

I291476 本

申請日期:

90.12.31

案號:

90133261

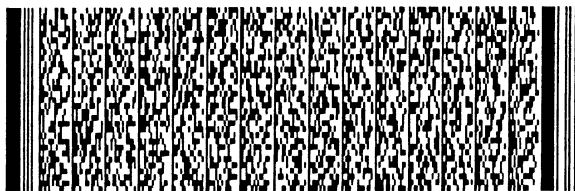
類別:

C08G8/04, C08L6/14

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	酚醛芳烷基樹脂, 其製法及含該樹脂之組成物
	英文	Novolak aralkyl resin, preparation process thereof, and composition containing said resin
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 湯淺照雄 2. 成澤宏彰 3. 金子昌弘 4.
	姓名 (英文)	1. Teruo YUASA 湯淺照雄 2. Hiroaki NARISAWA 3. Masahiro KANEKO 4.
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4.
	住、居所	1. 日本國愛知縣名古屋市南區丹後通2丁目1番地 三井化学株式会社內 2. 同1 3. 同1 4.
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 三井化學股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. 三井化学株式会社
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都千代田區霞が關三丁目2番5號
	代表人 姓名 (中文)	1. 中西宏幸
	代表人 姓名 (英文)	1.



本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	2001/01/09	2001-001095	有
日本 JP	2001/08/03	2001-236617	有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明之背景發明之領域

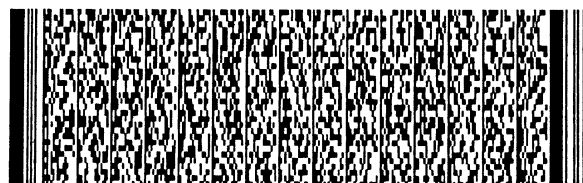
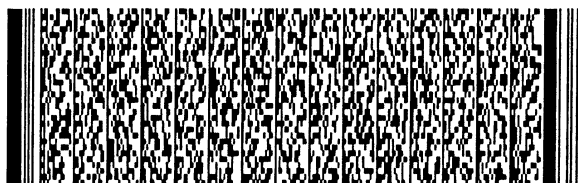
本發明係關於一種同時具有低分子量酚醛(novolak)單元及芳烷基單元之結構單元之酚醛芳烷基樹脂，及其之製法，及含此樹脂之組成物。

尤其，其係關於一種經由抑制低分子量酚醛之分解而提高其之分子量，同時提高低分子量酚醛單元及芳烷基單元之重複結構單元，使其利用六亞甲四胺或其類似物之固化反應均勻及快速地進行，對其之固化產物提供優異的耐熱性，及適用於諸如摩擦材料、滑動材料、成型材料及包封材料之應用的酚醛芳烷基樹脂；其之製法；造成快速固化反應及對其之固化產物(其適用於摩擦材料諸如碟煞墊、煞車襯及供汽車、軌道交通工具及各種工業機器煞車用之離合器摩擦片，供成型材料用之黏合劑諸如電及電子設備零件、通訊設備零件及機械零件，及滑動材料等等)提供優異耐熱性的酚醛芳烷基樹脂組成物。

在本發明，酚醛係指經由使，例如，酚及甲醛在酸性催化劑之存在下反應而製得之具有酚核單元及亞甲基單元之重複結構的樹脂。視酚核單元之數目，而將其稱為雙核酚醛、三核酚醛等等。此外，低分子量酚醛係直至約五核酚醛之酚醛的總稱。

相關技藝說明

作為酚化合物及芳烷基化合物諸如對二甲苯二醇二甲醚之反應產物的酚系樹脂一般被稱為對苯二亞甲二甲醚-苯



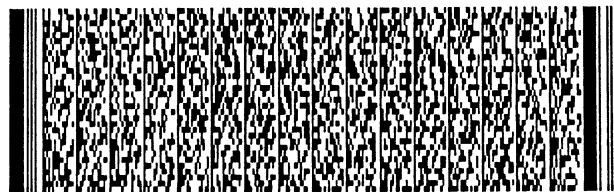
五、發明說明 (2)

酚(xylok)樹脂，其係具有酚核及芳烷基之重複結構的酚芳烷基樹脂，如說明於，例如，日本專利公告No.

15111/1972及日本專利公告No. 14280/1977中。酚芳烷基樹脂與酚醛型酚樹脂相比具有關於耐熱性、柔軟及撓性及耐吸濕性的優異特性，且其一般被使用於諸如摩擦材料、成型材料及包封材料之應用。然而，在其係經由利用六亞甲四胺或其類似物固化而使用的領域中，由於樹脂中之酚核的比例小，因而固化反應緩慢，而需改良。

為彌補此缺點，日本專利公開公告No. 142324/1992提出一種經由使酚、芳烷基化合物及甲醛在酸性催化劑之存在下在100至150℃下反應而製得之經改質酚芳烷基樹脂。此外，日本專利公開公告No. 173834/1992揭示一種與對二甲苯二醇二甲醚反應之一起使用酚及酚醛樹脂之酚系樹脂。然而，由於在前述之兩樹脂中使用酚作為原料，其包含造成緩慢固化反應的酚芳烷基樹脂部分，因而其之固化速率不足。此外，雖然在兩篇公告中所說明之方法中在反應過程中存在酚醛樹脂部分，但當酚醛樹脂具有高分子量時，其之分子量更顯著地提高或在後續的反應中膠凝，以致無法提高待引入之芳烷基化合物的量，結果，未反應酚醛樹脂之量增加，而產生耐熱性降低的問題。此外，由於所使用之酸性催化劑的量，因而其有殘留於樹脂中之催化劑造成分解反應，而無法製得安定性質之樹脂的問題。

此外，可提及一種經由將酚醛型酚樹脂與酚芳烷基樹脂混合而提高固化反應之速度的方法，但由於酚醛型酚樹脂



五、發明說明 (3)

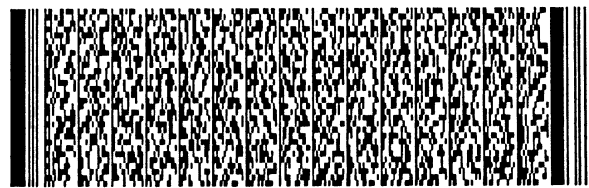
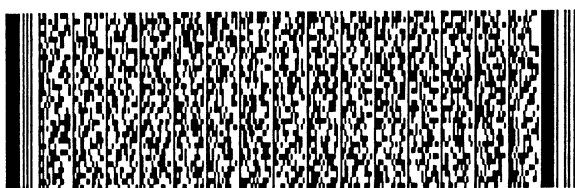
優先與六胺或其類似物反應，因而此會產生固化不均勻的問題。

當使酚醛，尤其係低分子量酚醛，與酸性催化劑接觸時，其會造成分解及再鍵結，而形成酚及高分子量酚醛。因此，在使低分子量酚醛與芳烷基化合物在酸性催化劑之存在下反應之情況中亦會產生分解及再鍵結反應，以致其會導致無法製得包含許多低分子量酚醛及芳烷基之重複結構單元之安定反應產物的問題。

發明之揭示內容

本發明係要提供一種同時具有雙核酚醛單元及芳烷基單元之結構，且可利用六亞甲四胺或其類似物快速且均勻地進行固化反應，同時仍維持酚芳烷基樹脂所固有之優異耐熱性的酚醛芳烷基樹脂；及其之製法；及包含前述之酚醛芳烷基樹脂的組成物。

目標的酚醛芳烷基樹脂可經由增加雙核酚醛單元及芳烷基單元之重複結構單元，及經由提高樹脂之分子量而製得。在此情況，重點在於抑制低分子量酚醛之分解反應。酚醛經由在酸性物質之存在下加熱造成分解及再鍵結，而形成酚及高分子量酚醛。舉例來說，當使作為低分子量酚醛之典型例子之雙核酚醛在當與芳烷基化合物反應時之相同酸性催化劑之存在下及在相同溫度下加熱約1小時時，生成約8莫耳百分比之酚，及喪失兩倍莫耳量的雙核酚醛，並生成三或較高的多核酚醛。另一方面，當在低分子量酚醛與酚之間比較與芳烷基化合物之反應速度時，低分



五、發明說明 (4)

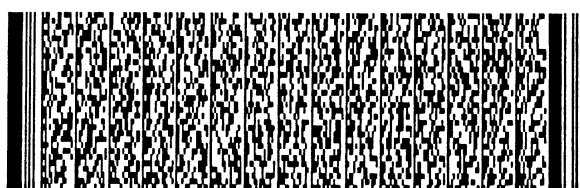
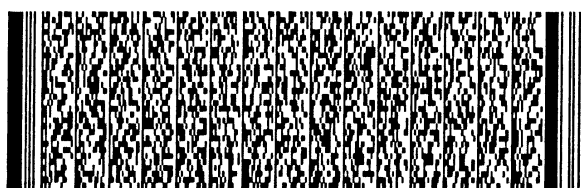
子量酚醛的反應速度較高。舉例來說，當使各以等莫耳包含之雙核酚醛及酚之混合物與芳烷基化合物反應時，酚產生更多的未反應成份。

因此，即使雙核酚醛及芳烷基化合物各係以預定反應量加入至反應系統中，當雙核酚醛進行分解時，酚醛、酚及芳烷基化合物之三成份發生反應，且生成樹脂之性質視分解程度而偏離期望值。此外，於反應完成後，在進行分解同時並釋放酚之情況中，由於分離活性殘基與雙核酚醛之其他分子等等的鍵結，因而生成樹脂變得不安定。因此，生成樹脂之分子量變得較高。

由前述說明，在一種製得包含許多低分子量酚醛及芳烷基之重複結構單元之樹脂的方式中，應儘可能低地抑制低分子量酚醛之分解反應，及避免作為原料諸如低分子量酚醛之分解指標之游離酚的形成。

本發明人基於前述之知識認真進行研究，結果，發現當使包含指定量以上之雙核酚醛之低分子量酚醛與芳烷基化合物在酸性催化劑之存在下反應時，經由抑制酸性催化劑使僅與作為原料之低分子量酚醛接觸，將催化劑之量限制至儘可能低的所需最小值，此外，於反應完成後將酸性催化劑中和，可抑制低分子量酚醛在反應過程中之分解，而製得目標的樹脂，因而完成本發明。

換言之，本發明之第一特徵在於一種經由使以1莫耳之含90重量百分比以上之雙核酚醛之低分子量酚醛計為0.4至0.8莫耳之芳烷基化合物在酸性催化劑之存在下反應，



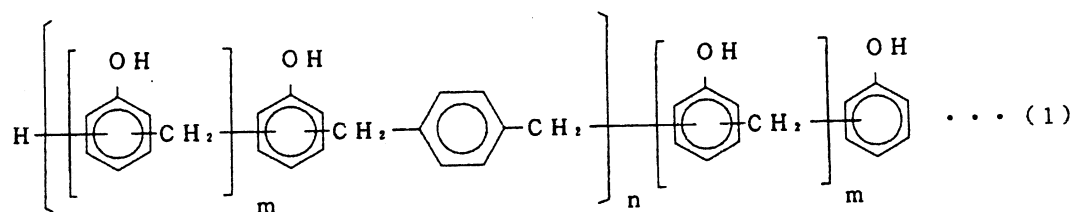
五、發明說明 (5)

而製備酚醛芳烷基樹脂之方法，其中包括先使低分子量酚醛熔融，及將其加熱至反應溫度，然後加入以低分子量酚醛及芳烷基化合物之總量計自0.001至0.05重量百分比之酸性催化劑，接著再連續加入芳烷基化合物進行反應，於反應完成後使殘留的酸性催化劑中和。

