

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 6 月 16 日 (16.06.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/090857 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 59/66 (2006.01) C08J 11/18 (2006.01)
C08G 59/56 (2006.01) C08J 11/16 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) B32B 15/092 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/079967
- (22) 国际申请日: 2015 年 5 月 27 日 (27.05.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410765220.3 2014 年 12 月 11 日 (11.12.2014) CN
- (71) 申请人: 广东生益科技股份有限公司 (SHENGYI TECHNOLOGY CO.,LTD.) [CN/CN]; 中国广东省东莞市松山湖高新技术产业开发区工业西路 5 号, Guangdong 523808 (CN)。
- (72) 发明人: 邓华阳 (DENG, Huayang); 中国广东省东莞市松山湖高新技术产业开发区工业西路 5 号, Guangdong 523808 (CN)。 黄增彪 (HUANG, Zengbiao); 中国广东省东莞市松山湖高新技术产业开发区工业西路 5 号, Guangdong 523808 (CN)。 刘潜发 (LIU, Qianfa); 中国广东省东莞市松山湖高新技术产业开发区工业西路 5 号, Guangdong 523808 (CN)。 杨中强 (YANG, Zhongqiang); 中国广东省东莞市松山湖高新技术产业开发区工业西路 5 号, Guangdong 523808 (CN)。 王鹏 (WANG, Peng); 中国广东省东

莞市松山湖高新技术产业开发区工业西路 5 号, Guangdong 523808 (CN)。

- (74) 代理人: 北京品源专利代理有限公司 (BEYOND ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市海淀区莲花池东路 39 号西金大厦 6 层, Beijing 100036 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: DEGRADABLE RESIN COMPOSITION, AND PREPREG, LAMINATE AND COPPER CLAD LAMINATE USING SAME, AND DEGRADING METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种可降解的树脂组合物及使用它的预浸料、层压板、覆铜板及其降解方法

(57) Abstract: Disclosed are a resin composition, and prepreg, laminate and copper clad laminate using the same, and degrading method thereof, the resin composition comprising: an epoxy resin, a degradable amine curing agent, a degradable mercaptan curing agent and an inorganic filler. A copper clad laminate manufactured by the resin composition comprises several pieces of stacked prepreg, and copper foil arranged at one side or two sides of stacked prepreg, each of the prepreg comprising a reinforced material and the resin composition adhered thereon after soaking and drying. The present invention mixes the degradable amine curing agent and the degradable mercaptan curing agent to obtain a curing system having an adjustable reaction rate, thus facilitating process control when manufacturing the copper clad laminate, and the manufactured copper clad laminate has high overall performance and is completely degradable, thus recycling and reusing each of the effective components.

(57) 摘要: 本发明涉及一种树脂组合物以及使用它的预浸料、层压板、覆铜板及其降解方法。该树脂组合物包括: 环氧树脂、可降解胺固化剂、可降解硫醇固化剂以及无机填料。使用其制作的覆铜板, 包括数张叠合的预浸料, 及设于叠合后的预浸料一侧或两侧的铜箔, 每一预浸料包括增强材料及通过含浸干燥之后附着在增强材料上的树脂组合物。本发明采用可降解胺固化剂与可降解硫醇固化剂复配, 得到反应速率可调控的固化体系, 便于覆铜板制造过程中的工艺控制, 制得的覆铜板综合性能佳, 可完全降解, 并实现各有效组份的回收再利用。

WO 2016/090857 A1

一种可降解的树脂组合物及使用它的预浸料、层压板、覆铜板及其降解方法

技术领域

本发明涉及一种树脂组合物，尤其涉及一种可降解的树脂组合物以及使用它的预浸料、层压板、覆铜板及其降解方法。

背景技术

覆铜板是印制电路板（PCB）的原材料，PCB 是电子工业的基础，是各类电子产品不可或缺的重要元器件。随着电子产品的升级和换代更新，废弃的 PCB 越来越多，这些废旧的 PCB 在自然条件下，其中的有害成分可以通过水、大气、土壤进入环境，给环境造成潜在的、长期的危害，而且这些危害具有不可恢复性，因此，必须对其进行科学合理的回收，废旧 PCB 的回收逐渐成为一个新兴的产业。

目前，覆铜板或 PCB 的回收按照原理来分可以分为化学回收法和物理回收法，主要方法有直接掩埋法、焚烧法、酸洗和裂解等方法，但这些方法都有有毒物质释放，易对空气或土壤等环境造成二次污染。目前国际上推行最佳回收方法为物理方法，既采用先粉碎后根据金属和非金属的比重不一样，在密闭的系统中用风机鼓风将金属粉末和非金属粉末进行分离，这种方法要求对此多次粉碎，粉碎后的粉末甚至要达到微米级才能确保金属和非金属的分离，此方法能耗和噪音大，对设备要求高且回收不完全。

CN 1483754 公开了一种热固性环氧树脂复合材料的化学回收方法，其是采用强硝酸溶液降解热固性环氧树脂，对容器的腐蚀大，且回收效益低。CN 101519505 公开了一种高温水相分离热固性环氧树脂或其复合材料的方法，其是使用杂多酸作为催化剂催化环氧树脂降解，对回收物的性能影响大。

对于可降解的环氧固化体系虽然有报道，但在覆铜板中的应用却未见报道。CN 103249712 A 介绍了合成可降解的聚胺或聚硫醇，可以用来固化环氧树脂，并可用在碳纤维复合材料领域，但若应用到覆铜板领域还需要进行相关复配。该专利中的可降解的聚胺固化活性低，为了不影响其降解性能，还不能添加咪唑类等固化剂促进剂，故会导致胶水的凝胶化时间过长，不利于覆铜板的工艺控制和固化；而可降解的聚硫醇类固化活性高，潜伏性差，也不利于在覆铜板中的应用。

