

(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
2024 年 12 月 19 日 (19.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/254893 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08J 11/28 (2006.01) *C08J 11/20* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/101369
- (22) 国际申请日: 2023 年 6 月 20 日 (20.06.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202310718959.8 2023年6月16日 (16.06.2023) CN
- (71) 申请人: 上海交通大学 (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。上海浦江特种气体有限公司 (SHANGHAI PUJIANG SPECIALTY GASES CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市奉贤区化学工业区才华路 10 号 1 幢第 1 层, Shanghai 201417 (CN)。

- (72) 发明人: 谢富荣 (XIE, Furong); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。翁国明 (WENG, Guoming); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。刘炜炜 (LIU, Weiwei); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。
- (74) 代理人: 上海光华专利事务所 (普通合伙) (IPRTOP PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国上海市普陀区云岭西路 600 弄 6 号 7 楼 7028 室, Shanghai 200333 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: EFFICIENT METHOD FOR PRETREATMENT, DEGRADATION, AND RECOVERY OF THERMOSETTING EPOXY RESIN BASED ON MIXED REACTION-TYPE SOLVOTHERMAL METHOD

(54) 发明名称: 一种基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法

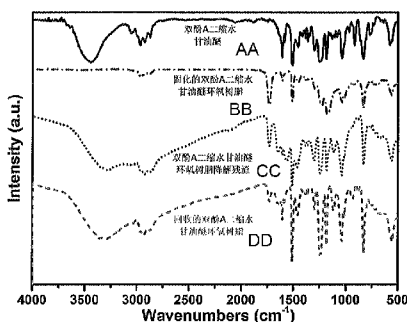


图 3

(57) Abstract: The present invention provides an efficient method for pretreatment, degradation, and recovery of a thermosetting epoxy resin based on a mixed reaction-type solvothermal method, the efficient method comprising the following steps: S1: providing a cured epoxy resin; S2: adding the cured epoxy resin into dual solvents for pre-soaking to provide a pretreated sample, the dual solvents being selected from a halogenated alkane and an aliphatic amine; and S3: refluxing the pretreated sample in a low temperature interval, cooling to room temperature, carrying out first suction filtration to then obtain a first filtrate, mixing the first filtrate with water to precipitate out a precipitate or form a dispersion liquid, carrying out second suction filtration on the precipitate, and further separating the dispersion liquid and then performing recovery to obtain small molecules or oligomers into which the epoxy resin has degraded. In the present invention, the halogenated alkane-aliphatic amine mixed reaction-type dual solvents in different proportions are utilized for refluxing in the pre-soaking and low-temperature interval, and under the synergistic effect of the mixture obtained thereby and the original solvent molecules, not only can the thermosetting epoxy resin be degraded efficiently, but the process is also environmentally friendly and low in cost.



SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

(57) 摘要: 本发明提供一种基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法，包括如下步骤：S1：提供固化的环氧树脂；S2：将固化的环氧树脂加入双溶剂进行预浸泡以提供预处理后的样品；所述双溶剂选自卤代烷烃和脂肪族胺；S3：将预处理的样品在低温区间进行回流，冷却至室温，第一次抽滤后得到第一滤液，将第一滤液与水混合析出沉淀或形成分散液，对沉淀进行第二次抽滤、对分散液进一步分离后回收得到环氧树脂降解小分子或低聚物。本发明采用通过不同比例的卤代烷烃-脂肪族胺混合反应型双溶剂在预浸泡及低温区间回流下，其所得的混合物及原有的溶剂分子协同作用下，不仅能够高效率降解热固性环氧树脂，而且绿色环保、成本低。

一种基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法

技术领域

本发明属于环氧树脂回收技术领域，具体涉及一种基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法。

背景技术

环氧树脂具有优良的物理机械性能、电绝缘性能、耐化学腐蚀性能、耐热及粘接性能，已广泛应用于机械电子、航空航天、交通运输、建筑及化学化工等工业领域。环氧树脂优良的性能源于它们自身分子结构中含有的环氧基团和固化交联后形成的不溶、不熔、三维网状分子结构。但上述材料性能特点也意味着其降解难，导致废弃环氧树脂回收处理和再生利用难度大。废弃环氧树脂造成的环境污染与资源浪费已成为我国乃至全球严重的环境、社会与经济问题。因此，废弃环氧树脂的高值化循环利用关键技术有待突破。

