

發明專利說明書 **公 告 本**

95年7月7日修(更)正本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93135481

※申請日期：93 年 11 月 18 日

※IPC 分類：C08L 61/00

一、發明名稱：

(中) 酚醛樹脂及含有彼之橡膠組合物

(英) Novolak resins and rubber compositions comprising the same

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 斯克內塔第國際股份有限公司

(英) SCHENECTADY INTERNATIONAL, INC.

代表人：(中) 1. 格雷哥 布朗

(英) 1. BROWN, GREGG W.

地 址：(中) 美國紐約州斯克內塔第球鎮路二七五〇號

(英) 2750 Balltown Road, Schenectady, NY 12309, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 艾爾 霍華

(英) HOWARD, L. SCOTT

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓 名：(中) 陶德 歐樸

(英) AUBE, TODD M.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

3. 姓 名：(中) 提姆茲 班納屈

(英) BANACH, TIMOTHY EDWARD

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

4. 姓 名：(中) 詹姆士 蘭布

(英) LAMB, JAMES J.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2003/11/20 ; 60/523,333 ☒ 有主張優先權

(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2003/11/20 ; 60/523,333 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

相關申請案

本申請案主張在 2003 年 11 月 20 日提出在 35 U.S.C. 119 (e) 之下的美國臨時申請案第 60/523,333 號之優先權，將其全文併入本文以供參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於特別以一或多種烷基酚所製備的酚醛樹脂。本發明進一步係關於含有酚醛樹脂之組合物，如橡膠組合物，及以彼等所獲得的產品。本發明也關於製備橡膠組合物之方法。

【先前技術】

已在橡膠組合物及黏著劑之橡膠工業中使用間苯二酚及間苯二酚-甲醛樹脂。但是，其中一個與以間苯二酚及慣用的間苯二酚-甲醛為主之樹脂有關連的問題係這些樹脂在橡膠化合期間的高發煙問題。因此，業界曾有許多著手於該問題的嘗試。參考例如美國專利第 5,936,056 號及第 5,945,500 號。但是，持續對具有可接受或不具任何發煙值，但是仍還滿意地供應以慣用的（發煙）樹脂所提供的優點的樹脂有需求。

在美國專利第 4,031,288 號、第 4,167,540 號、第 4,889,891 號、第 5,030,692 號、第 5,206,289 號、第 5,238,991 號、第 5,922,797 號、第 5,936,056 號、第

(2)

5,945,500 號、第 6,448,318 號及第 6,472,457 號說明間苯二酚樹脂及 / 或橡膠組合物。將所有七個專利以其全文併入本文以供參考。

【發明內容】

本發明提供以相對於在製備作用所使用的酚系單體總重量計 1-40 重量 % 之具有一或多種烷基的酚（即烷基酚）所製備的酚醛樹脂。

在一個具體實施例中，本發明提供以：

- (a) 1-30 重量 % 之一或多種烷基酚；
- (b) 1-25 重量 % 之間苯二酚；
- (c) 45-98 重量 % 之酚；與
- (d) 一或多種醛

反應所製備的酚醛樹脂，其中該重量 % 係以相對於組份（a）、（b）與（c）的總重量計。

本發明也提供含有本發明的酚醛樹脂之橡膠組合物。

而且，本發明提供製備橡膠組合物之方法。在一個具體實施例中，該方法包括：

- (a) 將一或多種油與一或多種酚醛樹脂混合，提供酚醛-油組合物；及
- (b) 將酚醛-油組合物與一或多種橡膠化合物混合。

在本說明書陳述本發明另外的觀點、優點及特點，並且部份係為熟悉本技藝的人在檢閱以下的說明時可清楚明白的，或可習自於本發明的實地應用。在本申請書所揭示

(3)

的本發明不限於任何特殊的觀點、優點及特點形態或組合。本發明涵蓋所陳述之觀點、優點及特點的各種組合組成在本申請書中所揭示的本發明。

【實施方式】

本發明提供以相對於在製備作用所使用的酚系單體總重量計 1-40 重量 % 之烷基酚（例如，1-30 重量 %，1-20 重量 % 或 5-20 重量 %）所製備的酚醛樹脂。

在一個具體實施例中，本發明提供以：

- (a) 1-30 重量 % 之一或多種烷基酚（例如，1-25 重量 %，1-20 重量 %、5-20 重量 % 或 5-15 重量 %）；
- (b) 1-25 重量 % 之間苯二酚（例如，1-20 重量 %，5-20 重量 % 或 5-15 重量 %）；
- (c) 45-98 重量 % 之酚（例如，50-90 重量 %，60-90 重量 %，65-90 重量 % 或 70-85 重量 %）；與
- (d) 一或多種醛

反應所製備的酚醛樹脂，其中該重量 % 係以相對於組份（a）、（b）與（c）的總重量計。

烷基酚係具有一或多種烷基之酚。烷基酚可以具有在酚的鄰位、間位及 / 或對位的烷基。在一個具體實施例中，烷基酚包括那些具有一個烷基的酚（“單-烷基酚”）。在另一個具體實施例中，烷基酚包括那些具有二個烷基的酚（“二-烷基酚”）。

在一個具體實施例中，烷基酚的烷基具有至少 4 個碳

(4)

原子，例如，至少 8 個，至少 12 個，至少 16 個，至少 20 個或至少 24 個碳原子。通常烷基包含小於 60 個碳原子，例如，小於 40 個，小於 35 個，小於 30 個或小於 28 個碳原子或更少。

一或多種醛的實例包括甲醛、甲醛甲醇溶液、甲醛丁醇溶液、乙醛、丙醛、丁醛、丁烯醛、苯醛及糠醛。在一個具體實施例中，一或多種醛包括甲醛。

可以任何適合的方式製備本發明的酚醛樹脂。例如，在一個具體實施例中，將非間苯二酚先在觸媒（例如，酸觸媒，例如，磺酸觸媒，如對-甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸）的存在下與一或多種醛反應，形成第一種樹脂。接著可將間苯二酚及隨意選用之非間苯二酚加入第一種樹脂中，接著加入額外的醛。

