

400359

400359

公告本

申請日期	86.2.4
案 號	86101320
類 別	C-8L 6/6, F16D ¹⁹ / ₆₂

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 類型	中 文	製造高度反應性及低黏度之改質酚類樹脂之方法
	英 文	PROCESS FOR PRODUCING HIGHLY REACTIVE LOW-VISCOSITY MODIFIED PHENOLIC RESINS
二、發明 人	姓 名	(1)田嶋正夫 (2)宮下宏美 (3)長谷川慎 (4)小山金良 (5)藤井智彰
	國 籍	日本國
	住、居所	(1)~(5)地址同 日本國茨城縣鹿島郡神栖町東和田四番地 鹿島石油株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	鹿島石油股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區紀尾井町三番六號
	代 表 人 姓 名	福田武二

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☒ 有 ☐ 無主張優先權
日 本

1996年2月9日 特願平8-24173 (主張優先權)

1996年10月15日 特願平8-272576 (主張優先權)

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(6)

瀝青之莫耳數比為1:1至15:1, 甲醛聚合物之莫耳數以(甲醛表示)之混合物攪拌加熱, 以及較佳為, 在混合物攪拌加熱下, 將酚逐漸添加至混合物中, 直到酚對石油重油或瀝青之莫耳數比為0.3:1至5:1為止, 藉以使此等起始物質進行聚縮合。

本發明中, 為了萃取及移除溶劑可溶之含有未反應成分及/或觸媒殘量之成分以及作為交聯劑之甲醛聚合物, 可使用(i)含有至少一種選自由各具有至多10個碳原子之脂族及環脂族烴所組成組群之化合物之溶劑, 及/或(ii)可使聚縮合中所用之酸觸媒以0.1或更少之溶解度溶解及使改質酚類樹脂大部分溶解之萃取溶劑, 來處理聚縮合步驟中所製備之改質酚類樹脂, 而使所得改質酚類樹脂在進行分子量降低步驟之前先純化。因此, 可有效避免將聚縮步驟中使用之酸觸媒殘量及甲醛聚合物帶入分子量降低步驟中。

以本發明之改質酚類樹脂為主之模製材料包括:(A)可依據上述方法獲得之於150℃時具有樹脂熔融黏度為0.2至4.5泊, 特別為0.2至3.0泊或1.0至4.5泊之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂, 及(B)環氧樹脂。改質酚類樹脂除了樹脂成分(A)及(B)之外尚亦可包括(C)固化劑及/或固化加速劑, 及(D)無機填料。

以本發明之改質酚類樹脂為主之模製材料較佳含有重量比為10:90至90:10之高反應性低黏度改質之酚類樹脂(A)及環氧樹脂(B)。

訂
線

五、發明說明(1)

發明領域

本發明有關一種製造高度反應性、低黏度之改質酚類樹脂，該改質酚類樹脂之樹脂熔融黏度低，且可與環氧樹脂混合形成模製性優異及具有低吸濕特性以提供改善之尺寸安定性而不因吸收濕氣致使尺寸改變之模製材料。本發明亦有關以包括由本發明方法所得之高度反應性、低黏度之改質酚類樹脂之改質酚類樹脂及環氧樹脂為主之模製材料、電氣與電子零件材料及半導體密封物。

發明背景

酚類樹脂提供機械性質優異之模製品，因此，以單獨或與其他樹脂如：環氧樹脂摻和之形式被廣泛使用。然而，酚類樹脂本身及摻和體具有耐光性及耐鹼性相當低之缺點，易吸收水份或醇而具有尺寸及電阻改變之問題，且耐熱性(尤其是高溫抗氧化性)差。

為了克服該等缺點，已對酚類樹脂之各種改質進行研究。例如，曾經有人提出藉由利用脂肪、油、松樹、或中性芳香族化合物進行改質而得之對於光、化學藥品等之劣化與氧化作用具改良抗性之各種改質酚類樹脂。

例如，日本專利公開公報61(1986)-235413號揭示一種具有優異耐熱性之酚類樹脂，係藉由選擇酚改質之芳香烴樹脂之反應物而得者。然而，使用此方法所得之酚類樹脂製造模製物時，除非在高溫維持一段長時間否則不利於固化。

日本專利公開公報第2(1990)-274714號揭示一種用

五、發明說明 (30)

玻璃反應器中，在攪拌下將溫度升高至95℃。將混合物保持在95℃達1小時。然後，將209克酚以1.3克/分鐘之速率滴加至混合物中。完成酚之滴加後，再繼續攪拌15分鐘以進行反應。其次，將反應混合物倒至3,300克正己烷中，以使反應產物沈澱。過濾沈澱以移除未反應之成分及反應溶劑。使用1,600克正己烷洗滌沈澱物並真空乾燥，而獲得含有酸之粗製改質酚類樹脂。

將此改質酚類樹脂溶解於10倍重量之甲苯中。將主要由對-甲苯磺酸單水合物所構成之不溶物質濾除。將所得之樹脂甲苯溶液濃縮至50重量%之樹脂濃度，得到清漆形式之改質酚類樹脂。又添加少量之三仲乙基四胺供中和。將所得清漆形式之改質酚類樹脂倒入3.3倍重量之正己烷中使樹脂沈澱。過濾沈澱之樹脂並真空乾燥，得到580克粉末狀之改質酚類樹脂。

(分子量降低步驟)

將100克所得之粉末狀改質酚類樹脂、200克酚、及5克對-甲苯磺酸裝料至1升玻璃反應器中。將混合物加熱至120℃之溫度，同時以250至350rpm之速率攪拌。使混合物於120℃下反應達90分鐘，以獲得反應產物。將所得反應產物倒入400ml之甲苯/甲基異丁基酮(7/3之混合比)之混合溶液中且溶解。以蒸餾水洗滌所得之混有樹脂之溶液以移除酸，然後使用蒸發器移除混合溶劑，獲得182克高度反應性低黏度之改質酚類樹脂。

測量所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之數目

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(2)

於模製材料之具有習知酚類樹脂所無法預期之優異耐熱性與抗氧化性及機械強度之改質酚類樹脂，該改質酚類樹脂係藉由使用石油重油或瀝青(為廉價材料)作為改質材料及選擇特定反應條件所製得者。

又，日本專利公開公報第4(1992)-145116號揭示此類酚類樹脂之製法，係使由起始化合物聚縮合作用所製得之粗製改質酚類樹脂進行中和處理，水洗處理及/或萃取處理，以中和及移除粗製改質酚類樹脂中遺留之任何酸，而製得不會使與該樹脂接觸之金屬構件腐蝕之改質酚類樹脂。

上述之製造改質酚類樹脂之方法中，粗製改質酚類樹脂中所遺留之酸藉由使用胺之中和處理與隨後之水洗處理而確實中和且移除。然而，由涵括上述中和與水洗處理之純化步驟所得之改質酚樹脂易在內部殘留中和產物，故存在一問題，即，該改質酚類樹脂不適合作為供對熱及腐蝕抗性有嚴格要求之產品所用之模製材料，例如供電氣或電子零件之模製材料及半導體密封物之材料。

日本專利公開公報第6(1994)-228257號教示可藉由以包含特定萃取處理之純化步驟而純化粗製改質酚樹脂，獲得實質上不含酸之改質酚類樹脂。經由此純化步驟所得之實質上不含酸之該改質酚類樹脂可與環氧樹脂混合，故可得到不僅耐熱性與抗濕氣性優異且亦不腐蝕任何金屬之模製材料。

然而，上述改質酚類樹脂有下列缺點：樹脂之熔融黏

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(3)

→ 黏度太高使樹脂不適合快速大量製造複雜構形之模製物件。

此外，改質酚類樹脂與環氧樹脂合併使用已要求耐熱性、尺寸安定性及強度與其他機械性質之進一步改善。

本發明人提出一種製造具有低樹脂熔融黏度與環氧樹脂具改良反應性之高度反應性之改質酚類樹脂之方法，該方法係藉由使改質酚類樹脂與酚類在酸觸媒存在下反應而降低改質酚類樹脂之分子量(日本專利公開公報第7(1995)-252339號)。

此方法之降低分子量步驟中，係認為改質酚類樹脂之分子中存在之縮醛鍵結及/或亞甲基醚鍵結斷裂及解離因而降低改質酚類樹脂之分子量，及認為酚類鍵結至解離端點上因而增加酚含量。因此，分子量降低之反應係典型地在改質酚類樹脂分子中之縮醛鍵結及/或亞甲基醚鍵結合會斷裂及解離之溫度(即50至120℃)下進行。

如上述所得之高度反應性改質酚類樹脂之黏度相當低，且與環氧樹脂混合時，能夠提供具有良好耐熱性及模製性以及優異機械性質如：尺寸安定性之模製材料。

然而，上述方法中所得之高度反應性改質酚類樹脂之黏度雖然較習用改質酚類樹脂者顯著為低，但仍不夠低。尤其是，供半導體密封物應用時，已要求更低之黏度以進一步改進模製性，但維持與環氧樹脂之高度反應性。

關於此點，當樹脂模製材料吸收濕氣時，易膨脹而使尺寸安定性劣化。當使用樹脂模製材料與金屬作為複合材料(例如：電氣或電子零件之樹脂部分)，特別是作為半導

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(4)

體密封物，所得樹脂包裝件所吸收之濕氣在高濕焊接安裝期間快速蒸發。此導致樹脂包裝件之膨脹及裂縫。含有濕氣之樹脂部分會腐蝕金屬部分，顯著影響所得產物之壽命及可靠度。因此需要減低包括上述之高度反應性改質酚類樹脂之模製材料之吸濕性，以供不期望模塑材料具吸濕性時之應用。

本發明人廣泛且致力研究與先前技藝有關之此種缺點。結果發現無法以習知分子量降低之反應獲得之具有較低黏度之改質酚類樹脂，可藉由使聚縮合反應之反應產物本身或純化後與酚類於特定溫度條件、無甲醛聚合物存在下、及在酸觸媒存在下反應，而降低其分子，且由此改質酚類樹脂與環氧樹脂結合所形成之模製材料具有較低之吸濕性。因此完成本發明。

發明目的

本發明係基於克服上述先前技藝中之問題而完成。本發明之目的係提供一種製造高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之方法，該改質酚類樹脂與環氧樹脂具有高反應性及具特別低之樹脂熔融黏度，且當該改質酚類樹脂與環氧樹脂混合時，可提供良好模製性及吸濕性之模製材料。

本發明之另一目的係提供一種製造高度反應性之改質酚類樹脂之方法，該方法適合製造實質上不含酸之經改質酚類樹脂，故該改質酚類樹脂除了具有上述低樹脂熔融黏度及與環氧樹脂間顯著改良之反應性之外，尚不呈現腐蝕作用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(5)

本發明之又一目的係提供一種模製材料，特別是，包含供電氣及電子零件與半導體密封物所用之材料，該材料包括在150℃時具有樹脂熔融黏度0.2至4.5泊且可藉由本發明方法所完成之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂及環氧樹脂，且該材料之模製性優異及可使模製物件具有低吸濕性。

發明概述

本發明之製造高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之方法，包括下列步驟：在酸觸媒之存在下，使石油重油或瀝青、甲醛聚合物、及酚進行聚縮合以製備改良酚類樹脂；及在高於120℃及不高於200℃之溫度，較佳為140℃至180℃下，在酸觸媒存在但作為交聯劑之甲醛聚合物實質上不存在下，使所得之改質酚類樹脂與酚類反應，而降低改質酚類樹脂之分子量。

本發明方法中有利使用之酚類實例包含羥基苯化合物及羥基萘化合物。特別是，當分子量降低之步驟中使用羥基苯化合物作為酚類時，所得高度反應性低黏度之改質酚類樹脂具有特別低之樹脂熔融黏度。另一方面，當分子量降低之步驟中使用羥基萘化合物作為酚類時，所得高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之耐熱性及吸濕性尤其能獲得改善。

