとも、ポリマー等の有機材料に高い加工安定性や耐熱性、長寿命を付与することが可能な新規フルオレン化合物、当該フルオレン化合物を含有する安定化剤、並びに、有機材料及び前記フルオレン化合物を含有する組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

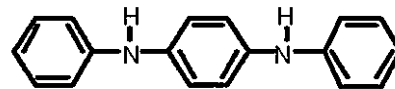
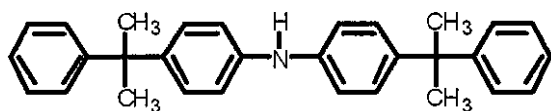
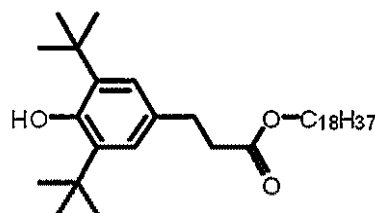
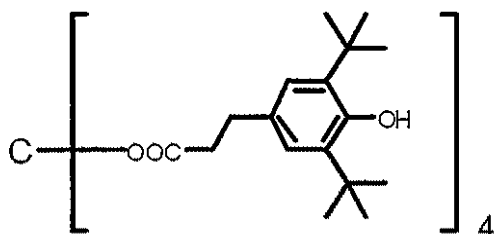
ポリマー等の有機材料は、そのままでは熱や酸素、あるいは加工時のせん断力等により劣化を受けやすい。そこで、それらの加工安定性や耐熱性を向上させ、長寿命化を図るために、種々の老化防止剤を添加することが一般的に行われている。

老化防止剤としては、一次老化防止剤としてフェノール系老化防止剤やアミン系老化防止剤等が知られている（非特許文献 1 等参照）。

一次老化防止剤の代表例としては、市販品として下記に示す化合物が挙げられる。

【0003】

【化 1】



【0004】

また、これらの老化防止剤と併用することにより高い相乗効果が得られ、ポリマー等の有機材料に高い加工安定性や耐熱性及び長寿命を付与する二次老化防止剤も広く用いられている。

二次老化防止剤の代表例としては、市販品として下記に示すリン系老化防止剤が挙げられる。

【0005】

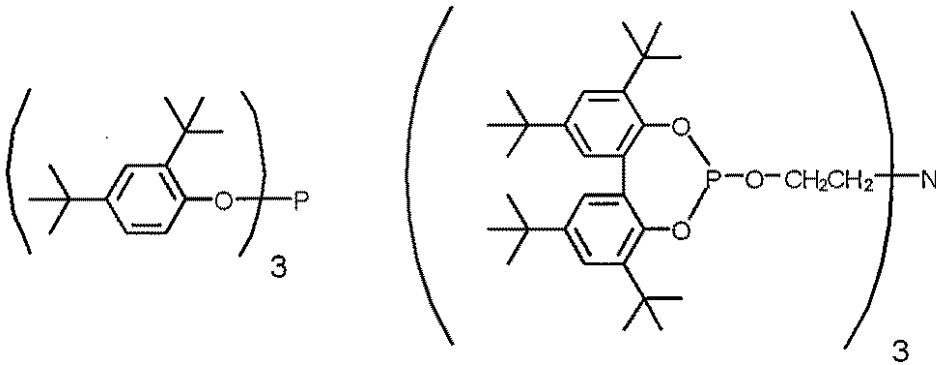
10

20

30

40

【化 2】



10

【 0 0 0 6 】

しかしながら、これらのリン系老化防止剤の多くは毒性が強く、リン系老化防止剤を配合した熱可塑性樹脂を食品保存容器等に用いた場合、該老化防止剤が微量ながら食品に移行し、人が摂取するリスクがある。そこで、リン系老化防止剤の使用にあたっては、使用可能な化学構造と添加量がポリオレフィン等衛生協議会等の業界団体によって細かく規定されており、その使用にあたっては細心の注意を払う必要があった。

【 0 0 0 7 】

また、近年の安全意識の高まりから、自動車のバンパー等のように、人が直接摂取するリスクが低い用途においても、上述の認可された材料のみが用いられるようになりつつあり、実用上その使用には多くの制約が存在する。

20

さらには、近年の自然保護、環境保護に対する意識の高まりから、リン系老化防止剤を環境に放出することが問題視されるようになりつつある。

【 0 0 0 8 】

一方、特性面においても、リン系老化防止剤はポリオレフィン等の熱可塑性樹脂との相溶性が悪く、ブリードしてしまうケースも多く存在し、その使用及び添加量に制限があるという問題があった。

このような多くの問題点から、リン系老化防止剤等の二次老化防止剤を使用しなくとも同等以上の老化防止効果等を有する安定化剤が強く求められている。

【先行技術文献】

30

【非特許文献】

【 0 0 0 9 】

【非特許文献 1】「高分子材料大百科」、日刊工業新聞社、1999年7月30日発行

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

本発明は上記した従来技術に鑑みてなされたものであり、その目的は、リン系老化防止剤等の二次老化防止剤を使用しなくとも、ポリマー等の有機材料に高い加工安定性や耐熱性、長寿命を付与することが可能な新規フルオレン化合物、当該フルオレン化合物を含有する安定化剤、並びに、有機材料及び前記フルオレン化合物を含有する組成物を提供する

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、二次老化防止剤であるリン系老化防止剤を使用しなくとも、ポリマー等の有機材料に高い加工安定性や耐熱性、長寿命を付与できる新規な化学構造を有する安定化剤を見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 2 】

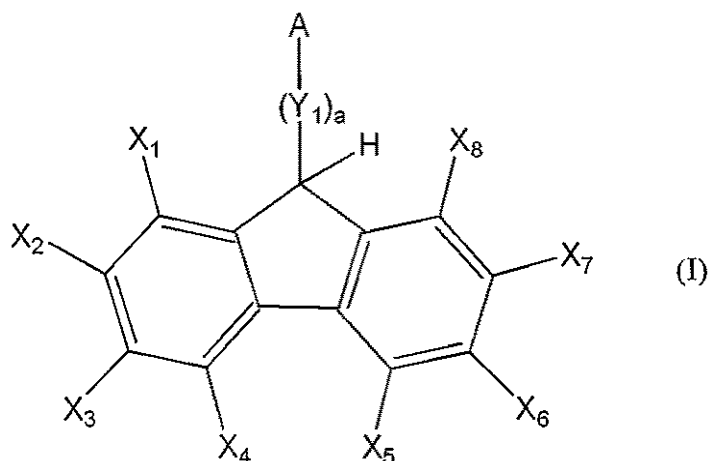
かくして本発明によれば、下記(1)～(4)のフルオレン化合物、(5)の安定化剤、(6)～(9)の組成物が提供される。

50

(1) 下記式 (I) で示されるフルオレン化合物。

【0013】

【化3】



10

【0014】

{ 上記式 (I) 中、 Y_1 は、化学的な単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NR^1-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR^1-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、又は、 $-(CH_2)_n-O-$ を表す。ここで、 R^1 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 n は 1 ~ 6 のいずれかの整数を表す。

20

$X_1 \sim X_8$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、シアノ基、ニトロ基、 $-OR^2$ 、 $-O-C(=O)-R^2$ 、 $-C(=O)-OR^2$ 、 $-O-C(=O)-OR^2$ 、 $-N(R^3)R^4$ 、 $-NR^3-C(=O)-R^2$ 、 $-C(=O)-N(R^3)R^4$ 、又は、 $-O-C(=O)-N(R^3)R^4$ を表す。ここで、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基を表し、

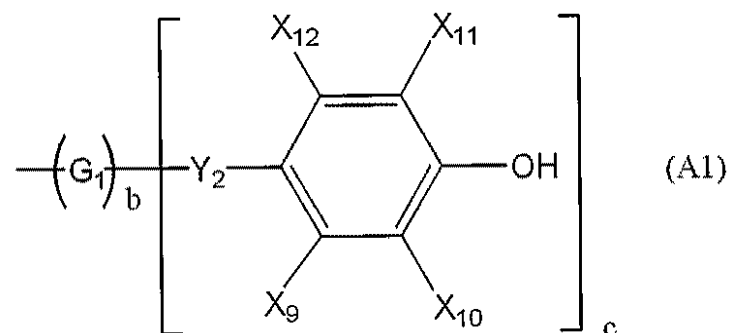
a は 0 又は 1 である。但し、下記 b 又は d が 0 のときは、 a も 0 である。

30

A は、下記式 (A1)

【0015】

【化4】



40

【0016】

{ 上記式 (A1) 中、 G_1 は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の $(c+1)$ 価の有機基を表し、

b は 0 又は 1 であり、

c は 1 ~ 3 のいずれかの整数である。

Y_2 は、化学的な単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-NR^5-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR^5-$ 、 $-O-C(=O)-NR^5-$ 、 $-NR^5-C(=O)-O-$ 、 $-NR^5-C(=O)-NR^6-$ 、