目前，废弃环氧树脂回收处理与再生利用的技术路径如下：

1)机械法:将废弃环氧树脂用机械粉碎，碾磨至一定粒径的粉料，作为制备一些特定产品的原料或者填充材料等低值化应用。虽然该工艺技术相对比较成熟，但本质上只是“固废转移”，并未从根本上实现废弃环氧树脂高值化循环利用。同时，粉碎碾磨过程产生大量粉尘，加工设备磨损严重，不仅增加了机械回收成本，还会造成新的环境问题。如美国陶氏全球技术有限公司利用机械法将废弃树脂转化为增韧填料，虽然 100%高效全转化利用，但是仅针对纤维强化树脂废弃物。

2)溶液法:根据反应溶剂或介质的不同，化学溶液法回收主要有醇解、碱解、水解、氢解等。在温和条件下，通过加热或者化学反应将热固性环氧树脂基体分解成原料单体或它的低分子聚合物，从而实现复杂成份分离及回收再利用。但是，特定的溶剂或介质所能处理的树脂种类有限，且溶剂使用量大，且部分溶剂只作为疏松剂并蒸发流失，不仅成本高，还对环境造成了新的压力；另外溶解速度慢，可处理对象单一（即仅可处理某一种环氧树脂），耗能大，处理器件设备材质要求高。因此，需要进一步完善废弃环氧树脂回收处理与再生利用的技术方案，以满足循环经济需求。

发明内容

鉴于以上所述现有技术的缺点，本发明的目的在于提供一种基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法及其制备方法，将各类标准固化条件下得到的固

化的环氧树脂通过混合反应型双溶剂在预浸泡及低温区间（例如 $\leq 150^{\circ}\text{C}$ ）回流下，实现绝大部分固化的环氧树脂主要分子键断裂，实现降解率近似 100%，用于解决现有技术中废弃环氧树脂回收处理与再生利用的技术路径存在的问题。

为实现上述目的及其他相关目的，本发明是通过以下技术方案获得的。

本发明一方面提供一种基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法，包括如下步骤：

S1：提供固化的环氧树脂；

S2：将所述固化的环氧树脂加入双溶剂进行预浸泡以提供预处理后的样品；所述双溶剂选自卤代烷烃和脂肪族胺；

S3：将所述预处理的样品在低温区间进行回流，冷却至室温，第一次抽滤后得到第一滤液，将所述第一滤液与水混合析出沉淀，对沉淀进行第二次抽滤、对分散液进一步分离后回收得到环氧树脂降解小分子或低聚物。

与现有技术相比，本发明的有益效果是：

为了实现低能耗、环保高效的固化的环氧树脂再生原料回收及降解处理，本发明的目的在于提供一种热固性环氧树脂基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法。相比较于现有废弃环氧树脂回收处理与再生利用的机械法和溶液法，本发明采用通过不同比例的卤代烷烃-脂肪族胺混合反应型双溶剂在预浸泡及低温区间回流下（例如 $\leq 150^{\circ}\text{C}$ ），其所得的混合物及原有的溶剂分子协同作用下，不仅能够高效率降解，而且绿色环保、成本低，能极大地促进废弃环氧树脂的循环经济的发展。另外，本发明能够处理不同种类的多种低交联度和高交联度环氧树脂，具有更为广泛的适用性，解决了当前降解回收环氧树脂技术的单一性。

附图说明

图 1 显示为二氯甲烷、二乙烯三胺以及二氯甲烷和二乙烯三胺加热反应后的红外谱图。

图 2 显示为本发明实施例 1 中固化的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂的预处理及降解结果示意图。

图 3 显示为本发明实施例 1 双酚 A 二缩水甘油醚、固化的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂、双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂降解残渣和回收的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂的红外谱图。

图 4 显示为本发明实施例 1 双酚 A 二缩水甘油醚、固化的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂和回收的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂的热重及热流曲线图。

图 5 显示为本发明实施例 1 双酚 A 二缩水甘油醚、固化的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂和回收的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂的差示扫描量热曲线图。

图 6 显示为本发明实施例 1 固化的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂和回收的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂的 ^{13}C -NMR 谱图。

图 7 显示为本发明实施例 1 负离子模式下回收的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂在 m/z 537.284 处的提取离子流图和基峰离子流图。

图 8 显示为本发明实施例 1 二乙烯三胺和回收的二乙烯三胺的红外谱图。

图 9 显示为本发明实施例 2 双酚 F 二缩水甘油醚、固化的双酚 F 二缩水甘油醚环氧树脂、双酚 F 二缩水甘油醚环氧树脂降解残渣和回收的双酚 F 二缩水甘油醚环氧树脂的红外谱图。