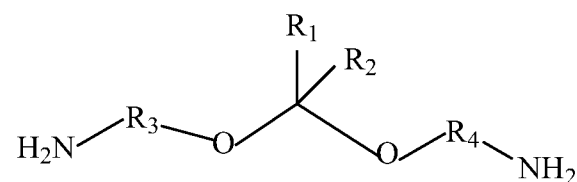
发明内容

针对已有技术的问题，本发明的目的在提供一种可降解的树脂组合物及使用它的预浸料、层压板以及覆铜板。本发明采用不同活性的可降解胺固化剂和可降解硫醇固化剂进行合理的复配，在不添加固化促进剂的条件下，使得树脂组合物的反应活性得到了有效控制，使其能适配于覆铜板的制造工艺，制得综合性能优异的可降解覆铜板。

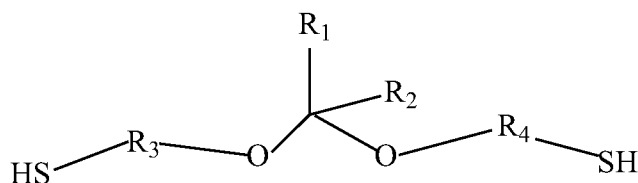
为了达到上述目的，本发明采用了如下技术方案：

一种可降解树脂组合物，其包括：环氧树脂、可降解胺固化剂、可降解硫醇固化剂以及无机填料；

其中，所述可降解胺固化剂具有如下结构：



所述可降解硫醇固化剂具有如下结构：



其中：

R_1 和 R_2 独立地选自氢原子、烷基、环烷基、杂环基、杂环烷基、烯基、环烯基、芳香基、杂芳香基、烷杂烷基、炔基、亚烃基、亚烃杂亚烃基、亚烯基、亚烃杂亚烯基、亚炔基或亚烃杂亚炔基中的任意一种；

R_1 和 R_2 可以相同，也可以不同；

R_1 和 R_2 可以与共同相邻的碳原子在同一个环结构中，也可以不在同一个环结构中。

R_3 和 R_4 独立地选自亚烃基、亚烃杂亚烃基、亚烯基、亚烯杂亚烯基、亚烃杂亚烯基、亚炔基、环烷撑基、亚烃环烷撑基、亚烃环烷撑亚烃基、亚烯环烷撑基、亚烯环烷撑亚烯基、亚烃环烷撑亚烯基、亚炔环烷撑基、亚炔环烷撑亚炔基、杂环烷撑基、亚烃杂环烷撑基、亚烃杂环烷亚烃基、亚烯杂环烷撑基、亚烯杂环烷亚烯基、亚烃杂环烷亚烯基、亚炔杂环烷撑基、亚炔杂环烷亚炔基、芳香撑基、亚烃芳香撑基、亚烃芳香撑亚烃基、亚烯芳香撑基、亚烯芳香撑亚烯基、亚炔芳香撑基、亚炔芳香撑亚炔基、杂芳香撑基、亚烃杂芳香撑基、亚烃杂芳香撑亚烃基、亚烯杂芳香撑基、亚烯杂芳香撑亚烯基、亚炔杂芳香撑基、亚炔杂芳香撑亚炔基、1,4-烷基取代哌嗪、羰基或硫

代羰基中的任意一种；

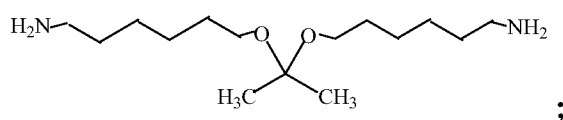
R_3 和 R_4 可以相同，也可以不同。

优选地，环氧树脂选自双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、联苯型环氧树脂、异氰酸酯改性环氧树脂、邻甲酚类环氧树脂、萘类环氧树脂、脂环族类环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂、聚乙二醇型环氧树脂、三官能团环氧树脂、四官能团环氧树脂、双环戊二烯类环氧树脂或酚醛型环氧树脂中的任意一种或者至少两种的混合物。

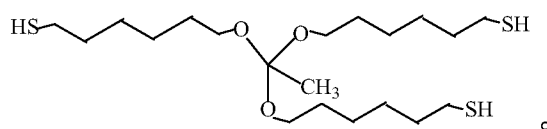
优选地，所述无机填料为二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氢氧化铝、氢氧化镁、勃姆石、氮化铝、氮化硼、碳化硅、二氧化钛、高岭土、碳酸钙或滑石粉中的任意一种或者至少两种的混合物。

优选地，所述环氧树脂与可降解固化剂的比值，环氧树脂中的环氧基摩尔数与可降解胺及硫醇固化剂中的总的活泼氢摩尔数的比值为 0.8~1.2，例如 0.83、0.86、0.89、0.92、0.95、0.98、1.01、1.04、1.07、1.10、1.13、1.16 或 1.19，可降解胺固化剂中活泼氢的摩尔数与可降解硫醇固化剂中的活泼氢摩尔数之比为 0.5~4.0，例如 0.9、1.3、1.7、2.1、2.5、2.9、3.3、3.7 或 3.9，进一步优选 1.0~2.0。

优选地，所述可降解胺固化剂为：



所述可降解硫醇固化剂为：



以包含无机填料的树脂组合物为 100 重量份计，所述无机填料的添加量为 0-30 重量份，例如 4 重量份、8 重量份、12 重量份、16 重量份、20 重量份、24

