

(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
2013年10月10日 (10.10.2013)



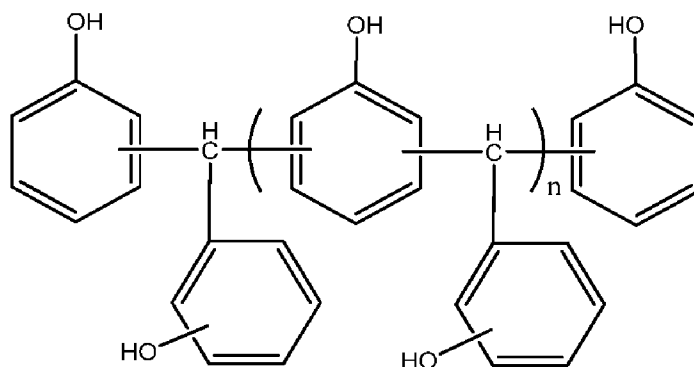
(10) 国际公布号
WO 2013/149386 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 63/00 (2006.01) B32B 15/092 (2006.01)
C08L 61/04 (2006.01) B32B 27/04 (2006.01)
C08K 13/06 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
- (74) 代理人: 深圳市德力知识产权代理事务所 (COMIPS INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东省深圳市深南中路新闻大厦1号楼3楼307室, Guangdong 518027 (CN)。
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/073546
- (22) 国际申请日: 2012年4月5日 (05.04.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 广东生益科技股份有限公司 (GUANGDONG SHENGYI SCI. TECH CO., LTD) [CN/CN]; 中国广东省东莞市松山湖科技产业园区北部工业园工业西路5号, Guangdong 523000 (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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。
- (72) 发明人: 及
- (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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 曾宪平 (ZENG, Xian-ping) [CN/CN]; 中国广东省东莞市松山湖科技产业园区北部工业园工业西路5号, Guangdong 523000 (CN)。 唐军旗 (TANG, Junqi) [CN/CN]; 中国广东省东莞市松山湖科技产业园区北部工业园工业西路5号, Guangdong 523000 (CN)。

[见续页]

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION, AND PREPREG AND LAMINATED BOARD COATED WITH COPPER FOIL MADE FROM SAME

(54) 发明名称: 环氧树脂组合物及使用其制作的半固化片与覆铜箔层压板



Formula 1

(57) Abstract: The present invention relates to an epoxy resin composition, and a prepreg and a laminated board coated with a copper foil made from same. The epoxy resin composition comprises the following essential components: (A) at least one epoxy resin with a melt viscosity of not greater than 0.5 Pa.s at 150°C; and (B) a phenolic resin having the structure as shown in formula 1. In the formula, n is an integer of 0-10. The epoxy resin composition in the present invention can provide the prepreg and laminated board coated with a copper foil made therefrom with a high glass transition temperature, high heat endurance, low expansion coefficient, low hygroscopicity, and can meet the requirements on high reliability in high multilayer printed circuit boards.

(57) 摘要: 本发明涉及一种环氧树脂组合物及使用其制作的半固化片与覆铜箔层压板, 该环氧树脂组合物包含以下必要组分: (A) 至少一种环氧树脂, 其于 150°C 条件下的熔融粘度不大于 0.5 Pa.s; (B) 酚醛树脂, 其结构式如式一所示。其中 n 为 0~10 的整数。本发明的环氧树脂组合物, 能够提供使用其所制作的半固化片及覆铜箔层压板高玻璃化转变温度、高耐热性、低膨胀系数、及低吸湿性, 可满足多层印制线路板高可靠性要求。



WO 2013/149386 A1

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

环氧树脂组合物及使用其制作的半固化片与覆铜箔层压板

技术领域

5 本发明涉及一种环氧树脂组合物，特别涉及一种环氧树脂组合物及使用其制作的半固化片与覆铜箔层压板。

背景技术

10 目前，随着无铅化技术的全面实施，对覆铜板的耐热性提出了更高要求，传统的双氰胺作为环氧树脂固化剂的覆铜板材料已无法满足无铅的耐热性及可靠性要求。为了应对这一技术要求，行业中多采用酚醛树脂替代双氰胺作为环氧树脂固化剂，并添加无机填料，可以有效地提高固化物地耐热性和降低其膨胀系数，以提供更好的印制线路板应用时的可靠性。使用的环氧也从传统的溴化双酚 A 型环氧树脂替换为耐热性更优异的酚醛环氧树脂，如苯酚酚醛型环氧树脂、邻甲酚酚醛环氧树脂、双酚 A 型酚醛