本發明之製造高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之方法中，較佳為，在聚縮合步驟中，於酸觸媒存在下將含有石油重油或瀝青及甲醛聚合物（甲醛聚合物對石油重油或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

瀝青之莫耳數比為1:1至15:1, 甲醛聚合物之莫耳數以(甲醛表示)之混合物攪拌加熱, 以及較佳為, 在混合物攪拌加熱下, 將酚逐漸添加至混合物中, 直到酚對石油重油或瀝青之莫耳數比為0.3:1至5:1為止, 藉以使此等起始物質進行聚縮合。

本發明中, 為了萃取及移除溶劑可溶之含有未反應成分及/或觸媒殘量之成分以及作為交聯劑之甲醛聚合物, 可使用(i)含有至少一種選自由各具有至多10個碳原子之脂族及環脂族烴所組成組群之化合物之溶劑, 及/或(ii)可使聚縮合中所用之酸觸媒以0.1或更少之溶解度溶解及使改質酚類樹脂大部分溶解之萃取溶劑, 來處理聚縮合步驟中所製備之改質酚類樹脂, 而使所得改質酚類樹脂在進行分子量降低步驟之前先純化。因此, 可有效避免將聚縮步驟中使用之酸觸媒殘量及甲醛聚合物帶入分子量降低步驟中。

以本發明之改質酚類樹脂為主之模製材料包括:(A)可依據上述方法獲得之於150℃時具有樹脂熔融黏度為0.2至4.5泊, 特別為0.2至3.0泊或1.0至4.5泊之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂, 及(B)環氧樹脂。改質酚類樹脂除了樹脂成分(A)及(B)之外尚亦可包括(C)固化劑及/或固化加速劑, 及(D)無機填料。

以本發明之改質酚類樹脂為主之模製材料較佳含有重量比為10:90至90:10之高反應性低黏度改質之酚類樹脂(A)及環氧樹脂(B)。

訂
線

五、發明說明(7)

本發明之供電氣及電子零件用之材料之特徵在於係由模製上述以高度反應性低黏度之改質酚類樹脂為主之模製材料所製造者。

本發明之半導體密封物包括上述以高度反應性低黏度之改質酚類樹脂為主之模製材料。

發明詳細敘述

本發明將更詳細說明如下。

本發明之製造高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之方法中，係將於特性聚縮合步驟中所得之改質酚類樹脂於分子量降低步驟中降低其分子量，該分子量降低步驟係在特定條件，特別是較習知方法更高溫度下所進行者，而產生高度反應性低黏度之改質酚類樹脂。

詳言之，本發明方法之聚縮合步驟中，石油重油或瀝青、甲醛聚合物、及酚類係於酸觸媒之存在下聚縮合。

上述聚縮合反應中作為原料之石油重油或瀝青包含粗油之蒸餾殘餘物、氫裂解之殘餘物、催化性裂解殘餘物、石腦油或LPG之熱裂解殘餘物、及得自此類殘餘物之真空餾除物、溶劑萃取之萃取液、及熱處理產物。較好選擇使用具有適當分率之芳香族烴(fa)及適當比例之芳香環之氫(Ha)之石油重油或瀝青。

例如，較佳為石油重油或瀝青具有0.40至0.95，特別是0.5至0.8之fa值；及具有20至80%，較佳25至60%之Ha值。

芳香族烴之分率(fa)及芳香環之氫之比例(Ha)分別依

五、發明說明(8)

得自由石油重油或瀝青之 ^{13}C -NMR與 ^1H -MMR測量所得數據而由下列公式計算而得。

油或瀝青中芳香族碳原子數

$$fa \text{ 值} = \frac{\text{油或瀝青中所有碳原子數}}{\text{油或瀝青中芳香族之氫原子數}} \times 100(\%)$$

油或瀝青中所有碳原子數

油或瀝青中芳香族之氫原子數

$$Ha \text{ 值} = \frac{\text{油或瀝青中所有氫原子數}}{\text{油或瀝青中所有碳原子數}} \times 100(\%)$$

油或瀝青中所有氫原子數

當作為原料之石油重油或瀝青之fa值小於0.4時，芳香族含量低，故其於增進所得改質酚類樹脂之性能如熱及氧化抗性之效果較小。

另一方面，當石油重油或瀝青之fa值大於0.95，則芳香族環之氫原子與甲醛之反應性易變低而不利。

當作為原料之石油重油或瀝青之Ha值小於20%時，與甲醛反應之芳香環氫原子之量較少而使反應性降低，故酚類樹脂之性能改進效果易變差。

另一方面，當使用Ha值大於80%之石油重油或瀝青作為原料時，改質酚類樹脂之強度易變差。

對於組成本發明所用之石油重油或瀝青之芳香族烴而言，稠環數目並無特別限制。然而，一般較佳為主要以各具有2至4個稠環之多環芳香族烴所組成之石油重油或瀝青。當石油重油或瀝青含有高量之各具有至少5個稠環之稠合多環芳香族烴時，此種稠合多環芳香族烴一般具有高沸點，例如，高於450℃，故沸點差異變大，而組成石油

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(9)

重油或瀝青之芳香族烴不會有窄範圍之沸點，而導致產品品質不安定。另一方面，當石油重油或瀝青係主要由單環芳香~~族~~烴所組成時，則與甲醛之反應性太低，使得所得酚類樹脂之品質之改進效果易變差。

本發明中作為原料而與石油重油或瀝青合併之甲醛聚合物係作為交聯劑。此種甲醛聚合物之特定實例包含殘性聚合物如三聚甲醛及聚氧化甲烯（尤其是低聚物），及環狀聚合物如三嗪烷。

本發明方法之聚縮合步驟中，一般以甲醛聚合物之莫耳數對石油重油或瀝青之莫耳數比為1至15，較佳為2至12，及更佳為3至11之比例將石油重油或瀝青與甲醛聚合物混合，該甲醛聚合物之莫耳數係以甲醛表示，該石油重油或瀝青之莫耳數係以其平均分子量計算而得。

當上述之甲醛聚合物與石油重油或瀝青混合比例小於1時，自所得改質酚類樹脂固化之模製物的強度低而不利。另一方面，當上述混合比例大於15時，所得之固化模製物之性質與產率不再改變，故使用比例大於15之甲醛聚合物並無用處。使用過量甲醛聚合物可能會在下述分子量降低步驟中阻礙改質酚類樹脂分子量之降低。

在聚縮合中所使用作為原料之酚類之特定實例包含羥苯化合物，如：酚、甲苯酚、二甲苯酚、間苯二酚、兒苯酚、氫醌、雙酚A及雙酚F；及羥萘化合物，例如單羥基萘化合物，如： α -萘酚及 β -萘酚，二羥基萘化合物，如：1,2-二羥基萘、1,3-二羥基萘、1,4-二羥基萘、2,3-二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (10)

經基萘、3,6-二經基萘、1,5-二經基萘、1,6-二經基萘、1,7-三經基萘、2,6-二經基萘及2,7-二經基萘，及具有包含烷基、芳香基、或鹵原子之取代基之上述單經基萘與二經基萘化合物，如：2-甲基-1-萘酚、4-苯基-1-萘酚、1-溴-2-萘酚、及6-溴-2-萘酚。此等化合物可予以單獨使用或合併其二或多者使用。

將上述酚類添加至原料混合物中，直到酚類之莫耳數對石油重油或瀝青之莫耳數（比以其平均分子量計算而得）之比例一般或0.3至5，較佳為0.5至3為止。

當上述比例小於0.3時，石油重油或瀝青與甲醛之間之反應性較酚與甲醛之間之反應性為低，所以可能無法得到令人滿意之交聯密度，而使得固化模製物之強度較習知酚類樹脂者為差。詳言之，可能使固化之模製物呈現不利的低衝擊抗性因而具脆性。另一方面，當以大於5之比例添加酚類時，可能減低酚類樹脂於品質改進方面之改質效果。

本發明方法之聚縮合步驟中，使用酸觸媒以供石油重油或瀝青、甲醛聚合物及酚之聚縮合之用。可使用布忍斯特酸或路易士酸作為此種酸觸媒。較佳為布忍斯特酸。布忍斯特酸之實例包含甲苯磺酸、二甲苯磺酸、氫氟酸、硫酸及甲酸。其中，特別佳為對甲苯磺酸及氫氟酸。

上述觸媒之較佳使用量，以石油重油或瀝青、甲醛聚合物、與酚之總量計之，為0.1至30重量%，更佳為1至20重量%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (11)

當所添加之觸媒量太少時，可能使反應時間長而不利，且除非提高反應溫度否則無法獲得令人滿意之反應。另一方面，當酸觸媒之量較大時，反應速率不再與酸觸媒用量成比例增加，故可能遭遇成本方面之缺點。

在聚縮合步驟中使用上述原料與酸觸媒時，例如較佳為在酸觸媒存在下，於攪拌加熱時，將酚逐漸添加至含有上述比例之石油重或瀝青及甲醛聚合物之混合物中，直至達到上述比例為止，以使原料聚縮合。

較佳為將酚以相對於反應混合物之總重量計，為0.05至5wt.% /分鐘，更佳為0.1至2wt.% /分鐘之速率藉由滴加或其他方法予以逐漸添加。

當添加速率小於0.05wt.% /分鐘時，所需之添加時間太長，而增加成本。另一方面，當添加速率超過5wt.% /分鐘時，所添加之酚與自由甲醛之反應太快而難以形成均勻混合物或縮聚物。

此不勻性之原因係甲醛與酚之反應性較甲醛與石油重油或瀝青之反應性大許多，所以除非保持酚之初始濃度低，否則甲醛將與酚進行選擇性反應，或者由縮合反應所形成之酚-甲醛縮合物在系統中成為微溶性。

本發明方法之聚縮合步驟中，將酚添加至石油重油或瀝青與甲醛聚合物之混合物中之時間並無特別限制。然而，較佳為在甲醛轉化（由剩餘之自由甲醛而估計）為實質上為0%之時間至甲醛轉化為70%或少於70%，尤其為50%或少於50%之時間之期間內開始逐漸添加酚。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

象

五、發明說明 (12)

當甲醛轉化超過 70 % 時，能夠與所添加之酚反應之甲醛量少，所以所得改質酚類樹脂之性能可能變差。

對於酸觸媒存在下之石油重油或瀝青與甲醛聚合物之混合物之加熱與攪拌而言，反應溫度與時間係依原料配方、酚之添加速率及欲得到之樹脂性質而定。自然而然，反應溫度與反應時間係互相影響之因素。上述酸觸媒存在下原料混合物之攪拌加熱較佳可於 50 至 160℃，尤其 60 至 120℃ 下進行 0.5 至 10 小時，尤其 1 至 5 小時。

當本發明之改質酚類樹脂之製造係藉由批式製程進行時，能有利的以單一階段之方式進行反應。又，當上述之製造係藉由連續製程進行時，不需使用習知製造改質酚類樹脂所使用之裝置；習知裝置中，必須以預定之比例連續混合多個反應材料，因而無法避免地難以控制。代之，可藉由在中途安置完全混合式反應容器，以預定速率導入欲添加之酚而進行連續製造。此點使裝置費用相當低廉，且確保良好之操作性。

本發明中，可在不存在溶劑時進行石油重油或瀝青、甲醛聚合物及酚之聚縮合反應。然而，可使用適當之溶劑以降低反應混合物（反應系統）之黏度，故而確保均勻反應。

此種溶劑之實例包含芳香族烴，如苯、甲苯及二甲苯；鹵化芳香族烴，如氯苯；經硝基取代之芳香族烴，如硝基苯；經硝基取代之脂族烴，如硝基乙烷及硝基丙烷；及鹵化脂族烴，如全氯乙烯、三氯乙烯及四氯化碳。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