在一個具體實施例中，本發明的酚醛樹脂包含小於 5 重量%之自由間苯二酚，例如，小於 3 重量%，小於 1 重量%，小於 0.5 重量%或約 0 重量%。

在一個具體實施例中，以本發明的酚醛樹脂用於橡膠組合物中，即含有一或多種橡膠化合物的組合物。橡膠組合物係以可硫化橡膠組合物較佳。

橡膠化合物的實例包括合成及天然橡膠兩種。代表性的合成橡膠聚合物包括丁二烯聚合物。丁二烯聚合物包括那些具有似橡膠特性的聚合物，其係以丁二烯單獨與一或多種其它的可聚合乙烯化不飽和化合物（如苯乙烯、甲基苯乙烯、甲基異丙烯酮及乙烯腈）聚合所製備的。合成橡

(5)

膠的更多實例包括氯丁二烯橡膠。也可以使用異丁烯橡膠（丁基）及乙烯丙烯橡膠（EPDM）。

在一個具體實施例中，一或多種橡膠化合物對酚醛樹脂之重量比係在 99:1 至 90:10 之範圍內，例如，在 99:1 至 95:5 之範圍內。

橡膠組合物也可以包含甲撐給予體。適合的甲撐給予體包括例如六甲撐四胺（HMTA）、二-、三-、四-、五-或六-N-羥甲基蜜胺或彼等的部份或完全醚化或酯化衍生物，例如，六甲氧基甲基蜜胺（HMMM）、噁唑烷或 N-甲基-1,3,5-二噁吡。

本發明的橡膠組合物也可以包括一或多種添加劑，例如，選自硫、碳黑、氧化鋅、二氧化矽、抗氧化物、硬脂酸鹽、加速劑、鈷及黏著促進劑之添加劑。在一個具體實施例中，在一個具體實施例中，橡膠組合物不含鈷。

在一個具體實施例中，橡膠組合物尚包含強化材料。強化材料的實例耐隆、螺綫、聚酯、芳香族聚醯胺（aramid）、玻璃、鋼（以黃銅、鋅或青銅覆蓋）或其它有機及無機組合物。這些強化材料可以具有例如單纖維、纖維、繩線或織物形式。

在一個具體實施例中，橡膠組合物包含一或多種油。適合的油包括例如礦物油及天然生成的油。天然生成的油實例包括例如妥爾油、棉籽油及/或桐油。妥爾油的市售商品實例包括例如來自 Arizona Chemicals 之 SYLFAT FA1 及來自 Hercules Canada 之 PAMAK C40S。在一個具體實

(6)

施例中，橡膠組合物包含相對於組合物中的橡膠化合物總重量計小於 5 重量%之一或多種油，如小於 2 重量%，小於 1 重量%，小於 0.6 重量%，小於 0.4 重量%，小於 0.3 重量%或小於 0.2 重量%。在一個具體實施例中，橡膠組合物包含相對於組合物中的橡膠化合物總重量計至少 0.01 重量%之一或多種油，例如，至少 0.05 重量%或至少 0.1 重量%。在橡膠組合物中有油的存在可以有助於提供在硫化之後的橡膠組合物的可撓性。

本發明的一個觀點係關於形成橡膠組合物之方法。在一個具體實施例中，形成橡膠組合物之方法包含將一或多種酚醛樹脂（例如，以上所述的酚醛樹脂）與一或多種油（例如，以上所述的油，如上述的天然生成的油）混合，形成酚醛樹脂-油混合物，並將酚醛樹脂-油混合物與一或多種橡膠化合物（例如，一或多種上述的橡膠化合物）反應。在將酚醛樹脂及油與橡膠化合物組合之前，先將酚醛樹脂與油預混合可在硫化之後得到更好的橡膠組合物可撓性及/或減少所使用的必要油量。

在一個具體實施例中，酚醛樹脂-油組合物包含相對於組合物總重量計 0.5-20 重量%之一或多種油，例如，1-15 重量%或 2-10 重量%。

在一個具體實施例中，在橡膠組合物中的一或多種橡膠化合物對酚醛-油組合物之重量比係 99:1 至 80:20，例如，98:2 至 90:10。

本發明的橡膠組合物有用於製成（部份）各種廣泛的

(7)

產品，包括例如輪胎、管子、動力帶、輸送帶、印刷滾筒、橡膠鞋根、橡膠鞋底、橡膠擠水器、汽車腳踏墊、卡車用擋泥板、球磨機襯墊及防雨條。一個具體實施例中，使用組合物製成鋼絲帶表層。

在較佳的具體實施例中，本發明係關於含有包括酚系單體之酚醛樹脂的輪胎，其中在樹脂中的 1-40 重量 % 之酚系單體係烷基酚。酚醛樹脂可以包括 (a) 1-30 重量 % 之烷基酚；(b) 1-25 重量 % 之間苯二酚；(c) 45-98 重量 % 之酚；及 (d) 一或多種醛，其中重量百分比係以組份 (a)、(b) 與 (c) 之總重量為基準計。在烷基酚中的烷基可以係一或多種 C_4-C_{60} 烷基或一或多種 $C_{24}-C_{28}$ 烷基。

實例

提供以下的實例作為本發明特殊的具體實施例，並例證其實地應用及優點。當然實例係以例證方式提供，並不希望以任何方式限制隨後的說明書或申請專利範圍。

(8)

辭彙解釋

縮寫	成份 (供應商)
橡膠	天然橡膠 "SIR 10" (Astlett Rubber)
N-326	碳黑 (Degussa)
TMQ	三甲醌對苯撐抗氧化物 (Uniroyal)
6DDP	二胺抗氧化物 (Vanderbilt)
鈷	單鍵 680 鈷 (OM Group)
Crystex Sulfur	硫化劑 (Flexsys)
DCBS	二環苯並噻唑磺醯胺 (Flexsys)
HMMM	六甲基甲氧基胺 "Cyrez 963" (Cytec)
妥爾油	"Sylfat FA1 (Arizona Chemicals)

樹脂 1

將 355 公克烷基酚混合物 (具有在約 24-28 個碳原子之範圍內的烷基) (來自 Schenectady International 之 LCAP24-28) 、 974 公克酚與 14 公克十二烷基苯磺酸 (觸媒) 裝填在燒瓶中及混合，同時將燒瓶加熱至 90℃。接著將 410 公克甲醛 (50% 水性溶液) 緩慢加入燒瓶中，同時將溫度維持在 90-100℃ 之範圍內。在確定反應完成之後，將 355 公克間苯二酚及 1862 公克酚加入燒瓶中 (90℃)。接著緩慢加入 520 公克甲醛，同時將燒瓶維持在 90℃。在確定反應完成之後，加入 1,8-二氮雜雙環 (5,4,0) 十一碳烯 -7 ("DBU")，以中和在燒瓶中的混合物。將在混合