重量份或 28 重量份。

本发明所述的“包括”，意指其除所述组份外，还可以包括其他组份，这些其他组份赋予所述树脂组合物不同的特性。除此之外，本发明所述的“包括”，还可以替换为封闭式的“为”或“由……组成”。

例如，所述树脂组合物还可以含有各种添加剂，作为具体例，可以举出阻燃剂、抗氧剂、热稳定剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、颜料、着色剂或润滑剂等。这些各种添加剂可以单独使用，也可以两种或者两种以上混合使用。

本发明的目的之二在于提供一种树脂胶液，其是将如上所述的树脂组合物溶解或分散在溶剂中得到。

作为本发明中的溶剂，没有特别限定，作为具体例，可以举出甲醇、乙醇、丁醇等醇类，乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙二醇-甲醚、卡必醇、丁基卡必醇等醚类，丙酮、丁酮、甲基乙基甲酮、甲基异丁基甲酮、环己酮等酮类，甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族烃类，乙氧基乙基乙酸酯、醋酸乙酯等酯类，N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等含氮类溶剂。上述溶剂可以单独使用一种，也可以两种或者两种以上混合使用，优选甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族烃类溶剂与丙酮、丁酮、甲基乙基甲酮、甲基异丁基甲酮、环己酮等酮类溶剂混合使用。

本发明的目的之三在于提供一种预浸料，其包括增强材料及通过含浸干燥后附着在增强材料上的如上所述的树脂组合物。

本发明的目的之四在于提供一种层压板，所述层压板含有至少一张如上所述的预浸料。

本发明的目的之五在于提供一种覆铜箔层压板，所述覆铜箔层压板包括至少一张叠合的如上所述的预浸料及压覆在叠合后的预浸料的一侧或两侧的铜

箔。

示例行的覆铜箔层压板的制备方法为：

通过溶剂将所述树脂组合物溶解后，浸润玻纤布，烘烤制成预浸料，再将预浸料与铜箔压合，即制得环氧玻纤布基覆铜板。

本发明的目的之六在于提供一种覆铜箔层压板的降解方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 将覆铜箔层压板蚀刻掉铜箔，得到铜的回收液；

(2) 将蚀刻后铜箔后的芯板置于有机溶剂中，用盐酸调节 pH 值为 4~6，在 100-140℃，保持 2~4h，树脂完全降解，得到增强材料和降解液，对降解液进行过滤分离，得到无机填料和树脂溶液；

(3) 用氢氧化钠或氢氧化钾调节树脂溶液的 pH 值为 6-8，树脂析出，过滤干燥后，得到线性树脂。

线性树脂为三维网状的环氧固化物断链后形成的二维线性树脂。

通过上述方法实现了对覆铜箔层压板中的有效组分的高效、绿色的回收再利用。

与已有技术相比，本发明具有如下有益效果：

本发明采用不同活性的可降解胺固化剂和可降解硫醇固化剂进行合理的复配，在不添加固化促进剂的条件下，使得树脂组合物的反应活性得到了有效控制，使其能适配于覆铜板的制造工艺，能制得综合性能优异的可降解覆铜板。并且，本发明实现了对覆铜板的绿色回收，制造工艺简便可控。

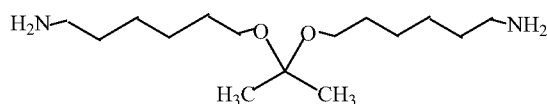
具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

实施例 1

双酚 A 环氧树脂, DER530, 环氧当量为 430g/mol, DOW CHEMICAL

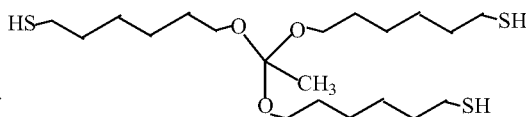
可降解胺固化剂



, 按照 CN 103249712 A

的方法制得。

可降解硫醇固化剂



, 按照 CN 103249712 A

的方法制得。

硅微粉, DS1032, 连云港东海硅微粉有限公司

丁酮, 兰州石化有限公司

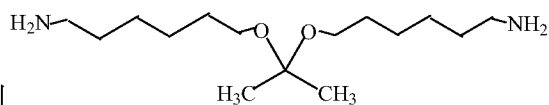
取上述双酚 A 环氧树脂 125 份, 可降解胺固化剂 10 份, 可降解硫醇固化剂 21 份, 硅微粉 60 份, 丁酮 133.3 份, 混合得到分散均匀的胶液, 测试胶液的凝胶化时间 (GT) 为 225s, 将 2116 玻璃纤维布浸入到组合物中进行上胶, 在 155℃烘箱中, 烘烤 3min, 制得预浸料。

再将数张上述预浸料叠合, 上下各配 1 张 35 μm 电解铜箔, 在真空压机中按照既定程序, 在 180℃、压力 35kgf/cm² 的条件下热压 90min, 制成厚度为 0.6mm 的双面覆铜板。

实施例 2

双酚 A 环氧树脂, DER530, 环氧当量为 430g/mol, DOW CHEMICAL

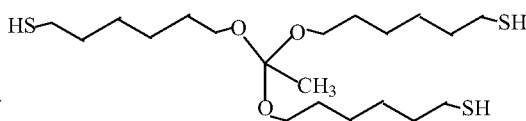
可降解胺固化剂



, 按照 CN 103249712 A

的方法制得。

可降解硫醇固化剂



, 按照 CN 103249712 A

的方法制得。

硅微粉，DS1032，连云港东海硅微粉有限公司

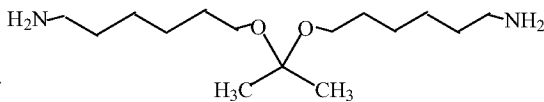
丁酮，兰州石化有限公司

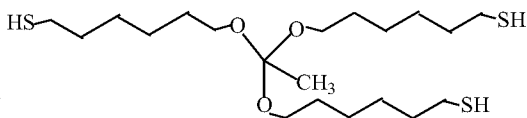
取上述双酚 A 环氧树脂 125 份，可降解胺固化剂 4 份，可降解硫醇固化剂 33 份，硅微粉 60 份，丁酮 133.3 份，混合得到分散均匀的胶液，测试胶液的凝胶化时间 (GT) 为 105s，将 2116 玻璃纤维布浸入到组合物中进行上胶，在 155℃ 烘箱中，烘烤 4min，制得预浸料。