關於前述之酚醛芳烷基樹脂之製備方法的一較佳具體例，可提及一種使用對二甲苯二醇二甲醚作為芳烷基化合物之方法，一種在130至160℃之範圍內之反應溫度下進行反應之方法，一種使用鈣、鋇、鎂之氫氧化物或此等金屬之混合物作為中和劑之方法。

本發明之第二特徵在於一種利用前述之製備方法製得之酚醛芳烷基樹脂。此樹脂係由通式(1)所表示之酚醛芳烷基樹脂：

一般式(1)



其中m為1至4之整數及n為1至10,000之整數，其中以在前述通式(1)中之m為1至4之低分子量酚醛單元計之m為1之低分子量酚醛單元的比為至少80重量百分比，羥基當量為120至145克／當量，及游離酚之含量為2重量百分比以下。

本發明之第三特徵在於一種包含80至95重量百分比之前



五、發明說明 (6)

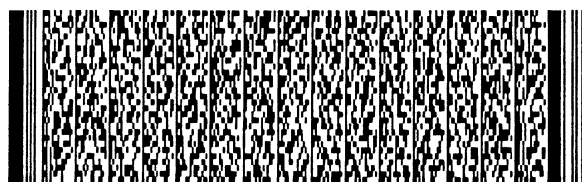
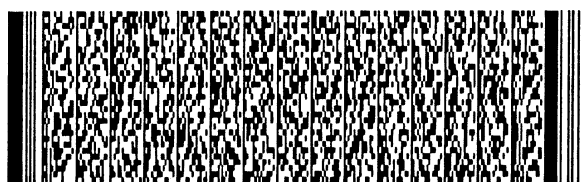
述之酚醛芳烷基樹脂及5至20重量百分比之六亞甲四胺的酚醛芳烷基樹脂組成物。此樹脂組成物具有在150℃下之90%固化時間為7至12分鐘，及於在300℃下儲存240小時後之重量保留率為70%以上的特性。

可視應用而將成型基礎材料或溶劑加至樹脂組成物。當加入成型基礎材料時，以5至20重量百分比之樹脂組成物計加入80至95重量百分比之選自包括強化纖維、潤滑劑及填料之至少一成型基礎材料。此外，當加入溶劑時，以30至70重量百分比之樹脂組成物計加入30至70重量百分比之有機溶劑。較佳的溶劑可包括甲醇、乙醇、甲基乙基酮、丁基溶纖劑(butyl cellosolve)、丁基卡必醇或其之混合物。

本發明之第四特徵係一種以兩樹脂之總量計，包含10至75重量百分比之前述之酚醛芳烷基樹脂、25至90重量百分比之環氧樹脂及0.01至5重量百分比之固化催化劑的酚醛芳烷基樹脂組成物。

在將樹脂組成物使用作為，例如，包封材料之情況中，以100份重量之樹脂組成物計，加入100至190份重量之有機填料、無機填料或其之混合物。

根據本發明，可在自加入原料至形成酚醛芳烷基樹脂之整個製備步驟中抑制低分子量酚醛之分解，因此，可製得以通式(1)中之 m 為1至4之低分子量酚醛單元計具高BPF單元比之酚醛芳烷基樹脂。酚醛芳烷基樹脂包含許多BPF單元及芳烷基單元之重複結構。由於根據本發明之酚醛芳烷



五、發明說明 (7)

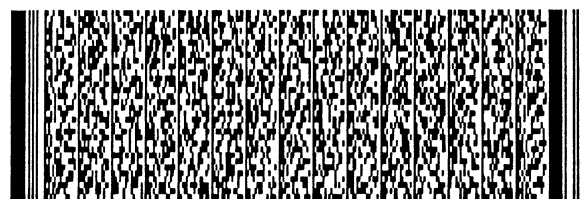
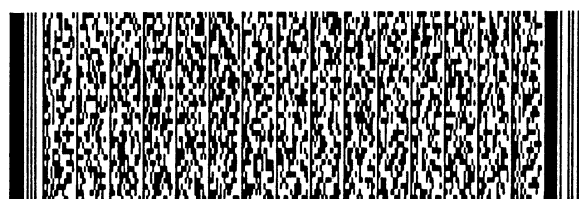
基樹脂具有與現有之酚芳烷基樹脂實質上相同之耐熱性，且可利用六亞胺四胺或其類似物均勻且快速地進行固化反應。因此，包含根據本發明之酚醛芳烷基樹脂之樹脂組成物同時具有優異的耐熱性及可成型性。因此，可將酚醛芳烷基樹脂及包含本發明之樹脂的組成物適當地使用作為成型材料用之黏合劑諸如碟煞墊用之摩擦材料、煞車襯及供汽車、軌道交通工具及各種工業機器煞車用之離合器摩擦片、電及電子設備零件、通訊設備零件及機械零件、滑動材料、半導體包封材料、層合材料、塗料及黏著劑。

在根據本發明之酚醛芳烷基樹脂中之以在前述通式(1)中之 m 為1至4之低分子量酚醛單元計之 m 為1之低分子量酚醛單元的比係指利用稍後說明之實施例中所示之方法測得的值。在本發明，通式(1)中之 m 為1之低分子量酚醛單元係指雙核酚醛單元。

發明之較佳具體例

詳細說明本發明。首先，說明根據本發明之第一特徵之酚醛芳烷基樹脂的製備方法。根據本發明之酚醛芳烷基樹脂之製備方法的概述如下。此製備方法包括使包含指定量以上之雙核酚醛(以下簡稱為BPF)之低分子量酚醛與芳烷基化合物在相當少量之酸性催化劑之存在下反應，及於反應完成後使殘留催化劑中和。

通常低分子量酚醛包括經由使約6至30莫耳之酚與1莫耳之甲醛在酸性催化劑之存在下反應，然後將未反應的酚(以下簡稱為去酚(de-phenol)產物)移除而製得之具65重



五、發明說明 (8)

量百分比以上之BPF含量之酚醛樹脂，及經由自去酚產物蒸餾而製得之具90重量百分比以上之BPF之酚醛樹脂，及具未經蒸餾三核酚醛為主成份之酚醛樹脂。低分子量酚醛中之BPF之量對生成樹脂之耐熱性產生影響。當BPF之量較小時，生成酚醛芳烷基樹脂中之BPF單元之比降低，且BPF單元及芳烷基單元之重複結構減低。換言之，由於酚醛樹脂部分增加，因而生成樹脂之耐熱性降低。此外，使用具有安定組成物諸如BPF含量之低分子量酚醛作為原料，用於製造具有穩定品質之酚醛芳烷基樹脂較佳。鑑於前述觀點，在本發明中使用在前述之低分子量酚醛中具有90重量百分比以上之BPF含量之低分子量酚醛較佳。

使用於本發明之芳烷基化合物可包括，例如， α ， α' -二氯對二甲苯、 α ， α' -二氯鄰二甲苯、 α ， α' -二氯間二甲苯、對二甲苯二醇、對二甲苯二醇二甲醚（以下簡稱為PXDM）、 α ， α' -二甲氧鄰二甲苯、 α ， α' -二甲氧間二甲苯、及 α ， α' -二甲氧對二甲苯。較佳的芳烷基化合物為PXDM。

關於PXDM，98重量百分比以上之高純度產物為較佳。於工業上製得之PXDM通常包含不純物諸如 α -甲氧對二甲苯、 α ， α -二甲氧對二甲苯、 α ， α ， α' -三甲氧對二甲苯、對二甲苯二醇及對二甲苯二醇單甲醚。然而，當不純物之量低於2重量百分比時並無問題。

低分子量酚醛及芳烷基化合物之使用量對利用六亞甲四胺（以下簡稱為六胺）或其類似物之固化反應及生成樹脂之

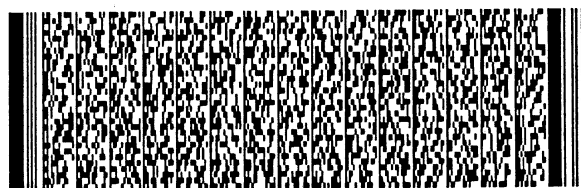


五、發明說明 (9)

耐熱性造成影響。為製得具有優異耐熱性及固化反應性之樹脂，以1莫耳之低分子量酚醛計，使用0.4至0.8莫耳之芳烷基化合物較佳。芳烷基化合物之更佳之量為0.5至0.75莫耳。當芳烷基化合物之使用量超過0.8莫耳時，高分子量酚醛芳烷基樹脂顯著地增加，或將發生樹脂之膠凝。因此，無法製得目標的樹脂。相對地，當其低於0.4莫耳時，由於未反應之低分子量酚醛增加，因而樹脂之分子量並未增加，且樹脂之耐熱性降低。

低分子量酚醛及芳烷基化合物係於酸性催化劑之存在下反應。關於較佳的酸性催化劑，舉例來說，說明氯化鋅、氯化錫(IV)、硫酸氫鈉、硫酸、氫氯酸、草酸、單乙硫酸、硫酸二乙酯、酚磺酸及對甲苯磺酸。硫酸二乙酯為更佳。為抑制低分子量酚醛之分解反應及快速地完成縮合反應，以使用作為原料之低分子量酚醛及芳烷基化合物之總量計，酸性催化劑之使用量係在自0.001至0.05重量百分比之範圍內較佳。更佳的範圍係自0.005至0.02重量百分比。當其量超過0.05重量百分比時，低分子量酚醛之分解增加。相對地，當其量低於0.001重量百分比時，反應速度降低。

在酸性催化劑之存在下，即使係於芳烷基化合物經徹底消耗而完成反應之後，生成樹脂仍會發生性質的變化。明確言之，未反應的低分子量酚醛及生成樹脂之酚醛樹脂部分經分解，同時並釋放出酚，並與其再鍵結，而成為高分子量樹脂。因此，為使樹脂之性質穩定，於反應完成之後



五、發明說明 (10)

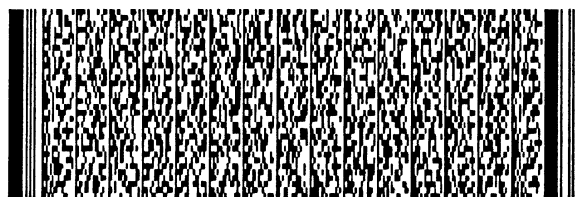
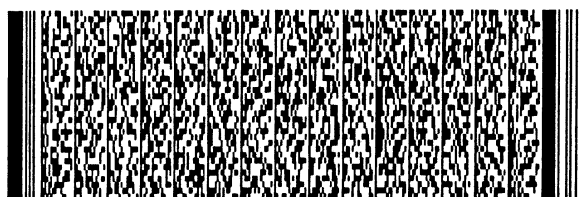
應進行殘留酸性催化劑之中和。

對於中和劑並無特殊之限制，只要其為鹼性即可，鹼金屬諸如鋰、鈉及鉀或鹼土金屬諸如鎂、鈣或鋇之氫氧化物為較佳。鎂、鈣或鋇之氫氧化物為更佳。對樹脂之性質產生較少影響，及將所生成之中和鹽使用作為摩擦材料之填料的氫氧化鋇為更佳。

中和劑之使用量係以酸性催化劑計自0.8至1.1當量較佳，同時係視酸性催化劑之使用量而定。1.0當量為最佳。當其低於0.8當量時，未中和的酸性催化劑會不期望地造成樹脂性質的改變。另一方面，當其超過1.1當量時，樹脂被不期望地輕微染成黃色。

當將PXDM使用作為芳烷基化合物時，在進行此方法時亦可有用地使用少量的甲醇。雖然低分子量酚醛與PXDM之反應會產生甲醇為副產物，但經由在反應開始之前預先加入少量的甲醇，可防止在反應之起始階段之反應溫度的提高。換言之，雖然當反應開始時產生熱，且內部溫度提升直至副產物甲醇在反應系統中飽和為止，但可經由預先加入飽和量之甲醇而防止內部溫度的提高，其導致防止低分子量酚醛之分解的效果。以低分子量酚醛計之甲醇的添加量為2至4重量百分比較佳，例如，在反應溫度為130至160℃之情況中。