(9)

物中的水及未反應酚先在 170℃ 及大氣壓力下蒸餾，並接著在 180℃ 及 74 托下蒸餾。

在單體進料中，在單體進料中的酚系單體的重量百分比係以酚系單體總重量為基準計約 10%LCAP24-28、10%間苯二酚及 80%酚。關於最終產物，酚系單體的重量百分比係以酚系單體總重量為基準計約 20%LCAP24-28、20%間苯二酚及 60%酚。

樹脂 2

將 600 公克對-特丁基酚（“pTBP”）、729 公克酚與 12 公克十二烷基苯磺酸（觸媒）裝填在燒瓶中及混合，同時將燒瓶加熱至 90℃。接著將 441 公克甲醛（50%水性溶液）緩慢加入燒瓶中，同時將溫度維持在 90-100℃ 之範圍內。在確定反應完成之後，將 300 公克間苯二酚及 1380 公克酚加入燒瓶中（90℃）。接著緩慢加入 560 公克甲醛，同時將燒瓶維持在 90℃。在確定反應完成之後，加入 6 公克 DBU，以中和在燒瓶中的混合物。將在混合物中的水及未反應酚先在 170℃ 及大氣壓力下蒸餾，並接著在 180℃ 及 74 托下蒸餾。

接著將以該步驟所獲得的酚醛樹脂與 65 公克妥爾油在 140℃ -160℃ 之範圍內的溫度下熔融摻合。

樹脂 3

將 526 公克對-十二烷基酚（“pDDP”）、1125 公克酚

(10)

與 4 公克十二烷基苯磺酸（觸媒）裝填在燒瓶中及混合，同時將燒瓶加熱至 90℃。接著將 450 公克甲醛（50%水性溶液）緩慢加入燒瓶中，同時將溫度維持在 90-100℃ 之範圍內。在確定反應完成之後，將 373 公克間苯二酚及 1687 公克酚加入燒瓶中（90℃）。接著緩慢加入 795 公克甲醛，同時將燒瓶維持在 90℃。在確定反應完成之後，加入 2 公克 DBU，以中和在燒瓶中的混合物。將在混合物中的水及未反應酚先在 170℃ 及大氣壓力下蒸餾，並接著在 180℃ 及 74 托下蒸餾。

接著將以該步驟所獲得的酚醛樹脂與 50 公克妥爾油在 140℃ -160℃ 之範圍內的溫度下熔融摻合。

樹脂 4

重複樹脂 3 之製備作用，除了使用 373 公克 pDDP 代替 526 公克 pDDP 之外。

樹脂 5

重複樹脂 1 之製備作用。接著將因此獲得的酚醛樹脂與 125 公克妥爾油在 140℃ -160℃ 之範圍內的溫度下熔融摻合。

樹脂 6

重複樹脂 3 之製備作用，除了使用 750 公克 pDDP 代替 526 公克 pDDP 之外。

(11)

樹脂 7

重複樹脂 1 之製備作用。接著將因此獲得的酚醛樹脂與 65 公克妥爾油在 140°C -160°C 之範圍內的溫度下熔融摻合。

樹脂 8

重複樹脂 1 之製備作用，除了改變間苯二酚及 LCAP24-28 單體量之外，使得在單體進料中的酚系單體的重量百分比係以酚系單體總重量為基準計 15%LCAP24-28、5%間苯二酚及 80%酚。

樹脂 A

樹脂 A 係市售取得的間苯二酚-甲醛樹脂（來自 indspect 之“B18S”），包括約 20-25%之自由間苯二酚。將甲醛與間苯二酚反應及將水蒸餾，以生產樹脂。

樹脂 B

樹脂 B 係市售取得的酚/甲醛酚醛樹脂（來自 Schenectady International 之“HRJ-11995”），其具有在主鏈上反應的腰果殼油。

樹脂 C

樹脂 C 係類似於樹脂 A 之市售取得的間苯二酚-甲醛

(12)

樹脂（來自 indspec 之“B19S”），但是包括介於 10-16%之自由間苯二酚。

樹脂 D

樹脂 D 係市售取得的間苯二酚-甲醛樹脂（來自 indspec 之“B20S”），其包括少量的自由間苯二酚。在製備樹脂 D 時，則將苯乙烯反應成樹脂，以清除自由單體。

以化合以下的組份製備用於每一種樹脂 3-8 及 A-D 之橡膠組合物：

成份	量 (pbw)
樹脂 3-8, A-D 的其中之一	3
橡膠	100
N-326	55
氧化鋅	8
硬脂酸	1
TMQ	1
6DDP	2
鈷	0.5
Crystex Sulfur	5
DCBS	0.8
HMMM	3

將在以下表中的橡膠組合物根據彼等所包含的樹脂編

(13)

號（例如，”組合物（Comp.）3”或”組合物（Composition）3”係指含有樹脂 3 之橡膠組合物）。

第一組數據測試組合物 3-7 對抗比較性組合物 A 及 B（參考以下的試驗方法），將結果陳述在以下表中。

	組合物 3	組合物 4	組合物 5	組合物 6	組合物 7	組合物 A	組合物 B
孟納（Mooney）黏度							
初期	95.4	88.3	88.5	91.4	83.4	85.5	89.8
在 4 分鐘時	75.1	67.4	67.8	75.4	67.5	69.4	69.1
ODR 硫化							
T1	2.4	2.8	2.9	2.5	2.8	2.8	2.8
t90	7.7	8.7	8.8	7.8	8.8	8.3	8.8
鋼絲黏著性							
初期高峰量	154	156	143	158	150	154	148
老化之高峰量	165	150	152	165	154	155	143
老化之濕度（21 天）	154	137	140	154	129	132	144
老化之鹽浴（96 小時）	130	128	111	127	104	118	118
硬度							
室溫之蕭氏（Shore）A	85	80	78	87	80	77	80
100°C 之蕭氏 A	89	84	82	91	83	80	83
橡膠對橡膠之黏著性	61	127	170	56	208	138	158

試驗方法：

孟納黏度

(14)