再将数张上述预浸料叠合，上下各配 1 张 35 μm 电解铜箔，在真空压机中按照既定程序，在 180℃、压力 35kgf/cm² 的条件下热压 90min，制成厚度为 0.6mm 的双面覆铜板。

实施例 3

双酚 A 环氧树脂，DER530，环氧当量为 430g/mol，DOW CHEMICAL

可降解胺固化剂 ，按照 CN 103249712 A 的方法制得。

可降解硫醇固化剂 ，按照 CN 103249712 A 的方法制得。

硅微粉，DS1032，连云港东海硅微粉有限公司

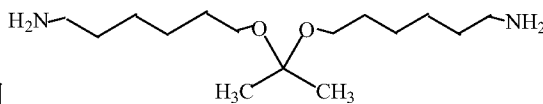
丁酮，兰州石化有限公司

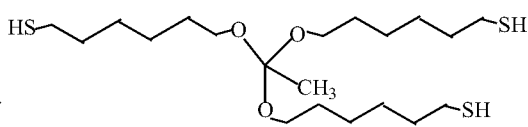
取上述双酚 A 环氧树脂 125 份，可降解胺固化剂 15.9 份，可降解硫醇固化剂 8.2 份，硅微粉 60 份，丁酮 133.3 份，混合得到分散均匀的胶液，测试胶液的凝胶化时间 (GT) 为 420s，将 2116 玻璃纤维布浸入到组合物中进行上胶，在 155℃ 烘箱中，烘烤 5min，制得预浸料。

再将数张上述预浸料叠合，上下各配 1 张 35 μm 电解铜箔，在真空压机中按照既定程序，在 180℃、压力 35kgf/cm² 的条件下热压 90min，制成厚度为 0.6mm 的双面覆铜板。

实施例 4

邻甲酚酚醛环氧树脂，EPON164，环氧当量为 225g/mol，MOMENTIVE

可降解胺固化剂 ，按照 CN 103249712 A 的方法制得。

可降解硫醇固化剂 ，按照 CN 103249712 A 的方法制得。

硅微粉，DS1032，连云港东海硅微粉有限公司

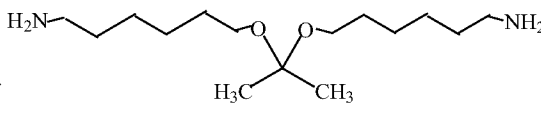
丁酮，兰州石化有限公司

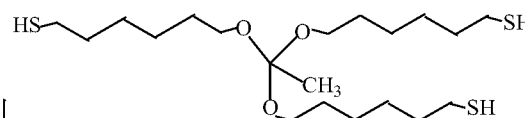
取上述邻甲酚酚醛环氧树脂 100 份，可降解胺固化剂 15.2 份，可降解硫醇固化剂 31.5 份，硅微粉 60 份，丁酮 133.3 份，混合得到分散均匀的胶液，测试胶液的凝胶化时间 (GT) 为 230s，将 2116 玻璃纤维布浸入到组合物中进行上胶，在 155℃烘箱中，烘烤 8min，制得预浸料。

再将数张上述预浸料叠合，上下各配 1 张 35 μm 电解铜箔，在真空压机中按照既定程序，在 180℃、压力 35kgf/cm² 的条件下热压 90min，制成厚度为 0.6mm 的双面覆铜板。

实施例 5

双酚 A 环氧树脂，DER530，环氧当量为 430g/mol，DOW CHEMICAL

可降解胺固化剂  按照 CN 103249712 A 的方法制得。

可降解硫醇固化剂  按照 CN 103249712 A 的方法制得。

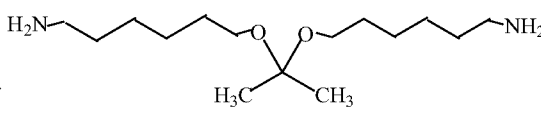
丁酮，兰州石化有限公司

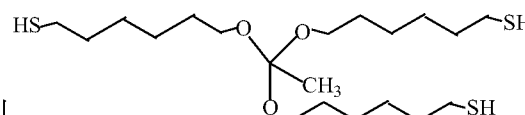
取上述双酚 A 环氧树脂 125 份，可降解胺固化剂 10 份，可降解硫醇固化剂 21 份，丁酮 72 份，混合得到分散均匀的胶液，测试胶液的凝胶化时间 (GT) 为 245s，将 2116 玻璃纤维布浸入到组合物中进行上胶，在 155℃ 烘箱中，烘烤 5min，制得预浸料。

再将数张上述预浸料叠合，上下各配 1 张 35 μm 电解铜箔，在真空压机中按照既定程序，在 180℃、压力 35kgf/cm² 的条件下热压 90min，制成厚度为 0.6mm 的双面覆铜板。