除了前述的成份外，加入商業的消泡劑聚矽氧亦有用。尤其，在製造高分子量樹脂之情況中，其可提供自反應系統容易地取出副產物甲醇，以防止反應產物之液面上升，



五、發明說明 (11)

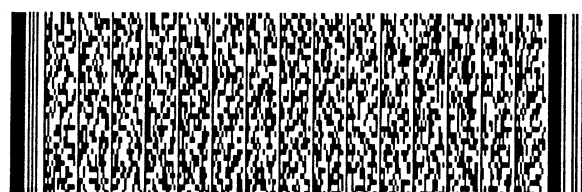
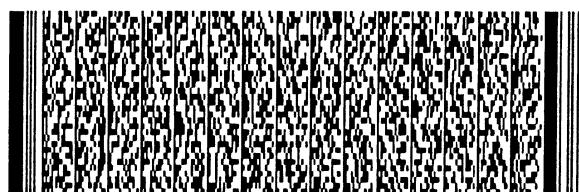
及更縮短操作諸如在減壓下進行之甲醇移除之時間的效果。以生成樹脂計，聚矽氧之較佳的添加量為10至20 ppm。

根據本發明之製備方法的一較佳具體例係如下所述。於將低分子量酚醛及少量甲醇加入至反應器中，及將溫度提升至反應溫度之後，加入酸性催化劑。然後開始連續加入PXDM。邊將副產物甲醇餾除邊持續加入PXDM，及當預定量之PXDM的加料完成時，進行老化反應以完成反應。然後將催化劑中和，及在減壓下將微量的甲醇及溶解於其中之水移除。

反應溫度係在自120至200℃之範圍內較佳。更佳的範圍係自130至160℃。當其低於120℃時，反應速度極為緩慢。另一方面，當其超過200℃時，使用作為原料之低分子量酚醛及反應產物的分解增加。此外，在使用PXDM作為芳烷基化合物之情況中，一部分的PXDM與副產物甲醇一起被移出至反應系統外。

儘管使用具高BPF含量之低分子量酚醛作為原料，但當低分子量酚醛在反應過程中之分解增加時，生成之酚醛芳烷基樹脂中之BPF單元的比降低，且其導致BPF單元及芳烷基單元之重複結構的減少。換言之，由於酚醛樹脂部分增加，因而生成之酚醛芳烷基樹脂的耐熱性降低。因此，必須利用抑制低分子量酚醛之分解的方法反應。

低分子量酚醛之分解在自加入催化劑至開始加入芳烷基化合物之步驟中最為顯著地發生。因此，其導致防止分



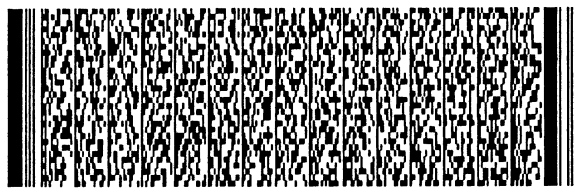
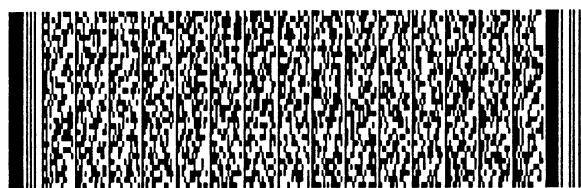
五、發明說明 (12)

解，而僅縮短在低分子量酚醛與催化劑之間的接觸時間。因此，於加入催化劑之後立即開始加入芳烷基化合物較佳。此外，為製得具有穩定特性之樹脂，僅儘可能地縮短在低分子量酚醛與催化劑之間的接觸時間較佳。較短的接觸時間對於降低樹脂特性的偏離更佳，其以低於30分鐘較佳，低於15分鐘特佳。若須要，在加入催化劑之前，可在反應系統中存在一部分待加入的芳烷基化合物。

抑制低分子量酚醛之分解的方法可包括同時加入全部原料之方法及連續加入催化劑之方法。明確言之，前者係同時加入低分子量酚醛、芳烷基化合物及催化劑，然後再引發反應之方法，而後者係同時加入低分子量酚醛及芳烷基化合物，然後再連續加入催化劑，諸如氫氯酸，以進行反應之方法。各方法可抑制低分子量之分解及抑制酚之生成。然而，其有諸如反應速度或分子量之控制困難，反應器效率差，在反應器壁上生成不溶於溶劑之高分子量化合物，及需要大量催化劑的問題。

由於考慮此等問題的結果，本發明人獲致先加入低分子量酚醛，將溫度提升至反應溫度，加入酸性催化劑，然後再立即開始芳烷基化合物之連續加料之本發明的製備方法。

芳烷基化合物之連續加料時間係視原料之莫耳比、反應溫度及反應規模而定。其在前述的較佳反應溫度下通常係自30分鐘至10小時。其為1至6小時較佳。當其低於30分鐘時，未反應的芳烷基化合物增加，而實質上需要長時間於



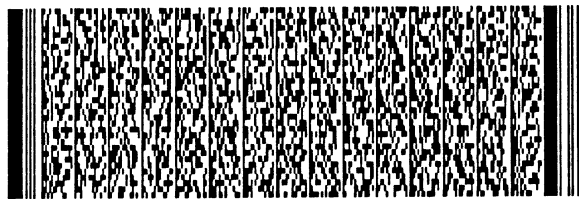
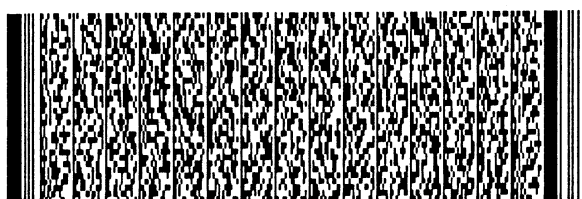
五、發明說明 (13)

進行老化反應。相對地，如其超過10小時，則低分子量酚醛之分解增加，及生產力降低。

進行老化反應，直至反應完成為止。反應完成係指在反應系統中不再存在未反應的芳烷基化合物。雖然所需之老化時間係視催化劑之量、反應溫度及芳烷基化合物之加料時間而異，但其係約30分鐘至5小時。舉例來說，在使用PXDM作為芳烷基化合物，使用以低分子量酚醛及PXDM之總量計為0.01重量百分比之催化劑，將反應溫度設於145℃，及將PXDM加料3小時以進行反應之情況中，其需要約3小時。

由於即使係於反應完成後亦會經由反應產物及未反應之低分子量酚醛與酸性催化劑之接觸進行分解，而對生成樹脂之性質產生影響，因而於老化反應完成後應立即將殘留催化劑中和。尤其，由於減壓步驟及卸料操作係在高溫下進行長時間，因而將殘留催化劑中和對樹脂之性質的穩定化產生顯著的影響。中和劑可以固體之形態照原樣或以溶液之形態加入。由於其之使用量為少量，因而可以水溶液之形態有效地進行中和，而快速地中和。由於中和後之反應液體包含少量甲醇及包含溶解於其中之中和劑之水，因而在減壓下將其餾除。

在根據本發明之製備方法中，由於採用加入低分子量酚醛，將溫度提升至反應溫度，加入指定量之酸性催化劑，然後再連續加入芳烷基化合物之方法，因此，可抑制低分子量酚醛及自加入原料至縮合反應完成所產生之反應產物



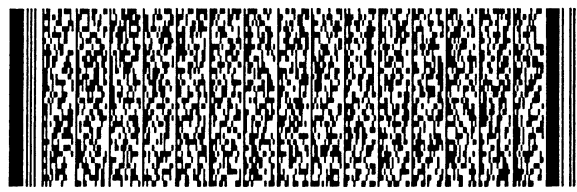
五、發明說明 (14)

的分解反應。因此，利用根據本發明之製備方法製得之酚醛芳烷基樹脂包含2重量百分比以下之主要由低分子量酚醛之分解所生成之游離酚。游離酚視需要可經由在減壓下嚴格地移除而進一步地降低。游離酚之含量為0重量百分比最佳。由低分子量酚醛之分解所生成之2重量百分比以下之游離酚的含量係指低分子量酚醛之分解量為5莫耳百分比以下。當將分解維持於此一程度以下時，可經由以預定比使用低分子量酚醛及芳烷基化合物，而製得具有期望性質之樹脂。

在根據本發明之酚醛芳烷基樹脂之製備方法中，由於作為原料之低分子量酚醛係相對於芳烷基化合物以過量使用，及由於係邊抑制低分子量酚醛之分解邊進行反應，直至反應系統中不再存在芳烷基化合物為止，因而生成樹脂包含8至20重量百分比之BPF。因此，未進行特殊操作以移除BPF之具低於8重量百分比之BPF含量之樹脂顯示此係發生低分子量酚醛之顯著分解的樹脂。

未反應的BPF亦可視需要，例如，利用在於200至250℃之溫度下及在0.1至6.7 kPa之壓力下之條件下的蒸餾、熱水萃取或蒸氣汽提之方法減少。具有未反應BPF之經移除樹脂有僅具有低分子量酚醛單元及芳烷基單元之重複結構的特徵。此外，即使係於縮合反應完成後，未反應的BPF亦可經由連續加熱不經中和而分解及降低，但生成樹脂之性質會不期望地顯著改變。

本發明之第二特徵在於利用先前說明之製備方法製得的



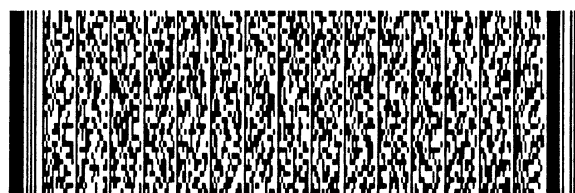
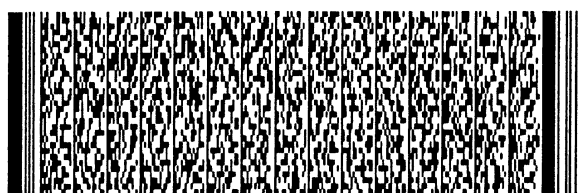
五、發明說明 (15)

酚醛芳烷基樹脂。根據樹脂之製備方法，抑制低分子量酚醛及在低分子量酚醛與芳烷基化合物之反應過程中產生之反應產物的分解反應。因此，在根據本發明之第二特徵的酚醛芳烷基樹脂中，以前述通式(1)中之 m 為1至4之低分子量酚醛單元計之 m 為1之低分子量酚醛的比為至少80重量百分比。具有此一結構之酚醛芳烷基樹脂的耐熱性優異，且具有高固化反應速度。

如前所述而產生之根據本發明之第二特徵的酚醛芳烷基樹脂具有120至145克／當量之羥基當量。其係自130至140克／當量較佳。當其低於120克／當量時，樹脂為低分子量，具有較少的芳烷基比，且包含許多未反應的低分子量酚醛，及耐熱性低。當其超過145克／當量時，樹脂具有極高的分子量，且成型變得困難。

羥基當量可概略依據所使用之低分子量酚醛及芳烷基化合物之比而預測。儘管顯著地發生分解並生成許多酚，但除非將酚自反應系統移出，否則可製得前述之較佳範圍的樹脂。此外，具有類似羥基當量之樹脂亦可利用混合酚芳烷基樹脂及酚醛樹脂之方法，如說明於日本未經審查之公開專利公告No. 173834/1992中之一起使用酚及酚醛，以使其與PXDM反應之方法製得。然而，儘管利用前述之此等方法在如於本發明中所指定之範圍內調整羥基當量，但無法製得根據本發明之以通式(1)表示之樹脂，且利用六胺或其類似物之固化反應係不均勻地進行。