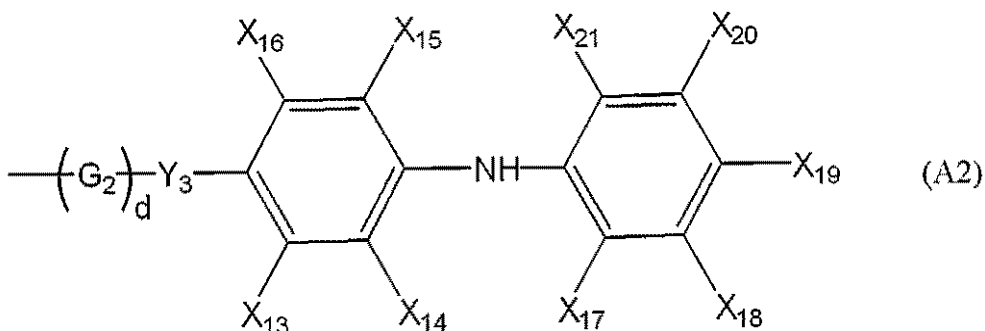
50

- O - NR⁵ -、又は、- NR⁵ - O - を表す。ここで、R⁵、R⁶ はそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。

X₉ ~ X₁₂ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、シアノ基、ニトロ基、- OR⁷、- O - C(=O) - R⁷、- C(=O) - OR⁷、- O - C(=O) - OR⁷、- N(R⁸)R⁹、- NR⁸ - C(=O) - R⁷、- C(=O) - N(R⁸)R⁹、又は、- O - C(=O) - N(R⁸)R⁹ を表す。ここで、R⁷、R⁸ 及び R⁹ はそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。】、又は、式 (A2)

【0017】

【化5】



【0018】

〔上記式 (A2) 中、G₂ は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基を表し、

Y₃ は前記 Y₂ と同じ意味を表し、

d は 0 又は 1 である。

X₁₃ ~ X₂₁ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、シアノ基、ニトロ基、- CF₃、- OR¹⁰、- O - C(=O) - R¹⁰、- C(=O) - OR¹⁰、- O - C(=O) - OR¹⁰、- N(R¹¹)R¹²、- NR¹¹ - C(=O) - R¹⁰、- C(=O) - N(R¹¹)R¹²、又は、- O - C(=O) - N(R¹¹)R¹² を表す。

ここで、R¹⁰、R¹¹ 及び R¹² は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。〕で表される基を表す。}

【0019】

(2) Y₁、Y₂ 及び Y₃ がそれぞれ独立して、化学的な単結合、- C(=O) - O -、- C(=O) - NR¹³ - (ここで、R¹³ は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。)、又は、- C(=O) - であり、X₁ ~ X₂₁ がそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基である (1) に記載のフルオレン化合物。

【0020】

(3) 前記式 (A) が、式 (A11)

【0021】

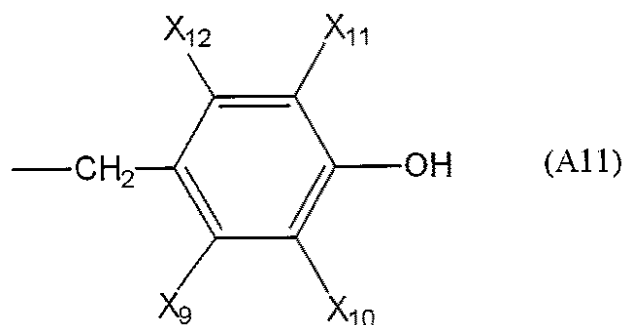
10

20

30

40

【化 6】



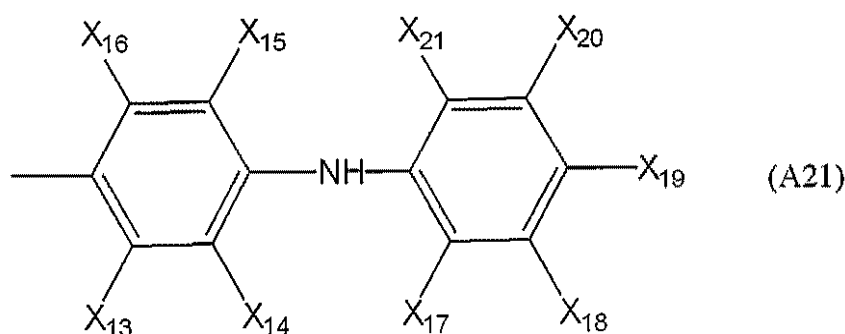
10

【 0 0 2 2 】

(上記式 (A 1 1) 中、 $X_9 \sim X_{12}$ は前記と同じ意味を表す。) で表される基、又は、式 (A 2 1)

【 0 0 2 3 】

【化 7】



20

【 0 0 2 4 】

(上記式 (A 2 1) 中、 $X_{13} \sim X_{21}$ は前記と同じ意味を表す。) で表される基で示される (1) 又は (2) に記載のフルオレン化合物。

(4) 前記 Y_1 が、 $-C(=O)-O-$ 又は $-C(=O)-NR^1-$ (R^1 は前記と同じ意味を表す。) である (1) 又は (2) に記載のフルオレン化合物。

(5) 前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のフルオレン化合物を含有する安定化剤。

30

(6) 成分 (a) : 有機材料、及び、成分 (b) : (1) ~ (4) のいずれかに記載のフルオレン化合物を、含有する組成物。

(7) 前記成分 (a) が合成有機材料である (6) に記載の組成物。

(8) 前記成分 (a) が合成ゴムである (6) 又は (7) に記載の組成物。

(9) 前記成分 (a) がポリオレフィンである (6) 又は (7) に記載の組成物。

(10) 前記成分 (a) 及び成分 (b) に加えて、更に他の添加剤を含有する (6) ~ (9) のいずれかに記載の組成物。

【発明の効果】

【 0 0 2 5 】

本発明によれば、二次老化防止剤であるリン系老化防止剤を使用しなくとも、ポリマー等の有機材料に高い加工安定性や耐熱性及び長寿命を付与することが可能な新規なフルオレン化合物、該フルオレン化合物を含有する安定化剤、並びに、有機材料及び前記フルオレン化合物を含有する組成物が提供される。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 6 】

以下、本発明を、1) フルオレン化合物、2) フルオレン化合物を含有する安定化剤、及び、3) 組成物に項分けして詳細に説明する。

【 0 0 2 7 】

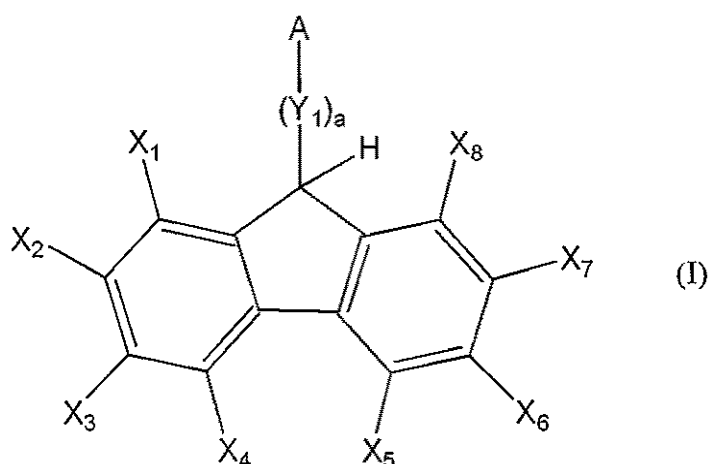
1) フルオレン化合物

本発明のフルオレン化合物は、下記式 (I) で示される化合物である。

50

【 0 0 2 8 】

【 化 8 】



10

【 0 0 2 9 】

式 (I) 中、 Y_1 は、化学的な単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NR^1-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR^1-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、又は、 $-(CH_2)_n-O-$ を表す。

20

【 0 0 3 0 】

ここで、 R^1 は、水素原子；又は、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、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；を表す。

n は 1 ~ 6 のいずれかの整数を表す。

【 0 0 3 1 】

また、 a は 0 又は 1 であるが、後述する b 又は d が 0 のときは、 a も 0 である。

【 0 0 3 2 】

$X_1 \sim X_8$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、シアノ基、ニトロ基、 $-OR^2$ 、 $-O-C(=O)-R^2$ 、 $-C(=O)-OR^2$ 、 $-O-C(=O)-OR^2$ 、 $-N(R^3)R^4$ 、 $-NR^3-C(=O)-R^2$ 、 $-C(=O)-N(R^3)R^4$ 、又は、 $-O-C(=O)-N(R^3)R^4$ を表す。

30

【 0 0 3 3 】

前記 $X_1 \sim X_8$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -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、 n -ノニル基、 n -デシル基等が挙げられる。

40

【 0 0 3 4 】

炭素数 1 ~ 12 のアルキル基の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 t -ブトキシ基等のアルコキシ基；ニトロ基；シアノ基等が挙げられる。

炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基としては、ビニル基、プロベニル基、イソプロベニル基等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

前記 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。

【 0 0 3 6 】

50

前記 R^2 、 R^3 及び R^4 の炭素数 1 ~ 20 の有機基としては、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、 t -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、 n -ノニル基、 n -デシル基等の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基；

シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基；

フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等の炭素数 6 ~ 20 のアリール基；

メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基等の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基；等が挙げられる。

10

【0037】

前記有機基の置換基としては、該有機基がアルキル基である場合には、ハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられ、シクロアルキル基及びアリール基である場合には、ハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基；等が挙げられ、アルコキシ基の場合には、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

【0038】

これらの中でも、 $X_1 \sim X_8$ としては、入手容易性等の観点から、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基が好ましい。

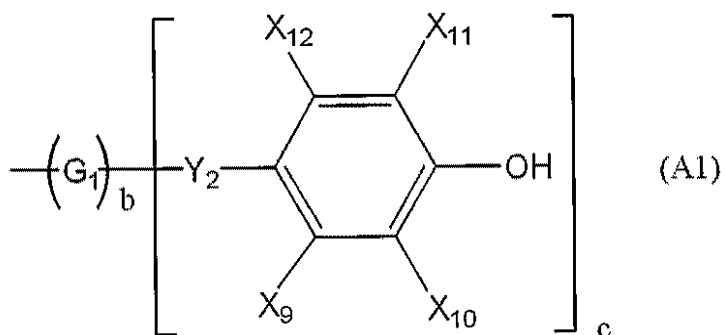
【0039】

A は、下記式 (A1) 又は (A2) で表される基を表す。

20

【0040】

【化9】



30

【0041】

式 (A1) 中、 G_1 は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の $(b+1)$ 価の有機基を表す。ここで、 b は 0 又は 1 であり、 c は 1 ~ 3 のいずれかの整数である。

【0042】

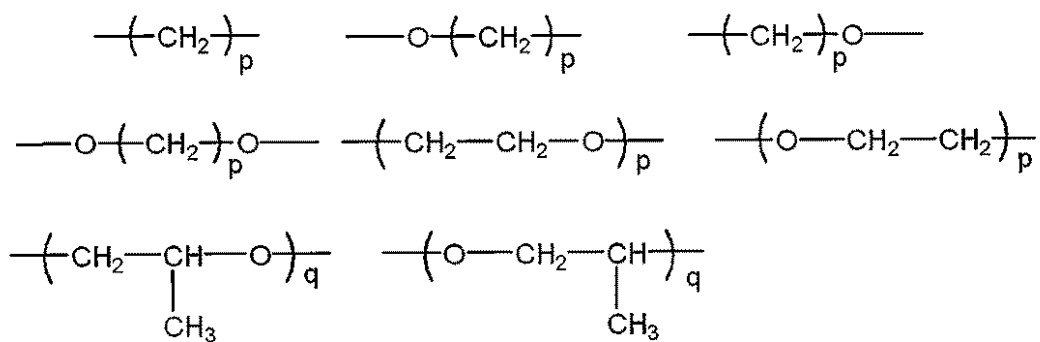
すなわち、 b が 1 で、 c が 1 のとき、 G_1 は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基であり、 b が 1 で、 c が 2 のとき、 G_1 は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の 3 価の有機基であり、 b が 1 で、 c が 3 のとき、 G_1 は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の 4 価の有機基である。

G_1 の炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基の具体例としては下記のもの挙げられるが、これらに限定されるものではない。

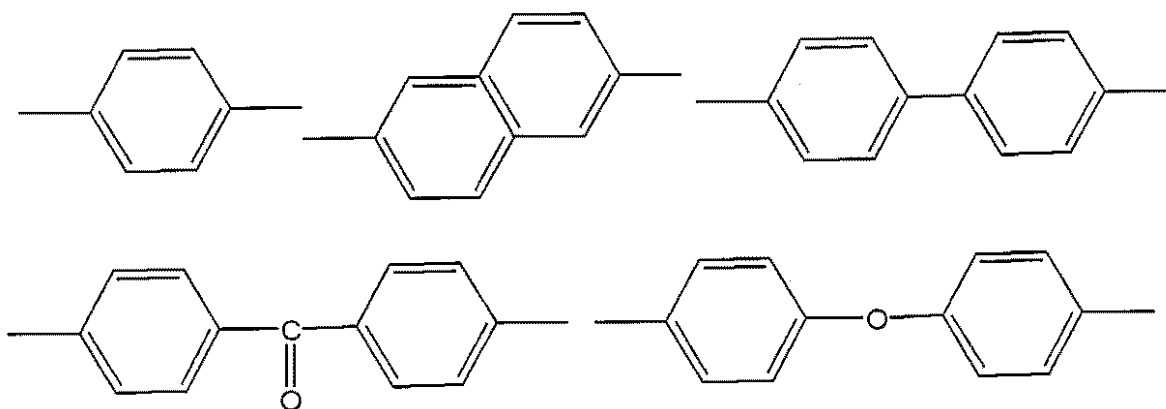
40

【0043】

【化 1 0】



10



20

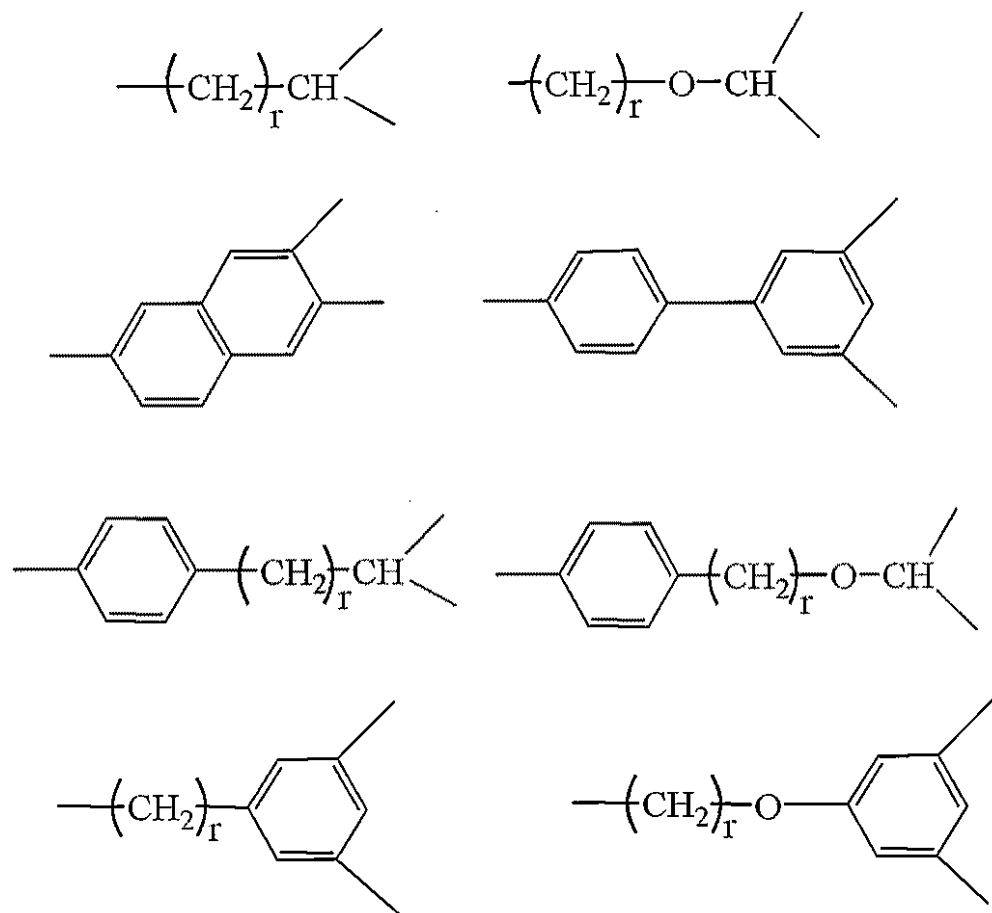
【 0 0 4 4 】

(上記式中、pは1～20の整数を表し、qは1～6の整数を表す。)

G₁の炭素数1～20の3価の有機基の具体例としては下記のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 4 5 】