反

訂

五、發明說明(13)

本發明之製造高度反應性低黏度改質酚類樹脂之方法中，於下列分子量降低步驟中使用上述聚縮合反應所得之經改質酚類樹脂。在分子量降低步驟中，於特定熱條件下，在酸觸媒存在下但甲酚聚合物及其他交聯劑不存在下，使改質酚類樹脂與酚反應，因而使改質酚類樹脂具有降低之分子量。在此分子量降低步驟中，控制其他反應條件及原料與觸媒之量，使得藉由改質酚類樹脂與酚之反應而得到具有所需黏度之改質酚類樹脂。

除了改質酚類樹脂外，上述聚縮合反應中所得之反應混合物中尚殘留有酸觸媒、未反應之材料、低分子量成分、溶劑等，會影響分子量降低步驟期間之反應條件及涉及反應中之原料與觸媒之量。例如，當使用於分子量降低步驟中之改質酚樹脂含有酸觸媒時，則影響上述步驟中欲添加之酸觸媒量。甚且，尤其是當改質酚類樹脂含有作為交聯劑之大量甲醛聚合物之未反應成分時，改質酚類樹脂、甲醛聚合物及酚之聚縮合可能先發生而阻礙改質酚類樹脂之分子量降低。

因此，較好在分子量降低步驟中所用之改質酚類樹脂不含有可阻礙分子量降低反應之量之酸觸媒、未反應之材料或反應溶劑，尤其鑑於分子量降低步驟期間適當設定之反應條件，該改質酚類樹脂不含有酸觸媒及甲醛聚合物，以經由與酚之反應有效達成降低改質酚類樹脂之分子量。

可藉由適當控制使用於聚縮合反應中之原料，酸觸媒及反應溶劑之量或聚縮合反應條件以避免於反應混合物中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

剩餘過量之未反應成分，酸觸媒及反應溶劑，或者藉由適當純化由聚縮合反應所得之反應混合物，因而移除任何未反應成分、低分子量成分、酸觸媒、及反應溶劑，而製備上述改質之酚類樹脂。

純化反應混合物（即，含有酸觸媒、未反應成分及反應溶劑之粗製改質酚類樹脂）之方法包含，例如，純化處理（i），其中以特定溶劑處理反應混合物使產生沈澱而移除含有未反應成分之溶劑可溶之成分；以及純化處理（ii），其中將反應混合物溶解於特定溶劑中以萃取並移除任何觸媒殘餘物。

含於石油重油或瀝青原料中之成分具有低反應性，所以係以未反應或不完全反應之狀態殘留於反應混合物中，而且，特別是作為交聯劑之甲醛聚合物及視需要使用於聚縮合反應中之溶液，可在上述純化處理（i）中移除。

可藉由將聚縮合步驟中所得之反應混合物在製造後之任何時間置入包括選自由各具有至多10個碳原子之脂族烴與脂環族烴所組成之組群之至少一種化合物之溶劑中，而使樹脂之主要成分沈澱，並移除溶解於溶劑中之成分，即，未反應成分及因不完全反應而殘留之成分以及聚縮合所使用之溶劑。使用脂族及脂環族烴，如戊烷、己烷、庚烷及環己烷，作為此種純化用之烴溶劑。特佳者為正己烷。

上述純化處理（ii）中，係將反應混合物中殘留之酸觸媒及作為交聯劑之甲醛聚合物移除，由而製造實質上不含

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

電

五、發明說明(15)

酸及不含交聯劑之改質酚類樹脂。當觸媒殘餘物殘留於改質酚類樹脂中，則分子量降低步驟中所決定添加之酸觸媒量必須應及上述酸觸媒殘餘量，故使反應條件之控制變困難。

上述純化反應(ii)可藉由使用可溶解大部分改質酚類樹脂但對於使用於原料聚縮合中之酸觸媒之溶解度為0.1或更少之萃取液處理反應混合物而完成，藉以萃取及移除觸媒殘餘物及作為交聯劑之甲醛聚合物。

萃取溶劑並無特別限制，只要具有上述性質即可，然而，較佳選自芳香族烴，如苯、甲苯及二甲苯。其中，以甲苯為特佳。

本發明之純化處理(ii)中，並不特別限制溫度及其他條件，只要完全呈現萃取溶劑之上述性能即可。可將反應混合物置入萃取溶劑中，或者，將萃取液添加至反應混合物中。因此，可簡易完成純化處理(ii)。

由上述純化處理(ii)所獲得之實質上不含酸之改質酚類樹脂，一般為具有溶解於溶劑中之樹脂之油漆形式。油漆形式之改質酚類樹脂若為最終純化產物，則其本身可使用以供降低分子量之後續步驟。或者，可將油漆形式之改質酚類樹脂置入於不溶解改質酚類樹脂之溶劑如正己烷中，以進行沈澱，因而使用前獲得改質酚類樹脂粉末。

藉由純化處理(ii)可移除留在反應混合物中之大部分觸媒殘餘物。然而，若有需要，可使純化處理(ii)所得之改質酚類樹脂進行中和處理及/或水洗處理，以進一步移

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(16)

除樹脂中之觸媒殘餘物，如酸。

可藉由將鹼性物質添加至純化處理(ii)中所得之改質酚類樹脂而進行中和處理。此種鹼性物質之實例包含鹼金屬及鹼土金屬氫氧化物，如：鈉、鉀、鈣及鎂之氫氧化物，氨，二伸乙基三胺，三伸乙基四胺，苯胺及伸苯基二胺。

可使用於本發明之方法之純化步驟中，可依任意順序進行純化處理(i)及(ii)。然而，因為純化步驟(ii)所得之改質酚類樹脂係清漆之形式，鑑於分子量降低步驟中之處理，較佳將清漆置於不能溶解改質酚類樹脂之溶劑例如己烷中，以再結晶，並獲得粉末狀改質酚類樹脂。

鑑於製造成本，較佳係在純化處理(i)之後進行純化處理(ii)，因為在後續之分子量降低步驟中該清漆改質酚類樹脂可就其本身使用。

本發明之製造高度反應性低黏度改質之酚類樹脂之方法中，上述之改質酚類樹脂，即聚縮合步驟之反應產物，可以其本身或純化之後，在高於 120°C 及不高於 200°C 之溫度，較佳在 140°C 及 180°C 之間，在無甲醛聚合物及無其他交聯劑存在下，但在酸觸媒存在下與酚反應，故改質酚類樹脂具有降低之分子量。高於 200°C 之反應溫度並不宜，因為易使使用所得樹脂之模製材料之熱抗性(T_g)劣化。

在此種溫度範圍中進行之分子量降低反應中，認為改質酚類樹脂在其分子內之亞甲基鍵斷裂及解離，且酚乃鍵結至解離終端，而增加改質酚類樹脂之酚含量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (17)

對於分子量降低步驟中之原料及酸觸媒之量、種類及組合，以及反應溫度以外的反應條件並無限制，只要可降低上述改質酚樹脂之黏度及增進與環氧樹脂間之反應性即可。

使用於分子量降低步驟中之酚之實例包含聚縮合步驟中所述之羥基苯及羥基萘。

本發明方法之分子量降低步驟中，酚之使用量以每100重量份之改質酚類樹脂計，一般為至少100重量份、自100至300重量份、更佳為100至250重量份，又更佳為100至200重量份。當酚之量至少為100重量份時，則足以充分進行分子量降低反應而獲得所需效果。然而，過量使用酚，會引起殘留大量未反應之酚殘留，而增加後處理之成本。

酸觸媒之添加量，以每100重量份之改質酚類樹脂計，較佳為0.1至15重量份，更佳為0.2至10重量份。

分子量降低步驟中，可在反應溶劑存在或不存在下進行反應。反應溶劑並無特別限制，只要不阻礙上述分子量降低步驟即可。例如，分子量降低步驟中，可使用聚縮合所用之溶劑及醇類，如甲醇、乙醇、丁醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇及癸醇。溶劑之較佳使用量，相對於100重量份改質酚類樹脂，為0至300重量份。

反應溫度不低於某個反應溫度，一般為120至200℃，較佳為140至180℃。反應時間不特別限制，例如可為15分鐘至2.0小時，及較佳自30分鐘至2.0小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

分子量降低步驟結果得到之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂，其(a)數目平均分子量及(c)樹脂熔融黏度均較聚縮合步驟中所得之改質酚類樹脂為小。

依據本發明之方法，係提供數目平均分子量為350至650及於150℃所測得樹脂熔融黏度為0.2至4.5泊之高度反應性改質酚類樹脂。

更詳言之，當在分子量降低步驟中使用經基苯化合物作為酚時，可顯著降低該高度反應性低黏度改質酚類樹脂之熔融黏度。在此情形下，可提供數目平均分子量為350至450，特別是350至400，及150℃下測得之樹脂熔融黏度為0.2至3.0泊，特別是0.2至2.0泊之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂。

當在分子量降低步驟中使用經基苯作為酚時，所得高度反應性低黏度之改質酚樹脂易具有較使用經基苯化合物所得者為高之熔融黏度。然而，熱抗性及吸濕抗性較使用經基苯化合物時為改善。在此情形下，提供數目平均分子量為350至650，特別是350至600，及150℃下測得之樹脂熔融黏度為1.0至4.5泊，特別是1.0至4.0泊之抗熱性及吸濕抗性優異之高度反應性改質之酚類樹脂。

高度反應性低黏度改質酚類樹脂具有低樹脂熔融黏度及因此有良好模製性，且與環氧樹脂具有高度反應性。因此，當高度反應性低黏度之改質酚類樹脂與環氧樹脂合併時，可提供具有顯著低吸濕性以及良好尺寸安定性及包含強度之機械性質之模製材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (19)

如上述，本發明者在日本專利公開公報第7(1995)-252339號中揭示一種分子量降低步驟，其係在不高於120℃之溫度下進行，使樹脂分子中之縮醛鍵結及/或亞甲基醚鍵結解離。

然而，本發明之分子量降低步驟係於較高溫度進行，而可製造無法由習用方法達成之具有0.2至4.5泊較低黏度之高度反應性改質酚類樹脂。其原因係在較高溫度下進行之分子量降低步驟導致縮醛鍵結及/或亞甲基醚鍵結以外之區域或部位之斷裂與解離，即，改質酚類樹脂分子中亞甲基鍵結之斷裂與解離。

本發明方法所得之高度反應性低黏度改質酚類樹脂經顯示當與環氧樹脂合併使用作為模製材料時(如後述)，呈現顯著之低吸濕性。此種模製材料有利地使用於不期望金屬部分受腐蝕及尺寸安定性劣化之物件。此外，預期模製材料之抗熱性及吸濕抗性可進一步藉由使用分子量降低步驟中之羥基苯化合物來製造高度反應性低黏度之改質酚類樹脂而予以改善。

藉此種分子量降低步驟所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂可就其本身使用以供各種應用。然而，樹脂中可能殘留有未反應成分及酸觸媒。因此，較好使用改質酚類樹脂之純化(i)及(ii)中所述之溶劑之類似方式或使用不同溶劑之方式移除未反應成分及酸觸媒。適合使用於高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之純化之溶劑實例包含甲苯；甲苯與醇類如乙醇及甲醇之混合溶劑；甲苯與酮類

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

案

五、發明說明 (20)