根據本發明之製備方法，低分子量酚醛在縮合反應過程

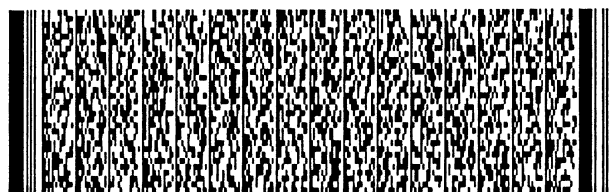
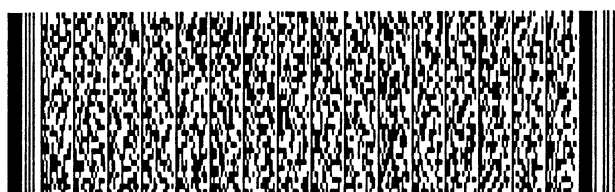


五、發明說明 (16)

中之分解受到抑制。因此，可製得具有較少作為分解指標之游離酚之含量，以前述通式(1)中之 m 為1至4之低分子量酚醛單元計具有高的BPF單元比，且包含許多BPF單元及芳烷基單元之重複結構的酚醛芳烷基樹脂。由於根據本發明之酚醛芳烷基樹脂係利用六胺或其類似物均勻及快速地進行固化反應，因而可經由與六胺及成型材料諸如強化纖維、潤滑劑或填料混合，而製得適合於摩擦材料之樹脂組成物。此外，由於酸性催化劑已經中和，因而在利用聚矽氧橡膠改質之情況中，亦製得安定的經改質樹脂。此外，當將其使用作為環氧樹脂之固化劑時，由於羥基當量小，因而其提供可減少使用量的優點。

然後說明根據本發明之第三特徵的酚醛芳烷基樹脂組成物。根據本發明之酚醛芳烷基樹脂組成物係經由將指定量之六胺加入及混合至前述之酚醛芳烷基樹脂中而製得。對於混合方法並無特殊之限制，且其可包括，例如，經由使用粉碎機或其類似物而邊混合邊粉碎及微細磨粉的方法。混合溫度係接近室溫較佳。

六胺與酚醛芳烷基樹脂之摻混比會對，例如，固化產物之固化速度、固化程度、耐熱性及操作環境產生影響。當六胺之添加量不足時，樹脂之固化速度緩慢，未得到足夠的固化程度，且很難製得具優異耐熱性之固化產物。相對地，如添加量過量，則過量的六胺分解而放出大量的氨，其由操作環境的觀點來看並不佳。考慮此等因素，將80至95重量百分比之酚醛芳烷基樹脂及5至20重量百分比之六



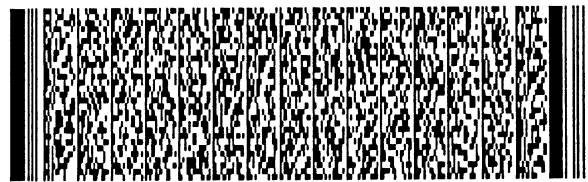
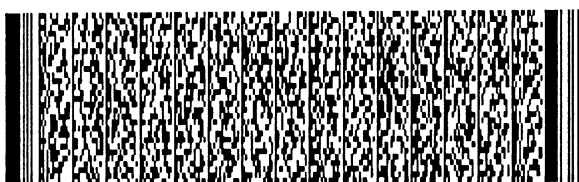
五、發明說明 (17)

胺混合較佳。其係在自87至93重量百分比之酚醛芳烷基樹脂及自7至13重量百分比之六胺之範圍內更佳。

根據本發明之第三特徵的酚醛芳烷基樹脂組成物當於150℃下固化時需要7至12分鐘之達到90%固化比之短時間，且固化速度與現有之酚芳烷基樹脂相比極高。此外，經由使樹脂組成物於150℃下固化而製得之成型產物於在300℃下儲存240小時之後具有70%以上之重量保留率，且其顯現甚高於酚醛樹脂之優異的耐熱性，及顯現與酚芳烷基樹脂相同的耐熱性。因此，根據本發明之酚醛芳烷基樹脂組成物係同時具有優異耐熱性及高速度成型性質之新穎的樹脂組成物。

當將根據本發明之第三特徵的樹脂組成物使用於，例如，摩擦材料時，將成型基礎材料諸如強化纖維、潤滑劑及填料加至如前所述之含有酚醛芳烷基樹脂及六胺之樹脂組成物較佳。在此情況，其係以在5至20重量百分比之含有酚醛芳烷基樹脂及六胺之樹脂組成物及80至95重量百分比之選自包括強化纖維、潤滑劑及填料之至少一成型基礎材料之範圍內混合。

本發明中之強化纖維可包括無機、有機及金屬纖維諸如玻璃纖維、碳纖維、聚芳基醯胺纖維及鋼纖維。潤滑劑可包括石墨、硫化銻及硫化鉬。此外，填料可包括，例如，槽如粉、硫酸鉬、碳酸鈣、碳酸鎂、氧化矽及金屬粉末。成型基礎材料可單獨使用，或可將其之兩者以上以混合物使用。

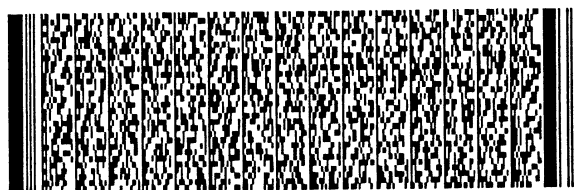
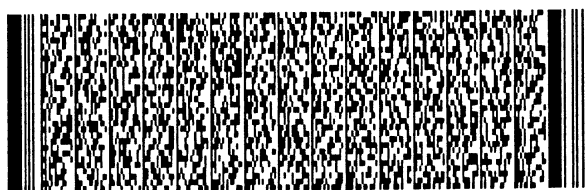


五、發明說明 (18)

當將根據本發明之樹脂組成物使用於，例如，潤濕摩擦材料、黏著劑或滑動材料時，將溶劑加至含有樹脂及六胺之樹脂組成物較佳。在此情況，將30至70重量百分比之含有酚醛芳烷基樹脂及六胺之樹脂組成物及30至70重量百分比之溶劑混合，以溶解樹脂組成物。較佳的溶劑可包含選自包括甲醇、乙醇、甲基乙基酮、丁基溶纖劑及丁基卡必醇之至少一溶劑。

接著說明根據本發明之第四特徵的酚醛芳烷基樹脂組成物。根據本發明之酚醛芳烷基樹脂組成物亦係經由將前述的酚醛芳烷基樹脂、環氧樹脂及固化催化劑混合而製備得。對於混合方法並無特殊之限制，舉例來說，一種方法為將其各溶於溶劑中，或粉碎混合方法。混合溫度係接近室溫較佳。經由在通常自100至250℃之溫度範圍內對根據本發明之酚醛芳烷基樹脂組成物進行熱處理，而製得固化產物。

環氧樹脂可為任何的環氧樹脂，只要在一分子中包含二或多個環氧基即可，且其可包括，例如，雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、酚-酚醛型環氧樹脂、甲酚-酚醛型環氧樹脂、環氧丙基醚型環氧樹脂諸如四甲基聯苯型環氧樹脂、環脂族環氧樹脂諸如(3',4'-環氧環己基甲基)-3-4-環氧環己烷羧酸酯。可一起使用兩種以上的環氧樹脂。甲酚-酚醛型環氧樹脂之典型的商業產品可包括，例如，EOCN-102S(Nippon Kayaku Co. 製造之產品的商品名)。



五、發明說明 (19)

環氧樹脂對酚醛芳烷基樹脂之摻混比會對固化產品的固化速度、固化程度、及耐熱性及耐吸濕性造成影響。當酚醛芳烷基樹脂之摻混量不足時，樹脂組成物之固化速度緩慢，未得到足夠的固化程度，且很難製得具有優異耐熱性及耐吸濕性之固化產物。此外，當摻混比過量時，無法以良好的平衡提供前述的性能，此亦不佳。鑑於以上說明，將自10至75重量百分比之酚醛芳烷基樹脂及自25至90重量百分比之環氧樹脂混合較佳。酚醛芳烷基樹脂係自15至70重量百分比，及環氧樹脂係自30至85重量百分比更佳。此外，以1莫耳當量之量的環氧基計，酚醛芳烷基樹脂中之羥基及環氧樹脂中之環氧基之當量比係自0.5至1.5莫耳當量之量，及以自0.7至1.3莫耳當量之量的羥基較佳，且調整莫耳比，以得到固化產物之最適性質較佳。

固化催化劑可包括，例如，有機磷化合物諸如三苯磷、咪唑化合物諸如2-乙基-4-甲基咪唑及雙環含氮化合物諸如1,8-二吡雙環(5,4,0)十一-7-烯。以酚醛芳烷基樹脂及環氧樹脂之總重量計，固化催化劑之添加量為0.01至5重量百分比，以0.05至1重量百分比較佳。

視需要可將有機填料、無機填料、其之混合物或其他添加劑加至根據本發明之第四特徵的酚醛芳烷基樹脂組成物。使用有機填料、無機填料或其之混合物以改良機械性質或降低整體成本，著色劑諸如碳黑以防止光的錯誤操作，此外，使用脫模劑、偶合劑、阻燃劑諸如三氧化銻及軟化劑諸如丙烯腈、丁二烯橡膠及聚矽氧油為特佳。



五、發明說明 (20)

待使用之有機填料、無機填料或其之混合物可包括，例如，粉末諸如氧化矽、氧化鋁、氮化矽、碳化矽、滑石、矽酸鈣、碳酸鈣、雲母、黏土及鈦白，及纖維諸如玻璃纖維、碳纖維及聚芳基醯胺纖維。

以100份重量之酚醛芳烷基樹脂組成物計，有機填料、無機填料或其之混合物的使用量係自100至1900份重量。由耐吸濕性及機械強度來看，其係自250至1900份重量較佳，及自550至1900份重量更佳。根據本發明之第四特徵的酚醛芳烷基樹脂組成物可提供具有優異耐熱性及耐吸濕性之固化產物。因此，其係適當地使用於，例如，半導體包封材料、層合材料、塗料、黏著劑及成型材料。

實施例

參照實施例而更明確地說明本發明。在實施例中，

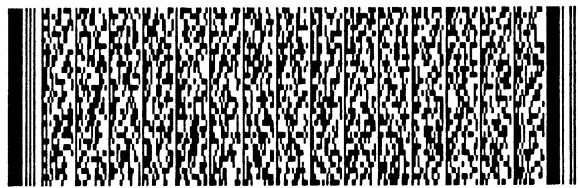
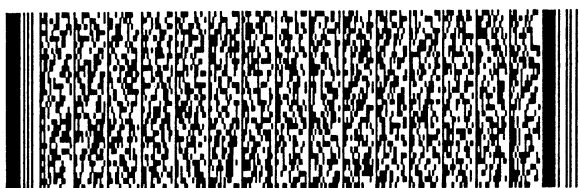
「%」係指「重量百分比」。此外，各種分析之結果係顯示利用以下方法測得之值。

(1) 在酚醛芳烷基樹脂中以前述通式(1)中之 m 為1至4之低分子量酚醛單元計之BPF單元的比[重量百分比]

在本發明，將酚醛芳烷基樹脂中之以低分子量酚醛單元($m=1-4$)計之BPF單元($m=1$)之比 C 定義為以經反應低分子量酚醛之重量計之經反應BPF重量之以百分比表示之比(反應成為BPF而未分解之比)，其係由以下的方程式(1)-(7)測定：

$$C = 100 \cdot (W_1 / W_2) \quad \cdots (1)$$

其中 W_1 ：經反應BPF之重量(克)， W_2 ：經反應低分子量酚醛



五、發明說明 (21)