【化 1 1】



10

20

【0046】

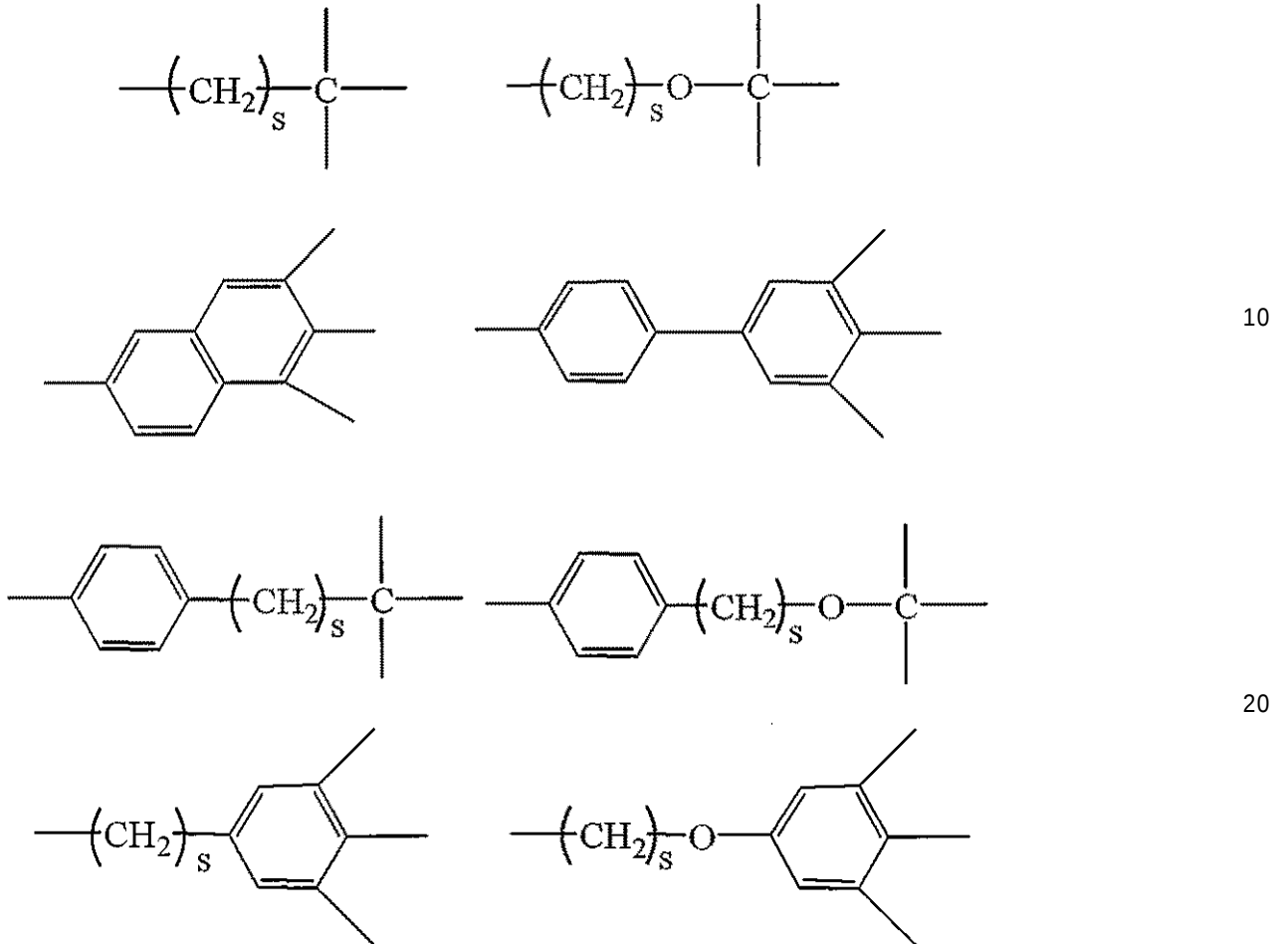
(上記式中、 r は 0 ~ 19 の整数を表す。)

G_1 の炭素数 1 ~ 20 の 4 価の有機基の具体例としては下記のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0047】

30

【化 1 2】



【0048】

(上記式中、 s は 0 ~ 14 の整数を表す。)

前記 G_1 の炭素数 1 ~ 20 の有機基の置換基としては、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；等が挙げられる。

【0049】

Y_2 は、化学的な単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-NR^5-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR^5-$ 、 $-O-C(=O)-NR^5-$ 、 $-NR^5-C(=O)-O-$ 、 $-NR^5-C(=O)-NR^6-$ 、 $-O-NR^5-$ 、又は、 $-NR^5-O-$ を表す。

【0050】

ここで、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立して、水素原子、又は、前記 R^2 、 R^3 及び R^4 の置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基と同様の、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。

【0051】

$X_9 \sim X_{12}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、シアノ基、ニトロ基、 $-OR^7$ 、 $-O-C(=O)-R^7$ 、 $-C(=O)-OR^7$ 、 $-O-C(=O)-OR^7$ 、 $-N(R^8)R^9$ 、 $-NR^8-C(=O)-R^7$ 、 $-C(=O)-N(R^8)R^9$ 、又は、 $-O-C(=O)-N(R^8)R^9$ を表す。

ここで、 R^7 、 R^8 及び R^9 はそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。

【0052】

$X_9 \sim X_{12}$ の、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル

10

20

30

40

50

基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基の具体例としては、前記 $X_1 \sim X_8$ の、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

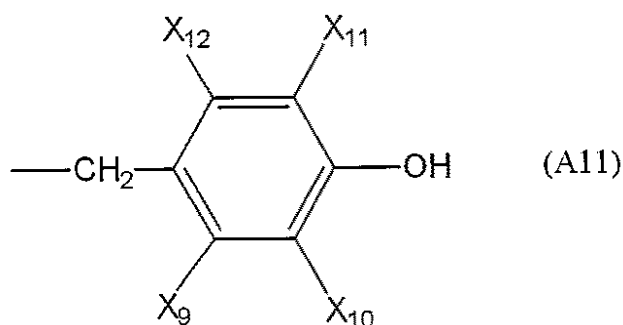
【0053】

また、 R^7 、 R^8 及び R^9 の置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基の具体例としては、前記 R^2 、 R^3 及び R^4 の置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

式 (A) で表される基の好ましい具体例としては、下記式 (A11) で表される基が挙げられる。

【0054】

【化13】

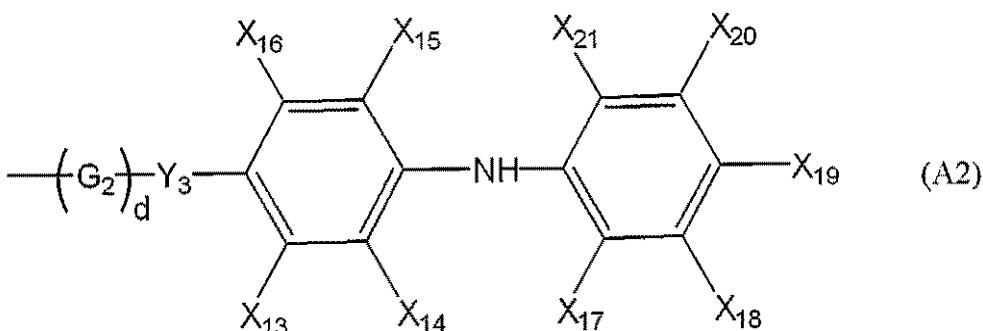


【0055】

(上記式 (A11) 中、 $X_9 \sim X_{12}$ は前記と同じ意味を表す。)

【0056】

【化14】



【0057】

式 (A2) 中、 G_2 は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基を表す。

G_2 の炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基の具体例としては、前記 G_1 の炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

【0058】

Y_3 は前記 Y_2 と同じ意味を表し、 d は 0 又は 1 である。

$X_{13} \sim X_{21}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、シアノ基、ニトロ基、 $-CF_3$ 、 $-OR^{10}$ 、 $-O-C(=O)-R^{10}$ 、 $-C(=O)-OR^{10}$ 、 $-O-C(=O)-OR^{10}$ 、 $-N(R^{11})R^{12}$ 、 $-NR^{11}-C(=O)-R^{10}$ 、 $-C(=O)-N(R^{11})R^{12}$ 、又は、 $-O-C(=O)-N(R^{11})R^{12}$ を表す。

ここで、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。

【0059】

$X_{13} \sim X_{21}$ の、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキ

10

20

30

40

50

ル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基の具体例としては、前記 $X_1 \sim X_8$ の、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

【0060】

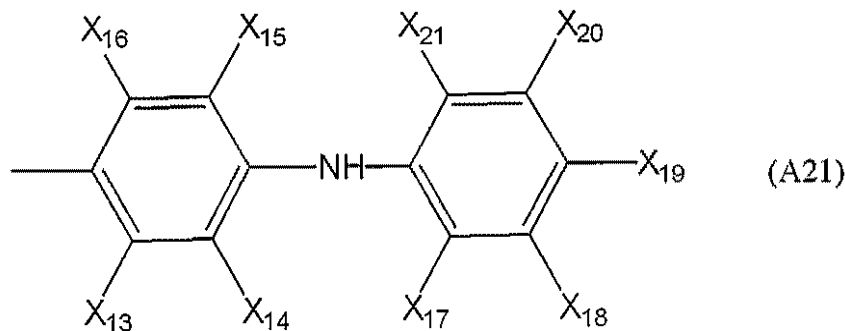
また、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} の置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基の具体例としては、前記 R^2 、 R^3 及び R^4 の置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