实施例 6

双酚 A 环氧树脂，DER530，环氧当量为 430g/mol，DOW CHEMICAL

可降解胺固化剂  按照 CN 103249712 A 的方法制得。

可降解硫醇固化剂  按照 CN 103249712 A 的方法制得。

硅微粉，DS1032，连云港东海硅微粉有限公司

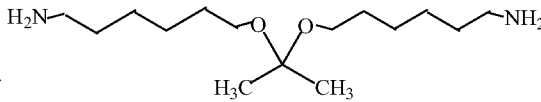
丁酮，兰州石化有限公司

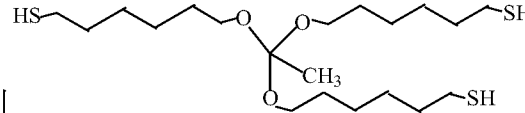
取上述双酚 A 环氧树脂 125 份, 可降解胺固化剂 12.4 份, 可降解硫醇固化剂 26.1 份, 硅微粉 40 份, 丁酮 100 份, 混合得到分散均匀的胶液, 测试胶液的凝胶化时间 (GT) 为 220s, 将 2116 玻璃纤维布浸入到组合物中进行上胶, 在 155℃烘箱中, 烘烤 5min, 制得预浸料。

再将数张上述预浸料叠合, 上下各配 1 张 35 μm 电解铜箔, 在真空压机中按照既定程序, 在 180℃、压力 35kgf/cm² 的条件下热压 90min, 制成厚度为 0.6mm 的双面覆铜板。

实施例 7

双酚 A 环氧树脂, DER530, 环氧当量为 430g/mol, DOW CHEMICAL

可降解胺固化剂  按照 CN 103249712 A 的方法制得。

可降解硫醇固化剂  按照 CN 103249712 A 的方法制得。

硅微粉, DS1032, 连云港东海硅微粉有限公司

丁酮, 兰州石化有限公司

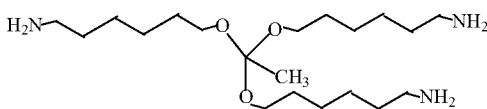
取上述双酚 A 环氧树脂 125 份, 可降解胺固化剂 8.3 份, 可降解硫醇固化剂 17.4 份, 硅微粉 55 份, 丁酮 100 份, 混合得到分散均匀的胶液, 测试胶液的凝胶化时间 (GT) 为 265s, 将 2116 玻璃纤维布浸入到组合物中进行上胶, 在 155℃烘箱中, 烘烤 5min, 制得预浸料。

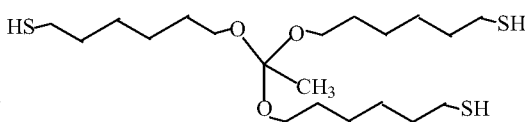
再将数张上述预浸料叠合, 上下各配 1 张 35 μm 电解铜箔, 在真空压机中按照既定程序, 在 180℃、压力 35kgf/cm² 的条件下热压 90min, 制成厚度为

0.6mm 的双面覆铜板。

实施例 8

双酚 A 环氧树脂，DER530，环氧当量为 430g/mol，DOW CHEMICAL

可降解胺固化剂 ，按照 CN 103249712 A 的方法制得。

可降解硫醇固化剂 ，按照 CN 103249712 A 的方法制得。

硅微粉，DS1032，连云港东海硅微粉有限公司

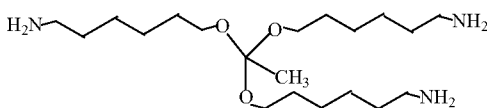
丁酮，兰州石化有限公司

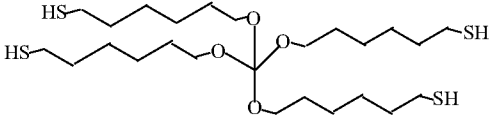
取上述双酚 A 环氧树脂 125 份，可降解胺固化剂 20 份，可降解硫醇固化剂 21 份，硅微粉 60 份，丁酮 133.3 份，混合得到分散均匀的胶液，测试胶液的凝胶化时间（GT）为 330s，将 2116 玻璃纤维布浸入到组合物中进行上胶，在 155℃烘箱中，烘烤 3min，制得预浸料。

再将数张上述预浸料叠合，上下各配 1 张 35 μm 电解铜箔，在真空压机中按照既定程序，在 180℃、压力 35kgf/cm² 的条件下热压 90min，制成厚度为 0.6mm 的双面覆铜板。

实施例 9

双酚 A 环氧树脂，DER530，环氧当量为 430g/mol，DOW CHEMICAL

可降解胺固化剂 ，按照 CN 103249712 A 的方法制得。


 可降解硫醇固化剂，按照 CN 103249712 A 的方法制得。

硅微粉，DS1032，连云港东海硅微粉有限公司

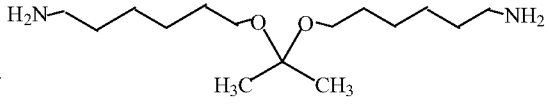
丁酮，兰州石化有限公司

取上述双酚 A 环氧树脂 125 份，可降解胺固化剂 20 份，可降解硫醇固化剂 26 份，硅微粉 60 份，丁酮 133.3 份，混合得到分散均匀的胶液，测试胶液的凝胶化时间（GT）为 330s，将 2116 玻璃纤维布浸入到组合物中进行上胶，在 155℃烘箱中，烘烤 3min，制得预浸料。

再将数张上述预浸料叠合，上下各配 1 张 35 μm 电解铜箔，在真空压机中按照既定程序，在 180℃、压力 35kgf/cm² 的条件下热压 90min，制成厚度为 0.6mm 的双面覆铜板。