15 环氧树脂、双环戊二烯型酚醛环氧树脂等可以有效地提高固化物地耐热性，但是由于使用一般的酚醛环氧树脂和酚醛树脂带来了固化产物脆性大、钻孔加工性下降，导致无铅工艺过程中，容易出现分层爆板的现象。

20 另外，添加填料可以有效地降低固化物的热膨胀系数，但是由于填料的加入，带来了流动性变差，印制线路板加工过程的填孔性变差，在无铅工艺条件应用下，出现可靠性下降、玻璃纱开裂等缺陷。

发明内容

本发明的目的在于提供一种环氧树脂组合物，具有良好流动性，固化后具有高玻璃化转变温度、高耐热性、低膨胀系数、低吸湿性。

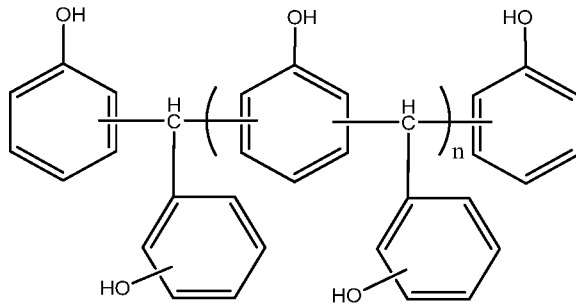
25 本发明的另一目的在于提供一种使用上述环氧树脂组合物制作的半固化片与覆铜板，具有高玻璃化转变温度、高耐热性、低膨胀系数、低吸湿性，可满足高多层印制线路板高可靠性要求。

为实现上述目的，本发明提供一种环氧树脂组合物，其包含以下必要组分：

30 (A) 至少一种环氧树脂，其于 150℃ 条件下的熔融粘度不大于 0.5Pa.s；

(B) 酚醛树脂，其结构式如式一所示：

式一

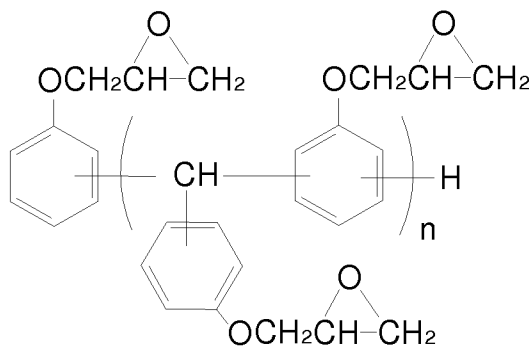


其中 n 为 0~10 的整数。

所述组分(A)的环氧树脂为官能度不小于 2 的多官能环氧树脂，其环氧当量不大于 300g/eq。

- 5 所述环氧树脂包括：邻甲酚酚醛环氧树脂、双酚 A 型酚醛环氧树脂、双环戊二烯酚醛环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、烷基化苯型环氧树脂、三官能基环氧树脂及四官能环氧树脂，组分(A)为上述环氧树脂中至少一种，三官能基环氧树脂结构式如式二所示：

式二



10

， n 为 1~10 的整数。

- 该环氧树脂组合物还包含有阻燃剂，阻燃剂为溴系阻燃剂或无卤素阻燃剂；所述溴系阻燃剂为非反应型或反应型溴系阻燃剂，反应型溴系阻燃剂为溴化环氧树脂，选自溴化双酚 A 型环氧树脂、溴化酚醛型环氧树脂及溴化异氰酸酯改性环氧树脂中的一种或多种，非反应型溴系阻燃剂选自十溴二苯醚、十溴二苯乙烷、溴化苯乙烯、乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺及溴化聚碳酸酯中的一种或多种。
- 15