【0061】

式 (A) で表される基の好ましい具体例としては、下記式 (A21) で表される基が挙げられる。

【0062】

【化15】



【0063】

(上記式 (A21) 中、 $X_{13} \sim X_{21}$ は前記と同じ意味を表す。)

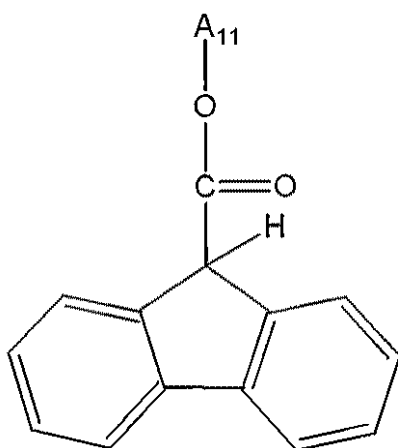
【0064】

本発明においては、前記式 (I) で表される化合物の中でも、前記式 (I) 中、 Y_1 、 Y_2 及び Y_3 がそれぞれ独立して、化学的な単結合、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NR^{13}-$ 、又は、 $-C(=O)-$ (ここで、 R^{13} は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。) であり、 $X_1 \sim X_{21}$ がそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基である化合物が好ましく、

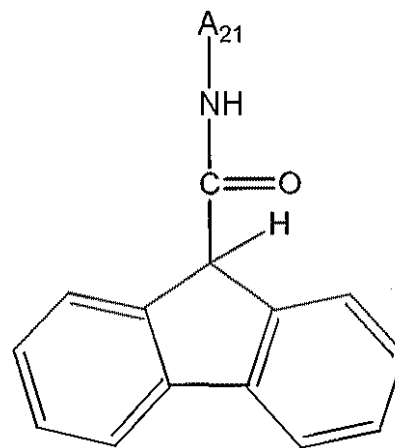
Y_1 が、 $-C(=O)-O-$ 又は $-C(=O)-NR^1-$ (R^1 は前記と同じ意味を表す。) である化合物がさらに好ましく、下記式 (I-1) 及び (I-2)

【0065】

【化16】



(I-1)



(I-2)

【0066】

10

20

30

40

50

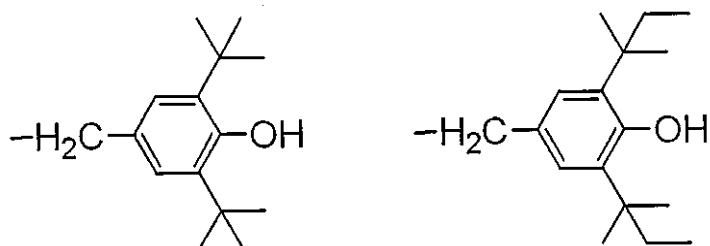
(上記式 (I - 1) 及び (I - 2) 中、 A_{11} 、 A_{21} は前記と同じ意味を表す。) で示される化合物が特に好ましい。

【0067】

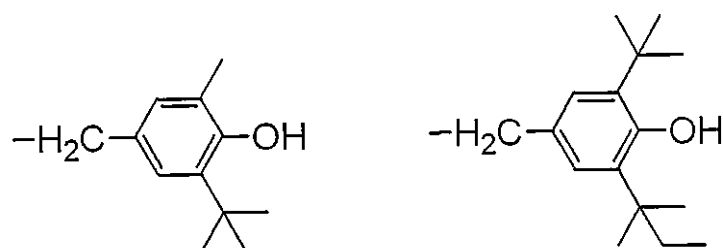
上記式 (A11) の特に好ましい具体例は下記の通りである。

【0068】

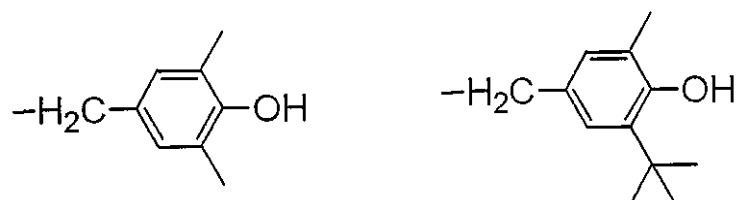
【化17】



10



20



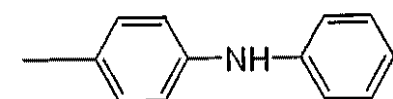
【0069】

上記式 (A21) の特に好ましい具体例は下記の通りである。

30

【0070】

【化18】



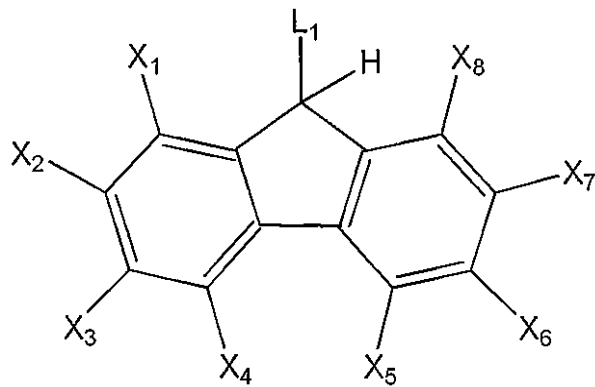
【0071】

(フルオレン化合物の製造方法)

式 (I) で示されるフルオロレン化合物は、下記式 (II)

【0072】

【化 19】



(II)

【0073】

で表される化合物（以下、「式： $Q-L_1$ で表される化合物」と略記する。）と、式： $A-L_2$ で表される化合物とを反応させることにより得ることができる。

【0074】

ここで、 $X_1 \sim X_8$ は前記と同じ意味を表し、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～12のアルケニル基、シアノ基、ニトロ基、 $-OR^2$ 、 $-O-C(=O)-R^2$ 、 $-C(=O)-OR^2$ 、 $-O-C(=O)-OR^2$ 、 $-N(R^3)R^4$ 、 $-NR^3$ 、 $-C(=O)-R^2$ 、 $-C(=O)-N(R^3)R^4$ 、又は、 $-O-C(=O)-N(R^3)R^4$ を表す。 L_1 と L_2 は、式： $Q-L_1$ で表される化合物と式： $A-L_2$ で表される化合物が反応して、式： $Q-Y_1-A$ で表される化合物を生成する基を表す。

Y_1 、 L_1 及び L_2 の組合せの例を下記に示す。

【0075】

【化20】

Y_1	L_1	L_2
化学的な単結合	ハロゲン原子	活性水素原子
-O-	OH	ハロゲン原子
	ハロゲン原子	OH
-S-	SH	ハロゲン原子
	ハロゲン原子	SH
-C(=O)-O-	COOH	OH
	COCl	OH
-C(=O)-NR ¹ -	COOH	NHR ¹
	COCl	NHR ¹
-C(=O)-	COCl	活性水素原子
-O-C(=O)-	OH	COOH
	OH	COCl

【0076】

式： $Q-L_1$ で表される化合物と、式： $A-L_2$ で表される化合物とを反応させる方法としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^1-C(=O)-$ 、 $-C(=O)NR^1-$ 、 $-NR^1-C(=O)NR^1-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 等の種々の化学結合を形

成する公知の方法（例えば、サンドラー・カロ官能基別有機化合物合成法[Ⅰ]、[ⅠⅠ] 廣川書店、1976年発行参照）を採用することができる。

【0077】

本発明のフルオレン化合物は、典型的には、エーテル結合（-O-）、エステル結合（-C(=O)-O-）、アミド結合（-C(=O)-NR¹-）、及び酸クロライド（-COCl）の形成反応を任意に組み合わせて、所望の構造を有する公知化合物を適宜結合・修飾することにより製造することができる。

【0078】

エーテル結合（-O-）の形成は、例えば、以下に示す、1）～5）の方法により行うことができる。

1）式：Q-OM（Qは前記と同じ意味を表し、Mはアルカリ金属を表す。以下にて同じ）で表される化合物と式：A-X（Aは前記と同じ意味を表し、Xはハロゲン原子を表す。以下にて同じ。）で表される化合物とを混合して縮合させる。この反応は一般的にウイリアムソン合成と呼ばれる。

2）式：Q-OHで表される化合物と式：A-Xで表される化合物とを、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基存在下、混合して縮合させる。

3）式：Q-E（Eはエポキシ基を表す。）で表される化合物と式：A-OHで表される化合物とを、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基存在下、混合して縮合させる。

4）式：Q-OFN（OFNは不飽和結合を有する基を表す。）で表される化合物と式：A-OMで表される化合物とを、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基存在下、混合して付加反応させる。