图 10 显示为本发明实施例 2 双酚 F 二缩水甘油醚、固化的双酚 F 二缩水甘油醚环氧树脂和回收的双酚 F 二缩水甘油醚环氧树脂的差示扫描量热曲线图。

图 11 显示为本发明实施例 2 固化的双酚 F 二缩水甘油醚环氧树脂和回收的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂的 ^{13}C -NMR 谱图。

图 12 显示为本发明实施例 3 三 (4-羟基苯基) 甲烷三缩水甘油醚、固化的三 (4-羟基苯基) 甲烷三缩水甘油醚环氧树脂、三 (4-羟基苯基) 甲烷三缩水甘油醚环氧树脂降解残渣和回收的三 (4-羟基苯基) 甲烷三缩水甘油醚环氧树脂的红外谱图。

图 13 显示为实施例 4 固化的三羟甲基丙烷三缩水甘油醚环氧树脂的预处理及降解结果示意图。

图 14 显示为实施例 4 三羟甲基丙烷三缩水甘油醚和酸酐固化的三羟甲基丙烷三缩水甘油醚环氧树脂的红外谱图。

图 15 显示为实施例 5 四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯和酸酐固化的四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂的红外谱图。

图 16 显示为实施例 6 四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯和胺类固化的四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂的红外谱图。

图 17 显示为实施例 7 和实施例 8 固化的商业 E51 (图 17a) 和 E44 (图 17b) 环氧树脂的预处理及降解结果示意图。

图 18 显示为对比例 1 和对比例 2 固化的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂单独使用二乙烯三胺 (图 18a) 和单独使用二氯甲烷 (图 18b) 进行预处理及降解结果示意图。

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

本发明针对目前废弃环氧树脂回收处理与再生利用的技术路径存在的问题，发明一种基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法。具体地，通过不同比例的卤代烷烃-脂肪族胺混合反应型双溶剂在预浸泡及低温区间回流下（例如 $\leq 150^{\circ}\text{C}$ ）的反应，其所得的混合物及原有的溶剂分子协同作用下，一方面可进一步增多降解或断键选择性和增强亲核性，实现固化后的环氧树脂的多选择性高效降解，另一方面双溶剂在此降解处理过程中被充分利用，均作为降解反应剂，避免蒸发流失浪费，主要溶剂成份亦可通过蒸馏实现绿色回收，降解所得小分子或低聚物降解物也可进一步再生使用。此方法适用于多种低交联和高交联的固化后的环氧树脂，所研究的环氧树脂种类广泛且最常用，包含的典型的环氧树脂分别为双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、多酚型缩水甘油醚环氧树脂、脂肪族缩水甘油醚环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂和缩水甘油胺型环氧树脂，该发明方法可实现以上最常见环氧树脂固化产品的降解率最高近似 100%。在此基础上，完成了本申请。

本发明提供一种基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法，包括如下步骤：

S1：提供固化的环氧树脂；

S2：将所述固化的环氧树脂加入双溶剂进行预浸泡以提供预处理后的样品；所述双溶剂选自卤代烷烃和脂肪族胺；

S3：将所述预处理的样品在低温区间进行回流，热固性环氧树脂得到高效降解，冷却至室温，第一次抽滤后得到第一滤液，将所述第一滤液与水混合析出沉淀或形成分散液，对沉淀进行第二次抽滤、对分散液进一步分离后回收得到环氧树脂降解小分子或低聚物。

本发明所提供的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法中，步骤 S1 是提供固化的环氧树脂。在一些实施例中，固化的环氧树脂的制备方法包括：将环氧树脂单体、固化剂混合搅拌，室温或加热固化后获得固化的环氧树脂；其中，固化剂选自酸酐固化剂和/或胺类固化剂。具体实施例中，在烧杯中称量一定量的环氧树脂单体、固化剂，搅拌一段时间，倒入模具中，抽真空排除内部空气，在一定固化条件下进行固化，得到固化的环氧树脂。

本发明步骤 S1 中，在一些实施例中，所述环氧树脂单体可以是双酚 A 二缩水甘油醚、双

酚 F 二缩水甘油醚、三 (4-羟基苯基) 甲烷三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯中的一种或多种的组合。

本发明步骤 S1 中, 在一些实施例中, 所述酸酐固化剂可以是邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、十二烯基琥珀酸酐、均苯四甲酸酐、苯酮四酸二酐或偏苯三甲酸酐中的一种或多种的组合。

本发明步骤 S1 中, 在一些实施例中, 所述胺类固化剂选自乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、二乙氨基丙胺、间苯二甲胺、间苯二胺、二氨基二苯基甲烷、双 (4-氨基-3-甲基环己基) 甲烷或双 (4-胺基环己基) 甲烷中的一种或多种的组合。