比较例 1

双酚 A 环氧树脂，DER530，环氧当量为 430g/mol，DOW CHEMICAL


 可降解胺固化剂，按照 CN 103249712 A 的方法制得。

硅微粉，DS1032，连云港东海硅微粉有限公司

丁酮，兰州石化有限公司

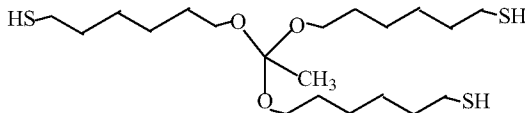
取上述双酚 A 环氧树脂 100 份，可降解胺固化剂 16 份，硅微粉 60 份，丁酮 133.3 份，混合得到分散均匀的胶液，测试胶液的凝胶化时间（GT）为大于 1000s，将 2116 玻璃纤维布浸入到组合物中进行上胶，在 155℃烘箱中，烘烤

15min，制得预浸料。

再将数张上述预浸料叠合，上下各配 1 张 $35\ \mu\text{m}$ 电解铜箔，在真空压机中按照既定程序，在 180°C 、压力 35kgf/cm^2 的条件下热压 90min，制成厚度为 0.6mm 的双面覆铜板。

比较例 2

双酚 A 环氧树脂，DER530，环氧当量为 430g/mol ，DOW CHEMICAL

可降解硫醇固化剂 ，按照 CN 103249712

A 的方法制得。

硅微粉，DS1032，连云港东海硅微粉有限公司

丁酮，兰州石化有限公司

取上述双酚 A 环氧树脂 100 份，可降解硫醇固化剂 33.4 份，硅微粉 60 份，丁酮 133.3 份，混合得到分散均匀的胶液，测试胶液的凝胶化时间 (GT) 为 45s，将 2116 玻璃纤维布浸入到组合物中进行上胶，在 155°C 烘箱中，烘烤 2min，制得预浸料。

再将数张上述预浸料叠合，上下各配 1 张 $35\ \mu\text{m}$ 电解铜箔，在真空压机中按照既定程序，在 180°C 、压力 35kgf/cm^2 的条件下热压 90min，制成厚度为 0.6mm 的双面覆铜板。

覆铜板的降解与回收方法实施例 1-4 和比较例 1-2 都是采用如下方法：将上述制得的覆铜板，先蚀刻掉铜箔，得到可回收的铜回收液，将蚀刻铜箔后的芯板置于乙二醇溶剂中，用盐酸调节 pH 值为 4-6，在 100°C ，保持 2h，树脂完全降解，得到玻璃纤维布和降解液，过滤降解液便可得到填料，往剩下的降解液中滴加氢氧化钠溶液调节 pH 值为 7，树脂组合物便会析出，过滤干燥便得到线

性树脂。从而实现了覆铜板中所有组份的回收。

针对上述制作的覆铜板，测试其玻璃化转变温度（ T_g ）、剥离强度、层间粘合力 and 耐浸焊性等性能。测试结果如下表 1 和表 2。

表 1

测试项目	测试条件	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实例 4	实施例 5
$T_g(^{\circ}\text{C})$	DSC	138	125	110	165	139
剥离强度 (N/mm)	A	1.46	0.90	1.25	1.35	1.51
层间粘合力 (N/mm)	斧刃法	0.75	0.28	0.32	0.70	0.82
耐浸焊 (S)	288 $^{\circ}\text{C}$ 极限带铜	>300	25	65	>300	>300
可降解性		可降解	可降解	可降解	可降解	可降解

表 2

测试项目	测试条件	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 1	比较例 2
$T_g(^{\circ}\text{C})$	DSC	136	132	140	142	95	118
剥离强度 (N/mm)	A	1.32	1.47	1.40	1.41	0.75	0.45
层间粘合力 (N/mm)	斧刃法	0.73	0.81	0.71	0.70	0.12	0.1
耐浸焊 (S)	288 $^{\circ}\text{C}$ 极限带铜	240	260	>300	>300	10	5

可降解性		可降解	可降解	可降解	可降解	可降解	可降解
------	--	-----	-----	-----	-----	-----	-----

以上性能测试方法如下：

Tg: GBT 19466.2-2004;

层间粘合力：有小刀将试样剥起 2 层粘结片约 20mm，将试样夹持在测试夹具上，上下两端固定，使试样保持垂直状态，以 50mm/min 的速度在垂直方向施加拉力，以斧刃分离试样，至少分离 50mm，读取数据，即可得到测试结果；

耐浸焊：GB/T 4722-92；

剥离强度：测试使用 IPC-TM-650 2.4.8 方法；

可降解性：采用如实施例和比较例所述的方法。

通过实施例和对比例可知，单独使用可降解胺作为环氧树脂的固化剂，其反应活性低，凝胶化时间过长，不利于覆铜板制造过程中的工艺控制，覆铜板的性能不佳；单独使用可降解硫醇作为环氧树脂的固化剂，其反应活性高，凝胶化时间过短，同样不利于覆铜板制造过程中的工艺控制，所制得的覆铜板性能不佳。环氧基与活泼氢的当量比也需控制在合理的范围内，否则会导致覆铜板固化不完全或固化剂残留，从而影响覆铜板的性能。通过对可降解胺和硫醇固化剂进行合理复配，反应活性适中，工艺控制简便，所制得的覆铜板综合性能佳，能实现有效、绿色环保回收。

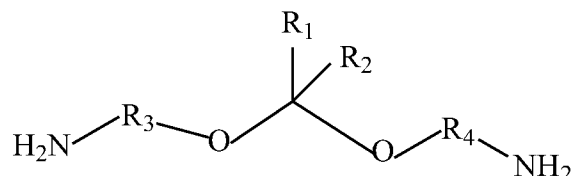
申请人声明，本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法，但本发明