5）式：Q-Xで表される化合物と、式：A-OMで表される化合物とを、銅あるいは塩化第一銅存在下、混合して縮合させる。この反応は一般的にウルマン縮合と呼ばれる。

【0079】

エステル結合及びアミド結合の形成は、例えば、以下のようにして行うことができる。

1）式：Q-COOHで表される化合物と、式：A-OH又はA-NH₂で表される化合物とを、後述する脱水縮合剤の存在下に脱水縮合させる。

【0080】

ここで用いる脱水縮合剤としては、N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）、1-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]-3-エチルカルボジイミド（WSC）、1,1-カルボニルジイミダゾール（CDI）、N,N-ジスクシンイミジルカルボナート（DSC）、Bop試薬（Aldrich、米国）、2-(1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)-1,1,3,3-テトラメチルウロニウム ヘキサフルオロホスファート（HBTU）、2-(1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)-1,1,3,3-テトラメチルウロニウム テトラフルオロボラート（TBTU）、プロモトリスピロリジノホスホニウム ヘキサフルオロホスファート（PyBrop（登録商標）：Novabiochem、ドイツ）、ジフェニルリン酸アジド（DPPA）、オキシ塩化リン、三塩化リン、トリフェニルホスフィン/N-プロモスクシンイミド等が挙げられる。

脱水縮合剤の使用量は、式：Q-COOHで表される化合物1モルに対し、通常、1～3モルである。

【0081】

またこの場合、反応系に、ピリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン（DBU）等の塩基を共存させることが好ましい。これらの塩基は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。

塩基の使用量は、式：Q-COOHで表される化合物1モルに対し、通常、0.0001～1モルである。

【0082】

2）式：Q-COOHで表される化合物にハロゲン化剤を作用させることにより、式：Q-COXで表される酸ハライドを得、当該酸ハライドと式：A-OH又はA-NH₂で表

10

20

30

40

50

される化合物とを、塩基の存在下に反応させる。

【0083】

酸ハライドの形成は、例えば、以下のようにして行うことができる。

(i) 式: $Q-COOH$ で表される化合物に三八ロゲン化リンあるいは五ハロゲン化リンを作用させる。

(ii) 式: $Q-COOH$ で表される化合物にハロゲン化チオニルを作用させる。

(iii) 式: $Q-COOH$ で表される化合物にハロゲン化オキサリルを作用させる。

(iv) 式: $Q-COOAg$ で表される化合物に塩素または臭素を作用させる。

(v) 式: $Q-COOH$ で表される化合物に、赤色酸化第二水銀の四ハロゲン化炭素溶液を作用させる。

10

【0084】

ここで用いる塩基としては、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン(DBU)等の有機塩基；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシド等の無機塩基；が挙げられる。これらの塩基は一種単独で、或いは二種以上を組み合わせ用いることができる。

塩基の使用量は、式: $Q-COX$ で表される化合物1モルに対して、通常、1~3モルである。

【0085】

20

3) 式: $Q-COOH$ で表される化合物に、酸無水物を作用させることにより、混合酸無水物を得た後、当該混合酸無水物に、式: $A-OH$ 又は $A-NH_2$ で表される化合物を反応させる。

用いる酸無水物としては、特に限定されない。例えば、無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水モノクロロ酢酸等が挙げられる。

酸無水物の使用量は、式: $Q-COOH$ で表される化合物1モルに対して、通常、1~10モルである。

【0086】

4) 式: $Q-COOH$ で表される化合物と、式: $A-OH$ 又は $A-NH_2$ で表される化合物とを、酸触媒あるいは塩基触媒の存在下に脱水縮合させる。

30

【0087】

また、本発明のフルオレン化合物の合成では、中間体に存在する水酸基を保護することで収率を向上させることができる。水酸基を保護する方法としては、公知の方法(例えば、Greene's Protective Groups in Organic Synthesis 第3版 出版: Wiley-Interscience、1999年発行参照)を利用して製造することができる。

【0088】

水酸基の保護基の脱保護は、保護基の構造、種類によって、公知の方法を利用することで脱保護することができる。

【0089】

40

いずれの反応も、適当な溶媒中で行うことができる。

用いる溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば、特に限定されない。例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,3-ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチルイミダゾリノン、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素系溶媒；アセトニトリル；ジメチルスルホキシド；及び、これらの溶媒の2種以上からなる混合溶媒；等が挙げられる。

50

溶媒の使用量は、前記式：Q - L₁ で表される化合物 1 g に対して、通常、0.1 ~ 1000 g である。

【0090】

反応は、-20 から用いる溶媒の沸点までの温度範囲で円滑に進行する。

反応時間は、反応規模にも依存するが、通常、数分から数時間である。

【0091】

いずれの反応においても、反応終了後は、有機合成化学における通常の後処理操作を行い、所望により、カラムクロマトグラフィー、再結晶法、蒸留法等の公知の分離・精製手段を施すことにより、目的物を単離することができる。

目的物の構造は、NMRスペクトル、IRスペクトル、マスペクトル等の測定、元素分析等により、同定することができる。

10

【0092】

以上のようにして得られるフルオレン化合物は、ポリマー等の有機材料に高い加工安定性や耐熱性、長寿命を付与することができる。

【0093】

本発明のフルオレン化合物が老化防止性能に優れることは、例えば、次のようにして確認することができる。

すなわち、所定量のポリオレフィン（ポリエチレン等）粉末に、フルオレン化合物を所定量添加し、得られた混合物を混練する。この間、耐混練性はトルクとして、連続的に記録される。混練時間の途中において、安定化剤（老化防止剤）が消費されて効果が弱くなってくると、ポリマーは架橋を始めるので、その劣化はトルクの増加として測定される。トルクに関して増加が始まるまでにかかる時間は、安定化作用（老化防止性能）の目安とすることができる。

20

本発明のフルオレン化合物は、トルクに関して増加が始まるまでにかかる時間が、従来の老化防止剤に比して格段に長くなっており、安定化作用（老化防止性能）に優れている。

【0094】

また、本発明のフルオレン化合物を含有するゴム組成物は、耐熱性が格段に改善されている。例えば、本発明のフルオレン化合物を含有するゴム組成物を190 °Cの環境下で504時間放置する前後で、JIS K6301に従い、伸びを測定した場合、その変化率は、従来の老化防止剤を添加したゴム組成物に比して小さくなっており、本発明のフルオレン化合物を含有するゴム組成物は耐熱性に優れることがわかる。

30

【0095】

2) フルオレン化合物を含有する安定化剤

本発明の第2は、上記フルオレン化合物を含有する安定化剤である。

本発明のフルオレン化合物は、酸化的、熱的又は光誘起性崩壊に対し、有機材料を安定化する機能を有する。特に、本発明のフルオレン化合物は、高温下で使用される有機材料の自然酸化及び熱による劣化を抑制して、有機材料の耐熱性や加工安定性を向上させ、長寿命化を図ることができる。

【0096】

40

適用できる有機材料としては、特に限定されず、天然有機材料であっても合成有機材料であってもよい。なかでも、合成有機材料、特に、ポリオレフィン、ゴム、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等、耐熱性が求められる用途に使用されてきた合成ポリマー材料が好ましく、近年従来に比べより高い耐熱性が求められるようになってきたポリオレフィン、ゴムがより好ましい。

【0097】

ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、シクロオレフィンポリマー等のうち、耐熱性が求められる分野に使用されるポリオレフィンが挙げられ、特に耐熱性材料として知られ、半導体等の実装部品、車輛部品や土木建築用部材等の分野に用いられているシクロオレフィンポリマーに適用することによって、従来に比べより

50

高温環境下で使用できるようになる。

【 0 0 9 8 】

シクロオレフィンポリマーは、分子内に炭素原子で形成される環構造を有し、該環中に炭素 - 炭素二重結合を有するシクロオレフィンモノマーを重合することで得られるものである。

【 0 0 9 9 】

シクロオレフィンモノマーとしては、単環シクロオレフィンモノマーや、ノルボルネン系モノマー等が挙げられ、ノルボルネン系モノマーが好ましい。ノルボルネン系モノマーは、ノルボルネン環構造を分子内に有するシクロオレフィンモノマーである。これらは、アルキル基、アルケニル基、アルキリデン基、アリール基等の炭化水素基や、極性基によって置換されていてもよい。また、ノルボルネン系モノマーは、ノルボルネン環の二重結合以外に、二重結合を有していてもよい。

10

【 0 1 0 0 】

単環シクロオレフィンモノマーとしては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン、1, 5 - シクロオクタジエン等が挙げられる。