根據 ASTM D1646-00 測定孟納黏度，將該方法以其全文併入本文以供參考。

ODR 硫化

根據 ASTM 2085-01 測定 ODR 硫化數據，將該方法以其全文併入本文以供參考。t1="硫化 1%之硫化物的時間" (分鐘)。t90="硫化 90%之硫化物的時間" (分鐘)。

鋼絲黏著性

根據 ASTM D2229-99 測定鋼絲黏著性數據，將該方法以其全文併入本文以供參考。

硬度

根據 ASTM D412-98a & D2240-02 測定硬度數據，將該方法以其全文併入本文以供參考。

橡膠對橡膠之黏著性

根據 ASTM D312-98 測定橡膠對橡膠之黏著性數據，將該方法以其全文併入本文以供參考。

接著在以下的試驗中測試樹脂 1、5 及 8 (成為組合物 1、5 及 8) 對抗樹脂 A、C 及 D (成為組合物 A、C 及 D)：硫化速度、硬度、抗張強度、伸長度、彈力、黏著性、可撓性、阻抗性及黏度。每一種這些試驗也包括"空白"組合物，其包括組合物的所有組份，除了樹脂之外。如那

98年3月6日修(更)正替換頁

些熟悉本技藝的人所知，沒有樹脂組份之組合物在高溫下受到破壞及因此不可接受在高溫條件下的產品中使用，如市售商品等級的輪胎。在這些實例中使用空白作為參考。

以俄亥俄州 2887 Gilchrist Road, Akron 的 Akron Rubber Development Laboratory, Inc. 進行以下的試驗。

第一個試驗參數係 ODR（振盪盤式流變法）。這是以兩種不同速度（硫化及過早硫化）的硫化速度試驗。硫化係成為指定的硫化狀態的總硫化時間及過早硫化係整個硫化的測量值，其與在組合物中央與組合物外部之間的硫化速度有關。根據 ASTM 2084-01，使用在 148.9°C（300°F）下的 Tech Pro rheoTECH ODR 以 3°電弧，100 英吋磅（扭矩範圍），60 分鐘圖及 1.7 赫茲測定硫化速度。

圖 1 的數據顯示組合物 1、5 及 8 全部具有比比較性組合物 D 更快的硫化速度。因為在 23 及 25 分鐘之間的差異在輪胎製造領域中不重要，故組合物 1、5 及 8 全部具有可接受的硫化速度。所有的組合物有具有可接受的過早硫化值。

在如圖 2 指出的初期物理特性圖中，測量 7 種組合物的蕭氏 A 硬度、抗張強度、極限的伸長度、100%模量及 300%模量。在硫化之橡膠片上測量物理特性，使硫化強度特徵化。根據 ASTM D412-98a（02）及 D2240-02b 測量物理特性，在 20 英吋/分鐘下以 Die C 啞鈴測試。將組合物 A 的測量值以 100%標準化，並因此調整其它組合物的值。該圖顯示組合物 1、5 及 8 通常表現比比較性組合物 A

、C 及 D 更好（更高的抗張強度、更好的伸長度及更好的應力）。

以熱老化試驗在熱老化條件下測量蕭氏 A 硬度、抗張強度及伸長度。根據 ASTM D573-99 測量該試驗，以樣品在 158°F 的送風型烘箱中老化 72 小時。將組合物 A 的測量值以 100%標準化，並因此調整其它組合物的值。自圖 3 觀察，組合物 1、5 及 8 表現比比較性組合物 A、C 及 D 更好。

黏著性係在組合物中的樹脂如何有效協助橡膠與輪胎中的鋼帶黏結的指標。以對可撓性基板的黏著性及以在室溫下（76°F）（初期的鋼絲黏著性）或在 176°F，98%RH 下 21 天（老化的鋼絲黏著性）的鋼絲黏著性測量黏著性。根據 ASTM D413-98（02）測量對可撓性基板的黏著性，在 2 英吋/分鐘下以 0.25 英吋寬的樣品測試。根據 ASTM D2290-02 測量兩種鋼絲黏著性，在 2 英吋/分鐘下以樣品測試及拖動 0.5 英吋的橡膠塊。以平均 15 個樣品提出報告。將所有三種試驗的組合物 A 的測量值以 100%標準化，並因此調整其它組合物的值。

圖 4 顯示組合物 5 的可撓黏著性遠勝於比較性組合物 A、C 及 D。組合物 1、5 及 8 的鋼絲黏著性與比較性組合物 A、C 及 D 的那些黏著性一樣或更好。

曲折（Demattia）可撓性係硫化物中的橡膠勁度/可撓性指標。曲折可撓性試驗嘗試模倣在撞到路面隆起物時輪胎擋得住的衝擊。根據 ASTM 813-95（00）測量試驗，在

300cpm 下以成片狀樣品測試。如圖 5 所示，組合物 1 及 8 表現與比較性組合物 A、C 及 D 一樣，但是組合物 5 表現比比比較性組合物 A、C 及 D 更突出。

以返回彈性測量組合物吸收能量及釋放成熟的能力。返回彈性百分比越高，則組合物越能夠吸收及釋放能量。在室溫下（76°F）及在 212°F（100°C）調理 30 分鐘之後立即在室溫下測量貝蕭（Bashore）彈回性。根據 ASTM D2632-88 進行兩種試驗，以 16 英吋下降高度。將組合物 A 的測量值以 100%標準化，並因此調整其它組合物的值。圖 6 顯示組合物 5 具有比比比較性組合物 D 更好的返回彈性，但是組合物 1 及 8 具有與比較性組合物 D 一樣的返回彈性。

孟納黏度嘗試測量以例如製造商加工橡膠組合物的能力。組合物的黏度越低，則組合物越容易加工。根據 ASTM D1646-00 測量孟納黏度，以 Alpha Technologies MV2000 黏度計，在 100°C（212°F）下以 CML 1+4。在初期及在 4 分鐘時取得測量值。將組合物 A 的測量值以 100%標準化，並因此調整其它組合物的值。圖 7 顯示組合物 1、5 及 8 具有非常類似於與比較性組合物 A、C 及 D 比較的加工黏度。

結論係以累積的數據確認組合物 1、5 及 8（以樹脂 1、5 及 8 製得）係以組合物 A、C 及 D（以樹脂 A、C 及 D 製得）所示目前的市售商品具體實施例有效的替換物，彼等在與評估間苯二酚及間苯二酚樹脂性能有關連的試驗中