所述溴化环氧树脂的溴含量为 15~55%；以环氧树脂组合物中组分(A)与组分(B)总重 100 重量份计算，所述溴化环氧树脂的添加量为 10~50 重量份。

- 20 该环氧树脂组合物还包含无机或有机填料，其粒径为 0.1~10 微米；所述无机填料为无规则或球形的无机填料，选自结晶型二氧化硅、熔融二氧化硅、球形二氧化硅、空心二氧化硅、玻璃粉、氮化铝、氮化硼、碳化

硅、氢氧化铝、二氧化钛、钛酸锶、钛酸钡、氧化铝、硫酸钡、滑石粉、硅酸钙、碳酸钙、及云母中的一种或多种；所述有机填料选自聚四氟乙烯粉末、聚苯硫醚、聚醚砜粉末中的一种或多种。

所述无机填料为采用表面处理剂经过表面处理的球形无机填料，表面处理剂采用硅烷偶联剂，其为环氧基硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂、硫基硅烷偶联剂中的一种或多种。

该环氧树脂组合物进一步还包含有固化促进剂，该固化促进剂为咪唑及其衍生化合物、吡啶化合物及三苯基磷中一种或多种。

本发明还提供一种使用上述环氧树脂组合物制作的半固化片，其包括增强材料及通过含浸干燥后附着在增强材料上的环氧树脂组合物。

进一步地，本发明还提供一种使用上述环氧树脂组合物制作的覆铜箔层压板，其包括：数张叠合的半固化片及压覆在叠合的半固化片一侧或两侧上的铜箔，每一半固化片包括增强材料及通过含浸干燥后附着在增强材料上的环氧树脂组合物。

本发明的有益效果：①本发明的环氧树脂组合物采用 150℃ 条件下的熔融粘度不大于 0.5Pa.s 的环氧树脂，其具有较低的熔融粘度，使树脂组合物具有良好的流动性；②本发明的环氧树脂组合物以如结构式一所示的酚醛树脂作为固化剂，使树脂组合物固化完后具有高的玻璃化转变温度，并且该固化剂在固化完，形成三维的交联网络，可满足高多层印制线路板高可靠性要求。