并不局限于上述详细方法，即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本发明的任何改进，对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等，均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

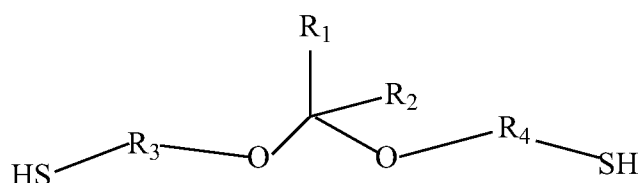
权 利 要 求 书

1、一种可降解树脂组合物，其特征在于，所述树脂组合物包括：环氧树脂、可降解胺固化剂、可降解硫醇固化剂以及无机填料；

其中，所述可降解胺固化剂具有如下结构：



所述可降解硫醇固化剂具有如下结构：



其中：

R_1 和 R_2 独立地选自氢原子、烷基、环烷基、杂环基、杂环烷基、烯基、环烯基、芳香基、杂芳香基、烷杂烷基、炔基、亚烃基、亚烃杂亚烃基、亚烯基、亚烃杂亚烯基、亚炔基或亚烃杂亚炔基中的任意一种；

R_3 和 R_4 独立地选自亚烃基、亚烃杂亚烃基、亚烯基、亚烯杂亚烯基、亚烃杂亚烯基、亚炔基、环烷撑基、亚烃环烷撑基、亚烃环烷撑亚烃基、亚烯环烷撑基、亚烯环烷撑亚烯基、亚烃环烷撑亚烯基、亚炔环烷撑基、亚炔环烷撑亚炔基、杂环烷撑基、亚烃杂环烷撑基、亚烃杂环烷亚烃基、亚烯杂环烷撑基、亚烯杂环烷亚烯基、亚烃杂环烷亚烯基、亚炔杂环烷撑基、亚炔杂环烷亚炔基、环烯撑基、亚烃环烯撑基、亚烃环烯撑亚烃基、亚烯环烯撑基、亚烯环烯撑亚烯基、亚烃环烯撑亚烯基、亚炔环烯撑基、亚炔环烯撑亚炔基、杂环烯撑基、亚烃杂环烯撑基、亚烃杂环烯亚烃基、亚烯杂环烯撑基、亚烯杂环烯亚烯基、亚烃杂环烯亚烯基、亚炔杂环烯撑基、亚炔杂环烯亚炔基、芳香撑基、亚烃芳香撑基、亚烃芳香撑亚烃基、亚烯芳香撑基、亚烯芳香撑亚烯基、亚烃芳香撑

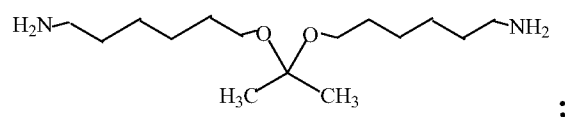
亚烯基、亚炔芳香撑基、亚炔芳香撑亚炔基、杂芳香撑基、亚炔杂芳香撑基、亚炔杂芳香撑亚炔基、亚烯杂芳香撑基、亚烯杂芳香撑亚烯基、亚炔杂芳香撑亚烯基、亚炔杂芳香撑亚炔基、1,4-烷基取代哌嗪、羰基或硫代羰基中的任意一种。

2、如权利要求 1 所述的树脂组合物，其特征在于，环氧树脂选自双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、联苯型环氧树脂、异氰酸酯改性环氧树脂、邻甲酚类环氧树脂、萘类环氧树脂、脂环族类环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂、聚乙二醇型环氧树脂、三官能团环氧树脂、四官能团环氧树脂、双环戊二烯类环氧树脂或酚醛型环氧树脂中的任意一种或者至少两种的混合物。

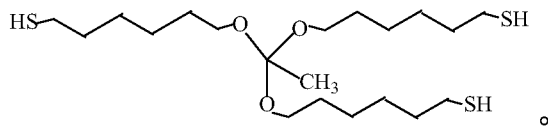
3、如权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物，其特征在于，所述无机填料为二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氢氧化铝、氢氧化镁、勃姆石、氮化铝、氮化硼、碳化硅、二氧化钛、高岭土、碳酸钙或滑石粉中的任意一种或者至少两种的混合物。

4、如权利要求 1-3 之一所述的树脂组合物，其特征在于，环氧树脂中的环氧基摩尔数与可降解胺及硫醇固化剂中的总的活泼氢摩尔数的比值为 0.8~1.2，可降解胺固化剂中活泼氢的摩尔数与可降解硫醇固化剂中的活泼氢摩尔数之比为 0.5~4.0，进一步优选 1.0~2.0；

优选地，所述可降解胺固化剂为：



所述可降解硫醇固化剂为：



5、如权利要求 1-4 之一所述的树脂组合物，其特征在于，以包含无机填料的树脂组合物为 100 重量份计，所述无机填料的添加量为 0-30 重量份。

6、一种树脂胶液，其特征在于，其是将如权利要求 1-5 之一所述的树脂组合物溶解或分散在溶剂中得到。

7、一种预浸料，其特征在于，其包括增强材料及通过含浸干燥后附着在增强材料上的如权利要求 1-5 之一所述的树脂组合物。

8、一种层压板，其特征在于，所述层压板含有至少一张如权利要求 7 所述的预浸料。

9、一种覆铜箔层压板，其特征在于，所述覆铜箔层压板包括至少一张叠合的如权利要求 7 所述的预浸料及压覆在叠合后的预浸料的一侧或两侧的铜箔。

10、一种如权利要求 9 所述的覆铜箔层压板的降解方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

(1) 将覆铜箔层压板蚀刻掉铜箔，得到铜的回收液；

(2) 将蚀刻铜箔后的芯板置于有机溶剂中，用盐酸调节 pH 值为 4~6，在 100-140℃ 下保持 2~4h，树脂完全降解，得到增强材料和降解液，对降解液进行过滤分离，得到无机填料和树脂溶液；