【 0 1 0 1 】

ノルボルネン系モノマーの具体例としては、ジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン等のジシクロペンタジエン類；テトラシクロ[6.2.1.1³.6.0².7]ドデカ-4-エン、9-エチリデンテトラシクロ[6.2.1.1³.6.0².7]ドデカ-4-エン、9-フェニルテトラシクロ[6.2.1.1³.6.0².7]ドデカ-4-エン、テトラシクロ[6.2.1.1³.6.0².7]ドデカ-9-エン-4, 5-ジカルボン酸無水物等のテトラシクロドデセン類；2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、アクリル酸5-ノルボルネン-2-イル、メタクリル酸5-ノルボルネン-2-イル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物等のノルボルネン類；7-オキサ-2-ノルボルネン、5-エチリデン-7-オキサ-2-ノルボルネン等のオキサノルボルネン類；テトラシクロ[9.2.1.0².1⁰.0³.8]テトラデカ-3, 5, 7, 12-テトラエン(1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9H-フルオレンともいう)、ペンタシクロ[6.5.1.1³.6.0².7.0⁹.1³]ペンタデカ-4, 10-ジエン、ペンタシクロ[9.2.1.0².1⁰.0³.8]ペンタデカ-5, 12-ジエン等の四環以上の環状オレフィン類；等が挙げられる。

20

30

【 0 1 0 2 】

重合方法は、塊状重合でも溶液重合でもよいが、シクロオレフィンモノマーをメタセシス触媒を使用して塊状開環重合することが好ましい。

【 0 1 0 3 】

ゴムとしては、特に限定されないが、例えば、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、クロロプレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(ニトリルゴム)、スチレン-ブタジエン-イソプレン共重合ゴム、ブタジエン-イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合ゴム等の共役ジエン単位が含まれるゴム；アクリルゴム；ヒドリンゴム、エチレンプロピレンゴム；等が挙げられる。これらのゴムは、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシシリル基、アミノ基及びエポキシ基等を有していてもよい。また、これらのゴムは水素化されていてもよく、例えば、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム水素添加物(水素化ニトリルゴム)が挙げられる。これらのゴムは、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、特に、高い耐熱性が求められるアクリルゴムまたは水素化ニトリルゴムに適用することが耐熱性の改善効果の観点から好ましい。

40

【 0 1 0 4 】

50

本発明のフルオレン化合物を有機材料の安定化剤として使用する場合、本発明のフルオレン化合物の配合量は、有機材料 100 質量部に対して、本発明のフルオレン化合物が、0.01 ~ 10 質量部、好ましくは 0.03 ~ 5 質量部、特に好ましくは 0.05 ~ 3 質量部でよい。本発明のフルオレン化合物の配合量が、0.01 質量部より少ないと安定化剤としての効果が奏されず、一方、10 質量部より多いと、安定化剤としての効果の向上はみられず、また、ブリードアウトや成形品の変色が生じる可能性があり好ましくない。

【0105】

本発明のフルオレン化合物は、単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。また、発明の効果を損なわない範囲で、従来から用いられているその他の老化防止剤等と組み合わせ用いることができる。

10

【0106】

3) 組成物

本発明の第 3 は、成分 (a) : 有機材料、及び、成分 (b) : 本発明のフルオレン化合物を含有する組成物である。

【0107】

成分 (a) の有機材料としては、特に限定されず、天然有機材料であっても合成有機材料であってもよい。なかでも、合成有機材料、特に、ポリオレフィン、ゴム、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等、耐熱性が求められる用途に使用されてきた合成ポリマー材料が好ましく、近年従来に比べより高い耐熱性が求められるようになってきたポリオレフィン、ゴムがより好ましく、ポリオレフィンが特に好ましい。これらの具体例は、上記したものと同様である。

20

【0108】

成分 (b) のフルオレン化合物は本発明のフルオレン化合物である。本発明のフルオレン化合物は 1 種単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【0109】

本発明の組成物は、前記成分 (a) 及び成分 (b) に加えて、更に他の添加剤を含有していてもよい。

他の添加剤としては、合成高分子材料を用いる分野において通常使用される添加剤が挙げられる。例えば、カーボンブラック、シリカ等の補強性充填剤；炭酸カルシウムやクレー等の非補強性充填材；光安定剤；スコーチ防止剤；可塑剤；加工助剤；滑剤；粘着剤；潤滑剤；難燃剤；防黴剤；帯電防止剤；着色剤；シランカップリング剤；架橋剤（加硫剤）；架橋促進剤；架橋遅延剤；等が挙げられる。これらの添加剤の配合量は、本発明の目的や効果を阻害しない範囲であれば特に限定されず、配合目的に応じた量を適宜配合することができる。

30

【0110】

(組成物の調製方法)

本発明の組成物は、成分 (a)、成分 (b) 及び所望により他の添加剤の所定量をバンバリーミキサーやニーダー等で混合・混練し、次いで、混練ロールを用いて、さらに混練することにより調製することができる。

40

各成分の配合順序は特に限定されないが、熱で反応や分解しにくい成分を十分に混合した後、熱で反応や分解しやすい成分である架橋剤などを、反応や分解が起こらない温度で短時間に混合することが好ましい。

【実施例】

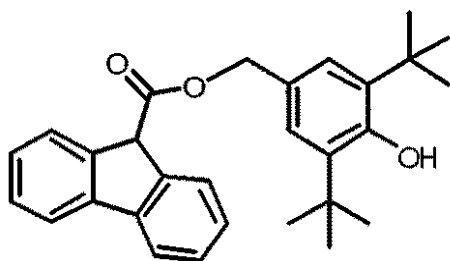
【0111】

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明はこれら製造例及び実施例に限定されるものではない。

(実施例 1) 化合物 1 の合成

【0112】

【化 2 1】



(化合物 1)

10

【 0 1 1 3 】

冷却器、温度計を備えた 4 つ口反応器に窒素気流中、フルオレンカルボン酸 15 g (71.35 mmol)、2,6-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール 16.86 g (71.35 mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン 1.53 g (8.56 mmol) を N-メチルピロリドン (NMP) 500 mL に溶解した。この溶液に 1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 (WSC) 16.41 g (85.62 mmol) を加え、全容を室温で 14 時間攪拌した。

反応終了後、反応液を水 5 リットル中に投入し、酢酸エチル 800 mL で 2 回抽出操作を行った。得られた酢酸エチル層を 500 mL の飽和食塩水で洗浄した。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、吸引ろ過した。ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮し、30 g の黄色オイルを得た。得られたオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン：トルエン = 2：1 (体積比)) で精製を行い、淡黄色固体として化合物 1 を 20.3 g (収率 66.4%) 得た。

20

【 0 1 1 4 】

構造は ^1H -NMR で同定した。

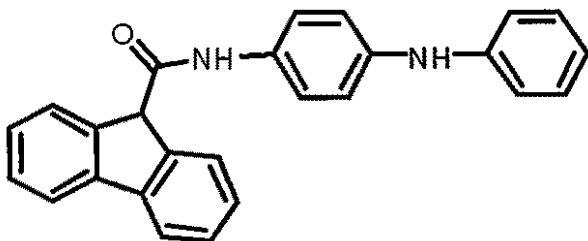
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm) : 7.70 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 7.34 - 7.29 (m, 2H), 7.22 (d, 4H, $J = 4.0$ Hz), 6.85 (s, 2H), 5.03 (s, 1H), 4.15 (t, 1H, $J = 7.0$ Hz), 3.06 (d, 2H, $J = 7.0$ Hz), 1.36 (s, 18H)

【 0 1 1 5 】

(実施例 2) 化合物 2 の合成

【 0 1 1 6 】

【化 2 2】



(化合物 2)

40

【 0 1 1 7 】

冷却器、温度計を備えた 4 つ口反応器に、窒素気流中、フルオレンカルボン酸 10 g (47.57 mmol)、4-アミノジフェニルアミン 7.89 g (42.81 mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン 0.7 g (5.7 mmol) を N-メチルピロリドン (NMP) 300 mL に溶解した。この溶液に、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 (WSC) 10.94 g (57.1 mmol) を加え、全容を室温で 12 時間攪拌した。

反応終了後、反応液を水 3 リットル中に投入し、酢酸エチル 500 mL で 2 回抽出操作を行った。得られた酢酸エチル層を 300 mL の飽和食塩水で洗浄した。酢酸エチル層を

50

無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、吸引ろ過した。ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮し、15 gの黄色オイルを得た。得られたオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン：酢酸エチル＝9：1（体積比））で精製を行い、淡灰色固体として化合物2を12.1 g得た。（収率67.6％）

【0118】

構造は ^1H -NMRで同定した。

^1H -NMR（500 MHz、 CDCl_3 、TMS、 δ ppm）：7.83（d、2 H、 $J = 7.5 \text{ Hz}$ ）、7.77（d、2 H、 $J = 7.5 \text{ Hz}$ ）、7.48（t、2 H、 $J = 7.5 \text{ Hz}$ ）、7.40（t、2 H、 $J = 7.5 \text{ Hz}$ ）、7.23 - 7.20（m、4 H）、6.97 - 6.94（m、4 H）、6.89（t、1 H、 $J = 7.5 \text{ Hz}$ ）、6.78（s、1 H）、5.60（s、1 H）、4.91（s、1 H）