之重量(克)。

方程式(1)中之 W_1 係由以下的方程式(2)表示：

$$W_1 = \alpha \cdot W_3 - W_4 - W_5 \quad \dots \quad (2)$$

其中 α ：低分子量酚醛中之BPF的重量百分比(測量值)，
 W_3 ：低分子量酚醛之使用重量(克)(加料值)， W_4 ：由分解所消耗之BPF之重量(克)， W_5 ：未反應BPF之重量(克)(測量值)。

方程式(2)中之 W_4 係由以下的方程式(3)表示：

$$W_4 = (\beta \cdot W_6 / W_1) \cdot 2 \cdot M_2 \quad \dots \quad (3)$$

其中 β ：當老化反應完成時在反應液體中之游離酚的重量百分比(測量值)， W_6 ：當老化反應完成時之反應液體的量(克)， M_1 ：酚之分子量(假設為94.11)， M_2 ：BPF之分子量(假設為200)。

$$W_6 = W_7 - W_8 \quad \dots \quad (4)$$

由於 W_7 ：總加料量(克)(加料值)， W_8 ：來自反應系統之蒸餾液體的總量(克)(測量值)， W_1 之值可基於方程式(2)-(4)而測定。

另一方面，方程式(1)中之 W_2 係由以下的方程式(5)表示：

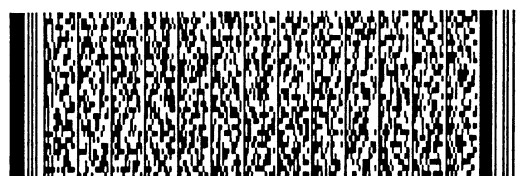
$$W_2 = W_3 - \beta \cdot W_6 - W_9 \quad \dots \quad (5)$$

其中 W_9 ：未反應低分子量酚醛之重量(克)。

由於大部分的未反應低分子量酚醛為BPF，因而

$$W_9 = W_5 \quad \dots \quad (6)$$

方程式(5)係以方程式(7)表示，且可求得 W_2 之值：



五、發明說明 (22)

$$W_2 = W_3 - \beta \cdot W_6 - W_5 \quad \dots \quad (7)。$$

(2) 酚醛芳烷基樹脂及反應液體中之游離酚的含量(%)

經由使用氣相層析儀[型式：GC-9A，Shimadzu Seisakusho Co. 製造]，使用氮作為遞送氣體通過填充 SILICONE OV-1 9.09 重量百分比之 CHROMOSOLVE W AW DMCS 之管柱(內徑：3 毫米，長度：2 米)，同時以 10 °C / 分鐘之速率將溫度自 100 °C 提高至 240 °C，而進行分析。經由利用吡啶及乙酸酐乙醯化，而製備得分析用之試樣。使用萘作為內標準物質。

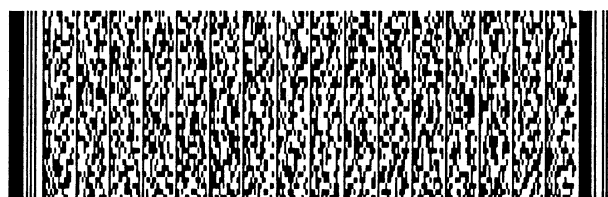
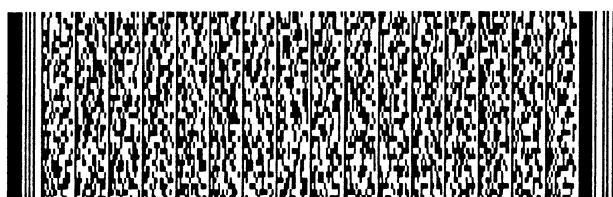
(3) 低分子量酚醛之核數及酚醛芳烷基樹脂之分子量

使用 Nippon Bunko Co. 製造之高速液相層析儀(型式：JASCO GULLIVER SERIES)，及使用由 Showa Denko Co. 製造之四個串聯結合的管柱(型式：KF-804、803、802、802)。使用四氫呋喃作為溶離劑。使用 RI(繞射計)作為偵檢器。重量平均分子量(以下簡稱為分子量或 Mw)係以標準聚苯乙烯轉換值指示。

(4) 酚醛芳烷基樹脂之羥基當量(當 / 當量)

將約 1 克之試樣準確地稱重於 200 毫升之錐形瓶中，以 22.5 毫升之吡啶及 2.5 毫升之乙酸酐溶解，及於在 90-100 °C 下反應 1 小時後，加入 2 毫升之蒸餾水，並在 100 °C 下維持 30 分鐘。然後於冷卻後，將其以 0.5N 之氫氧化鈉水溶液滴定。同時進行沒有試樣的空白試驗。根據以下方程式計算當量之量。

$$OHeq = (1000 \ w) / \{0.5 \ F(B-A)\}$$



五、發明說明 (23)

其中 0Heq ：羥基當量(克／當量)， w ：試樣之重量， B ：空白試驗所需之 0.5N 氫氧化鈉水溶液之量(毫升)， A ：試樣所需之 0.5N 氫氧化鈉水溶液之量(毫升)， F ： 0.5N 氫氧化鈉水溶液之滴定量。

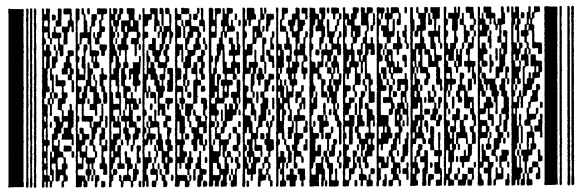
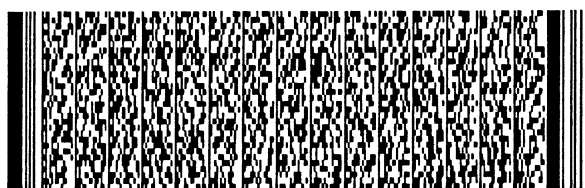
(5)根據本發明之第三特徵之酚醛芳烷基樹脂組成物的性質

(5)-1 酚醛芳烷基樹脂組成物之固化時間(分鐘)

使用庫拉斯計(curust meter)(型式VDP, Orientech Co. 製造)在 150°C 及 160°C 下測量於製備實施例1-9及比較製備實施例1-5中製得之酚醛芳烷基樹脂組成物的固化性質，及測量達到最大扭矩之90%值的時間，及將其測定為固化時間。

(5)-2 酚醛芳烷基樹脂組成物之在 300°C 下的重量保留率(%)

將4.5克之各由製備實施例5及8及比較製備實施例2、4及5製得之樹脂組成物裝填於經預先加熱至 150°C 之庫拉斯計(型式VDP, Orientech Co. 製造)之下方金屬模具中，並維持2分鐘又30秒，直至一部分的樹脂組成物熔融，且其之體積容納於金屬模具中為止。然後使上方的金屬模具降低，及進行通常的測量20分鐘，然後於各試樣上各製備得三個沒有氣泡的成型產物。將成型產物置於齒輪烘箱中，並將溫度提高至 240°C 2小時。然後於儲存1小時後，使其逐漸冷卻至室溫1.5小時以上(將此熱處理稱為後固化)。於測量經後固化之成型產物的重量後，將其儲存於 300°C



五、發明說明 (24)

之齒輪烘箱中。分別測量當保存時間達到24、96、144、192及240小時時之重量，根據以下方程式計算重量保留率(%)，並以平均值顯示。

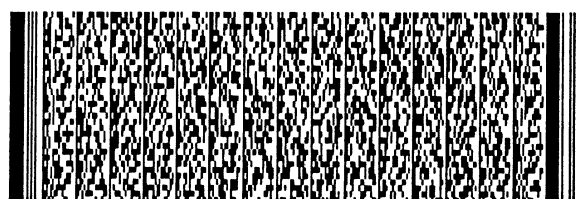
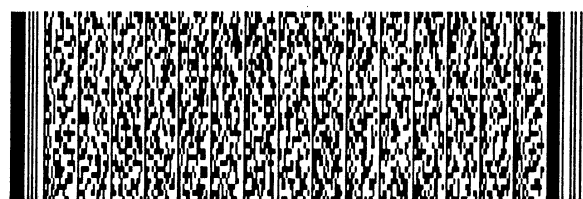
$$W_{re} = 100 \cdot (W_{11} / W_{10})$$

其中 W_{re} ：重量保留率(%)， W_{10} ：經後固化之成型產物的重量(克)， W_{11} ：於在300℃下保存預定時間後之成型產物的重量(克)。

(5)-3 包含成型基礎材料之酚醛芳烷基樹脂組成物的成型時間(分鐘)

將300克之各於製備實施例10及比較製備實施例6中製得之試樣置於長95毫米、寬95毫米及深70毫米之金屬模具中，將其於兩壓板之間加壓至9.8 MPa，並於室溫下初步成型，及由金屬模具取出。接著將經初步成型之成型材料組成物置於經由置於經加熱至160℃之兩壓板之間而預先加熱至160℃之長100毫米、寬100毫米及深50毫米之金屬模具中，及在12.75 MPa下加壓。然後進行壓力成型預定的時間，同時每隔15秒脫氣一次，直至經過3分鐘為止，及於分別經過4分鐘及5分鐘後各一次。立即利用根據JIS K-6911之方法測量在所產生之成型產物表面的羅克威(Rockwell)硬度(HRR尺度)。

為評估成型速率，測量直至硬度達到最大值為止的壓力成型時間(分鐘)。使用Toho International Co. 製造之型式TD-37作為成型機器，及使用Akashi Seisakusho Co. 製造之型式ATK-F200作為羅克威硬度計。



五、發明說明 (25)

(6) 根據本發明之第四特徵之酚醛芳烷基樹脂組成物的特性

(6)-1 由酚醛芳烷基樹脂組成物製得之固化產物的玻璃轉移點 $[T_g](^{\circ}\text{C})$

經由使用熱分析儀(Rigaku Co. 製造之型式 TMA8146)(TMA 方法)測量於製備實施例12及比較製備實施例7至8中製得之試樣(固化產物)的線性膨脹係數，及測定 T_g 。

(6)-2 由酚醛芳烷基樹脂組成物製得之固化產物的吸水性(重量百分比)

將如說明於先前段落中之相同試樣於沸水中在 100°C 下浸泡2小時，及以浸泡前後的重量變化顯示吸水性(F：重量百分比)。根據以下之方程式計算F。

$$F = [(A-B)/B] \times 100 (\text{重量百分比})$$

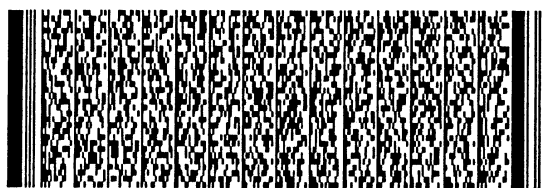
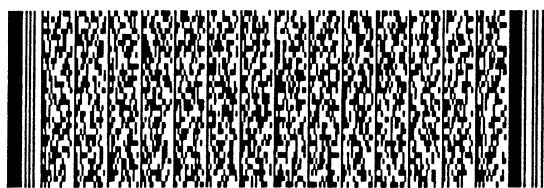
A：在水中浸泡後之固化產物的重量，

B：在水中浸泡前之固化產物的重量。

實施例1

<酚醛芳烷基樹脂A之製備>

於500毫升之設有溫度計、攪拌器及冷凝器之可分離的燒瓶中加入200克之低分子量酚醛(BPF-ST, Mitsui Chemicals Inc. 製造之產品的商品名，組成物：BPF 99.7%，三核酚醛0.3%，分子量：200)及8克之甲醇，及於油浴中邊攪拌邊將溫度提高至 145°C 之內部溫度，及使低分子量酚醛熔融。然後加入經調整至10%之0.176克之硫酸