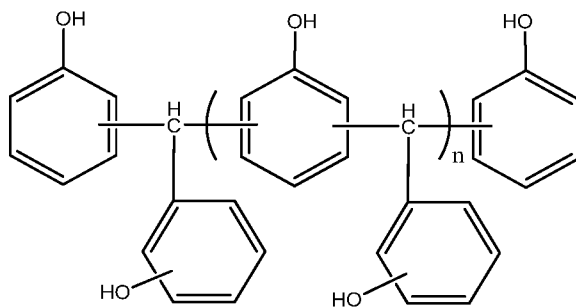
具体实施方式

本发明的环氧树脂组合物，包括以下必要组分：

(A) 至少一种环氧树脂，其在 150℃ 条件下的熔融粘度不大于 0.5Pa.s；

(B) 酚醛树脂，其结构如式一所示：

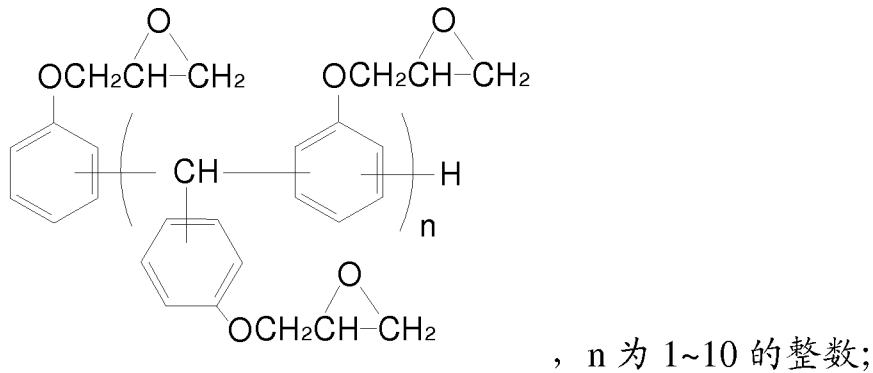
式一



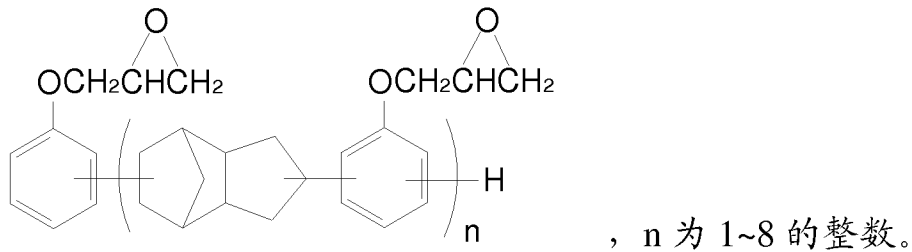
其中 n 为 0~10 的整数。

所述组分(A)中的环氧树脂为官能度不小于 2 的多官能环氧树脂，其环氧当量不大于 300g/eq。组分(A)可选的环氧树脂有：邻甲酚酚醛环氧树脂、双酚 A 型酚醛环氧树脂、双环戊二烯酚醛环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、烷基化苯型环氧树脂、三官能基环氧树脂及四官能环氧树脂，组分(A)可为上述环氧树脂中至少一种。

其中，三官能基环氧树脂结构式如下式二所示：
式二



双环戊二烯酚醛环氧树脂结构式如下式三所示：
式三



本发明环氧树脂组合物中组分(B)酚醛树脂，其酚基官能度为 3 或以上，其作为环氧树脂组合物中的固化剂，对环氧树脂进行固化交联，固化交联后，固化物具有高的玻璃化转变温度，低的膨胀系数。该组分(B)酚醛树脂的用量为按照所述环氧树脂的环氧当量与羟基当量比在 0.9~1.2 之间计算，优选为 0.95~1.1，更优选为 0.98~1.05。

除了所述组分(A)的环氧树脂外，本发明环氧树脂组合物还可以含有其他类型的环氧树脂，如为了满足固化产物具有阻燃性，可添加阻燃剂，阻燃剂可以为溴系阻燃剂或无卤素阻燃剂；所述溴系阻燃为非反应型或反应型溴系阻燃剂。反应型溴系阻燃剂可为溴化环氧树脂，选自溴化双酚 A 型环氧树脂、溴化酚醛型环氧树脂，溴化异氰酸酯改性环氧树脂中的一种或多种，所述的溴化环氧树脂的溴含量为 15~55%。非反应型溴化阻燃剂可选自十溴二苯醚、十溴二苯乙烷、溴化苯乙烯、乙撑双四溴邻苯二甲酰亚

胺及溴化聚碳酸酯中的一种或多种。

上述阻燃剂的添加量没有特别限定，只要能满足固化产物阻燃级别达到 UL 94 V-0 级别。如采用溴系阻燃剂为阻燃剂，其添加量根据不同的溴系阻燃剂的溴含量计算，以组分(A)与组分(B)总重 100 重量份计算，溴含量为 10~20%之间。溴含量低于 10%时无法满足阻燃级别达到 V-0 级别；而溴含量大于 20%时，虽然可以充分保证固化产物阻燃级别达到 V-0 级别，但是由于溴含量增加，固化物的耐热性急剧下降。所述阻燃剂为溴化环氧树脂时，以环氧树脂组合物中组分(A)与组分(B)总重 100 重量份计算，溴化环氧树脂的添加量为 10~50 重量份。

为了进一步降低固化产物的热膨胀系数，本发明的环氧树脂组合物中还可以包含有填料。填料为无机或有机填料，平均粒径为 0.1~10 微米。所述无机填料为无规则或球形无机填料，可选自结晶型二氧化硅、熔融二氧化硅、球形二氧化硅、空心二氧化硅、玻璃粉、氮化铝、氮化硼、碳化硅、氢氧化铝、二氧化钛、钛酸锶、钛酸钡、氧化铝、硫酸钡、滑石粉、硅酸钙、碳酸钙、云母中的一种或多种；所述有机填料选自聚四氟乙烯粉末、聚苯硫醚、聚醚砜粉末中的一种或多种。所述无机填料优选为经过表面处理的球形无机填料，其采用表面处理剂为硅烷偶联剂，优选环氧基硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂、苯氨基硅烷偶联剂、硫基硅烷偶联剂中的一种或其混合物。所述填料的添加量相对于组分(A)、组分(B)合计 100 重量份为 5~500 重量份，优选为 5~300 重量份。