本发明步骤 S1 中, 在一些实施例中, 还可以包括酚类促进剂, 酚类促进剂也称为酚类环氧树脂固化促进剂。具体实施例中, 在烧杯中称量一定量的环氧树脂单体、固化剂和酚类促进剂, 搅拌一段时间, 倒入模具中, 抽真空排除内部空气, 在一定固化条件下进行固化, 得到固化的环氧树脂。

本发明步骤 S1 中, 在一些实施例中, 所述酚类促进剂选自苯酚、邻甲酚、间甲酚、间苯二酚、三(二甲氨基甲基)苯酚或壬基酚中的一种或多种的组合。

本发明步骤 S1 中, 单体用量是针对提供固化产品的步骤, 其用量可以按需增加。在一些实施例中, 所述环氧树脂单体用量为 $\geq 20\text{g}$ 。具体实施例中, 所述环氧树脂单体用量例如还可以为 20~50g、20~30g、30~40g、或 40~50g 等。

本发明步骤 S1 中, 在一些实施例中, 所述固化剂用量为环氧树脂单体用量的 10%~70%。具体实施例中, 所述固化剂用量为环氧树脂单体用量的 10%~30%、30%~50%、或 50%~70% 等。

本发明步骤 S1 中, 在一些实施例中, 所述酚类促进剂用量为环氧树脂单体用量的 0%~1.5%。具体实施例中, 所述酚类促进剂用量为环氧树脂单体用量的 0%~1.5%、0%~0.1%、0.1%~0.5%、0.5%~1%、1%~3%、或 3%~5% 等。

本发明步骤 S1 中, 通常情况下搅拌时间没有限定, 在一些实施例中, 搅拌时间例如为 $\geq 5\text{mins}$ 。具体实施例中, 搅拌时间例如可以为 5~10mins、10~15mins、或 15~20mins 等。

本发明步骤 S1 中, 固化温度例如可以为室温、 100°C ~ 150°C 、 100°C ~ 120°C 、或 120°C ~ 150°C 等。本申请中所有提到的室温是本领域公知的室温。例如可以为 20°C ~ 25°C 。

本发明步骤 S1 中, 固化时间为 $\geq 0.5\text{h}$ 。例如可以为 0.5~2h、2~10h、2~4h、4~6h、6~8h、或 8~10h 等。

本发明所提供的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法中，步骤 S2 是将所述固化的环氧树脂加入双溶剂进行预浸泡以提供预处理后的样品。所述双溶剂选自卤代烷烃和脂肪族胺。具体实施例中，在圆底烧瓶中称量一定量的固化后的环氧树脂，再以一定比例加入双溶剂，密闭于阴凉干燥环境下存储一段时间进行预浸泡。

本发明步骤 S2 中，在一些实施例中，所述卤代烷烃选自二氯甲烷、二氯乙烷、二氯丙烷、三氯甲烷和三氯乙烷中的一种或多种的组合。

本发明步骤 S2 中，在一些实施例中，所述脂肪族胺选自乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、二乙氨基丙胺、双（4-氨基-3-甲基环己基）甲烷或双（4-胺基环己基）甲烷中的一种或多种的组合。

本发明步骤 S2 中，固化的环氧树脂的用量可以按需增加。在一些实施例中，固化的环氧树脂的用量为 $\geq 2\text{g}$ 。优选地，固化的环氧树脂的用量为 $2\text{g}\sim 5\text{g}$ 。

本发明步骤 S2 中，在一些实施例中，所述固化的环氧树脂与双溶剂的质量比为 2~5:10~20。具体实施例中，所述固化的环氧树脂与双溶剂的质量比例如可以为 2~3:10~20、3~5:10~20 等。

本发明步骤 S2 中，双溶剂中，卤代烷烃和脂肪族胺的质量比 ≤ 1 。优选地，卤代烷烃和脂肪族胺的质量比为 0.05~1。可选地，卤代烷烃和脂肪族胺的质量比例如可以为 0.05~0.1、0.1~0.3、0.3~0.5、0.5~0.8、或 0.8~1 等。如图 1 为双溶剂反应前后红外谱图。

本发明步骤 S2 中，预浸泡时间通常没有限定。在一些实施例中，预浸泡时间例如为 $\geq 0.5\text{h}$ 。

本发明所提供的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法中，步骤 S3 是将所述预处理的样品在低温区间进行回流，热固性环氧树脂得到高效降解，冷却至室温，第一次抽滤后得到第一滤液，将所述第一滤液与水混合析出沉淀或形成分散液，对沉淀进行第二次抽滤、对分散液进一步分离后回收得到环氧树脂降解小分子或低聚物。其中，环氧树脂降解小分子或低聚物是可再生利用的。