表現一樣好或更好。

已在本文說明本發明特殊的具體實施例，當然那些熟悉本技藝的人可輕易明白本發明的許多修改，並因此希望本發明只受到以下的申請專利範圍的精神及範圍限制。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示組合物 1、5 及 8 全部具有比比較性組合物 D 更快的硫化速度。

圖 2 顯示組合物 1、5 及 8 通常表現比比較性組合物 A、C 及 D 更好（更高的抗張強度、更好的伸長度及更好的應力）。

圖 3 顯示經熱老化之組合物 1、5 及 8 表現比比較性組合物 A、C 及 D 更好（更高的抗張強度及更好的伸長度）。

圖 4 顯示組合物 5 的可撓黏著性遠勝於比較性組合物 A、C 及 D，以及組合物 1、5 及 8 的鋼絲黏著性與比較性組合物 A、C 及 D 的那些黏著性一樣或更好。

圖 5 顯示組合物 1 及 8 表現與比較性組合物 A、C 及 D 一樣，但是組合物 5 表現比比較性組合物 A、C 及 D 更突出。

圖 6 顯示組合物 5 具有比比較性組合物 D 更好的返回彈性，但是組合物 1 及 8 具有與比較性組合物 D 一樣的返回彈性。

圖 7 顯示組合物 1、5 及 8 具有非常類似於與比較性

組合物 A、C 及 D 比較的加工黏度。

五、中文發明摘要

發明之名稱：酚醛樹脂及含有彼之橡膠組合物

本發明係關於特別以一或多種烷基酚所製備的酚醛樹脂。本發明進一步係關於含有酚醛樹脂之組合物，如可硫化橡膠組合物，及以彼等所獲得的產品。

六、英文發明摘要

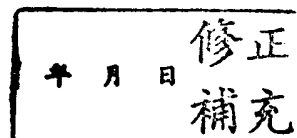
發明之名稱：**Novolak resins and rubber compositions comprising the same**

The present invention relates to novolak resins prepared with, *inter alia*, one or more alkylphenols. The invention further relates to compositions comprising the novolak resins, such as vulcanizable rubber compositions, and to products obtained therewith.

附件 3

十、申請專利範圍

99. 8. 26



附件：第 93135481 號專利申請案

中文申請專利範圍 無劃線替換本

民國 99 年 8 月 26 日修正

1. 一種包含酚系單體的酚醛樹脂，該樹脂包含：

- (a) 1-40 重量 % 之烷基酚，其具有 C_8-C_{60} 烷基，
- (b) 1-25 重量 % 之間苯二酚，
- (c) 45-98 重量 % 之酚，及
- (d) 一或多種 C_1-C_7 醛；

其中該重量百分比係以組份 (a)、(b) 與 (c) 的總重量為基準計。

2. 如申請專利範圍第 1 項之酚醛樹脂，其中該樹脂包含：

- (a) 1-30 重量 % 之烷基酚，
- (b) 5-20 重量 % 之間苯二酚，
- (c) 45-98 重量 % 之酚，及
- (d) 一或多種 C_1-C_7 醛；

其中該重量百分比係以組份 (a)、(b) 與 (c) 的總重量為基準計。

3. 如申請專利範圍第 2 項之酚醛樹脂，其中在烷基酚中的一或多種烷基係 C_8-C_{40} 烷基。

4. 如申請專利範圍第 3 項之酚醛樹脂，其中在烷基酚中的一或多種烷基係 $C_{24}-C_{28}$ 烷基。

[S]

5. 如申請專利範圍第 2 項之酚醛樹脂，其中一或多種醛係甲醛。

6. 如申請專利範圍第 2 項之酚醛樹脂，其中該樹脂包含：

- (a) 5-20 重量 % 之烷基酚；
- (b) 5-15 重量 % 之間苯二酚；
- (c) 65-90 重量 % 之酚；及
- (d) 一或多種 C_1-C_7 醛；

其中該重量百分比係以組份 (a)、(b) 與 (c) 的總重量為基準計。

7. 如申請專利範圍第 1 項之酚醛樹脂，其中該一或多種 C_1-C_7 醛係選自甲醛、甲醛甲醇溶液、甲醛丁醇溶液、乙醛、丙醛、丁醛、丁烯醛、苯醛、糠醛及其組合物中。

8. 如申請專利範圍第 6 項之酚醛樹脂，其中該樹脂包含：

- (a) 5-15 重量 % 之烷基酚；
- (b) 5-15 重量 % 之間苯二酚；
- (c) 70-90 重量 % 之酚；及
- (d) 甲醛；

其中該重量百分比係以組份 (a)、(b) 與 (c) 的總重量為基準計。

9. 一種橡膠組合物，其包含一或多種橡膠化合物及如申請專利範圍第 1 項之酚醛樹脂，其中該一或多種橡膠[5]

化合物對該酚醛樹脂之重量比係以從約 99:1 至約 9:1 為範圍。

10. 一種經硫化產物，其係由將如申請專利範圍第 9 項之橡膠組合物至少部份硫化而製成。

11. 如申請專利範圍第 10 項之經硫化產物，其中該經硫化組合物係選自輪胎、管子、動力帶、輸送帶、印刷滾筒、橡膠鞋根、橡膠鞋底、橡膠擠水器、汽車腳踏墊、卡車用擋泥板、球磨機襯墊及防雨條。

12. 如申請專利範圍第 10 項之經硫化產物，其中該經硫化組合物係鋼絲帶面層。

13. 一種製備橡膠組合物之方法，其包含步驟：

(a) 將一或多種油與一或多種如申請專利範圍第 2 項之酚醛樹脂混合，生產出酚醛-油組合物；及

(b) 將該酚醛-油組合物與一或多種橡膠化合物混合，生產出橡膠組合物。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中以熔融摻合完成該一或多種油與該一或多種酚醛樹脂的混合。

15. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中一或多種油係天然生成的油。

16. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中一或多種油係妥爾油、棉籽油或桐油。

17. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該一或多種油之重量百分比係以該酚醛-油組合物總重量為基準計從約 0.5 至約 20 重量%為範圍。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該一或多種油之重量百分比係以從約 2 至約 10 重量%為範圍。

19. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該烷基酚中的一或多種烷基係 C_8-C_{40} 烷基。

20. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中在酚醛樹脂中之烷基酚中的一或多種烷基係 $C_{24}-C_{28}$ 烷基。

21. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該一或多種橡膠化合物對該酚醛-油組合物之重量比係以從約 99:1 至約 4:1 為範圍。

22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該重量比係以從約 49:1 至約 9:1 為範圍。

23. 一種含有酚醛樹脂的輪胎，該樹脂包含：

- (a) 1-40 重量%之烷基酚，其具有 C_8-C_{60} 烷基，
- (b) 1-25 重量%之間苯二酚，
- (c) 45-98 重量%之酚，及
- (d) 一或多種 C_1-C_7 醛；

其中該重量百分比係以組份 (a)、(b) 與 (c) 的總重量為基準計。

24. 如申請專利範圍第 23 項之輪胎，其中酚醛樹脂包含：

- (a) 1-30 重量%之烷基酚，
- (b) 5-20 重量%之間苯二酚，
- (c) 45-98 重量%之酚，及
- (d) 一或多種 C_1-C_7 醛；

其中該重量百分比係以組份（a）、（b）與（c）的總重量為基準計。

25. 如申請專利範圍第 24 項之輪胎，其中在烷基酚中的一或多種烷基係 C_8-C_{40} 烷基。

26. 如申請專利範圍第 24 項之輪胎，其中在烷基酚中的一或多種烷基係 $C_{24}-C_{28}$ 烷基。

27. 如申請專利範圍第 23 項之輪胎，其中該一或多種 C_1-C_7 醛係選自甲醛、甲醛甲醇溶液、甲醛丁醇溶液、乙醛、丙醛、丁醛、丁烯醛、苯醛、糠醛及其組合物中。