另外，本发明环氧树脂组合物中还可以含有固化促进剂，所述的固化促进剂可以为咪唑及其衍生化合物、哌啶化合物及三苯基磷中的一种或多种。所述咪唑化合物可为 2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑等。本发明对固化促进剂的添加量没有特别的限定，根据工艺的需求，其添加量相对于组分(A)、组分(B)合计 100 重量份为 0.01~1.0 重量份，优选为 0.04~0.5 重量份。

使用上述环氧树脂组合物制作的半固化片，包括增强材料及通过含浸干燥后附着其上的环氧树脂组合物，增强材料使用现有技术的增强材料，如玻纤布等。使用上述环氧树脂组合物制作的覆铜箔层压板，包括数张叠合的半固化片、及压覆在叠合的半固化片一侧或两侧的铜箔，所述半固化片采用所述环氧树脂组合物制作。

制作时，将本发明的环氧树脂组合物制成一定浓度的胶液，通过浸渍增强材料，然后在一定的温度下烘干，赶走溶剂及进行半固化，得到半固化片。然后将上述所述的半固化片一张或多张按照一定顺序叠合在一起，

丁酮	适量	适量	适量	适量	适量	适量
Tg(DMA)/°C	180	190	210	215	230	195
填孔性	好	好	好	好	好	好
耐热性	250	260	260	265	280	265
吸水率, %	0.12	0.13	0.13	0.13	0.16	0.14
耐湿热性	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3

表 2. 实施例 7~9 及比较例 1~3 的配方组成及其物性数据

组分名称	实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 1	比较例 2	比较例 3
HP-7200HH	---	---	---	60	---	55
EPPN-501	50	55	50	---	50	---
BEB400	---	---	---	---	50	45
BREN-S	50	---	30	40	---	---
DER593	---	---	20	---	---	---
SO-C2	40	35	60	40	100	40
BT-93W	---	25	---	---	---	---
MEH7500 (相对于环氧树脂当量比)	1.0	1.0	1.0	1.0	---	---
TD-2090 (相对于环氧树脂当量比)	---	---	---	---	1.0	1.0
2E4MZ	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
丁酮	适量	适量	适量	适量	适量	适量
Tg(DMA)/°C	195	190	210	215	175	165
填孔性	好	好	好	差	较差	好
耐热性	260	270	260	265	260	250
吸水率, %	0.09	0.095	0.075	0.10	0.011	0.14
耐湿热性	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
热膨胀系数, Tg 前	45	48	40	45	35	45

表 1、2 中列举的材料具体如下:

N740: 苯酚甲醛型酚醛环氧树脂, 熔融粘度 (ICI/150°C, Pa.s) :0.15;

N670: 邻甲酚型酚醛环氧树脂, 熔融粘度 (ICI/150°C, Pa.s) :0.2;

5 N865: 双酚 A 型酚醛环氧树脂, 熔融粘度 (ICI/150°C, Pa.s) :0.25;

HP-7200H: 双环戊二烯型酚醛环氧树脂, 熔融粘度 (ICI/150°C, Pa.s) :0.35;

HP-7200HH: 双环戊二烯型酚醛环氧树脂, 熔融粘度 (ICI/150°C, Pa.s) :1.0;

10 EPPN-501: 三官能团酚醛环氧树脂, 熔融粘度 (ICI/150°C, Pa.s) :0.08;

BEB400: 溴化环氧树脂, 溴含量: 45~49%;

DER530: 溴化环氧树脂, 溴含量: 18~20%;

BREN-S: 溴化酚醛环氧树脂, 溴含量: 18~20%;

15 BT-93W: 非反应型溴化阻燃剂, 溴含量: 67.2%

MEH7500: 三官能团酚醛树脂, 羟基当量: 96g/eq;

TD-2090: 线型酚醛树脂, 羟基当量: 105g/eq。

以上特性的测试方法如下:

(1) 玻璃化转变温度 (T_g): 使用 DMA 测试, 按照 IPC-TM-650
20 2.4.24 所规定的 DMA 测试方法进行测定。

(2) 填孔性: 取 1.6mm 覆铜箔层压板, 然后再一定的条件下
10*10mm 的面积内分别钻 50 个、100 个、150 个孔径为 0.35mm 的孔, 然
后两面在分别叠 2 张 2116 粘结片, 在压机中按同一条件压制, 得到样
品; 然后用切片观察法, 分析孔的填充效果, 全部填充满为“好”, 如有
25 小部分未填充满的则为“较差”。如有大部分未填充满的则为“差”。

(3) 耐湿热性评价: 将覆铜板表面的铜箔蚀刻后, 评价基板; 将基
板放置压力锅中, 在 120°C、105KPa 条件下处理 4h; 后浸渍在 288°C 的锡
炉中, 当基板分层爆板时记录相应时间; 当基板在锡炉中超过 5min 还没
出现气泡或分层时即可结束评价。

30 (4) 耐热性评价: 去 100*100mm 大小的双面覆铜板, 在不同温度下
烘烤 2 小时, 观察样品是否有分层鼓泡。

(5) 热膨胀系数: 使用 TMA 测试, 按照 IPC-TM-650 2.4.24.1 所规
定的 TMA 测试方法进行测定。

(6) 吸水率: 按照 IPC-TM-650 2.6.2.1 所规定的测试方法进行测定。

物性分析:

从表 1、表 2 的物性数据可知实施例 1~9 中使用所述酚醛树脂固化环氧树脂，得到层压板材料的玻璃化转变温度较高、耐热性优异；同时采用熔融粘度低的多官能团环氧树脂，在保证高玻璃化转变温度及耐热性同时，可以提供在多层板压制过程对通孔的优良填充性。比较例 1~2 中同样结构的环氧树脂在用酚醛固化的时候，虽然可以得到较高的玻璃化转变温度，但是由于粘度高、填料含量高，降低了通孔填充性，比较例 3 使用现有的酚醛树脂固化，得到的层压板材料的玻璃化转变温度低。

如上所述，与一般的铜箔基板相比，本发明的覆铜箔层压板拥有更高的玻璃化转变温度、通孔填充性，同时耐湿热性能好，适用高多层印制线路板领域。

以上所述，仅为本发明的较佳实施例，对于本领域的普通技术人员来说，可以根据本发明的技术方案和技术构思作出其他各种相应的改变和变形，而所有这些改变和变形都应属于本发明权利要求的保护范围。

烷、溴化苯乙烯、乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺及溴化聚碳酸酯中的一种或多种。

5 5、如权利要求 4 所述的环氧树脂组合物，其中，所述溴化环氧树脂的溴含量为 15~55%；以环氧树脂组合物中组分(A)与组分(B)总重 100 重量份计算，溴化环氧树脂的添加量为 10~50 重量份。

10 6、如权利要求项 1 所述环氧树脂组合物，其中，该环氧树脂组合物还包含无机或有机填料，其粒径为 0.1~10 微米；所述无机填料为无规则或球形的无机填料，选自结晶型二氧化硅、熔融二氧化硅、球形二氧化硅、空心二氧化硅、玻璃粉、氮化铝、氮化硼、碳化硅、氢氧化铝、二氧化钛、钛酸锶、钛酸钡、氧化铝、硫酸钡、滑石粉、硅酸钙、碳酸钙、及云母中的一种或多种；所述有机填料选自聚四氟乙烯粉末、聚苯硫醚、聚醚砜粉末中的一种或多种。

15 7、如权利要求 6 所述的环氧树脂组合物，其中，所述无机填料为采用表面处理剂经过表面处理的球形无机填料，表面处理剂采用硅烷偶联剂，其为环氧基硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂、硫基硅烷偶联剂中的一种或多种。

8、如权利要求 1 所述的环氧树脂组合物，其中，该环氧树脂组合物进一步还包含有固化促进剂，该固化促进剂为咪唑及其衍生物、哌啶化合物及三苯基磷中一种或多种。

20 9、一种使用如权利要求 1 所述的环氧树脂组合物制作的半固化片，其包括增强材料及通过含浸干燥后附着在增强材料上的环氧树脂组合物。

25 10、一种使用如权利要求 1 所述的环氧树脂组合物制作的覆铜箔层压板，其包括：数张叠合的半固化片及压覆在叠合的半固化片一侧或两侧上的铜箔，每一半固化片包括增强材料及通过含浸干燥后附着在增强材料上的环氧树脂组合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/073546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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)