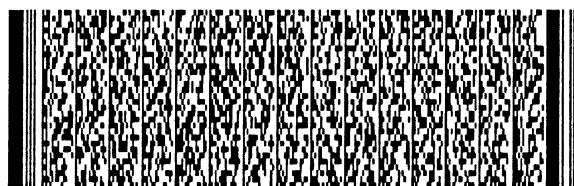
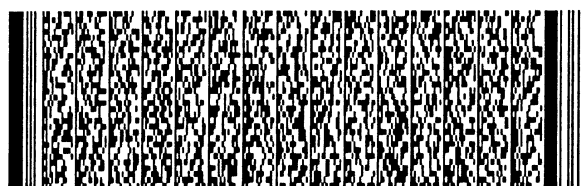
五、發明說明 (26)

二乙酯的甲醇溶液(以下簡稱為硫酸二乙酯溶液)。15分鐘後，開始加入PXDM，及邊將副產物甲醇餾除邊將其之123.11克連續加入3小時，以進行縮合反應。此外，邊將內部溫度維持於145℃下，邊進行老化反應3.5小時。然後加入經調整至4%之0.4744克之氫氧化鋇的水溶液(以下簡稱為氫氧化鋇溶液)，邊進行中和反應邊將溫度提高至165℃45分鐘，然後在減壓下將甲醇移除，而製得273克之酚醛芳烷基樹脂。生成之酚醛芳烷基樹脂具有42510之分子量，138克／當量之羥基當量，0.19重量百分比之游離酚之含量，及98重量百分比之BPF單元相對於前述通式(1)中之 m 為1至4之低分子量酚醛單元之比 C 之值。

實施例2

<酚醛芳烷基樹脂B之製備>

於與實施例1相同之裝置中加入200克之低分子量酚醛(BPF-M, Mitsui Chemicals Inc. 製造之產品的商品名，組成物：91.5%之BPF，7.2%之三核酚醛，1.2%之四核酚醛，0.1%之五核酚醛，及206之分子量)及8克之甲醇，於油浴中提高溫度以使內容物於108℃下熔融，然後邊攪拌邊將內部溫度提高至145℃。接著加入0.3196克之硫酸二乙酯溶液。15分鐘後，開始加入PXDM，及邊將副產物甲醇餾除邊將其之118.71克連續加入3小時，以進行縮合反應。此外，邊將內部溫度維持於145℃下，邊進行老化反應3小時。然後加入0.8978克之氫氧化鋇溶液，邊進行中和反應邊將溫度提高至165℃45分鐘，然後在減壓下將甲



五、發明說明 (27)

醇移除，而製得272克之酚醛芳烷基樹脂。生成之酚醛芳烷基樹脂具有73280之分子量，137克／當量之羥基當量，0.29重量百分比之游離酚之含量，及87重量百分比之值C。

實施例3

<酚醛芳烷基樹脂C之製備>

以與實施例2之相同方式製得270克之酚醛芳烷基樹脂，除了使用0.3152克之硫酸二乙酯溶液、116.63克之PXDM及0.8659克之氫氧化鋇溶液。生成之酚醛芳烷基樹脂具有34410之分子量，136克／當量之羥基當量，0.30重量百分比之游離酚之含量，及87重量百分比之值C。

實施例4

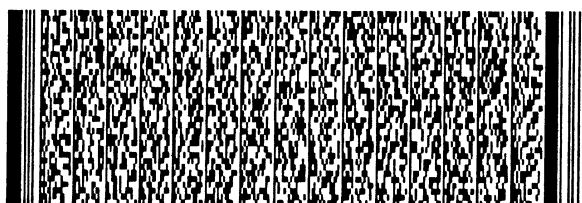
<酚醛芳烷基樹脂D之製備>

以與實施例2之相同方式製得269克之酚醛芳烷基樹脂，除了使用0.3144克之硫酸二乙酯溶液、114.70克之PXDM及0.8587克之氫氧化鋇溶液。生成之酚醛芳烷基樹脂具有20160之分子量，135克／當量之羥基當量，0.33重量百分比之游離酚之含量，及87重量百分比之值C。

實施例5

<酚醛芳烷基樹脂E之製備>

以與實施例2之相同方式製得336克之酚醛芳烷基樹脂，除了使用250克之BPF-M、7.5克之甲醇、0.3894克之硫酸二乙酯溶液、140.85克之PXDM及1.0801克之氫氧化鋇溶液。生成之酚醛芳烷基樹脂具有14510之分子量，134克／



五、發明說明 (28)

當量之羥基當量，0.33重量百分比之游離酚之含量，及87重量百分比之值C。

實施例6

< 酚醛芳烷基樹脂F之製備 >

以與實施例2之相同方式製得534克之酚醛芳烷基樹脂，除了使用1000毫升之設有溫度計、攪拌器及冷凝器之可分離的燒瓶、400克之BPF-M、12克之甲醇、0.6090克之硫酸二乙酯溶液、221.60克之PXDM及1.6482克之氫氧化鋇溶液。生成之酚醛芳烷基樹脂具有11160之分子量，134克／當量之羥基當量，0.36重量百分比之游離酚之含量，及87重量百分比之值C。

實施例7

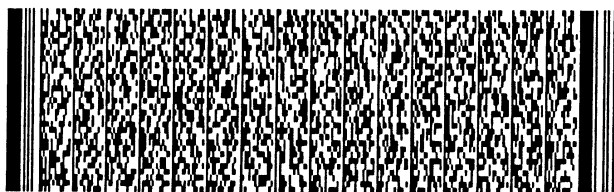
< 酚醛芳烷基樹脂G之製備 >

以與實施例2之相同方式製得530克之酚醛芳烷基樹脂，除了使用400克之BPF-M、12.0克之甲醇、0.615克之硫酸二乙酯溶液、219.70克之PXDM及1.7375克之氫氧化鋇溶液。生成之酚醛芳烷基樹脂具有9550之分子量，133克／當量之羥基當量，0.38重量百分比之游離酚之含量，及87重量百分比之值C。

實施例8

< 酚醛芳烷基樹脂H之製備 >

以與實施例2之相同方式製得266克之酚醛芳烷基樹脂，除了使用200克之BPF-M、6.0克之甲醇、0.3035克之硫酸二乙酯溶液、107.23克之PXDM及0.8323克之氫氧化鋇溶



五、發明說明 (29)

液。生成之酚醛芳烷基樹脂具有7460之分子量，133克／當量之羥基當量，0.38重量百分比之游離酚之含量，及87重量百分比之值C。

實施例9

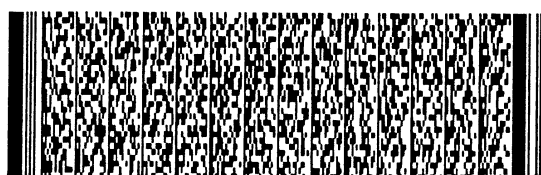
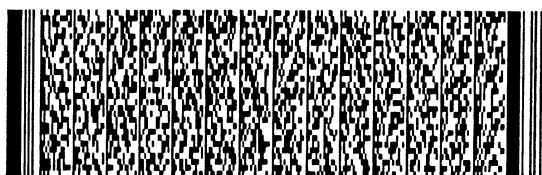
<酚醛芳烷基樹脂I之製備>

以與實施例2之相同方式製得263克之酚醛芳烷基樹脂，除了使用200克之BPF-M、6.0克之甲醇、0.3035克之硫酸二乙酯溶液、103.88克之PXDM及0.8341克之氫氧化鋇溶液。生成之酚醛芳烷基樹脂具有5780之分子量，132克／當量之羥基當量，0.29重量百分比之游離酚之含量，及87重量百分比之值C。

比較實施例1

<酚醛芳烷基樹脂J之製備>

將200克之與實施例2相同之低分子量酚醛及4克之甲醇加至與實施例1相同之裝置中，於油浴中提高溫度，於使內容物在110℃下熔融後，加入0.3369克之硫酸二乙酯溶液。然後將內部溫度提高至165℃49分鐘，並開始加入PXDM。邊將副產物甲醇餾除，邊將103.88克之PXDM連續加入3小時，以進行縮合反應。此外，邊將內部溫度維持於165℃下，邊進行老化反應1小時。接著加入0.9337克之氫氧化鋇溶液，及於邊維持於相同溫度下邊進行中和反應30分鐘後，於減壓下將甲醇等等移除，而製得263克之酚醛芳烷基樹脂。生成之酚醛芳烷基樹脂具有9530之分子量，132克／當量之羥基當量，2.14重量百分比之游離酚之含



五、發明說明 (30)

量，及79重量百分比之C值。

比較實施例2

< 酚醛芳烷基樹脂K之製備 >

以與實施例9之相同方式製得262克之酚醛芳烷基樹脂，除了使用2.46克之硫酸二乙酯溶液，進行老化反應1.5小時，及使用6.71克之氫氧化鋇溶液。生成之酚醛芳烷基樹脂具有11370之分子量，132克／當量之羥基當量，2.35重量百分比之游離酚之含量，及77重量百分比之C值。

比較實施例3

< 酚醛芳烷基樹脂L之製備 >

以與實施例9相同之方式進行直至老化反應完成前之步驟，除了使用0.3077克之硫酸二乙酯溶液，及將自加入硫酸二乙酯溶液至開始加入PXDM之時間改為35分鐘。然後將其提高至165℃之溫度，並維持4小時而不進行中和，製得264克之酚醛芳烷基樹脂。生成之酚醛芳烷基樹脂具有9470之分子量，132克／當量之羥基當量，2.10重量百分比之游離酚之含量，及79重量百分比之C值。

表1至表3顯示實施例1至9及比較實施例1至3中之反應條件，以及所得結果。



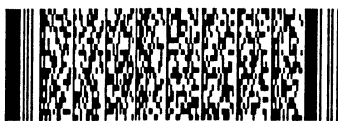
五、發明說明 (31)

表 1

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
低分子量酚醛 (g)	200(ST)	200(M)	200(M)	200(M)	250
" (mol)	1.00	0.971	0.971	0.971	1.214
甲醇 (g)	8	8	8	8	7.5
硫酸二乙酯催化劑 (m mol)	0.1143	0.2075	0.2047	0.2042	0.2529
PXDM (g)	123.11	118.71	116.63	114.70	140.85
" (mol)	0.741	0.741	0.702	0.690	0.848
催化劑添加-加料開始 (min)	15	15	15	15	15
加料時間/反應溫度 (Hr)/(°C)	3/145	3/145	3/145	3/145	3/145
老化反應 (Hr)/(°C)	3.5/145	3/145	3/145	3/145	3/145
Ba(OH) ₂ (m mol)	0.1108	0.2096	0.2022	0.2005	0.2522
反應中之蒸餾液體 (g)	48.2	44.6	44.9	43.6	53.5
反應液體中之游離酚 (%)	0.29	0.57	0.57	0.54	0.63
反應產物產量 (g)	273	272	270	269	336
分子量 Mw	42510	73280	34410	20160	14510
樹脂中之游離酚 (%)	0.19	0.29	0.30	0.33	0.33
羥基當量 (g/eq)	138	137	136	135	134
樹脂中之未反應 BPF (%)	8.8	8.2	8.6	9.0	9.6
軟化點 (°C)	-	117	111.5	107.5	106.5
C 值 (wt%)	98	87	87	87	87
樹脂名	A	B	C	D	E
製備實施例中之樹脂組成物名	AA	BB	CC	DD	EE
製備實施例中之成型材料樹脂組成物名					

