



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201105645 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：099116672

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 25 日

(51)Int. Cl.：

C07D311/60 (2006.01)

C08K5/1545 (2006.01)

C08L21/00 (2006.01)

B60C1/00 (2006.01)

B60C9/02 (2006.01)

(30)優先權：2009/05/28 日本

2009-128655

2009/07/06 日本

2009-159564

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：竹內謙一 TAKEUCHI, KENICHI (JP)；奧斯特 歐漢 OZTURK, ORHAN (TR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

間苯二酚與丙酮之縮合物

(57)摘要

一種縮合物，其係間苯二酚與丙酮之縮合物，以檢測器為示差折射率檢測器的凝膠滲透層析術進行分析時，相對於全部波峰的合計面積而言，第一溶析波峰的面積之比率係 20 ~ 50%。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201105645 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：099116672

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 25 日

(51)Int. Cl.：

C07D311/60 (2006.01)

C08K5/1545 (2006.01)

C08L21/00 (2006.01)

B60C1/00 (2006.01)

B60C9/02 (2006.01)

(30)優先權：2009/05/28 日本

2009-128655

2009/07/06 日本

2009-159564

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：竹內謙一 TAKEUCHI, KENICHI (JP)；奧斯特 歐漢 OZTURK, ORHAN (TR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

間苯二酚與丙酮之縮合物

(57)摘要

一種縮合物，其係間苯二酚與丙酮之縮合物，以檢測器為示差折射率檢測器的凝膠滲透層析術進行分析時，相對於全部波峰的合計面積而言，第一溶析波峰的面積之比率係 20 ~ 50%。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於間苯二酚與丙酮之縮合物。

【先前技術】

特開平9-87425號公報中記載一種縮合物，其係間苯二酚與丙酮之縮合物，其開始熔化的溫度為157℃，結束熔化的溫度為228℃，以及一種縮合物，其係間苯二酚與丙酮之縮合物，其開始熔化的溫度為105℃，結束熔化的溫度為139℃，而且亦揭示一種橡膠組成物，其含有此等縮合物與橡膠成分。

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

本發明提供：

<1>一種縮合物，其係間苯二酚與丙酮之縮合物，以檢測器為示差折射率檢測器的凝膠滲透層析術進行分析時，相對於全部波峰的合計面積而言，第一溶析波峰的面積之比率係20～50%；

<2>如<1>記載的縮合物，其熔點係120℃以下；

<3>一種橡膠組成物，其含有<1>或<2>記載的縮合物、橡膠成分、填充劑及硫成分；

<4>一種皮帶，其含有經<3>記載的橡膠組成物被覆的鋼絲簾線（steel cord）。

<5>一種胎體（carcass），其含有經<3>記載的橡膠組成物被覆的胎體纖維簾線；

<6>一種頂胎面（cap tread）或底胎面（under tread），其含有<3>記載的橡膠組成物。

<7>一種充氣輪胎，其係使用<3>記載的橡膠組成物所製造。

【實施方式】

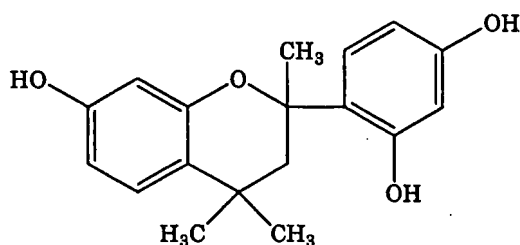
[實施發明的最佳形態]

本發明的縮合物係間苯二酚與丙酮之縮合物，以檢測器為示差折射率檢測器的凝膠滲透層析術進行分析時，相對於全部波峰的合計面積而言，第一溶析波峰的面積之比率係20～50%。較佳為相對於全部波峰的合計面積而言，第一溶析波峰的面積之比率係20～40%。凝膠滲透層析術係液體層析術的一種，以溶解在移動相中的被檢測試料的成分分子之大小的差為基礎而進行分離的分析方法。一般地，小的分子由於進入固定相的細孔內而溶析慢，故由難以進入細孔的大分子起依順序地溶析。此處，所謂的”第一溶析波峰”，就是意味在以前述凝膠滲透層析術分析時所得之層析圖中的全部波峰中，保持時間最小的波峰。