846027

圖 1

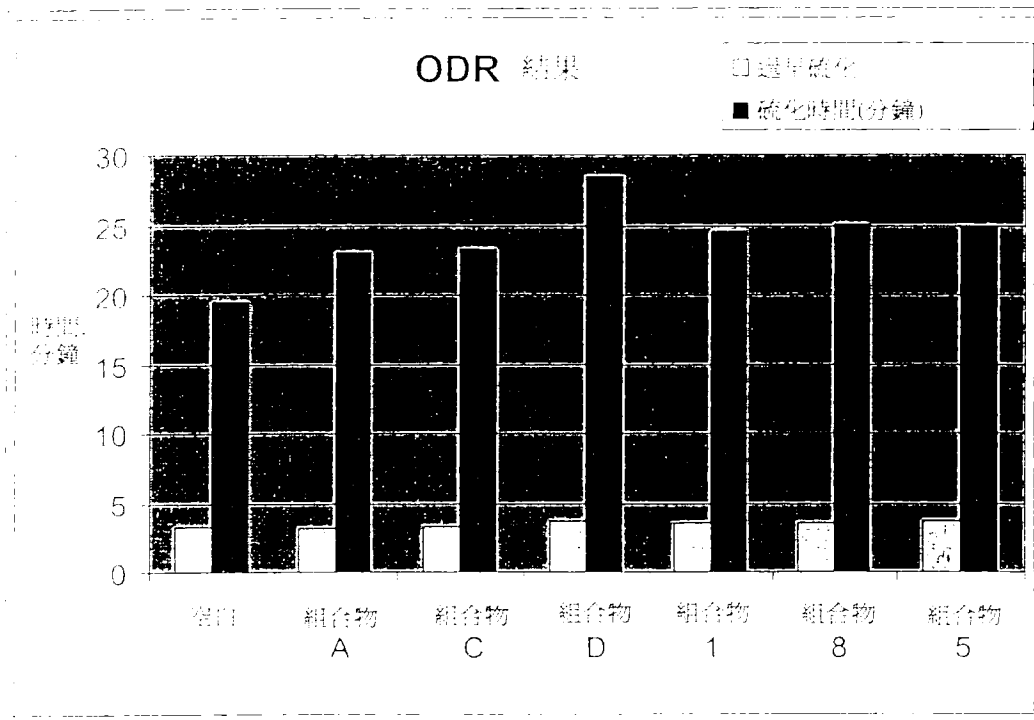


圖 2

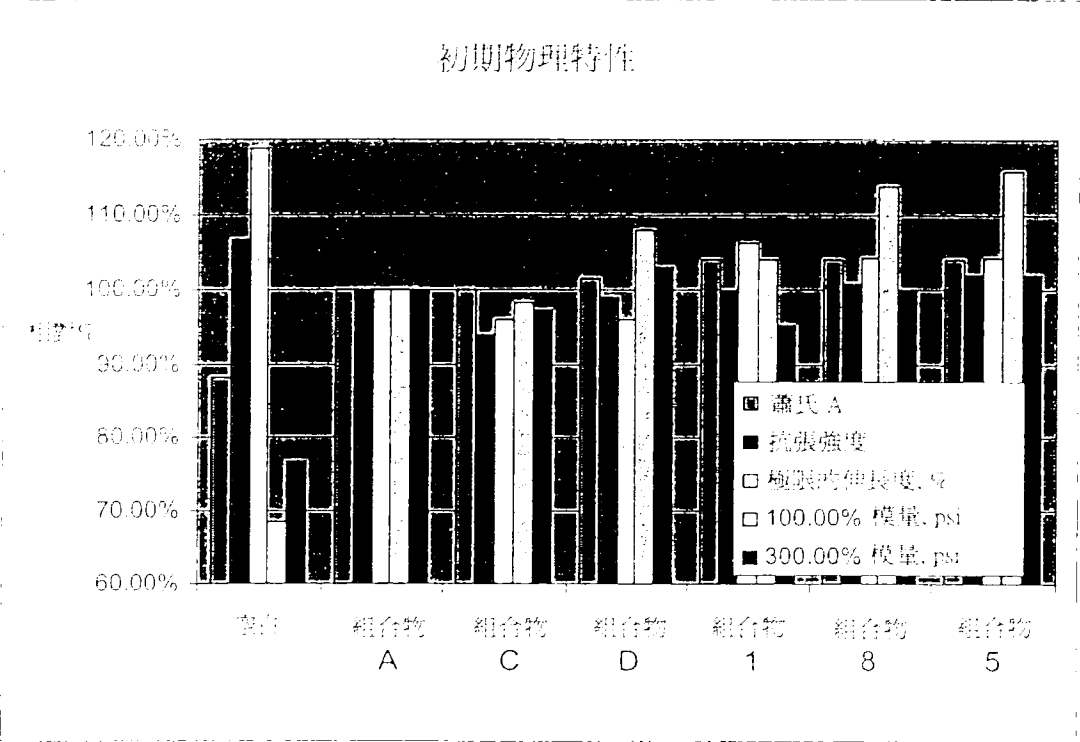


圖 3

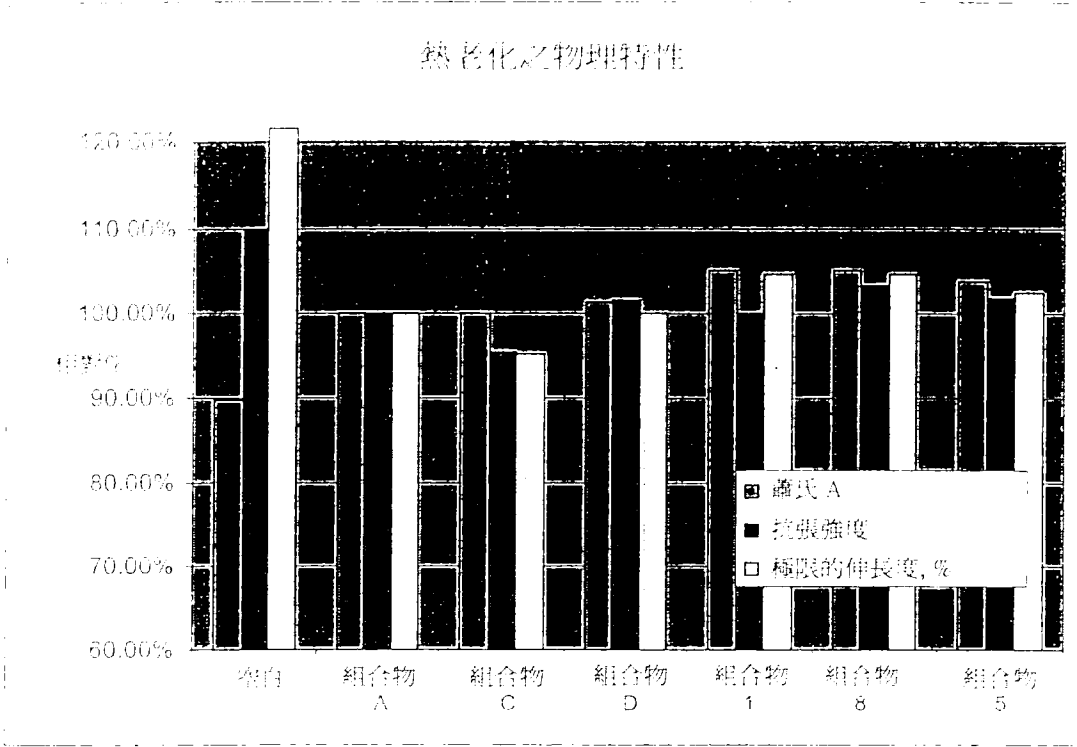


圖 4

黏著特性

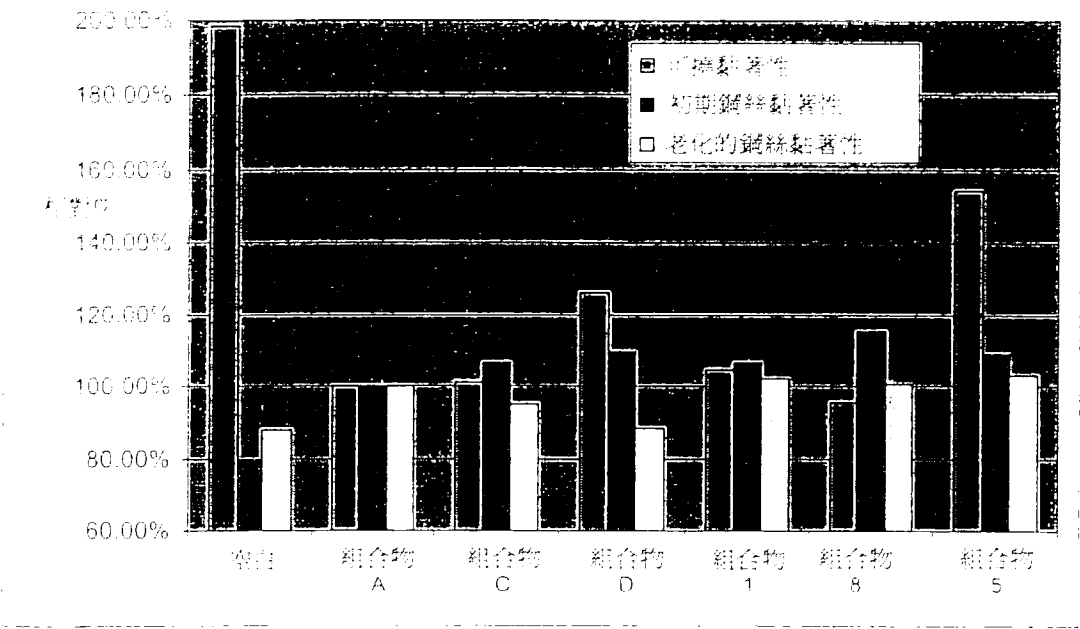


圖 5

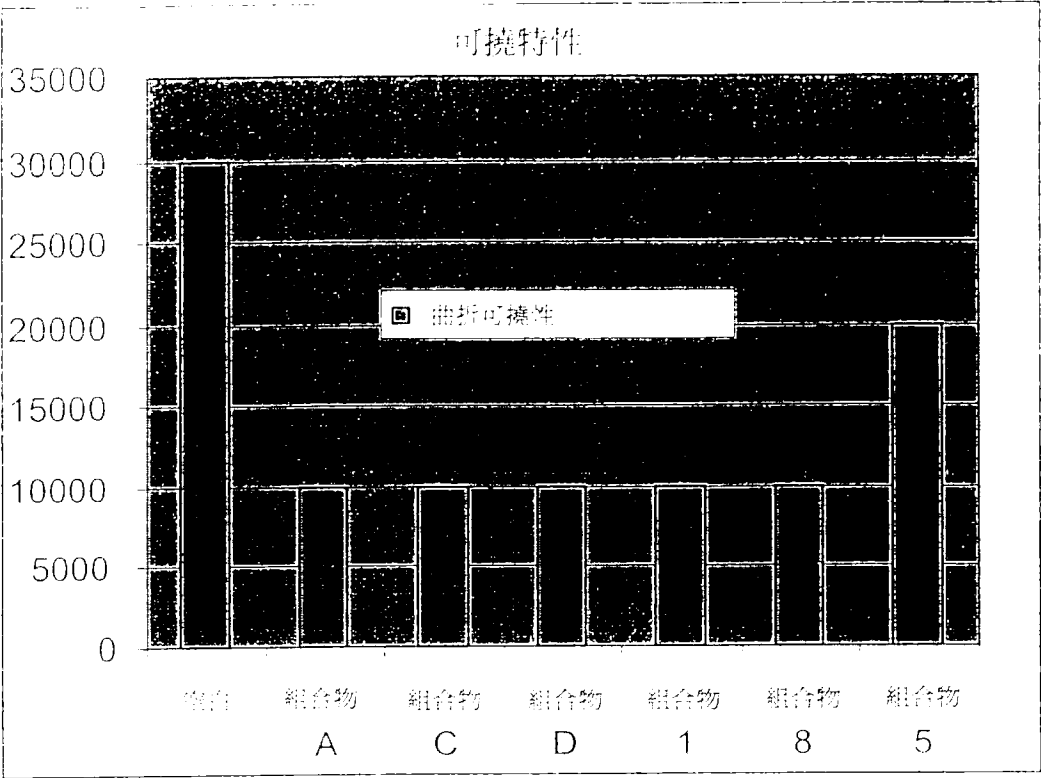