表 2

	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9
低分子量酚醛 (g)	400(M)	400(M)	200(M)	200(M)
" (mol)	1.942	1.942	0.971	0.971
甲醇 (g)	12	12	6	6
硫酸二乙酯催化劑 (m mol)	0.4013	0.3994	0.1971	0.1971
PXDM (g)	221.60	219.70	107.23	103.88
" (mol)	1.333	1.322	0.645	0.625
催化劑添加-加料開始 (min)	15	15	15	15
加料時間/反應溫度 (Hr)/(°C)	3/145	3/145	3/145	3/145
老化反應 (Hr)/(°C)	3/145	3/145	3/145	3/145
Ba(OH) ₂ (m mol)	0.3848	0.4056	0.1943	0.1947
反應中之蒸餾液體 (g)	85.4	82.8	40.6	39.4
反應液體中之游離酚 (%)	0.61	0.54	0.62	0.65
反應產物產量 (g)	534	530	266	263
分子量 Mw	11160	9550	7460	5780
樹脂中之游離酚 (%)	0.36	0.38	0.38	0.29
羥基當量 (g/eq)	134	133	133	132
樹脂中之未反應 BPF (%)	9.6	9.9	10.4	11.1
軟化點 (°C)	104.5	103.5	100.5	97.5
C 值 (wt%)	87	87	87	87
樹脂名	F	G	H	I
製備實施例中之樹脂組成物名	FF	GG	HH	II
製備實施例中之成型材料樹脂組成物名	FFF			



五、發明說明 (32)

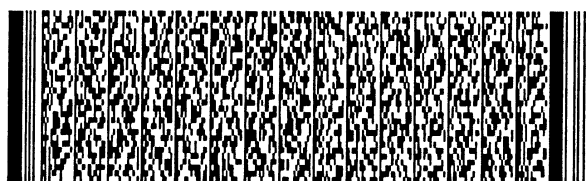
表 3

		比較例 1	比較例 2	比較例 3		
低分子量酚醛	(g)	200(M)	200(M)	200(M)	商業的酚芳	商業的酚
"	(mol)	0.971	0.971	0.971	烷基樹脂	醛型酚樹
甲醇	(g)	4	6	6	XL-225	脂#2000
硫酸二乙酯催化劑	(m mol)	0.2188	1.597	0.1998		
PXDM	(g)	103.88	103.88	103.88		
"	(mol)	0.625	0.625	0.625		
催化劑添加-加料開始	(min)	49	15	35		
加料時間/反應溫度	(Hr)/(°C)	3/165	3/145	3/145		
老化反應	(Hr)/(°C)	1/165	1.5/145	3/145		
Ba(OH) ₂	(m mol)	0.2180	1.567	0		
反應中之蒸餾液體	(g)	40.15	41.75	40.0		
反應液體中之游離酚	(%)	2.25	2.71	2.15		
反應產物產量	(g)	263	262	264	-	-
分子量	Mw	9530	11370	9470	11970	2850
樹脂中之游離酚	(%)	2.14	2.35	2.10	3.7	3.1
羥基當量	(g/eq)	132	132	132	185	106
樹脂中之未反應 BPF	(%)	7.7	7.0	8.2	-	9.8
軟化點	(°C)	98.5	99.0	98.0	93	96
C 值	(wt%)	79	77	79	0	0
樹脂名		J	K	L	M	N
製備實施例中之樹脂組成物名		JJ	KK	LL	MM	NN
製備實施例中之成型材料樹脂 組成物名					MMM	

製備實施例1至9及比較製備實施例1至5

<根據本發明之第三特徵之酚醛芳烷基樹脂組成物之製備>

經由將12份重量之六胺加至100份重量之於實施例1至9中製得之各酚醛芳烷基樹脂A-I、及於比較實施例1至3中製得之酚醛芳烷基樹脂J-L、以及商業的酚芳烷基樹脂(XL-225：Mitsui Chemicals Inc. 製造之產品的商品名，3.7重量百分比之游離酚含量，185克／當量之羥基當量，11970之分子量，0重量百分比之C值)M及商業的酚醛型酚樹脂(酚醛#2000：Mitsui Chemicals Inc. 製造之產品的



五、發明說明 (33)

商品名，3.1重量百分比之酚含量，106克／當量之羥基當量，2850之分子量，0重量百分比之C值)N，及邊於粉碎機中混合邊微細磨粉，而製得酚醛芳烷基樹脂組成物

AA-LL、及MM及NN。

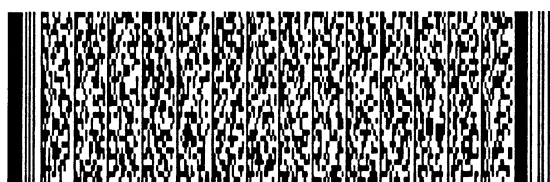
(1) 固化時間之測量

利用前述方法測量酚醛芳烷基樹脂組成物AA-II(製備實施例1至9)、酚醛芳烷基樹脂組成物JJ-LL(比較製備實施例1至3)、由商業酚芳烷基樹脂及酚醛型酚樹脂製得之樹脂組成物MM及NN(比較製備實施例4至5)。所得結果示於表4。

表4

固化時間之測量結果

製備實施例(樹脂組成物名)	固化時間(分鐘)		比較製備實施例(樹脂組成物名)	固化時間(分鐘)	
	150°C	160°C		150°C	160°C
製備實施例1(AA)	10.9		比較製備實施例1(JJ)	10.1	
“ 2(BB)	10.9		“ 2(KK)	10.3	
“ 3(CC)	10.6		“ 3(LL)	10.1	
“ 4(DD)	10.1				
“ 5(EF)	10.0		比較製備實施例4(NN)	20.6	16.5
“ 6(FF)	10.1	6.2	“ 5(NN)	5.4	
“ 7(GG)	9.9				
“ 8(HH)	9.8				
“ 9(II)	9.6				



五、發明說明 (34)

(2) 耐熱性之測量

利用前述方法測量在300℃下之重量保留率，以評估於製備實施例5及8中製得之酚醛芳烷基樹脂組成物EE及HH、以及於比較製備實施例2、4及5中製得之樹脂組成物KK、MM及NN的耐熱性。所得結果示於表5。

表5

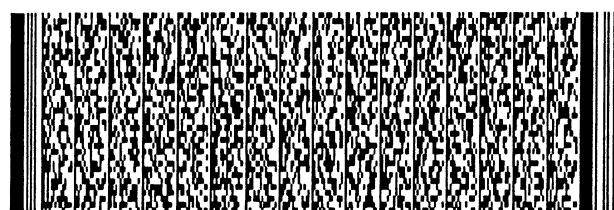
耐熱性之測量結果

製備實施例及比較製備 實施例(樹脂組成物名)	300℃下之重量保留率(%)				
	24小時	96小時	144小時	192小時	240小時
製備實施例 5 (EE)	97.8	94.2	91.5	85.8	82.5
製備實施例 8 (HH)	97.6	94.0	90.5	82.7	78.2
比較製備實施例 2 (KK)	97.2	91.1	84.7	72.3	65.9
比較製備實施例 4 (MM)	98.2	95.0	92.7	88.3	85.3
比較製備實施例 5 (NN)	95.5	83.5	68.8	52.0	39.5

製備實施例10

<含有成型基礎材料之根據本發明之第三特徵之酚醛芳烷基樹脂組成物之製備>

於漢歇爾(Henschel)混合機中將15重量百分比之酚醛芳烷基樹脂組成物FF、5重量百分比之凱夫樂(Kevlar)纖維[乾紙漿(Dry pulp)979(2毫米):Dupont•Toray•Kevlar Co.製造之產品的商品名]、10重量百分比之玻璃纖維[切短絲束(3毫米):Nippon Denki Glass Co.製造之產品的



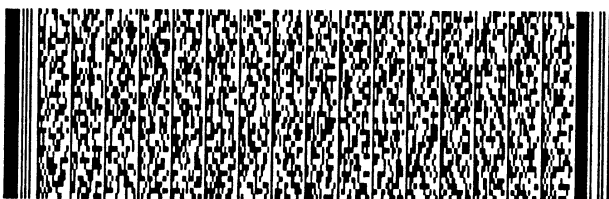
五、發明說明 (35)

商品名]、10重量百分比之石墨[#2:Nippon Graphite Industry Co. 製造之產品的商品名]、10重量百分比之櫟如粉(SENLITE)[FF-108:Tohoku Kako Co. 製造之產品的商品名]及50重量百分比之碳酸鈣(NS-200:Nitto Funka Kogyo Co. 製造之產品的商品名)混合，而製得含有成型基礎材料之酚醛芳烷基樹脂組成物FFF。利用前述方法測量含有成型基礎材料之樹脂組成物FFF的成型時間。所得結果示於表6。

比較製備實施例6

<含有成型基礎材料之對應於本發明之第三特徵之酚芳烷基樹脂組成物之製備>

以與關於酚醛芳烷基樹脂組成物之製備實施例10相同之方式製得含有成型基礎材料之酚芳烷基樹脂組成物MMM，除了使用酚芳烷基樹脂組成物MMM替代酚醛芳烷基樹脂組成物FF。利用前述方法測量含有成型基礎材料之樹脂組成物MMM的成型時間。所得結果示於表6。



五、發明說明 (36)

表 6

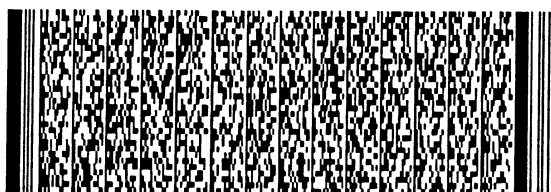
成型速率之測量結果

	製備實施例 10	比較製備實施例 6
樹脂組成物名	FF	MM
成型材料樹脂組成物名	FFF	MMM
5	-0.2	
10	35.9	-22.9
15	51.8	
20	63.8	33.5
25	62.2	39.8
30		53.4
35		59.2
40		64.0
50		64.0

製備實施例 11

<含有溶劑之根據本發明之第三特徵之酚醛芳烷基樹脂組成物之製備>

於設有溫度計、攪拌器及冷凝器之500毫升的圓底可分離燒瓶中加入160.7克之於實施例4中製得之酚醛芳烷基樹脂(D)、60克之丁基溶纖劑及60克之丁基卡必醇，將其加熱至60至70℃，攪拌並溶解。然後於將其冷卻至室溫後，加入19.3克之粉狀六胺，並邊維持於30℃以下邊溶解。接



五、發明說明 (37)

著將溶液移至設有106微米開口之不銹鋼網的壓力過濾器，並在壓力下利用氮過濾，而製得黃棕色、透明、含有溶劑之黏性酚醛芳烷基樹脂組成物。比重(25℃/4℃)為1.09。

製備實施例12及比較製備實施例7至8

<根據本發明之第四特徵之酚醛芳烷基樹脂組成物及其之固化產物之製備>

關於固化劑，分別將於實施例8製得之酚醛芳烷基樹脂H使用於製備實施例12、將商業的酚芳烷基樹脂(XL-225：Mitsui Chemicals Inc. 製造之產品的商品名，0.5重量百分比之游離酚含量，178克／當量之羥基當量，3980之分子量，0重量百分比之C值)使用於比較製備實施例7、及將商業的酚醛型酚樹脂(酚醛#2000：Mitsui Chemicals Inc. 製造之產品的商品名，3.1重量百分比之酚含量，106克／當量之羥基含量，2850之分子量，及0重量百分比之C值)使用於比較製備實施例8。將其粉碎並與環氧樹脂及固化催化劑混合，而製備得樹脂組成物。

將EOCN-102S：Nippon Kayaku Co. 製造之產品的商品名使用作為環氧樹脂，及將三苯膦(TPP)使用作為固化催化劑。以100份重量之環氧樹脂計，環氧樹脂、固化劑及固化催化劑之摻混比為49份重量之固化劑及1份重量之固化催化劑。使製得之樹脂組成物在成型模中於175℃下固化5小時，而製得約2毫米厚度之板作為固化產物。利用前述方法測量製得之固化產物的性質，並將結果示於表7。