如丙酮、四氫呋喃、甲基乙基酮，及甲基異丁基酮之混合溶液。

若有需要，在使用上述溶劑萃取未反應成分，如酚及酸觸媒後，較好使用蒸餾水與異丙醇之混合溶液對高度反應性低黏度改質酚類樹脂進行洗滌處理。

在此種處理後，若仍殘留有未反應之酚，則可藉由與水蒸氣一起蒸餾而移除。除了蒸氣蒸餾之外，未反應之酚亦可藉由加熱下導入氮氣之方式移除。此等方法可合併使用。

亦較好在移除未反應成分及酸觸媒之後，使用具有至多10個碳原子之脂族或脂環族烴，或其混合物，使高度反應性低黏度之改質酚類樹脂去溶劑化或沈澱。烴溶劑包含該改質酚類樹脂純化處理(i)中所述之溶劑。其中，特佳為正己烷。

如上述之純化處理可移除殘留於樹脂中之酸觸媒、未反應之材料、及反應溶劑，由而提供實質上不含酸及增進與環氧樹脂之反應性之高反應性改質酚類樹脂；因為不含酸，所以對金屬無腐蝕作用，且因為與環氧樹脂之反應性增加，所以具有改進之耐熱性及尺寸安定性。本文所用“實質上不含酸”一詞意謂酸等完全不存在，或以極少量殘留，但對金屬沒有任何明顯之腐蝕作用。

以本發明之改質酚類樹脂為主之模製材料，包括(B)環氧樹脂以及(A)藉由本發明方法所獲得之具有樹脂熔融黏度自0.2至4.5泊(特別是0.2至3.0泊或1.0至4.5泊)之高

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

頁

五、發明說明 (21)

度反應性低黏度改質酚類樹脂。以如本發明之改質酚類樹脂為主之模製材料中，該高反應性低黏度之改質酚類樹脂 (A) 可由一種樹脂或至少兩種樹脂構成，例如：在分子量降低步驟中使用經基苯化合物及在分子量降低步驟中使用經基萘化合物所製得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂。

環氧樹脂一般呈現較小的模塑收縮，優異的耐熱性、耐磨蝕性、及抗化學藥品性、及高度電絕緣性質。環氧樹脂可視需要與固化劑及/或固化加速劑 (C) 合併使用。

可提供各種環氧樹脂，包含，例如，縮水甘油醚、縮水甘油酯、縮水甘油胺 (glycidylamine)、混合之脂環族環氧樹脂。

特別是，縮水甘油醚 (以酚為主) 環氧樹脂之實例包含雙酚 A、聯苯、雙酚 F、四溴雙酚 A、四苯乙烷、酚類酚醛清漆及鄰甲苯酚酚醛清漆環氧樹脂。

縮水甘油醚 (以醇為主) 環氧樹脂之實例包含聚丙二醇及氫化雙酚 A 環氧樹脂。

縮水甘油酯環氧樹脂之實例包含六氫酞酸酐及二聚物酸環氧樹脂。

縮水甘油胺環氧樹脂之實例包含二胺基二苯基甲烷、異尿酸、及海因酸環氧樹脂。

混合環氧樹脂之實例包含對胺基酚及對氧基苯甲酸環氧樹脂。上述環氧樹脂中，較佳為雙酚 A、聯苯、縮水甘油胺、及酚類酚醛清漆環氧樹脂。上述環氧樹脂亦可予以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (22)

合併使用。

對於本發明之高度反應性改質酚類樹脂與環氧樹脂之摻和比，一般較佳為以 10/90 至 90/10 (重量份)，尤其是 20/80 至 80/20 (重量份) 之比例摻合該改質酚類樹脂與環氧樹脂。

用以固化環氧樹脂之各種習用固化劑及加速劑可使用作為欲併入以本發明之改質酚類樹脂為主之模製材料中之固化劑及/或加速劑 (C)。此種固化劑之實例包含環狀胺、脂族胺、聚醯胺、芳香族聚胺、及酸酐。

特別是，適合之環狀胺之實例包含六亞甲基四胺、及適合之脂族胺之實例包含二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺、二乙胺基丙胺、N-胺基乙基胡椒胺 (N-aminoethylpiperamine)、異佛爾酮二胺、雙 (4-胺基-3-甲基環己基) 甲烷、及甲基二胺。

聚醯胺之實例包含衍生自植物油之脂肪酸 (二聚酸或三聚酸) 與脂族聚胺之縮合物。

芳香族聚胺之實例包含間-伸苯基二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基醚、及間-伸二甲苯基二胺。

酸酐之實例包含酞酸酐、四氫酞酸酐、六氫酞酸酐、苯偏三酸酐、苯均四酸酐、二苯甲酮四羧酸酐、氯蒽酸酐、十二碳烯琥珀酸酐、甲基四氫酞酸酐、及甲基橋亞甲基四氫酞酸酐。

固化加速劑之實例包含二氮雜雙環烯 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明⁽²³⁾

diazabicycloalkenes), 如: 1,8-二氮雜雙環(5,4,0)十一碳-7-烯, 及其衍生物; 三級胺, 如: 三仲乙基二胺、苯甲基二甲胺、三乙醇胺、二甲基胺基乙醇及叁(二甲基胺基甲基)酚; 咪唑, 如: 2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑及2-十七烷基咪唑; 有機磷, 如: 三丁基磷、甲基二苯基磷、及三苯基磷; 四取代硼酸四取代磷, 如: 四苯基硼酸四苯基磷; 四苯基硼酸酯, 如: 2-乙基-4-甲基咪唑基四苯基硼酸酯及N-甲基嗎啉基四苯基硼酸酯; 路易士酸, 如: 四氟化硼/胺錯合物; 路易士鹼, 如: 氰胍(dicyanodiamide)及己二醯肼; 及聚硫醇及聚硫醚。上述固化劑及固化加速劑可個別使用或是合併使用。

以(A)高度反應性低黏度之改質酚類樹脂及(B)環氧樹脂為主之模塑材料呈現低的吸濕性。此吸濕性低於習知之高度反應性改質酚類樹脂者。此種模塑材料可有利地用作下列物件: 如電氣及電子零件以及半導體密封件等不宜有金屬部分受腐蝕以及尺寸安定性劣化之情事者。

以本發明之改質酚類樹脂為主之模製材料除了高度反應性改質酚類樹脂(A)、環氧樹脂(B)及視需要添加之固化劑及/或固化加速劑(C)之外, 尚可包括無機填料(D)。

所得模製品之強度及尺寸安定性可進一步藉由將無機填料(D)添加至模製材料中而改善。

使用作為塑膠材料之無機填料或補強材料之各種習用無機填料可作為本發明之無機填料(D)。此種無機填料之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明(24)

實例包含補強纖維，如玻璃、碳、磷、及硼纖維；水合金屬氧化物，如：鋁及鎂之氫氧化物；金屬碳酸塩，如：鎂及鈣之碳酸塩、金屬硼酸塩，如：硼酸鎂；及無機補強材料，如：砂石、雲母、及熔凝砂石。

所添加之無機填料(D)之量並無特別限制。然而，較好每100重量份之高度反應性改質酚類樹脂添加20至800重量份，尤其是50至600重量份之無機填料。

甚且，若需要，以本發明之改質酚類樹脂為主之模製材料可進一步包括添加劑，包含內部釋離劑，如：矽酮及蠟、偶合劑、阻燃劑、光安定劑、抗氧化劑、顏料、及補充劑。

如上述之以本發明之改質酚類樹脂為主之模製材料係藉由將高度反應性低黏度之改質酚類樹脂(A)及環氧樹脂(B)、視需要之固化劑及/或固化加速劑(C)、無機填料(D)及各種添加劑混合在一起而製得，並使用於形成各種模製品。

本發明中，高度反應性低黏度之改質酚類樹脂(A)、環氧樹脂(B)及視需要添加之成分如固化劑(C)等之摻和順序並無特別限定。例如，可先由高度反應性改質酚類樹脂與環氧樹脂摻和，其次添加固化劑(固化加速劑)至摻和物中，接著進行捏和，最後，若需要，添加無機填料及添加劑，然後捏和，而獲得粉末狀模製膠料。

特別是，上述膠料可藉由下列操作順序而製得：

(1) 於室溫下在自動碾鉢中將高度反應性低黏度之改

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明 (25)

質酚類樹脂與環氧樹脂摻和；

(2) 將其他添加劑如固化劑及蠟添加至所得摻和物中，然後摻和；

(3) 將無機填料添加至所得摻和物中，然後摻和；及

(4) 藉由加熱至80至90℃之輥輪進一步進行摻和達3至10分鐘，冷卻至室溫並粉碎之，而獲得所欲膠料。

在此操作順序中，係在高度反應性低黏度之改質酚類樹脂與環氧樹脂摻和後，個別進行無機填料及其他添加劑之添加。此點並不重要，添加劑之添加可在任意時間進行。

以本發明之高度反應性改質酚類樹脂為主之模製材料可藉由各種習用模製方法包括例如壓縮、射出、擠壓、傳遞、及澆鑄模製技術而模製。

特別是，當以本發明之改質酚類樹脂為主之模製材料藉由傳遞模製技術形成模製品時，此模製條件較佳選擇模製溫度為120至200℃之範圍，射出壓力為5至300Kgf/cm²之範圍，尤其是20至300Kgf/cm²，鉗夾壓力 (clamp pressure) 在50至250Kgf/cm²之範圍，及模製時間為1至10分鐘之範圍。

所得模製品較佳進行後固化，包括於150至300℃下加熱達0.5至24小時。

後固化進一步改善模製品之耐熱性。

以本發明之改質酚類樹脂為主之模製材料所得之模製品，其耐濕性、耐高溫性、以及電絕緣性質及機械強度均

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(26)

優異，且例如，具有下列性質：

撓曲強度	室溫	8-22Kgf/mm ²
	150℃	3-14Kgf/mm ²
撓曲模數	室溫	400-2000Kgf/mm ²
	150℃	40-1500Kgf/mm ²
玻璃轉移溫度(℃)		120-260℃
熱形變溫度		190-300℃或更高
絕緣電阻	平常狀態	1.8×10^{14} 至 $5.0 \times 10^{14} \Omega$
	沸騰之後	3.0×10^{13} 至 $2.0 \times 10^{14} \Omega$

以本發明之改質酚類樹脂為主之模製材料具有改進之改質酚類樹脂與環氧樹脂間之反應性，所以所製得之模製物件具有改良之機械性質，包含尺寸安定性及熱安定性。所用之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂具有低黏度且因此具良好模製性，及顯著低的吸濕性。在以本發明之改質酚類樹脂為主之模製材料中，藉由使用實質上不含酸之改質酚類樹脂可減低或消除對金屬之可能的腐蝕效應。藉由添加無機填料，可進一步改善所得模製物件之機械強度及電絕緣性質。

因此，以此改質酚類樹脂為主之材料所製得之模製物件可用作為電氣及電子零件及部件，如：印刷板、絕緣材料、及密封劑等之材料，其中，係不欲吸濕性者以及對於尺寸安定性、耐熱性、及模製性有嚴格要求者。此外，特別可用作為半導體密封件，其需要改善之耐熱性、可忍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

東

五、發明說明 (27)

受由於高度整合所致之應力毀損之尺寸安定性、及吸濕性。

發明功效

依據本發明之製造高度反應性及低黏度之改質酚類樹脂之方法，改質酚類樹脂係藉由上述聚縮合及分子量降低步驟所製得者，故而提供一種與環氧樹脂有高度反應性及特別低之樹脂熔融黏度之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂。

本發明之方法可藉由在分子量降低步驟中使用羥基苯化合物作為酚類，而進一步降低高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之熔融黏度。此外，可藉由在分子量降低步驟中使用羥基萘化合物作為酚類而進一步改善所得高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之耐熱性及吸濕抗性。

甚且，依據本發明之製造高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之方法，係將分子量降低步驟中所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂純化，以移除任何未反應之成分及酸觸媒，而提供具有顯著低的樹脂熔融黏度及與環氧樹脂間之高度反應性以及因實質不含酸而對金屬無腐蝕作用之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂。