IPC: C08L 63/-; C08L 61/-; C08K 13/-; C08K 9/-; B32B 15/-; B32B 27/-; H05K 1/-

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)

CNKI, CPRS, WPI, EPODOC, MEH7500, epoxy, phenol aldehyde? , phenolic aldehyde? , polyfunctional, trifunctional

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1321179 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 07 November 2001 (07.11.2001) see description, page 6, the last paragraph	1-4, 6-8
Y		5, 9-10
Y	CN 100432144 C (GUANGDONG SHENGYI SCI TECH CO.) 12 November 2008 (12.11.2008) see description, page 2, paragraphs [0003] to [0004]	5, 9-10
X	CN 1041578 C (AMOCO CORP) 06 January 1999 (06.01.1999) see claims 1-10	1-4, 6-7, 10
Y		5, 9
A	US 6015872 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO., LTD.) 18 January 2000 (18.01.2000) see the whole document	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&”document member of the same patent family</p>
---	--

Date of the actual completion of the international search
31 December 2012 (31.12.2012)

Date of mailing of the international search report
17 January 2013 (17.01.2013)

Name and mailing address of the ISA
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

Li, Li

Telephone No. (86-10) **62084418**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2012/073546

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1321179 A	07.11.2001	WO 0118115 A1	15.03.2001
		JP 2001146511 A	29.05.2001
		EP 1137708 A1	04.10.2001
		TW 281482 B1	21.05.2007
		KR 20010086441 A	12.09.2001
		KR 100663680 B1	02.01.2007
CN 100432144 C	12.11.2008	CN 1966572 A	23.05.2007
CN 1041578 C	06.01.1999	None	
US 6015872 A	18.01.2000	JP 10321974 A	04.12.1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/073546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 63/00 (2006.01) i

C08L 61/04 (2006.01) i

C08K 13/06 (2006.01) i

C08K 9/06 (2006.01) i

B32B 15/092 (2006.01) i

B32B 27/04 (2006.01) i

H05K 1/03 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/073546

A. 主题的分类

参见附加页

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)

IPC: C08L63/-; C08L61/-; C08K13/-; C08K9/-; B32B15/-; B32B27/-; H05K1/-

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))

CNKI, CPRS, WPI, EPODOC, 环氧, 酚醛, 多官能, 三官能, MEH7500, epoxy, phenol aldehyde?, phenolic aldehyde?, polyfunctional, trifunctional

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
X	CN1321179A (住友电木株式会社) 07.11 月 2001 (07.11.2001) 实施例 1, 说明书第 6 页倒数第 1 段	1-4, 6-8
Y		5, 9-10
Y	CN100432144C (广东生益科技股份有限公司) 12.11 月 2008 (12.11.2008) 说明书第 2 页第 3-4 段	5, 9-10
X	CN1041578C (阿莫科公司) 06.1 月 1999 (06.01.1999) 权利要求 1-10	1-4, 6-7, 10
Y		5, 9
A	US6015872A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 18.1 月 2000 (18.01.2000) 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
31.12 月 2012 (31.12.2012)

国际检索报告邮寄日期
17.1 月 2013 (17.01.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

授权官员
李丽
电话号码: (86-10) 62084418

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/073546

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1321179A	07.11.2001	WO0118115A1	15.03.2001
		JP2001146511A	29.05.2001
		EP1137708A1	04.10.2001
		TW281482B1	21.05.2007
		KR20010086441A	12.09.2001
		KR100663680B1	02.01.2007
CN100432144C	12.11.2008	CN1966572A	23.05.2007
CN1041578A	25.04.1990	无	
US6015872A	18.01.2000	JP10321974A	04.12.1998

A. 主题的分类

C08L63/00 (2006.01) i

C08L61/04 (2006.01) i

C08K13/06 (2006.01) i

C08K9/06 (2006.01) i

B32B15/092 (2006.01) i

B32B27/04 (2006.01) i

H05K1/03 (2006.01) i