本發明的縮合物之熔點較佳為120℃以下。此處，“熔點”係意味以日本工業規格「化學製品的熔點及熔融範圍測定方法（JIS K0064）」為基礎所測定的“結束熔化的溫度”。更佳為110℃以下。前述縮合物之開始熔化的溫度較

佳為 100℃ 以下。

本發明的縮合物係可藉由在酸觸媒的存在下使間苯二酚與丙酮進行縮合而製造，較佳為在酸觸媒的存在下使 2,4,4-三甲基-2',4',7-三羥基黃烷與丙酮結合而製造。2,4,4-三甲基-2',4',7-三羥基黃烷係間苯二酚 2 分子與丙酮 2 分子的縮合物，係具有下述式所示的構造之化合物。



酸觸媒只要是酸性物質即可，具體地可舉出硫酸、對甲苯磺酸、鹽酸及磷酸。酸觸媒係可照原樣使用，也可以適當的濃度之水溶液形態使用。酸觸媒的使用量係沒有限制，於間苯二酚與丙酮的縮合反應時，相對於間苯二酚而言，較佳為 0.1～10 莫耳 % 的範圍，更佳為 0.5～5 莫耳 % 的範圍。於 2,4,4-三甲基-2',4',7-三羥基黃烷與丙酮的縮合反應時，酸觸媒的使用量，相對於 2,4,4-三甲基-2',4',7-三羥基黃烷而言，較佳為 0.2～20 莫耳 % 的範圍，更佳為 1～10 莫耳 % 的範圍。

丙酮係可兼具溶劑而大量過剩地使用，於間苯二酚與丙酮的縮合反應時，相對於間苯二酚而言，較佳為 2～20 莫耳倍的範圍。於 2,4,4-三甲基-2',4',7-三羥基黃烷與丙酮的縮合反應時，丙酮的使用量，相對於 2,4,4-三甲基-

2',4,7-三羥基黃烷而言，較佳為2~40莫耳倍的範圍。

縮合反應係如前述，可以丙酮當作溶劑進行，也可在丙酮以外的有機溶劑之存在下進行。較佳為在丙酮以外的有機溶劑之存在下進行反應。作為該有機溶劑，可舉出醇、脂肪族烴、芳香族烴及鹵素取代芳香族烴。作為醇的具體例，可舉出甲醇及乙醇，作為脂肪族烴的具體例，可舉出己烷、庚烷、辛烷及癸烷，作為芳香族烴的具體例，可舉出甲苯、二甲苯及乙苯，作為鹵素取代芳香族烴的具體例，可舉出氯苯及二氯苯。其中，較佳為醇，更佳為甲醇。有機溶劑的使用量，於間苯二酚與丙酮的縮合反應時，相對於間苯二酚而言，較佳為1~5重量倍的範圍。於2,4,4-三甲基-2',4,7-三羥基黃烷與丙酮的縮合反應時，有機溶劑的使用量，相對於2,4,4-三甲基-2',4',7-三羥基黃烷而言，較佳為0.5~2重量倍的範圍。

反應溫度係沒有限制，通常在30℃~反應混合物的回流溫度之範圍實施反應。於一邊以檢測器為示差折射率檢測器的凝膠滲透層析術適宜分析反應混合物，一邊實施反應而得之層析圖中，相對於全部波峰的合計面積而言，可將第一溶析波峰的面積之比率成為20~50%之點當作反應終點。通常，反應時間愈長，則相對於全部波峰的合計面積而言，第一溶析波峰的面積之比率有愈增加的傾向。

反應結束後，例如以鹼中和所得之反應混合物後，進行濃縮，使用與水不混合的有機溶劑萃取處理所得之濃縮殘液，視需要以水洗淨所得之有機層後，藉由濃縮可得到

本發明的間苯二酚與丙酮之縮合物。

本發明的縮合物通常含有2,4,4-三甲基-2',4',7-三羥基黃烷，其含量通常為40重量%以下。

本發明的縮合物係可用作為橡膠的補強劑。

接著，說明含有本發明的縮合物、橡膠成分、填充劑及硫成分的橡膠組成物。

作為橡膠成分，可舉出天然橡膠、苯乙烯丁二烯共聚橡膠、丁二烯橡膠、異戊二烯橡膠及以彼等當作主成分的橡膠成分。該橡膠成分係可使用市售者，也可使用藉由眾所周知的方法所製造者。相對於100重量份的此等橡膠成分而言，本發明的縮合物之使用量較佳為0.5～3重量份的範圍，更佳為1～2重量份的範圍。