以本發明之改質酚樹脂為主之模製材料包括由本發明之方法所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂及環氧樹脂，其具有顯著低之吸濕性及良好之耐熱性及模製性，可提供作為具有優越機械性質（包括尺寸安定性）之模製品之模製材料，特別是提供電氣及電子零件及半導體密封件之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(28)

模製材料。

實例

本發明進一步參考下列實例說明之，但並不以此等實例限制本發明之範疇。

下列實例中，除非另有說明，否則份數以重量計。作為聚縮合反應之原料之原料油之特性示於表1。原料油係由使真空粗柴油(vacuum gas oil)之流體催化裂解(FCC)所製得之底部油蒸餾所獲得者。

表1

平均分子量	271
沸點(℃)	241.5~466.5
芳香族烴之比率(fa)	0.65
芳香環氫之比率(Ha)(%)	28

註：(1) 平均分子量：依據蒸氣壓滲透壓測定法所測得之值。

(2) 沸點：大氣壓下以℃表示之值，依據ASTM D-1160所測得。

下列實例中，使用下列裝置或測量方法測量數目平均分子量、與環氧樹脂之反應性(以膠凝時間為準而測定，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (29)

較短的膠凝時間意謂較高之反應性)、及樹脂熔融黏度。

<數目平均分子量>

使用 HLC-8020 GPC裝置(管柱: TSK凝膠 3000HHR+ TSK凝膠 2000HHR, 使用聚苯乙烯作為標準物計算之, TOSOH股份有限公司製造)測定。

<黏度測定>

使用 ICI公司所製造之 ICI圓錐平板黏度計測量。

<膠凝時間>

依據日本工業標準(JIS)K 6910於170℃下測定。

<玻璃轉移溫度>

方法: 黏彈性之動態模數

裝置: Rheorogy公司製造之 DVE RHEOSPECTOLER DVE-4V

負荷: 張力負荷

頻率: 10Hz

溫度增加速率: 5℃/分鐘

動態測量位特: $\pm 5 + 10^{-4} \text{ cm}$

試片: 寬4mm, 厚1mm, 及全長30mm。

<OH當量>

依據乙醯氯方法測量。

實例 1

(聚縮合步驟)

將334克具有表1所示特性之原料油、370克三聚甲醛、137克對甲苯磺酸單水合物及678.5克對-二甲苯裝料在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

頁

五、發明說明 (30)

玻璃反應器中，在攪拌下將溫度升高至95℃。將混合物保持在95℃達1小時。然後，將209克酚以1.3克/分鐘之速率滴加至混合物中。完成酚之滴加後，再繼續攪拌15分鐘以進行反應。其次，將反應混合物倒至3,300克正己烷中，以使反應產物沈澱。過濾沈澱以移除未反應之成分及反應溶劑。使用1,600克正己烷洗滌沈澱物並真空乾燥，而獲得含有酸之粗製改質酚類樹脂。

將此改質酚類樹脂溶解於10倍重量之甲苯中。將主要由對-甲苯磺酸單水合物所構成之不溶物質濾除。將所得之樹脂甲苯溶液濃縮至50重量%之樹脂濃度，得到清漆形式之改質酚類樹脂。又添加少量之三仲乙基四胺供中和。將所得清漆形式之改質酚類樹脂倒入3.3倍重量之正己烷中使樹脂沈澱。過濾沈澱之樹脂並真空乾燥，得到580克粉末狀之改質酚類樹脂。

(分子量降低步驟)

將100克所得之粉末狀改質酚類樹脂、200克酚、及5克對-甲苯磺酸裝料至1升玻璃反應器中。將混合物加熱至120℃之溫度，同時以250至350rpm之速率攪拌。使混合物於120℃下反應達90分鐘，以獲得反應產物。將所得反應產物倒入400ml之甲苯/甲基異丁基酮(7/3之混合比)之混合溶液中且溶解。以蒸餾水洗滌所得之混有樹脂之溶液以移除酸，然後使用蒸發器移除混合溶劑，獲得182克高度反應性低黏度之改質酚類樹脂。

測量所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之數目

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (31)

平均分子量、於 150℃ 下之黏度及羥基當量。測得之結果及分子量降低步驟中之反應條件（包含反應溫度）示於表 2。

實例 2 至 6

重複實例 1 但分子量降低步驟之反應條件改變如表 2 所示，獲得產率如表 2 所示之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂。

測量所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之數目平均分子量、於 150℃ 下之黏度及羥基當量。結果示於表 2。

實例 7

將 100 克之於實例 1 之聚縮合步驟中所得之粉末狀改質酚類樹脂、200 克鄰甲苯酚、及 5 克對-甲苯磺酸裝料至 1 升玻璃反應器中。將混合物加熱至 140℃ 之溫度，同時以 250 至 350 rpm 之速率攪拌。使混合物於 140℃ 下反應達 90 分鐘，以獲得反應產物。

將所得反應產物導入 400 ml 之甲苯/甲基異丁基酮 (7/3 之混合比) 之混合溶液中且溶解。以蒸餾水洗滌所得之混有樹脂之溶液以移除酸，然後使用蒸發器移除混合溶劑，獲得 192 克之以鄰-甲苯酚為主之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂。

測量所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之數目平均分子量、於 150℃ 下之黏度、及羥基當量。結果示於表 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

良

五、發明說明 (32)

實例 8

重複實例 7 但分子量降低步驟之反應條件改變如表 2 所示，獲得產率如表 2 所示之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂。

測量所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之數目平均分子量、於 150℃ 下之黏度及羥基當量。結果示於表 2。

實例 9

重複實例 7 但分子量降低步驟中使用間-甲苯酚取代鄰-甲苯酚作為羥基苯化合物，獲得產率如表 2 所示之以間-甲苯酚為主之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂。

測量所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之數目平均分子量、於 150℃ 下之黏度及羥基當量。結果示於表 2。

實例 10

將 200 克之於實例 1 之聚縮合步驟中所得之清漆形式之改質酚類樹脂 (50% 之樹脂濃度)、200 克酚、及 5 克對-甲苯磺酸裝料至 1 升玻璃反應器中。將混合物加熱至 160℃ 之溫度，同時以 250 至 350 rpm 之速率攪拌。使混合物於 160℃ 下反應達 90 分鐘，以獲得反應產物。

將所得反應產物導入 400 ml 之甲苯/甲基異丁基酮 (7/3 之混合比) 之混合溶液中且溶解。以蒸餾水洗滌所得之混有樹脂之溶液以移除酸，然後使用蒸發器移除混合溶液，獲得 200 克高度反應性低黏度之改質酚類樹脂。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

免

五、發明說明 (33)

測量所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之數目平均分子量、於 150℃ 下之黏度及羥基當量。結果示於表 2。

比較例 1

將 100 克之於實例 1 之聚縮合步驟中所得之粉末狀改質酚類樹脂、200 克酚、及 5 克對-甲苯磺酸裝料至 1 升玻璃反應器中。將混合物加熱至 95℃ 之溫度，同時以 250 至 350 rpm 之速率攪拌。使混合物於 95℃ 下反應達 90 分鐘，以獲得反應產物。

將所得反應產物導入 400 ml 之甲苯/甲基異丁基酮 (7/3 之混合比) 之混合溶液中且溶解。以蒸餾水洗滌所得之混合樹脂之溶液以移除酸，然後使用蒸發器移除混合溶液，獲得 175 克之所得改質酚類樹脂。

測量所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之數目平均分子量、於 150℃ 下之黏度及羥基當量。結果示於表 2。

實例 11

於室溫下使用自動碾鉢將 9.17 重量份之實例 3 所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂及 14.89 重量份之聯苯環氧樹脂 (商品名: YX4000H, Yuka 蜆殼環氧股份有限公司製造) 混合並攪拌。然後添加 0.49 重量份之三苯膦 (TPP) 至混合物中作為固化加速劑，獲得含有含固化加速劑樹脂混合物之樹脂混合物。

測量含固化加速劑樹脂混合物之膠凝時間，並示於表

五、發明說明 (34)

3。

將 0.25 重量份之巴西棕櫚蠟添加至所得含固化加速劑之樹脂混合物中，並混合。然後將作為無機填料之 0.20 重量份之碳黑及 75 重量份之熔融矽石（商品名：CRS1102-GT200T, Tatsumori 股份有限公司製造）添加至混合物中並混合。使用加熱至 80 至 90℃ 之輥輪將所得混合物又混合 3 至 10 分鐘，然後冷卻至室溫。然後將所得混合物粉碎，得到膠料（compound）。此膠料之配方示於表 3。

將所得膠料於 175℃ 進行移轉模壓達 90 秒，且又於 175℃ 後固化達 6 小時，得到模製品。

恰於模製之後測量所得模製品之蕭氏硬度、玻璃轉移溫度、撓曲性質、及吸濕性。結果示於表 3。

實例 12 至 17

重複實例 11 但以實例 4 至 10 所得之各高度反應性低黏度之改質酚類樹脂取代實例 3 所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂，且以表 3 所示之比例摻合改質酚類樹脂與環氧樹脂，獲得含有固化加速劑之樹脂混合物、膠料、及模製品。

測量含固化加速劑之混合物之含固化加速劑之樹脂混合物之膠凝時間及所得模製品之物理性質（恰於模製後之蕭氏硬度、玻璃轉移溫度、撓曲性質、及吸濕性）。結果示於表 3。

比較例 2

重複實例 11 但以比較例 1 所得之改質酚類樹脂取代實

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (35)

例 3 所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂，獲得含有固化加速劑之樹脂混合物、膠料、及模製品。

測量含固化加速劑之樹脂混合物之膠凝時間及模製品之物理性質（恰於模製之後測量所得模製品之蕭氏硬度、玻璃轉移溫度、撓曲性質、及吸濕性）。結果示於表 3。

實例 18

於室溫下使用自動碾鉢將 9.39 重量份之實例 1 所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂及 14.91 重量份之鄰-甲苯酚酚醛漆環氧樹脂（商品名：EOCN1020，日本 Kayaku Kabushiki 公司製造）混合並攪動。然後添加 0.25 重量份之三苯膦（TPP）至混合物中作為固化加速劑，獲得含有含固化加速劑之樹脂混合物。

測量含固化加速劑之樹脂混合物之膠凝時間，並示於表 4。

將 0.25 重量份之巴西棕櫚蠟添加至所得含固化加速劑之樹脂混合物，並混合。然後將作為無機填料之 0.20 重量份之碳黑及 75 重量份之熔凝砂石（商品名：CRS1102-GT200T，Tatsumori 股份有限公司製造）添加至混合物中並混合。使用加熱至 80 至 90℃ 之輥輪將所得混合物又混合 3 至 10 分鐘，然後冷卻至室溫。然後將所得混合物粉碎，得到膠料（compound）。此膠料之配方示於表 3。

將所得膠料於 175℃ 進行移轉模壓達 90 秒，且又於 175℃ 後固化達 6 小時，得到模製品。

恰於模製之後測量所得模製品之蕭氏硬度、玻璃轉移

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

五、發明說明 (36)

溫度、撓曲性質、及吸濕性。結果示於表 4。

實例 19 至 23

重複實例 18 但以實例 2 至 10 所得之各高度反應性低黏度之改質酚類樹脂取代實例 1 所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂，且以表 4 所示之比例摻合改質酚類樹脂與環氧樹脂，獲得含有固化加速劑之樹脂混合物、膠料、及模製品。

測量含固化加速劑之混合物之膠凝時間及模製品之物理性質（恰於模製後之蕭氏硬度、玻璃轉移溫度、撓曲性質、及吸濕性）。結果示於表 4。

比較例 3

重複實例 18 但以比較例 1 所得之改質酚類樹脂取代實例 1 所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂，獲得含有固化加速劑之樹脂混合物、膠料、及模製品。