(3) 用氢氧化钠或氢氧化钾调节树脂溶液的 pH 值为 6-8，树脂析出，过滤干燥后，得到线性树脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/079967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 59/66 (2006.01) i; C08G 59/56 (2006.01) i; C08L 63/00 (2006.01) i; C08J 5/24 (2006.01) i; C08J 11/18 (2006.01) i; C08J 11/16 (2006.01) i; B32B 15/092 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 59/-; C08L 63/-; C08J 5/-; C08J 11/-; B32B 15/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODPOC; CNPAT; CNKI; ISI Web of Knowledge: solidify, crosslinking, epoxide, +amine?, +thiol?, prepreg?, laminate?, degrad+, reclaim+, copper

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5214098 A (CIBA GEIGY CORP.), 25 May 1993 (25.05.1993), see description, column 1, lines 44-56, column 3, lines 41-51, column 7, lines 58-68 and column 8, lines 37-44	1-10
Y	CN 103249712 A (ADESSO ADVANCED MATERIALS WUXI CO., LTD.), 14 August 2013 (14.08.2013), see description, paragraphs [0012]-[0027] and [0091]	1-9
PX	CN 104530390 A (SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.), 22 April 2015 (22.04.2015), see claims 1-10	1-10
PY	CN 104527159 A (SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.), 22 April 2015 (22.04.2015), see claims 1-10	1-10
A	CN 103012747 A (ADESSO ADVANCED MATERIALS WUXI CO., LTD.), 03 April 2013 (03.04.2013), see the whole document	1-10
A	CN 103450835 A (ZHEJIANG RUIYI NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.), 18 December 2013 (18.12.2013), see the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 21 August 2015 (21.08.2015)	Date of mailing of the international search report 11 September 2015 (11.09.2015)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer SUN, Yuejian Telephone No.: (86-10) 4097

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/079967

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 5214098 A	25 May 1993	EP 0429395 A2	29 May 1991
		EP 0429395 A3	31 July 1991
		AT 120469 T	15 April 1995
		ES 2071078 T3	16 June 1995
		EP 0429395 B1	29 March 1995
		DE 59008799 D1	04 May 1995
CN 103249712 A	14 August 2013	EP 2646410 A1	09 October 2013
		EA 201390633 A1	28 November 2014
		US 2013245204 A1	19 September 2013
		WO 2012071896 A1	07 June 2012
		JP 2014507377 A	27 March 2014
		KR 20130140036 A	23 December 2013
		CA 2819759 A1	07 June 2012
CN 104530390 A	22 April 2015	None	
CN 104527159 A	22 April 2015	None	
CN 103012747 A	03 April 2013	CN 103524784 A	22 January 2014
CN 103450835 A	18 December 2013	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/079967

A. 主题的分类

C08G 59/66(2006.01)i; C08G 59/56(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08J 11/18(2006.01)i; C08J 11/16(2006.01)i; B32B 15/092(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08G 59/-; C08L 63/-; C08J 5/-; C08J 11/-; B32B15/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI;EPODPOC;CNPAT;CNKI;ISI Web of Knowledge;环氧, 胺, 硫醇, 固化, 交联, 降解, 回收, 预浸料, 层压板, 铜, epoxide, +amine?, +thiol?, prepreg?, laminate?, degrad+, reclaim+, copper

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	US 5214098 A (CIBA GEIGY CORP) 1993年 5月 25日 (1993 - 05 - 25) 参见说明书第1栏第44-56行, 第3栏第41-51行, 第7栏第58-68行, 第8栏第37-44行	1-10
Y	CN 103249712 A (艾达索新材料无锡有限公司) 2013年 8月 14日 (2013 - 08 - 14) 参见说明书[0012]-[0027]段, [0091]段	1-9
PX	CN 104530390 A (广东生益科技股份有限公司) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 参见权利要求1-10	1-10
PY	CN 104527159 A (广东生益科技股份有限公司) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 参见权利要求1-10	1-10
A	CN 103012747 A (艾达索新材料无锡有限公司) 2013年 4月 3日 (2013 - 04 - 03) 参见全文	1-10
A	CN 103450835 A (浙江瑞翌新材料科技有限公司) 2013年 12月 18日 (2013 - 12 - 18) 参见全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2015年 8月 21日

国际检索报告邮寄日期

2015年 9月 11日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

孙悦健

电话号码 (86-10)4097

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/079967

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
US	5214098	A	1993年 5月 25日	EP	0429395	A2	1991年 5月 29日
				EP	0429395	A3	1991年 7月 31日
				AT	120469	T	1995年 4月 15日
				ES	2071078	T3	1995年 6月 16日
				EP	0429395	B1	1995年 3月 29日
				DE	59008799	D1	1995年 5月 4日
CN	103249712	A	2013年 8月 14日	EP	2646410	A1	2013年 10月 9日
				EA	201390633	A1	2014年 11月 28日
				US	2013245204	A1	2013年 9月 19日
				WO	2012071896	A1	2012年 6月 7日
				JP	2014507377	A	2014年 3月 27日
				KR	20130140036	A	2013年 12月 23日
				CA	2819759	A1	2012年 6月 7日
CN	104530390	A	2015年 4月 22日	无			
CN	104527159	A	2015年 4月 22日	无			
CN	103012747	A	2013年 4月 3日	CN	103524784	A	2014年 1月 22日
CN	103450835	A	2013年 12月 18日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)