作為填充劑，可舉出碳黑、矽石、滑石、黏土等之橡膠領域中所通常使用的填充劑，其中較佳為碳黑，較佳為HAF（High Abrasion Furnace）、SAF（Super Abrasion Furnace）及ISAF（Intermediate SAF）。任意地組合使用碳黑與矽石的併用等之數種填充劑係亦有效。該填充劑的使用量係沒有限定，相對於100重量份的橡膠成分而言，較佳為10～100重量份的範圍，更佳為30～70重量份的範圍。

作為硫成分，可舉出粉末硫、沈降硫、膠態硫、不溶性硫及高分散性硫，較佳為粉末硫及不溶性硫。硫成分的使用量，相對於100重量份的橡膠成分而言，較佳為1～10重量份的範圍，更佳為2～6重量份的範圍。

本發明的橡膠組成物係可含有加硫促進劑、甲氧基化羥甲基三聚氰胺樹脂、有機鈷化合物及/或氧化鋅。

作為加硫促進劑，可舉出橡膠工業便覽<第四版>（平成6年1月20日社團法人日本橡膠協會發行）的第412～413頁中記載的噻唑系加硫促進劑、次磺醯胺系加硫促進劑及胍系加硫促進劑。當本發明的橡膠組成物含有加硫促進劑時，加硫促進劑的含量，相對於100重量份的橡膠成分而言，較佳為0.5～1重量份的範圍，更佳為0.6～0.8重量份的範圍。

作為甲氧基化羥甲基三聚氰胺樹脂，可舉出六（甲氧基甲基）三聚氰胺、五（甲氧基甲基）羥甲基三聚氰胺、四（甲氧基甲基）二羥甲基三聚氰胺等之橡膠領域中所通常使用者。其中，較佳為六（甲氧基甲基）三聚氰胺或以其當作主成分的混合物。此等甲氧基化羥甲基三聚氰胺樹脂係可各自單獨使用，也可組合二種以上使用。當本發明的橡膠組成物含有甲氧基化羥甲基三聚氰胺樹脂時，其含量相對於100重量份的橡膠成分而言較佳為0.5～2重量份左右的範圍，更佳為1～2重量份左右的範圍。

作為有機鈷化合物，可舉出環烷酸鈷、硬脂酸鈷等的羧酸鈷鹽及脂肪酸鈷・硼錯合物化合物（例如，商品名「Manobond C（註冊商標）」：MANCHEM公司製）。當本發明的橡膠組成物含有有機鈷化合物時，其使用量相對於100重量份的橡膠成分而言，以鈷金屬換算較佳為0.1～0.4重量份的範圍，更佳為0.1～0.3重量份的範圍。

本發明的橡膠組成物，按照需要，亦可含有橡膠領域中所通常使用的各種橡膠藥品，例如像抗氧化劑或防臭氣降解劑的防老化劑、解膠劑、加工助劑、蠟、油、硬脂酸、增黏劑等的1種以上。本發明的橡膠組成物中此等橡膠藥品的含量，雖然隨著橡膠組成物的意圖用途而不同，但各自可使用橡膠領域中所通常使用的範圍之量。

本發明的橡膠組成物藉由依照橡膠領域中所通常實施的方法，經過成形、加硫等的步驟，而可衍生成橡膠製品。特別地，可用於頂胎面、底胎面、皮帶、胎體、胎圈、胎側、橡膠胎圈包布等的輪胎之各種構件，而且亦可用於發動機架、支柱緩衝墊、軸套、排氣管吊架等的汽車用防震橡膠、軟管、橡膠皮帶等。

藉由以本發明的橡膠組成物被覆鋼絲簾線，可製造皮帶。鋼絲簾線通常係以平行並絲的狀態使用。該皮帶例如係使用於輪胎。

從與橡膠的接著性之觀點來看，鋼絲簾線較佳為經黃銅、鋅或於其中含有鎳或鈷的合金所鍍敷處理，特別地較佳為施有黃銅鍍敷處理者。特別地，施有黃銅鍍敷中的Cu含有率為75質量%以下、較佳55～70質量%的黃銅鍍敷處理之鋼絲簾線係較合適。鋼絲簾線的捻轉構造係沒有限制。