測量含固化加速劑之樹脂混合物之膠凝時間及模製品之物理性質（恰於模製之後測量所得模製品之蕭氏硬度、玻璃轉移溫度、撓曲性質、及吸濕性）。結果示於表 4。

實例 24

將 100 克之於實例 1 之聚縮合步驟中所得之粉末狀改質酚類樹脂及 250 克 α -萘酚裝料至 1 升玻璃反應器中。將混合物加熱至 120℃ 之溫度，同時以 250 至 350 rpm 之速率攪拌。將 5 克對-甲苯磺酸溶解於 5 克 1-丁醇中並滴加入混合物中，使混合物於 120℃ 下反應達 120 分鐘，以獲得反應產物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (37)

將所得反應產物導入 800 ml 之甲基異丁基酮中且溶解。以蒸餾水洗滌所得之混有樹脂之溶液以移除酸，然後使用蒸發器移除溶劑。

藉由水蒸氣於 160-170℃ 下蒸餾所得之粗製高度反應性改質酚類樹脂，且藉由導入氮氣將未反應之 α -萘酚於相同溫度移除，獲得 230 克之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂。

測量所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之數目平均分子量、於 150℃ 下之黏度及羥基當量。測量結果及包含反應溫度之分子量降低步驟之反應條件示於表 5。

實例 25 至 27

重複實例 24 但改變分子量降低步驟之反應條件如表 5 所示，獲得產率如表 5 所示之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂。

測量所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之數目平均分子量、於 150℃ 下之黏度及羥基當量。結果示於表 5。

實例 28

將 100 克之於實例 1 之聚縮合步驟中所得之粉末狀改質酚類樹脂、101 克 α -萘酚、132 克酚、及 5 克對-甲苯磺酸裝料至 1 升玻璃反應器中。將混合物加熱至 160℃ 之溫度，同時以 250 至 350 rpm 之速率攪拌。使混合物於 160℃ 下反應達 60 分鐘，以獲得反應產物。

將所得反應產物導入 800 ml 之甲苯/甲基異丁基酮 (7/3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (38)

之混合比)之混合溶液中且溶解。以蒸餾水洗滌所得之混有樹脂之溶液以萃取並移除酸，然後使用蒸發器移除混合溶劑。藉由水蒸氣於160-170℃下蒸餾所得之粗製高度反應性改質酚類樹脂，且藉由導入氮氣於相同溫度將未反應之 α -萘酚及酚移除，獲得220克之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂。

測量所得之萘酚高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之數目平均分子量、於150℃下之黏度及羥基當量。結果示於表5。

實例 29

將100克之於實例1之聚縮合步驟中所得之粉末狀改質酚類樹脂及200克 β -萘酚裝料至1升玻璃反應器中。將混合物加熱至140℃之溫度，同時以250至350rpm之速率攪拌。將5克對-甲苯磺酸溶解於1-丁醇中並滴加入混合物中，使混合物於140℃下反應達120分鐘，以獲得反應產物。

將所得反應產物導入800ml之甲基異丁基酮中且溶解。以蒸餾水洗滌所得之混有樹脂之溶液以萃取並移除酸，然後使用蒸發器移除溶劑。

藉由水蒸氣於160-170℃下蒸餾所得之粗製高度反應性改質酚類樹脂，且藉由導入氮氣於相同溫度將未反應之 β -萘酚移除，獲得220克之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂。

測量所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之數目平均分子量、於150℃下之黏度及羥基當量。結果示於表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (39)

5。

實例 30

將 200 克之於實例 1 之聚縮合步驟中所得之清漆形式之改質酚類樹脂 (50% 之樹脂濃度) 及 250 克 α -萘酚裝料至 1 升玻璃反應器中。將混合物加熱至 120℃ 之溫度，同時以 250 至 350 rpm 之速率攪拌。將 5 克對-甲苯磺酸溶解於 5 克 1-丁醇中並滴加入混合物中，使混合物於 120℃ 下反應達 120 分鐘，以獲得反應產物。

將所得反應產物導入 800 ml 之甲基異丁基酮中且溶解。以蒸餾水洗滌所得之混有樹脂之溶液以萃取並移除酸，然後使用蒸發器移除溶劑。

藉由水蒸氣於 160-170℃ 下蒸餾所得之粗製高度反應性改質酚類樹脂，且藉由導入氮氣於相同溫度將未反應之 α -萘酚移除，獲得 230 克之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂。

測量所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之數目平均分子量、於 150℃ 下之黏度及羥基當量。結果示於表 5。

實例 31

使用自動碾鉢將 11.71 重量份之實例 24 所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂及 12.35 重量份之聯苯環氧樹脂 (商品名: YX4000H, Yuka 蜆殼環氧股份有限公司製造) 於室溫下混合並攪動。然後添加 0.49 重量份之三苯膦 (TPP) 至混合物中作為固化加速劑，獲得含有含固化加速劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(40)

之樹脂混合物。

測量含固化加速劑之樹脂混合物之膠凝時間，並示於表6。

將0.25重量份之巴西棕櫚蠟添加至所得含固化加速劑之樹脂混合物，並混合。然後將作為無機填料之0.20重量份之碳黑及75重量份之熔凝矽石(商品名：CRS1102-GT200T, Tatsumori 股份有限公司製造)添加至混合物中並混合。使用加熱至80至90℃之棍輪將所得混合物又混合3至10分鐘，然後冷卻至室溫。然後將所得混合物粉碎，得到膠料(compound)。此膠料之配方示於表6。

將所得膠料於175℃進行移轉模壓達90秒，且又於175℃後固化達6小時，得到模製品。

恰於模製之後測量所得模製品之蕭氏硬度、玻璃轉移溫度、撓曲性質、及吸濕性。結果示於表6。

實例 32至 37

重複實例31但以實例25至30所得之各高度反應性低黏度之改質酚類樹脂取代實例24所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂，且以表6所示之比例摻合改質酚類樹脂與環氧樹脂，獲得含有固化加速劑之樹脂混合物、膠料、及模製品。

測量含固化加速劑之混合物之膠凝時間及模製品之物理性質(恰於模製後之蕭氏硬度、玻璃轉移溫度、撓曲性質、及吸濕性)。結果示於表6。

實例 38

五、發明說明 (41)

重複實例 31 但一起使用實例 24 所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂及實例 4 所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂 (依表 6 所示比例彼此混合), 且以表 6 所示之比例摻合改質酚類樹脂混合物與環氧樹脂, 獲得含有固化加速劑之樹脂混合物、膠料、及模製品。

測量含固化加速劑之混合物之膠凝時間及模製品之物理性質 (恰於模製後之蕭氏硬度、玻璃轉移溫度、撓曲性質、及吸濕性)。結果示於表 6。

實例 39

於室溫下使用自動碾鉢將 11.76 重量份之實例 24 所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂及 12.54 重量份之鄰-甲苯酚酚醛清漆環氧樹脂 (商品名: EOCN1020, 日本 Kayaku Kabushiki 公司製造混合並攪動。然後添加 0.25 重量份之三苯麟 (TPP) 至混合物中作為固化加速劑, 獲得含有含固化加速劑之樹脂混合物。

測量含固化加速劑之樹脂混合物之膠凝時間, 並示於表 7。

將 0.25 重量份之巴西棕櫚蠟添加至所得含固化加速劑之樹脂混合物, 並混合。然後將作為無機填料之 0.20 重量份之碳黑及 75 重量份之熔凝砂石 (商品名: CRS1102-GT200T, Tatsumori 股份有限公司製造) 添加至混合物中並混合。使用加熱至 80 至 90℃ 之棍輪將所得混合物又混合 3 至 10 分鐘, 然後冷卻至室溫。然後將所得混合物粉碎, 得到膠料 (compound)。此膠料之配方示於表 7。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(42)

將所得膠料於175℃進行移轉模壓達90秒，且又於175℃後固化達6小時，得到模製品。

恰於模製之後測量所得模製品之蕭氏硬度、玻璃轉移溫度、撓曲性質、及吸濕性。結果示於表7。

實例40至45

重複實例39但使用實例25至30所得之各高度反應性低黏度之改質酚類樹脂取代實例24所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂，且以表7所示之比例摻合改質酚類樹脂混合物與環氧樹脂，獲得含有固化加速劑之樹脂混合物、膠料、及模製品。

測量含固化加速劑之混合物之膠凝時間及模製品之物理性質（恰於模製後之蕭氏硬度、玻璃轉移溫度、撓曲性質、及吸濕性）。結果示於表7。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(43)

表 2-1

		實例 1	實例 2	實例 3	實例 4
粉末狀改質酚類樹脂之量	(克)	100	100	100	100
清漆改質酚類樹脂之量	(克)	-	-	-	-
酚之量	(克)	200	150	200	200
鄰-甲酚之量	(克)	-	-	-	-
間-甲酚之量	(克)	-	-	-	-
酸觸媒之量 (PTS)	(克)	5	5	5	5
反應溫度	(℃)	120	140	140	160
反應時間	(分鐘)	120	120	120	120
稀釋溶劑	-	甲苯 / MIBK	甲苯 / MIBK	甲苯 / MIBK	甲苯 / MIBK
反應產物之量	(克)	182	195	195	197
於 150℃ 下之黏度 (ICI 黏度計)	(泊)	3.0	2.0	1.2	0.6
數目平均分子量 (GPC)	-	490	470	400	430
OH 當量	-	124	120	120	123

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (44)

表 2-2

		實例 5	實例 6	實例 7	實例 8
粉末狀改質酚類樹脂之量	(克)	100	100	100	100
清漆改質酚類樹脂之量	(克)	-	-	-	-
酚之量	(克)	200	200	-	-
鄰-甲酚之量	(克)	-	-	200	200
間-甲酚之量	(克)	-	-	-	-
酸觸媒之量 (PTS)	(克)	5	5	5	5
反應溫度	(℃)	180	200	140	160
反應時間	(分鐘)	120	120	120	120
稀釋溶劑	-	甲苯 / MIBK	甲苯 / MIBK	甲苯 / MIBK	甲苯 / MIBK
反應產物之量	(克)	205	196	192	195
於 150℃ 下之黏度 (ICI 黏度計)	(泊)	0.5	0.2	1.7	1.0
數目平均分子量 (GPC)	-	350	330	452	420
OH 當量	-	120	126	135	140

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(45)

表 2-3

		實例 9	實例 10	比較例 1
粉末狀改質酚類樹脂之量	(克)	100	-	100
清漆改質酚類樹脂之量	(克)	-	200	-
酚之量	(克)	-	200	200
鄰-甲酚之量	(克)	-	-	-
間-甲酚之量	(克)	200	-	-
酸觸媒之量 (PTS)	(克)	5	5	5
反應溫度	(℃)	140	160	95
反應時間	(分鐘)	120	120	120
稀釋溶劑	-	甲苯 / MIBK	甲苯 / MIBK	甲苯 / MIBK
反應產物之量	(克)	185	200	175
於 150℃ 下之黏度 (ICI 黏度計)	(泊)	3.0	0.8	5.5
數目平均分子量 (GPC)	-	448	370	550
OH 當量	-	134	120	127

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (46)