本发明步骤 S3 中，低温区间温度为 $\leq 150^\circ\text{C}$ ；优选地，低温区间温度为 $100^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 。可选地，低温区间温度例如为 $100^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ 、或 $120^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 等。

本发明步骤 S3 中，回流时间为 $\leq 70\text{mins}$ 。优选地，回流时间 $30\text{ mins}\sim 70\text{ mins}$ 。

本发明步骤 S3 中，抽滤后的第二滤液蒸馏回收主要溶剂成分。具体地，所收集得到的滤液在一定温度下进行常压蒸馏一段时间，即可得到回收的主要溶剂成份。其中，回收的主要溶剂成份主要包括脂肪族胺，例如可以为乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、二乙氨基丙胺、双（4-氨基-3-甲基环己基）甲烷或双（4-胺基环己基）甲烷。温度为 $100\sim 150^\circ\text{C}$ ，

常压蒸馏的时间为 2~8h。

本发明步骤 S3 中，抽滤后回收得到环氧树脂降解小分子或低聚物。其中，环氧树脂降解小分子的分子量为 ≤ 500 。低聚物的分子量为 ≤ 1500 。

以下由特定的具体实施例说明本发明的实施方式，熟悉此技术的人士可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点及功效。

在进一步描述本发明具体实施方式之前，应理解，本发明的保护范围不局限于下述特定的具体实施方案；还应当理解，本发明实施例中使用的术语是为了描述特定的具体实施方案，而不是为了限制本发明的保护范围。下列实施例中未注明具体条件的试验方法，通常按照常规条件，或者按照各制造商所建议的条件。

当实施例给出数值范围时，应理解，除非本发明另有说明，每个数值范围的两个端点以及两个端点之间任何一个数值均可选用。除非另外定义，本发明中使用的所有技术和科学术语与本技术领域技术人员通常理解的意义相同。除实施例中使用的具体方法、设备、材料外，根据本技术领域的技术人员对现有技术的掌握及本发明的记载，还可以使用与本发明实施例中所述的方法、设备、材料相似或等同的现有技术的任何方法、设备和材料来实现本发明。

实施例 1

在本实施例中，一种热固性环氧树脂基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法，步骤如下：

S1：在烧杯中称量 20g 的双酚 A 二缩水甘油醚、占双酚 A 二缩水甘油醚质量为 70% 的甲基四氢邻苯二甲酸酐固化剂和占双酚 A 二缩水甘油醚质量为 1% 的三(二甲氨基甲基)苯酚促进剂，搅拌一段时间，倒入模具中，抽真空排除内部空气，在 120℃ 下固化 2h 和 150℃ 下固化 4h，得到固化的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂。

S2：在圆底烧瓶中称量 2g 的固化后的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂，再以 1: 10 的比例加入 1g 的二氯甲烷和 10g 的二乙烯三胺，密闭于阴凉干燥环境下存储 48h 进行预浸泡。

S3：将预处理后的样品在 130℃ 下进行回流，回流 50min 后，冷却至室温进行抽滤，得到过滤后的残渣为未降解的环氧树脂，将其放入 60℃ 烘箱干燥后称量得到 0.0087g 固化双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂降解滤渣，降解率高达 99.56%；同时将滤液滴入水中与水混合析出沉淀，并进行抽滤得到回收的环氧树脂，将其放入 60℃ 烘箱干燥后称量得到 0.9551g 回收的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂；收集滤液在一定温度 (130℃) 下进行常压蒸馏一段时间 (6h)，得到回收的二乙烯三胺。

由图 2 的示意图可以看出双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂通过混合反应型溶剂热法降解后滤渣较少, 并通过红外光谱测得回收的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂的谱图 (图 3), 从图中可以看出, 降解后双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂的主链骨架没有被破坏, 而在 1731cm^{-1} 处的酯基中的 $\text{C}=\text{O}$ 峰强度明显下降, 表明双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂的酯键被裂解。通过热重曲线 (图 4) 和测得的玻璃转化温度 (图 5) 可以看出, 回收后的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂由小分子或低聚物组成。上述结论通过元素分析 (表 1) 和 ^{13}C -NMR (图 6) 得到进一步证实。降解后, 在 173ppm 不存在酯基。这表明, 混合反应型溶剂热法的降解反应主要是通过断裂酯基来实现的。液相色谱质谱联用仪测得的回收的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂在 m/z 537.284 处的提取离子流图和基峰离子流图 (图 7) 表现出分子量显著地降低, 进一步说明混合反应型溶剂热法有效地将聚合物降解成小分子或低聚物。将回收的溶剂与最初购买的二乙烯三胺红外谱图进行对比 (图 8), 从图中可以看出峰型基本一致, 说明回收的溶剂主要由二乙烯三胺组成。