本發明的皮帶亦可層合複數片而使用。本發明的皮帶主要係使用作為胎體的補強材料。

藉由配合胎體形狀進行擠壓加工，將本發明的橡膠組

成物黏貼於胎體纖維簾線的上下，亦可製造胎體。胎體纖維簾線通常係以平行並絲的狀態使用。作為胎體纖維簾線，較佳為彈性模數及耐疲勞性良好、耐蠕變性亦優秀的廉價聚酯。此等係可層合1片或複數片而使用作為輪胎補強材料。

藉由對本發明的橡膠組成物進行擠壓加工，亦可製造頂胎面或底胎面。

本發明的充氣輪胎係使用本發明的橡膠組成物，藉由通常的充氣輪胎之製造方法來製造。例如，對本發明的橡膠組成物進行擠壓加工，得到輪胎用構件，在輪胎成形機上，藉由通常的方法，黏貼於其它輪胎構件而成形，形成生胎。於加硫機中加熱加壓此生胎，而得到輪胎。

實施例

以下藉由實施例更詳細說明本發明，惟本發明不受此等實施例所限制。

實施例 1

於具備溫度計、攪拌機及冷凝器的500ml四口燒瓶中，投入80.08g（0.264莫耳）2,4,4-三甲基-2',4',7-三羥基黃烷（以下簡稱FVR），以氮氣置換燒瓶內部。將210.4g丙酮及80.0g甲醇投入燒瓶中，將所得之混合物在室溫攪拌，而得到FVR的溶液。於所得之溶液中，添加0.27g（0.01莫耳）98%硫酸，將所得之混合物升溫，使回流5.5小

時。將所得之反應混合物冷卻到室溫後，以 2.12g 10重量%氫氧化鈉水溶液進行中和。將所得之混合物濃縮，使所得之濃縮殘渣溶解在 240g醋酸乙酯中。以 100g水洗淨所得之溶液 2次後，進行濃縮，再者於 1kPa以下的減壓條件下，在 80℃乾燥 5小時，而得到 65.2g間苯二酚與丙酮的縮合物。以滲透層析術（GPC）面積百分率法（分析條件係如下述）分析該縮合物，結果第一溶析波峰（保持時間（RT）：15.5分鐘）的面積之相對於全部波峰的合計面積的比率係 22.6%。以日本工業規格「化學製品的熔點及熔融範圍測定方法（JIS K0064）為基礎測定所得之縮合物的熔點，結果開始熔化的溫度係 93.4℃，結束熔化的溫度係 100.3℃。又，以高速液體層析術絕對校正曲線法分析所得之縮合物，FVR含量係 35.7重量%，間苯二酚含量係 0.5重量%。

<分析條件>

管柱：連接 SHODEX KF802（8mm ϕ ×30cm）與 SHODEX KF-802.5（8mm ϕ ×30cm）

溫度：40℃

移動相：四氫呋喃

檢測器：示差折射率檢測器

實施例 2～4及比較例 1

除了於實施例 1中，回流時間係表 1所示的時間以外，

與實施例1同樣地進行反應，得到間苯二酚與丙酮的縮合物。表1中顯示結果。

[表1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例1	比較例 1
回流時間 (Hr)		5. 5	6. 5	9	1 5	4
縮合物的收量 (g)		6 5. 2	7 1. 2	8 5. 9	8 8. 5	7 8. 6
GPC 面積 比率 (%)	RT: 15.5分鐘	2 2. 6	2 6. 1	3 1. 7	4 6. 7	1 6. 8
	RT: 16.2分鐘	3 3. 2	3 4. 1	3 4. 6	3 2. 0	3 1. 3
	RT: 17.3分鐘	4 2. 7	3 8. 2	3 2. 5	1 8. 6	5 0. 5
	RT: 18.5分鐘	1. 5	1. 6	1. 2	2. 6	1. 3
縮合物的 熔點	開始熔化的 溫度 (°C)	9 3. 4	9 4. 5	9 3. 5	1 0 2. 6	2 0 4. 6
	結束熔化的 溫度 (°C)	1 0 0. 3	1 0 2. 6	1 0 2. 9	1 4 0. 2	2 0 7. 3
FVR含量 (重量%)		3 5. 7	3 2. 6	2 5. 3	1 3. 0	4 3. 3
間苯二酚含量 (重量%)		0. 5	0. 4	0. 2	0. 4	0. 4