表3-1

			實例11	實例12	實例13
改質酚類樹脂	實例3	重量份	9.17	9.31	9.17
	實例4	重量份			
	實例5	重量份			
	實例7	重量份			
	實例8	重量份			
	實例9	重量份			
	實例10	重量份			
	比較例1	重量份			
環氧樹脂	YX-4000H	重量份	14.89	14.75	14.89
固化加速劑	TPP	重量份	0.49	0.49	0.49
熔凝砂石	CRS1102-GT200T	重量份	75	75	75
巴西棕櫚蠟		重量份	0.25	0.25	0.25
碳黑		重量份	0.20	0.20	0.20
膠凝時間		(170℃/秒)	46	46	52
恰在模製後之蕭氏硬度		-	75	75	70
玻璃轉移溫度(Tg)		(℃)	128	124	125
撓曲強度 撓曲模數	室溫	(kgf/mm ²)	17	10	15
	室溫	(kgf/mm ²)	1890	1920	1920
吸濕性	85℃/85%-72小時	(wt.%)	0.210	0.207	0.203
	85℃/85%-168小時	(wt.%)	0.300	0.293	0.289

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (47)

表3-2

			實例14	實例15	實例16
改質酚類樹脂	實例3 實例4 實例5 實例7 實例8 實例9 實例10 比較例1	重量份 重量份 重量份 重量份 重量份 重量份 重量份 重量份	9.84	10.05	9.80
環氧樹脂	YX-4000H	重量份	14.22	14.01	14.26
固化加速劑	TPP	重量份	0.49	0.49	0.49
熔凝砂石	CRS1102-GT200T	重量份	75	75	75
巴西棕櫚蠟		重量份	0.25	0.25	0.25
碳黑		重量份	0.20	0.20	0.20
膠凝時間		(170℃/秒)	53	55	46
恰在模製後之蕭氏硬度		-	64	70	67
玻璃轉移溫度 (Tg)		(℃)	122	120	132
撓曲強度	室溫	(kgf/mm ²)	12	16	12
撓曲模數	室溫	(kgf/mm ²)	1840	1950	1920
吸濕性	85℃/85% -72小時	(wt. %)	0.193	0.185	0.194
	85℃/85% -168小時	(wt. %)	0.286	0.270	0.285

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (48)

表 3-3

			實例 17	比較例 2
改質酚類樹脂	實例 3 實例 4 實例 5 實例 7 實例 8 實例 9 實例 10 比較例 1	重量份 重量份 重量份 重量份 重量份 重量份 重量份 重量份	9.17	9.48
環氧樹脂	YX-4000H	重量份	14.89	14.58
固化加速劑	TPP	重量份	0.49	0.49
熔凝砂石	CRS1102-GT200T	重量份	75	75
巴西棕櫚蠟		重量份	0.25	0.25
碳黑		重量份	0.20	0.20
膠凝時間		(170℃/秒)	46	60
恰在模製後之蕭氏硬度		-	75	77
玻璃轉移溫度 (T _g)		(℃)	120	140
撓曲強度 撓曲模數	室溫	(kgf/mm ²)	16	15
	室溫	(kgf/mm ²)	1950	1800
吸濕性	85℃/85% -72小時	(wt.%)	0.200	0.220
	85℃/85% -168小時	(wt.%)	0.290	0.316

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (49)

表4-1

			實例18	實例19	實例20
改質酚類樹脂	實例1 實例2 實例3 實例6 實例8 實例10 比較例1	重量份 重量份 重量份 重量份 重量份 重量份 重量份	9.39	9.19	9.19
環氧樹脂	EOCN1020	重量份	14.91	15.11	15.11
固化加速劑	TPP	重量份	0.25	0.25	0.25
熔凝砂石	CRS1102-GT200T	重量份	75	75	75
巴西棕櫚蠟		重量份	0.25	0.25	0.25
碳黑		重量份	0.20	0.20	0.20
膠凝時間		(170℃/秒)	44	50	55
恰在模製後之蕭氏硬度		-	85	85	85
玻璃轉移溫度(Tg)		(℃)	169	167	160
撓曲強度	室溫	(kgf/mm ²)	17	19	18
撓曲模數	室溫	(kgf/mm ²)	1880	1900	1900
吸濕性	85℃/85%-72小時	(wt. %)	0.217	0.207	0.200
	85℃/85%-168小時	(wt. %)	0.315	0.306	0.300

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

長

訂

五、發明說明(50)

表4-2

			實例21	實例22
改質酚類樹脂	實例1 實例2 實例3 實例6 實例8 實例10 比較例1	重量份 重量份 重量份 重量份 重量份 重量份 重量份	9.48	10.10
環氧樹脂	EOCN1020	重量份	14.82	14.20
固化加速劑	TPP	重量份	0.25	0.25
熔凝砂石	CRS1102-GT200T	重量份	75	75
巴西棕櫚蠟		重量份	0.25	0.25
碳黑		重量份	0.20	0.20
膠凝時間		(170℃/秒)	56	65
恰在模製後之蕭氏硬度		-	85	83
玻璃轉移溫度(Tg)		(℃)	160	145
撓曲強度 撓曲模數	室溫	(kgf/mm ²)	18	19
	室溫	(kgf/mm ²)	1890	1900
吸濕性	85℃/85%-72小時	(wt.%)	0.192	0.175
	85℃/85%-168小時	(wt.%)	0.289	0.258

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

食

五、發明說明 (51)

表 4-3

			實例 23	比較例 3
改質酚類樹脂	實例 1 實例 2 實例 3 實例 6 實例 8 實例 10 比較例 1	重量份 重量份 重量份 重量份 重量份 重量份 重量份	9.19	9.53
環氧樹脂	EOCN1020	重量份	15.11	14.77
固化加速劑	TPP	重量份	0.25	0.25
熔凝砂石	CRS1102-GT200T	重量份	75	75
巴西棕櫚蠟		重量份	0.25	0.25
碳黑		重量份	0.20	0.20
膠凝時間		(170℃/秒)	57	40
恰在模製後之蕭氏硬度		-	85	85
玻璃轉移溫度 (T _g)		(℃)	158	169
撓曲強度 撓曲模數	室溫	(kgf/mm ²)	18	18
	室溫	(kgf/mm ²)	1900	1800
吸濕性	85℃/85% -72小時	(wt. %)	0.198	0.235
	85℃/85% -168小時	(wt. %)	0.296	0.344

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (52)

表 5-1

		實例 24	實例 25	實例 26	實例 27
粉末狀改質酚類樹脂之量	(克)	100	100	100	100
清漆改質酚類樹脂之量	(克)	-	-	-	-
α -萘酚之量	(克)	250	250	250	250
β -萘酚之量	(克)	-	-	-	-
酚 量	(克)	-	-	-	-
酸觸媒之量	(克)	5	5	5	5
反應溫度	($^{\circ}\text{C}$)	120	140	160	180
反應時間	(分鐘)	120	120	120	120
稀釋溶劑	-	MIBK	MIBK	MIBK	MIBK
反應產物之量	(克)	230	243	250	258
於 150 $^{\circ}\text{C}$ 下之黏度 (ICI 黏度計)	(泊)	4.4	4	2	1.2
數目平均分子量 (GPC)	-	535	486	428	370
OH 當量	-	185	180	178	176

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (53)

表 5-2

		實 例 28	實 例 29	實 例 30
粉末狀改質酚類樹脂之量	(克)	100	100	-
清漆改質酚類樹脂之量	(克)	-	-	200
α -萘酚之量	(克)	101	-	250
β -萘酚之量	(克)	-	200	-
酚 量	(克)	132	-	-
酸觸媒之量	(克)	5	5	5
反應溫度	($^{\circ}\text{C}$)	160	140	120
反應時間	(分鐘)	60	60	120
稀釋溶劑	-	甲苯/MIBK	MIBK	MIBK
反應產物之量	(克)	220	220	230
於 150 $^{\circ}\text{C}$ 下之黏度 (ICI 黏度計)	(泊)	4.1	4.3	4.4
數目平均分子量 (GPC)	-	563	560	523
OH 當量	-	149	185	185

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (54)

表6-1

			實例31	實例32	實例33
改質酚類樹脂	實例 4	重 量 份	11.71	11.54	11.49
	實例24	重 量 份			
	實例25	重 量 份			
	實例26	重 量 份			
	實例27	重 量 份			
	實例28	重 量 份			
	實例29	重 量 份			
	實例30	重 量 份			
環氧樹脂	YX-4000H	重 量 份	12.35	12.52	12.57
固化加速劑	TPP	重 量 份	0.49	0.49	0.49
熔凝砂石	CRS1102-GT200T	重 量 份	75	75	75
巴西棕櫚蠟		重 量 份	0.25	0.25	0.25
碳黑		重 量 份	0.20	0.20	0.20
膠凝時間		(170℃/秒)	45	47	50
恰於模製後之蕭氏硬度		-	73	73	73
玻璃轉移溫度(Tg)		(℃)	162	160	158
撓曲強度 撓曲模數	室溫	(kgf/mm ²)	16	15	15
	室溫	(kgf/mm ²)	1870	1820	1830
吸濕性	85℃/85% - 72小時	(wt. %)	0.159	0.154	0.149
	85℃/85% -168小時	(wt. %)	0.230	0.220	0.212

$$\frac{11.7 + 11.54}{2} = 11.62$$

$$= 11.62 \times 0.95 = 11.04$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (55)

表6-2

			實例34	實例35	實例36
改質酚類樹脂	實例 4 實例24 實例25 實例26 實例27 實例28 實例29 實例30	重 量 份 重 量 份 重 量 份 重 量 份 重 量 份 重 量 份 重 量 份 重 量 份	11.42	10.41	11.71
環氧樹脂	YX-4000H	重 量 份	12.64	13.65	12.35
固化加速劑	TPP	重 量 份	0.49	0.49	0.49
熔凝砂石	CRS1102-GT200T	重 量 份	75	75	75
巴西棕櫚蠟		重 量 份	0.25	0.25	0.25
碳黑		重 量 份	0.20	0.20	0.20
膠凝時間		(170℃/秒)	54	53	58
恰於模製後之蕭氏硬度		-	71	67	67
玻璃轉移溫度(Tg)		(℃)	158	144	152
撓曲強度	室溫	(kgf/mm ²)	16	16	13
撓曲模數	室溫	(kgf/mm ²)	1850	1800	1770
吸濕性	85℃/85% - 72小時	(wt. %)	0.135	0.190	0.148
	85℃/85% - 168小時	(wt. %)	0.198	0.273	0.219

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (56)

表6-3

			實 例 37	實 例 38
改質酚類樹脂	實例 4	重 量 份	11.71	5.18 5.18
	實例24	重 量 份		
	實例25	重 量 份		
	實例26	重 量 份		
	實例27	重 量 份		
	實例28	重 量 份		
	實例29	重 量 份		
	實例30	重 量 份		
環氧樹脂	YX-4000H	重 量 份	12.35	13.71
固化加速劑	TPP	重 量 份	0.49	0.49
熔凝矽石	CRS1102-GT200T	重 量 份	75	75
巴西棕櫚蠟		重 量 份	0.25	0.25
碳黑		重 量 份	0.20	0.20
膠凝時間		(170℃/秒)	45	47
恰於模製後之蕭氏硬度		-	73	70
玻璃轉移溫度 (Tg)		(℃)	161	140
撓曲強度	室溫	(kgf/mm ²)	16	14
撓曲模數	室溫	(kgf/mm ²)	1860	1850
吸濕性	85℃/85% - 72小時	(wt. %)	0.158	0.183
	85℃/85% - 168小時	(wt. %)	0.229	0.260

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (57)

表7-1

			實例39	實例40	實例41
改質酚類樹脂	實例24	重 量 份	11.76	11.59	11.54
	實例25	重 量 份			
	實例26	重 量 份			
	實例27	重 量 份			
	實例28	重 量 份			
	實例29	重 量 份			
	實例30	重 量 份			
環氧樹脂	EOCN1020	重 量 份	12.54	12.71	12.76
固化加速劑	TPP	重 量 份	0.25	0.25	0.25
熔凝砂石	CRS1102-GT200T	重 量 份	75	75	75
巴西棕櫚蠟		重 量 份	0.25	0.25	0.25
碳黑		重 量 份	0.20	0.20	0.20
膠凝時間		(170℃/秒)	42	44	48
恰於模製後之蕭氏硬度		-	84	83	82
玻璃轉移溫度 (T _g)		(℃)	189	187	185
撓曲強度 撓曲模數	室溫	(kgf/mm ²)	18	17	17
	室溫	(kgf/mm ²)	1900	1890	1800
吸濕性	85℃/85% - 72小時	(wt. %)	0.164	0.152	0.146
	85℃/85% - 168小時	(wt. %)	0.237	0.224	0.220