表 1 实施例 1 双酚 A 二缩水甘油醚、固化的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂和回收的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂的元素分析

样品	碳 (wt %)	氢 (wt %)	氮 (wt %)	氧 (wt %)
双酚 A 二缩水甘油醚	73.97	7.26	0	19.01
固化的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂	70.31	6.49	0	22.63
回收的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂	51.51	7.62	6.22	26.27

实施例 2

在本实施例中, 一种热固性酸酐和胺类固化的各类环氧树脂基于双溶剂室温预处理实现高效溶剂热降解回收的有效方案, 步骤如下:

S1: 在烧杯中称量 20g 的双酚 F 二缩水甘油醚、占双酚 F 二缩水甘油醚质量为 70% 的甲基四氢邻苯二甲酸酐固化剂和占双酚 F 二缩水甘油醚质量为 1% 的三(二甲氨基甲基)苯酚促进剂, 搅拌一段时间, 倒入模具中, 抽真空排除内部空气, 在 120°C 下固化 2h 和 150°C 下固化 4h, 得到固化的双酚 F 二缩水甘油醚环氧树脂。

S2: 在圆底烧瓶中称量 2g 的固化后的双酚 F 二缩水甘油醚环氧树脂, 再以 1: 10 的比例

加入 1g 的二氯甲烷和 10g 的二乙烯三胺，密闭于阴凉干燥环境下存储 48h 进行预浸泡。

S3：将预处理后的样品在 130℃ 下进行回流，回流 50min 后，冷却至室温进行抽滤，得到过滤后的残渣为未降解的环氧树脂，将其放入 60℃ 烘箱干燥后称量得到 0.0573g 固化双酚 F 二缩水甘油醚环氧树脂降解滤渣，降解率高达 97.14%；同时将滤液滴入水中与水混合析出沉淀，并进行抽滤得到回收的环氧树脂，将其放入 60℃ 烘箱干燥后称量得到 1.0643g 回收的双酚 F 二缩水甘油醚环氧树脂；收集滤液在一定温度 (130℃) 下进行常压蒸馏一段时间 (6h)，得到回收的二乙烯三胺。

与双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂表征结果类似，通过分析回收的双酚 F 二缩水甘油醚环氧树脂的红外光谱图 (图 9)，同样降解后双酚 F 二缩水甘油醚环氧树脂的主链骨架没有被破坏，而在 1730cm^{-1} 处的酯基中的 C=O 峰强度明显下降，表明双酚 F 二缩水甘油醚环氧树脂的酯键被裂解。通过测得的玻璃转化温度 (图 10) 可以看出，回收后的双酚 F 二缩水甘油醚环氧树脂由小分子或低聚物组成。上述结论通过 ^{13}C -NMR (图 11) 得到进一步证实。降解后，在 173ppm 不存在酯基。这表明，混合反应型溶剂热法的降解反应主要是通过断裂酯基来实现的。

实施例 3

在本实施例中，一种热固性酸酐和胺类固化的各类环氧树脂基于双溶剂室温预处理实现高效溶剂热降解回收的有效方案，步骤如下：

S1：在烧杯中称量 20g 的三 (4-羟基苯基) 甲烷三缩水甘油醚、占三 (4-羟基苯基) 甲烷三缩水甘油醚质量为 70% 的甲基四氢邻苯二甲酸酐固化剂和占三 (4-羟基苯基) 甲烷三缩水甘油醚质量为 1% 的三(二甲氨基甲基)苯酚促进剂，搅拌一段时间，倒入模具中，抽真空排除内部空气，在 120℃ 下固化 2h 和 150℃ 下固化 4h，得到固化的三 (4-羟基苯基) 甲烷三缩水甘油醚环氧树脂。

S2：在圆底烧瓶中称量 2g 的固化后的三 (4-羟基苯基) 甲烷三缩水甘油醚环氧树脂，再以 1: 10 的比例加入 1g 的二氯甲烷和 10g 的二乙烯三胺，密闭于阴凉干燥环境下存储 48h 进行预浸泡。