實施例 5

使用東洋精機製作所製的600ml試驗用混煉機當作班百里混合機，初期的系內溫度為150℃，投入100重量份的天然橡膠（RSS#1）、45重量份的N330碳黑、10份的含水矽石（東曹・矽石（股）製Nipsil AQ）、3重量份的硬脂酸、5重量份的鋅白、2重量份的2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉及2重量份的實施例1、實施例2、實施例3或實施例4所製造的間苯二酚與丙酮之縮合物，以50rpm混煉5分鐘，而得到橡膠組成物。

對所得之橡膠組成物，使用開放式煉膠機，在橡膠溫

度 50～70℃，添加 4 重量份的硫、0.7 重量份的 N,N-二環己基-2-噻吡基次磺醯胺、2 重量份的環烷酸鈷（鈷含量：10%）及 3 重量份（有效成分：66%）的甲氧基化羥甲基三聚氰胺樹脂（住友化學股份有限公司製 Sumikanol 507AP），進行混煉，而得到未加硫橡膠組成物。藉由將所得之未加硫橡膠組成物在 150℃ 加硫 25 分鐘，而得到已加硫的橡膠組成物。

藉由使用實施例 1～4 所製造的間苯二酚與丙酮之縮合物，得到與後述的比較例 2 所製造的橡膠組成物相比，該縮合物的分散性較佳的橡膠組成物。

比較例 2

於實施例 5 中，代替實施例 1 所製造的間苯二酚與丙酮之縮合物，使用比較例 1 所製造的間苯二酚與丙酮之縮合物，與上述同樣地實施，而得到已加硫的橡膠組成物。

實施例 6

藉由以實施例 5 所得之未加硫橡膠組成物被覆已施有黃銅鍍敷處理的鋼絲簾線，而得到皮帶。使用所得之皮帶，依照通常的製造方法，成形為生胎，於加硫機中加熱加壓所得之生胎，而得到輪胎。

實施例 7

藉由對實施例 5 所得之未加硫橡膠組成物進行擠壓加

工，調製符合胎體形狀的形狀之橡膠組成物，黏貼於聚酯製的胎體纖維簾線之上下，而得到胎體。使用所得之胎體，依照通常的製造方法，成形為生胎，於加硫機中加熱加壓所得之生胎，而得到輪胎。

實施例 8

藉由對實施例 5 所得之未加硫橡膠組成物進行擠壓加工，而得到頂胎面，使用所得之頂胎面，依照通常的製造方法，成形為生胎，於加硫機中加熱加壓所得之生胎，而得到輪胎。

實施例 9

藉由對實施例 5 所得之未加硫橡膠組成物進行擠壓加工，而得到底胎面，使用所得之底胎面，依照通常的製造方法，成形為生胎，於加硫機中加熱加壓所得之生胎，而得到輪胎。

產業上的利用可能性

若依照本發明，可提供一種化合物，其能利用作為可改善橡膠製品之製造時的加工性之補強劑。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99116672

C07D 7/60 (2006.01)

※申請日：99 年 05 月 25 日

※IPC 分類：C07K 5/45 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

C08L 2/60 (2006.01)

間苯二酚與丙酮之縮合物

B60C 6/00 (2006.01)

B60C 9/12 (2006.01)

二、中文發明摘要：

一種縮合物，其係間苯二酚與丙酮之縮合物，以檢測器為示差折射率檢測器的凝膠滲透層析術進行分析時，相對於全部波峰的合計面積而言，第一溶析波峰的面積之比率係 20～50%。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種縮合物，其係間苯二酚與丙酮之縮合物，以檢測器為示差折射率檢測器的凝膠滲透層析術進行分析時，相對於全部波峰的合計面積而言，第一溶析波峰的面積之比率係20～50%。

2.如申請專利範圍第1項之縮合物，其熔點係120℃以下。

3.一種橡膠組成物，其含有如申請專利範圍第1或2項之縮合物、橡膠成分、填充劑及硫成分。

4.一種皮帶，其含有經如申請專利範圍第3項之橡膠組成物被覆的鋼絲簾線（steel cord）。

5.一種胎體（carcass），其含有經如申請專利範圍第3項之橡膠組成物被覆的胎體纖維簾線。

6.一種頂胎面（cap tread）或底胎面（under tread），其含有如申請專利範圍第3項之橡膠組成物。

7.一種充氣輪胎，其係使用如申請專利範圍第3項之橡膠組成物所製造。

四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無