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (58)

表7-2

			實 例 42	實 例 43
改質酚類樹脂	實例24	重 量 份	11.47	10.47
	實例25	重 量 份		
	實例26	重 量 份		
	實例27	重 量 份		
	實例28	重 量 份		
	實例29	重 量 份		
	實例30	重 量 份		
環氧樹脂	EOCN1020	重 量 份	12.83	13.83
固化加速劑	TPP	重 量 份	0.25	0.25
熔凝砂石	CRS1102-GT200T	重 量 份	75	75
巴西棕櫚蠟		重 量 份	0.25	0.25
碳黑		重 量 份	0.20	0.20
膠凝時間		(170℃/秒)	49	48
恰於模製後之蕭氏硬度		-	80	77
玻璃轉移溫度(Tg)		(℃)	184	175
撓曲強度	室溫	(kgf/mm ²)	16	18
撓曲模數	室溫	(kgf/mm ²)	1790	1800
吸濕性	85℃/85% - 72小時	(wt. %)	0.128	0.203
	85℃/85% - 168小時	(wt. %)	0.189	0.297

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (59)

表7-3

			實 例 44	實 例 45
改質酚類樹脂	實例24	重 量 份	11.76	11.76
	實例25	重 量 份		
	實例26	重 量 份		
	實例27	重 量 份		
	實例28	重 量 份		
	實例29	重 量 份		
	實例30	重 量 份		
環氧樹脂	EOCN1020	重 量 份	12.54	12.54
固化加速劑	TPP	重 量 份	0.25	0.25
熔凝砂石	CRS1102-GT200T	重 量 份	75	75
巴西棕櫚蠟		重 量 份	0.25	0.25
碳黑		重 量 份	0.20	0.20
膠凝時間		(170℃/秒)	54	42
恰於模製後之蕭氏硬度		-	74	85
玻璃轉移溫度(Tg)		(℃)	178	188
撓曲強度	室溫	(kgf/mm ²)	14	18
撓曲模數	室溫	(kgf/mm ²)	1760	1890
吸濕性	85℃/85% - 72小時	(wt. %)	0.151	0.165
	85℃/85% - 168小時	(wt. %)	0.218	0.236

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

四、中文發明摘要(發明之名稱：製造高度反應性及低黏度之改質酚)

類樹脂之方法

一種製造高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之方法，包括下列步驟：

1) 在酸觸媒存在下將石油重油或瀝青、甲醛聚合物、及酚予以聚縮合，以製備改質酚類樹脂，

其中，在酸觸媒存在下，將含有石油重油或瀝青與甲醛聚合物之混合物攪拌加熱，該甲醛聚合物之莫耳數比(以甲醛表示)對該石油重油或瀝青之莫耳數比為1至15，該觸媒之使用量，以石油重油或瀝青、甲醛聚合物與酚之總量計之，為0.1至30重量%，及

在攪拌加熱下將酚逐漸添加至混合物中，直至該酚之

英文發明摘要(發明之名稱：PROCESS FOR PRODUCING HIGHLY REACTIVE LOW-VISCOSITY MODIFIED PHENOLIC RESINS)

A process for producing a highly reactive low-viscosity modified phenolic resin comprising the steps of:

1) polycondensating a petroleum heavy oil or pitch, a formaldehyde polymer, and a phenol in the presence of an acid catalyst to prepare a modified phenolic resin;

wherein a mixture containing the petroleum heavy oil or pitch and the formaldehyde polymer in a ratio of the number of moles, in terms of formaldehyde, of the formaldehyde polymer to that of the petroleum heavy oil or pitch of 1 to 15 is heated under agitation in the presence of an acid catalyst, wherein the acid catalyst is used in an amount of 0.1 to 30 % by weight, relative to the total weight of the petroleum heavy oil or pitch, the formaldehyde polymer and the phenol, and

the phenol is gradually added to the mixture while being heated under agitation until a ratio of the number of moles of the phenol to that of the petroleum heavy oil or pitch of 0.3 to 5 to thereby effect the polycondensation of the petroleum heavy oil or pitch, the formaldehyde polymer and the phenol leading to the preparation of the modified phenolic resin,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：製造高度反應性及低黏度之改質酚)

類樹脂之方法

一種製造高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之方法，包括下列步驟：

1) 在酸觸媒存在下將石油重油或瀝青、甲醛聚合物、及酚予以聚縮合，以製備改質酚類樹脂，

其中，在酸觸媒存在下，將含有石油重油或瀝青與甲醛聚合物之混合物攪拌加熱，該甲醛聚合物之莫耳數比(以甲醛表示)對該石油重油或瀝青之莫耳數比為1至15，該觸媒之使用量，以石油重油或瀝青、甲醛聚合物與酚之總量計之，為0.1至30重量%，及

在攪拌加熱下將酚逐漸添加至混合物中，直至該酚之

英文發明摘要(發明之名稱：PROCESS FOR PRODUCING HIGHLY REACTIVE LOW-VISCOSITY MODIFIED PHENOLIC RESINS)

A process for producing a highly reactive low-viscosity modified phenolic resin comprising the steps of:

1) polycondensating a petroleum heavy oil or pitch, a formaldehyde polymer, and a phenol in the presence of an acid catalyst to prepare a modified phenolic resin;

wherein a mixture containing the petroleum heavy oil or pitch and the formaldehyde polymer in a ratio of the number of moles, in terms of formaldehyde, of the formaldehyde polymer to that of the petroleum heavy oil or pitch of 1 to 15 is heated under agitation in the presence of an acid catalyst, wherein the acid catalyst is used in an amount of 0.1 to 30 % by weight, relative to the total weight of the petroleum heavy oil or pitch, the formaldehyde polymer and the phenol, and

the phenol is gradually added to the mixture while being heated under agitation until a ratio of the number of moles of the phenol to that of the petroleum heavy oil or pitch of 0.3 to 5 to thereby effect the polycondensation of the petroleum heavy oil or pitch, the formaldehyde polymer and the phenol leading to the preparation of the modified phenolic resin,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

莫耳數對該石油重油或瀝青之莫耳數之比為0.3至5為止，因而使石油重油或瀝青、甲醛聚合物、及酚進行聚縮合而製備改質酚類樹脂，

其中，攪拌加熱係於50至160℃進行0.5至10小時；及

2)在酸觸媒存在下，於高於120℃及不高於200℃之溫度下，將所得改質酚類樹脂與酚反應15分鐘至2.0小時而降低改質酚類樹脂之分子量，

其中，該酚及該酸觸媒之添加量，以每100重量份之改質酚類樹脂計，分別為100至300重量份及0.1至15重量份。

依本方法所得之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂與環氧樹脂具有高度反應性且具有低樹脂熔融黏度。此外，可使用此樹脂與環氧樹脂混合而製造具有良好模製性與頗低吸濕性之模製材料。

英文發明摘要(發明之名稱:)

said heating under agitation is conducted at 50 to 160°C for 0.5 to 10 hours; and

2) reacting the resultant modified phenolic resin with a phenol at a temperature higher than 120°C and not more than 200°C for 15 minutes to 2.0 hours in the presence of the acid catalyst to lower the molecular weight of the modified phenolic resin,

wherein the phenol and the acid catalyst are employed, per 100 parts by weight of the modified phenolic resin, in an amount of from 100 to 300 parts and 0.1 to 15 parts by weight, respectively.

The highly reactive low-viscosity modified phenolic resin obtained according to this process has high reactivity with epoxy resins and low resin melt viscosity. In addition, this resin can be used for producing a molding material having good moldability and considerably low moisture absorption when combined with an epoxy resin.

第 86101320 號專利申請案

申請專利範圍修正本

(89 年 3 月 27 日)

1. 一種製造高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之方法，包括下列步驟：

1) 在酸觸媒存在下將石油重油或瀝青、甲醛聚合物、及酚予以聚縮合，以製備改質酚類樹脂，

其中，在酸觸媒存在下，將含有石油重油或瀝青與甲醛聚合物之混合物攪拌加熱，該甲醛聚合物之莫耳數比(以甲醛表示)對該石油重油或瀝青之莫耳數比為 1 至 15，該觸媒之使用量，以石油重油或瀝青、甲醛聚合物與酚之總量計之，為 0.1 至 30 重量%，及

在攪拌加熱下將酚逐漸添加至混合物中，直至該酚之莫耳數對該石油重油或瀝青之莫耳數之比為 0.3 至 5 為止，因而使石油重油或瀝青、甲醛聚合物、及酚進行聚縮合而製備改質酚類樹脂，

其中，攪拌加熱係於 50 至 160°C 進行 0.5 至 10 小時；及

2) 在酸觸媒存在下，於高於 120°C 及不高於 200°C 之溫度下，將所得改質酚類樹脂與酚反應 15 分鐘至 2.0 小時而降低改質酚類樹脂之分子量，

其中，該酚及該酸觸媒之添加量，以每 100 重量份之改質酚類樹脂計，分別為 100 至 300 重量份及 0.1 至 15 重量份。

2. 如申請專利範圍第1項之製造高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之方法，其中在分子量降低步驟中使用羥基苯化合物作為酚。
3. 如申請專利範圍第1項之製造高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之方法，其中在分子量降低步驟中使用羥基萘化合物作為酚。
4. 如申請專利範圍第1至3項任一項之製造高度反應性低黏度之改質酚類樹脂之方法，其中係使用：
 - (i)含有選自由各具有至多10個碳原子之脂族或脂環族所組成組群之至少一種化合物之溶劑，及/或
 - (ii)可以以0.1或更小之溶解度溶解聚縮合反應中所使用之酸觸媒及主要部分之改質酚類樹脂之萃取溶劑，

處理聚縮合步驟中所得之改質酚類樹脂，以移除觸媒殘餘物及作為交聯劑之甲醛聚合物，其中所得之改質酚類樹脂係供分子量降低步驟之用。
5. 一種以改質酚類樹脂為主之模製材料，包括：(A)如申請專利範圍第1至4項任一項之方法所得之於150℃下具有樹脂熔融黏度0.2至4.5泊之高度反應性低黏度之改質酚類樹脂，及選自由縮水甘油醚、縮水甘油酯、縮水甘油胺、混合之脂環族環氧樹脂及其混合物所組成組群之(B)環氧樹脂，其中高度反應性低黏度之改質酚類樹脂(A)與環氧樹脂(B)係以10:90至90:10重量份之比例混合。

6. 如申請專利範圍第5項之以改質酚類樹脂為主之模製材料，其中高度反應性低黏度之改質酚類樹脂於150℃下具有樹脂熔融黏度0.2至3.0泊。
7. 如申請專利範圍第5項之以改質酚類樹脂為主之模製材料，其中高度反應性低黏度之改質酚類樹脂於150℃下具有樹脂熔融黏度1.0至4.5泊。
8. 如申請專利範圍第5項之以改質酚類樹脂為主之模製材料，又包括(C)固化劑及/或固化加速劑，及(D)無機填料。
9. 如申請專利範圍第5至8項任一項之以改質酚類樹脂為主之模製材料，係經模製而製得供電氣或電子零件用之材料。
10. 如申請專利範圍第5至8項任一項之以改質酚類樹脂為主之模製材料，係用於製造半導體密封件。