10

【0119】

（老化防止性能の評価）

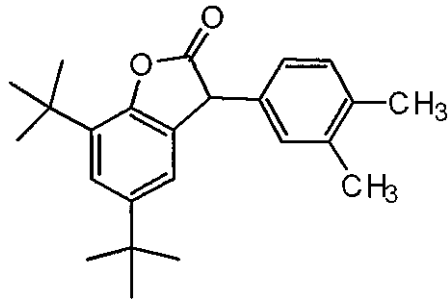
実施例1、2で合成した化合物1、2の老化防止性能を以下のようにして評価した。

なお、比較例として、以下に示す老化防止剤A～Jを用いた。

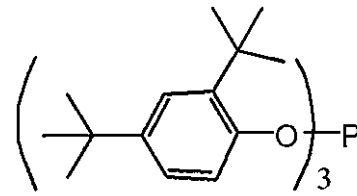
化合物（a）～（g）は下記に示す化合物である。

【0120】

【化 2 3】

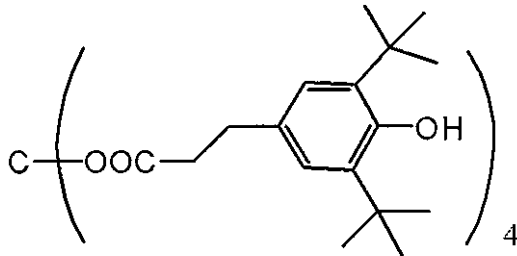


(a)

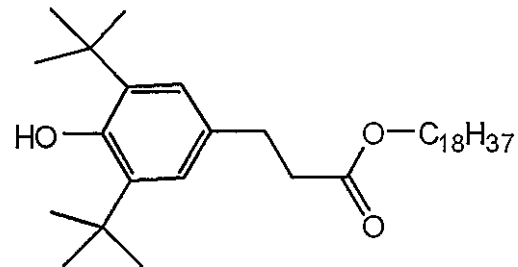


(b)

10

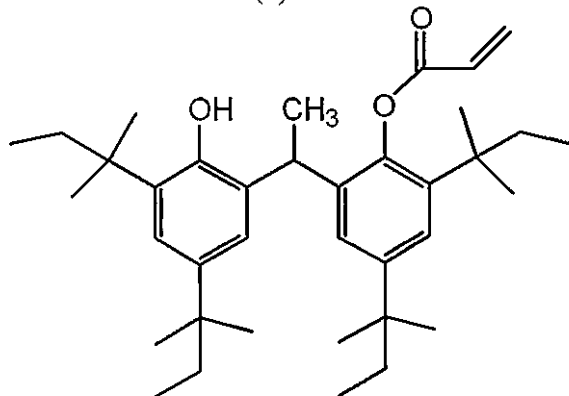


(c)

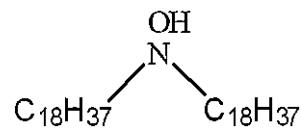


(d)

20

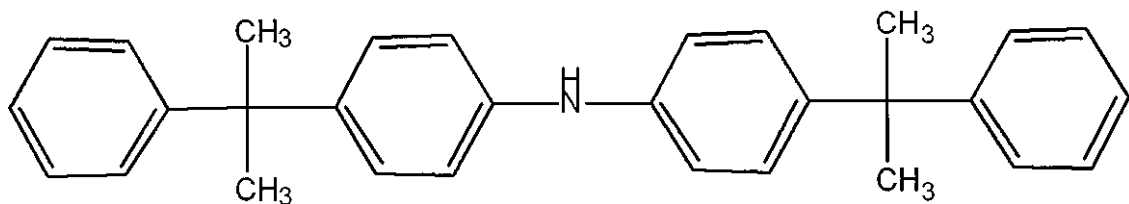


(e)



(f)

30



(g)

【0121】

40

老化防止剤 A ; 化合物 (a) 、 (b) 及び (c) を、化合物 (a) : 化合物 (b) : 化合物 (c) = 1 5 : 2 8 . 3 : 5 6 . 7 の質量比で含有する組成物 (I R G A N O X H P 2 2 5 1 、チバススペシャルズケミカルズ社製)

老化防止剤 B ; 化合物 (b) 及び (d) を、化合物 (b) : 化合物 (d) = 6 6 . 7 : 3 3 . 3 の質量比で含有する組成物 (I R G A N O X B 9 2 1 、チバススペシャルズケミカルズ社製)

老化防止剤 C ; 化合物 (e) (スミライザー G S 、住友化学社製)

老化防止剤 D ; 化合物 (c) (I R G A N O X 1 0 1 0 、チバススペシャルズケミカルズ社製)

老化防止剤 E ; 化合物 (f) 及び (b) を含有する組成物 (I R G A S T A B F S 3

50

01、チバスペシャルズケミカルズ社製)

老化防止剤 F；化合物 (e) 及び (b) を、化合物 (e)：化合物 (b) = 50：50 の質量比で含有する組成物

老化防止剤 G；化合物 (g)

老化防止剤 H；化合物 (g) 及び (b) を、化合物 (g)：化合物 (b) = 70：30 の質量比で含有する組成物

【0122】

(I) 評価試験 I

100質量部のポリエチレン粉末 (サンファイン UH900D、旭化成社製) に、化合物 1、老化防止剤 A～F のそれぞれを 0.1質量部混合し、得られた混合物をラボプラストミル (20C200型、東洋精機製作所社製) 中、220 及び 50rpm で混練する。

10

この間、耐混練性はトルクとして連続的に記録される。混練時間の途中において、老化防止剤 (化合物 1) が消費されて効果が弱くなってくると、ポリマーは架橋を始めるので、その劣化はトルクの増加として測定される。トルクに関して増加が始まるまでにかかる時間を、安定化作用の目安として測定した。その結果を表 1 に示す。

【0123】

【表 1】

表 1

	老化防止剤の種類	トルクが増加するまでの時間 (分)
実施例 3	化合物 1	28.7
比較例 1	A	28.5
比較例 2	B	5.6
比較例 3	C	10.3
比較例 4	D	5.7
比較例 5	E	5.1
比較例 6	F	16.1

20

30

【0124】

表 1 より、実施例 1 のフルオレン化合物を添加した樹脂組成物 (実施例 3) では、トルクに関して増加が始まるまでにかかる時間が、従来のリン系の老化防止剤を含有する老化防止剤 A～F を使用した場合 (比較例 1～6) に比して長くなっており、実施例 1 のフルオレン化合物は、ポリエチレンの安定化作用 (老化防止性能) に優れていることがわかる。

【0125】

(II) 評価試験 II

(II-1) ゴム組成物の調製

40

アクリル系エラストマー (Nipol AR22、日本ゼオン社製) 100質量部、カーボンブラック (シースト SO、東海カーボン社製) 60質量部、ステアリン酸 2質量部及び、化合物 2、老化防止剤 G、H をそれぞれ 3質量部加えて、全容を、0.8リットルバンバリーを用いて 50 で混練した後、架橋剤としてヘキサメチレンジアミンカルバメート (Diak No. 1、デュポンドウエラストマー ジャパン社製) 0.5質量部、架橋促進剤としてジ - o - トリルグアニジン (ノクセラー DT、大内新興化学工業社製) 2質量部をオープンロールで混練して、ゴム組成物を調製した。

【0126】

(II-2) 試験片の作成

(II-1) で調製したゴム組成物を 170 、20分間のプレスによって成形、架橋

50

した後、 $15\text{ cm} \times 15\text{ cm} \times 2\text{ mm}$ （厚み）のシートを作製した。更に、このシートを 170°C で4時間加熱して二次架橋させた。得られたシートを試験片として用いた。

【0127】

（II-3）耐熱性の評価

（II-2）で作製した試験片を 190°C の環境下で504時間放置する前後で、JIS K6301に従い、伸びを測定し、以下の計算式に従い、その変化率を計算した。変化率はゼロに近いほど耐熱性が高いと判断され、好ましい結果となる。耐熱性評価の結果を表2にまとめた。

【0128】

【数1】

変化率（％）＝〔（試験前の伸び（％））－（試験後の伸び（％））〕／（試験前の伸び（％））×100

【0129】

【表2】

表 2

	老化防止剤の種類	504時間後の伸び変化率（％）
実施例4	化合物2	-73
比較例7	G	-80
比較例8	H	-75
比較例9	無添加	-90

【0130】

表2より、実施例2のフルオレン化合物を含有するゴム組成物（実施例4）の場合には、変化率が、従来の老化防止剤を添加したゴム組成物（比較例7～9）に比して小さくなっており、実施例2のフルオレン化合物を含有するゴム組成物は耐熱性に優れることがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 桐木 智史

東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特開平06-345726(JP,A)

特開2008-189555(JP,A)

特開昭59-199649(JP,A)

特開昭56-092250(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 69/753

C07C 233/62

C08K 5/13

C08K 5/18

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)