圖 6

彈回特性

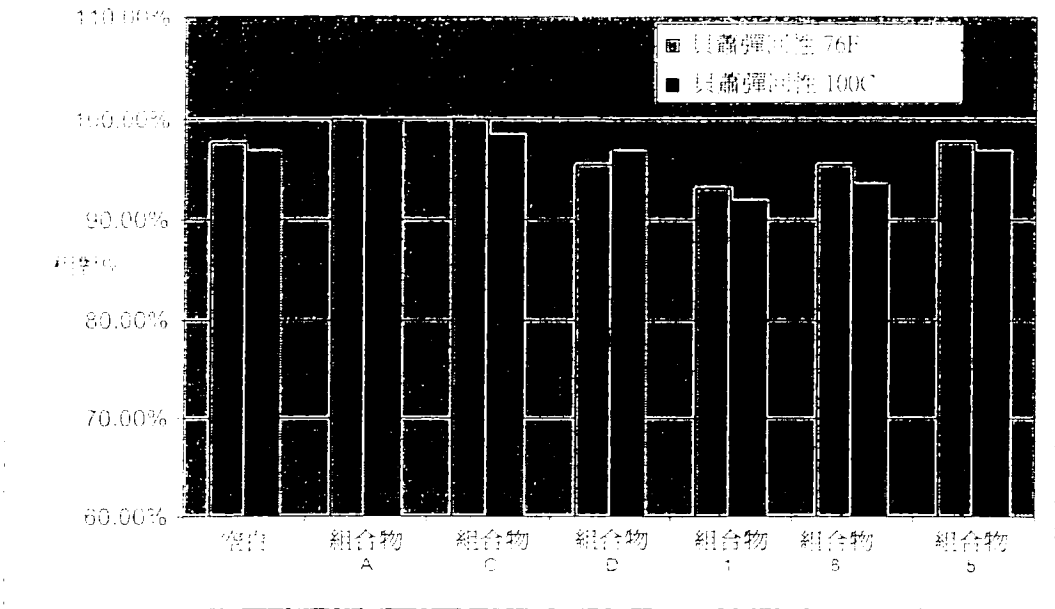
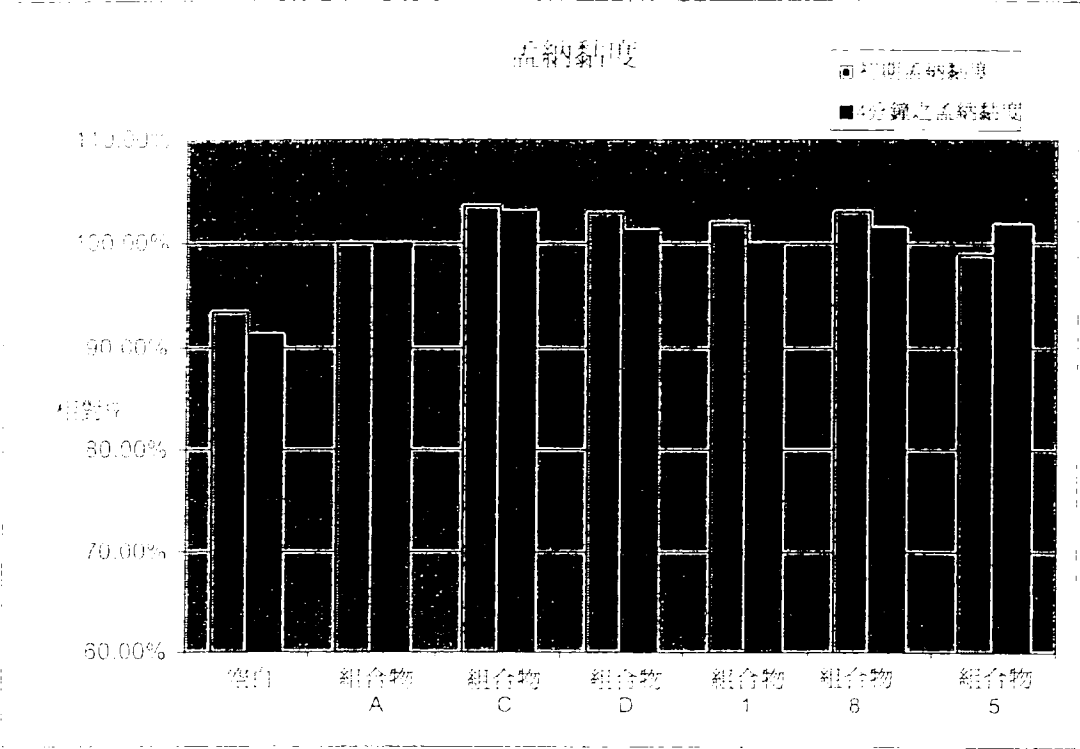


圖 7



- 七、 (一)、本案指定之代表圖為：第 1 圖
(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

- 八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無