五、發明說明 (38)

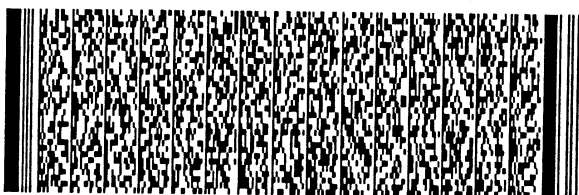
表 7

耐熱性及耐吸濕性

	製備實施例 12	比較製備實施例 7	比較製備實施例 8
固化劑	酚醛芳烷基樹脂 H	酚芳烷基樹脂	酚醛型酚樹脂
固化產物之玻璃轉移點[Tg](°C)	163	142	155
固化產物之吸水性(%)	0.44	0.44	0.52

< 表之簡單說明 >

表 1 至 3 顯示實施例及比較實施例所示之酚醛芳烷基樹脂的製備方法、經反應 BPF 對經反應低分子量酚醛(C)之比、羥基當量、游離酚濃度等等。表 3 中亦說明商業酚芳烷基樹脂及酚醛型酚樹脂之羥基當量等等以供比較。表 4 顯示於製備實施例及比較製備實施例中所示之具有酚醛芳烷基樹脂、酚芳烷基樹脂及酚醛型酚樹脂之六胺之組成物之 90% 固化時間的測量結果。表 5 顯示製備實施例 5 及 8 及比較製備實施例 2、4 及 5 (即具有酚醛芳烷基樹脂、酚芳烷基樹脂及酚醛型酚樹脂之六胺之組成物) 之耐熱性的測量結果。表 6 顯示製備實施例 10 及比較製備實施例 6 之成型材料樹脂組成物 (即酚醛芳烷基樹脂及酚芳烷基樹脂之組成物) 之成型速度。表 7 顯示使用各酚醛芳烷基樹脂、酚芳烷基

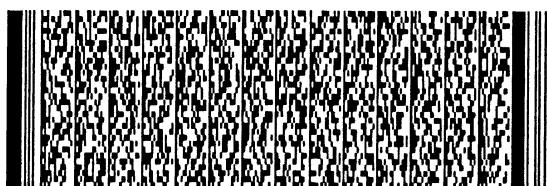


五、發明說明 (39)

樹脂及酚醛型酚樹脂作為環氧樹脂之固化劑之樹脂固化產物的耐熱性及耐吸濕性。

使低分子量酚醛熔融及於加入酸性催化劑之後將溫度提高至反應溫度之比較實施例1係在本發明之範圍外，由於製備方法及由BPF之分解形成之大量游離酚且生成樹脂之C值低，因而其係在本發明之範圍外。相同之方式，由製備方法與酸性催化劑之大添加量來看在本發明之範圍外之比較實施例2亦由於BPF之分解而形成許多游離酚，且生成樹脂之C值低，因而其係在本發明之範圍外。與六胺摻混之此樹脂組成物的耐熱性劣化。此外，自加入酸性催化劑至加入芳烷基化合物之時間長且未進行中和之比較實施例3亦由於BPF之分解而形成許多游離酚，且顯現較低之生成樹脂的C值，其亦係在本發明之範圍外。

相對地，在根據本發明之製備方法中，僅生成一些由於BPF之分解所產生之游離酚，且可控制分子量，同時仍使生成之酚醛芳烷基樹脂之C值依舊維持較高。此外，在根據本發明之第三特徵之與六胺摻混之酚醛芳烷基樹脂組成物中，固化時間相較於酚芳烷基樹脂組成物大大地縮短，耐熱性較酚醛型酚樹脂組成物更為優異，且其達到接近酚芳烷基樹脂組成物的程度。此外，根據本發明之第三特徵之酚醛芳烷基樹脂組成物之快速固化亦反映於包含成型基礎材料之酚醛芳烷基樹脂組成物的成型速率上。此外，包含本發明之酚醛芳烷基樹脂作為固化劑之根據第四特徵之酚醛芳烷基樹脂組成物提供具有較包含酚芳烷基樹脂或酚



五、發明說明 (40)

醛型酚樹脂為固化劑之樹脂組成物優異之耐熱性及耐吸濕性的固化產物。



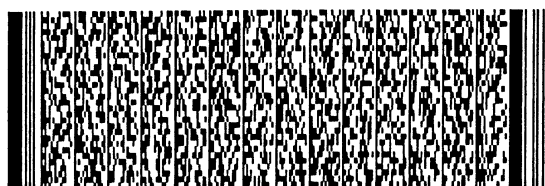
圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：酚醛芳烷基樹脂, 其製法及含該樹脂之組成物)

一種具有優異耐熱性及固化性質之酚醛芳烷基樹脂之製備方法，其係經由使以1莫耳之含90重量百分比以上之雙核酚醛之低分子量酚醛計為0.4至0.8莫耳之芳烷基化合物在酸性催化劑之存在下反應，此方法包括先使低分子量酚醛熔融，及將其加熱至反應溫度，然後加入對低分子量酚醛及芳烷基化合物之總量自0.001至0.05重量百分比之酸性催化劑，接著再連續加入芳烷基化合物進行反應，於反應完成之後使殘留的酸性催化劑中和；一種利用此製備方法製得之酚醛芳烷基樹脂；及一種包含該樹脂之酚醛芳烷基樹脂組成物。

英文發明摘要 (發明之名稱：Novolak aralkyl resin, preparation process thereof, and composition containing said resin)

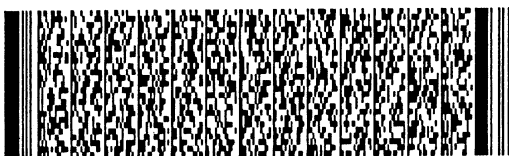
Preparation process for a novolak aralkyl resin having excellent heat resistance and curing property by reacting 0.4 to 0.8 mol of an aralkyl compound based on one mol of the low molecular weight novolak containing 90% by weight or more of bi-nuclear novolak in the presence of an acidic catalyst, the process comprising at first melting the low molecular weight novolak, heating it up to a reaction temperature, then adding 0.001 to 0.05% by weight of the acidic catalyst to the total



四、中文發明摘要 (發明之名稱：酚醛芳烷基樹脂, 其製法及含該樹脂之組成物)

英文發明摘要 (發明之名稱：Novolak aralkyl resin, preparation process thereof, and composition containing said resin)

amount of the low molecular weight novolak and the aralkyl compound, then continuously adding the aralkyl compound for reaction, neutralizing the residual acidic catalyst after the completion of the reaction, a novolak aralkyl resin obtained by the preparation process and a novolak aralkyl resin composition containing said resin.



六、申請專利範圍

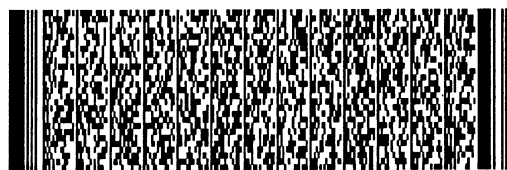
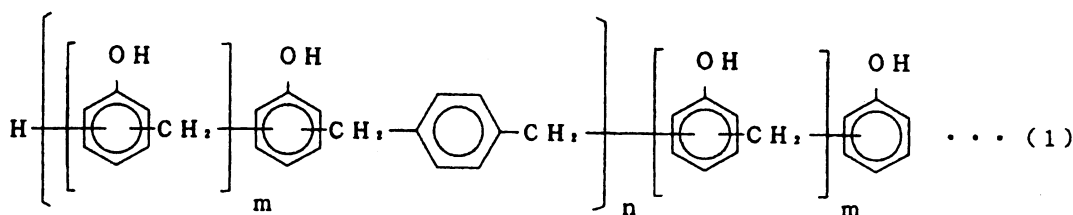
1. 一種酚醛芳烷基樹脂之製備方法，其係經由使以1莫耳之含90重量百分比或以上之雙核酚醛之不含酚的低分子量酚醛計為0.4至0.8莫耳之芳烷基化合物，在酸性催化劑之存在下反應，其中包括先使低分子量酚醛熔融，及將其加熱至反應溫度，然後加入以低分子量酚醛及芳烷基化合物之總量計為0.001至0.05重量百分比之酸性催化劑，於加入酸性催化劑後的30分鐘內，開始連續加入芳烷基化合物進行反應，於反應完成之後使殘留的酸性催化劑中和。

2. 如申請專利範圍第1項之酚醛芳烷基樹脂之製備方法，其中該芳烷基化合物係為對二甲苯二醇二甲基醚。

3. 如申請專利範圍第1項之酚醛芳烷基樹脂之製備方法，其中該反應溫度係自130至160℃。

4. 如申請專利範圍第1項之酚醛芳烷基樹脂之製備方法，其中該中和劑係選自包括鈣、鋇、鎂之至少一金屬之氫氧化物。

5. 一種利用申請專利範圍第1至4項中任一項之酚醛芳烷基樹脂之製備方法製得之酚醛芳烷基樹脂，其中該酚醛芳烷基樹脂係由通式(1)所表示：



六、申請專利範圍

其中 m 為1至4之整數且 n 為1至10,000之整數，其中以在前述通式(1)中之 m 為1至4之低分子量酚醛單元計之 m 為1之低分子量酚醛單元的比為至少80重量百分比，羥基當量為120至145克／當量，且游離酚之含量為2重量百分比或以下。

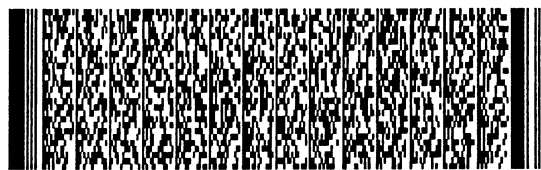
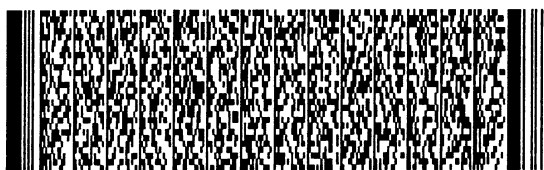
6. 一種酚醛芳烷基樹脂組成物，包括80至95重量百分比之申請專利範圍第5項之酚醛芳烷基樹脂，及5至20重量百分比之六亞甲四胺。

7. 如申請專利範圍第6項之酚醛芳烷基樹脂組成物，其中在150℃下之90%固化時間為7至12分鐘，且在300℃下儲存240小時後之重量保留率為70%或以上。

8. 一種酚醛芳烷基樹脂組成物，包括5至20重量百分比之申請專利範圍第6項之酚醛芳烷基樹脂組成物，及80至95重量百分比之選自包括強化纖維、潤滑劑及填料之至少一種成型基礎材料。

9. 一種酚醛芳烷基樹脂組成物，包括30至70重量百分比之申請專利範圍第6項之酚醛芳烷基樹脂組成物，及30至70重量百分比之選自包括甲醇、乙醇、甲基乙基酮、丁基溶纖劑(butyl cellosolve)及丁基卡必醇之至少一溶劑。

10. 一種酚醛芳烷基樹脂組成物，包括10至75重量百分比之申請專利範圍第5項之酚醛芳烷基樹脂，25至90重量百分比之環氧樹脂，及以兩種樹脂之總量計為0.01至5重量百分比之固化催化劑。



六、申請專利範圍

11. 一種酚醛芳烷基樹脂組成物，包含以100份重量之申請專利範圍第10項之酚醛芳烷基樹脂組成物計為100至1900份重量之選自包括有機填料及無機填料之至少一填料。

12. 一種酚醛芳烷基樹脂固化產物，其係經由使申請專利範圍第10或11項之酚醛芳烷基樹脂組成物熱固化而製得。