S3：将预处理后的样品在 150℃ 下进行回流，回流 70min 后，冷却至室温进行抽滤，得到过滤后的残渣为未降解的环氧树脂，将其放入 60℃ 烘箱干燥后称量得到 0.0888g 固化三 (4-

羟基苯基) 甲烷三缩水甘油醚环氧树脂降解滤渣, 降解率高达 95.56%; 同时将滤液滴入水中与水混合析出沉淀, 并进行抽滤得到回收的环氧树脂, 将其放入 60℃ 烘箱干燥后称量得到 0.5276g 回收的三 (4-羟基苯基) 甲烷三缩水甘油醚环氧树脂; 收集滤液在一定温度 (130℃) 下进行常压蒸馏一段时间 (6h), 得到回收的二乙烯三胺。

由回收的三 (4-羟基苯基) 甲烷三缩水甘油醚环氧树脂的红外光谱图可以看出 (图 12), 降解后三 (4-羟基苯基) 甲烷三缩水甘油醚环氧树脂的主链骨架没有被破坏, 而在 1728cm^{-1} 处的酯基中的 $\text{C}=\text{O}$ 峰强度明显下降, 表明三 (4-羟基苯基) 甲烷三缩水甘油醚环氧树脂的酯键被裂解。说明混合反应型溶剂热法是将聚合物降解成小分子或低聚物。

实施例 4

在本实施例中, 一种热固性酸酐和胺类固化的各类环氧树脂基于双溶剂室温预处理实现高效溶剂热降解回收的有效方案, 步骤如下:

S1: 在烧杯中称量 20g 的三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、占三羟甲基丙烷三缩水甘油醚质量为 70% 的甲基四氢邻苯二甲酸酐固化剂和占三羟甲基丙烷三缩水甘油醚质量为 1% 的三(二甲氨基甲基)苯酚促进剂, 搅拌一段时间, 倒入模具中, 抽真空排除内部空气, 在 120℃ 下固化 2h 和 150℃ 下固化 4h, 得到固化的三羟甲基丙烷三缩水甘油醚环氧树脂。

S2: 在圆底烧瓶中称量 2g 的固化后的三羟甲基丙烷三缩水甘油醚环氧树脂, 再以 1: 10 的比例加入 1g 的二氯甲烷和 10g 的二乙烯三胺, 密闭于阴凉干燥环境下存储 48h 进行预浸泡。

S3: 将预处理后的样品在 150℃ 下进行回流, 回流 70min 后, 冷却至室温进行抽滤, 过滤残渣极少, 即未降解的环氧树脂接近为零, 降解率高达近似 100%。

由图 13 的示意图可以看出固化的三羟甲基丙烷三缩水甘油醚环氧树脂通过混合反应型溶剂热法降解后基本无滤渣。通过红外光谱测得固化的三羟甲基丙烷三缩水甘油醚环氧树脂的谱图 (图 14), 从图中可以看出, 固化的三羟甲基丙烷三缩水甘油醚环氧树脂在 1729cm^{-1} 处的酯基中的 $\text{C}=\text{O}$ 峰强度较高, 表明固化的三羟甲基丙烷三缩水甘油醚环氧树脂含有酯键。

实施例 5

在本实施例中, 一种热固性酸酐和胺类固化的各类环氧树脂基于双溶剂室温预处理实现高效溶剂热降解回收的有效方案, 步骤如下:

S1: 在烧杯中称量 20g 的四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、占四氢邻苯二甲酸二缩水甘油

酯质量为 70% 的甲基四氢邻苯二甲酸酐固化剂和占四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯质量为 1% 的三(二甲氨基甲基)苯酚促进剂, 搅拌一段时间, 倒入模具中, 抽真空排除内部空气, 在 120℃ 下固化 2h 和 150℃ 下固化 4h, 得到固化的四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂。

S2: 在圆底烧瓶中称量 2g 的固化后的四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂, 再以 1:10 的比例加入 1g 的二氯甲烷和 10g 的二乙烯三胺, 密闭于阴凉干燥环境下存储 48h 进行预浸泡。

S3: 将预处理后的样品在 150℃ 下进行回流, 回流 70min 后, 冷却至室温进行抽滤, 过滤基本无残渣, 即未降解的环氧树脂基本为零, 降解率高达近似 100%。

通过红外光谱测得固化的四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂的谱图 (图 15), 从图中可以看出, 固化的四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂在 1726cm^{-1} 处的酯基中的 C=O 峰强度较高, 表明固化的四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂含有酯键。

实施例 6

在本实施例中, 一种热固性酸酐和胺类固化的各类环氧树脂基于双溶剂室温预处理实现高效溶剂热降解回收的有效方案, 步骤如下:

S1: 在烧杯中称量 20g 的四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、占四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯质量为 12% 的二乙烯三胺固化剂, 搅拌一段时间, 倒入模具中, 抽真空排除内部空气, 在 25℃ 下凝胶 30min 和 120℃ 下固化 2h, 得到固化的四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂。

S2: 在圆底烧瓶中称量 2g 的固化后的四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂, 再以 1:10 的比例加入 1g 的二氯甲烷和 10g 的二乙烯三胺, 密闭于阴凉干燥环境下存储 48h 进行预浸泡。

S3: 将预处理后的样品在 130℃ 下进行回流, 回流 50min 后, 冷却至室温进行抽滤, 过滤基本无残渣, 即未降解的环氧树脂接近为零, 降解率高达近似 100%。

通过红外光谱测得二乙烯三胺固化的四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂的谱图 (图 16), 从图中可以看出, 固化的四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂在 1722cm^{-1} 处的酯基中的 C=O 峰强度较高, 表明二乙烯三胺固化的四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂含有酯键。

实施例 7

在本实施例中，一种热固性环氧树脂基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法，步骤如下：

S1：在烧杯中称量 20g 的 E51 树脂（凤凰牌）和 25g 的市售的改性甲基四氢邻苯二甲酸酐，搅拌一段时间，倒入模具中，抽真空排除内部空气，按产品使用说明建议在 80℃ 下固化 2h，得到固化的商业 E51 环氧树脂。

S2：在圆底烧瓶中称量 2g 的固化后的商业 E51 环氧树脂，再以 1：10 的比例加入 1g 的二氯甲烷和 10g 的二乙烯三胺，密闭于阴凉干燥环境下存储 48h 进行预浸泡。

S3：将预处理后的样品在 130℃ 下进行回流，回流 50min 后，冷却至室温进行抽滤，得到过滤后的残渣为未降解的环氧树脂，将其放入 60℃ 烘箱干燥后称量得到仅 0.0007g 固化商业 E51 环氧树脂未降解残渣，降解率高达 99.97%（图 17a）。

实施例 8

在本实施例中，一种热固性环氧树脂基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法，步骤如下：

S1：在烧杯中称量 20g 的 E44 树脂（凤凰牌）和 25g 的市售的改性甲基四氢邻苯二甲酸酐，搅拌一段时间，倒入模具中，抽真空排除内部空气，按照产品使用说明建议在 80℃ 下固化 2h，得到固化的商业 E44 环氧树脂。

S2：在圆底烧瓶中称量 2g 的固化后的商业 E44 环氧树脂，再以 1：10 的比例加入 1g 的二氯甲烷和 10g 的二乙烯三胺，密闭于阴凉干燥环境下存储 48h 进行预浸泡。

S3：将预处理后的样品在 130℃ 下进行回流，回流 50min 后，冷却至室温进行抽滤，得到过滤后的残渣为未降解的环氧树脂，将其放入 60℃ 烘箱干燥后称量得到仅 0.0002g 固化商业 E44 环氧树脂未降解残渣，降解率高达 99.99%（图 17b）。

对比例 1

在本实施例中，与一种热固性环氧树脂基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法对比实验，步骤如下：

S1：在烧杯中称量 20g 的双酚 A 二缩水甘油醚、占双酚 A 二缩水甘油醚质量为 70%的甲基四氢邻苯二甲酸酐固化剂和占双酚 A 二缩水甘油醚质量为 1%的三(二甲氨基甲基)苯酚促进

剂，搅拌一段时间，倒入模具中，抽真空排除内部空气，在 120℃ 下固化 2h 和 150℃ 下固化 4h，得到固化的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂。

S2：在圆底烧瓶中称量 2g 的固化后的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂，单独加入 11g 的二氯甲烷，密闭于阴凉干燥环境下存储 48h 进行预浸泡。

S3：将预处理后的样品在 130℃ 下进行回流，回流 50min 后，冷却至室温进行抽滤，得到过滤后的残渣为未降解的环氧树脂，将其放入 60℃ 烘箱干燥后称量得到 2.3189g 固化双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂降解残渣，未起到降解效果（图 18a）。

对比例 2

在本实施例中，与一种热固性环氧树脂基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法对比实验，步骤如下：

S1：在烧杯中称量 20g 的双酚 A 二缩水甘油醚、占双酚 A 二缩水甘油醚质量为 70% 的甲基四氢邻苯二甲酸酐固化剂和占双酚 A 二缩水甘油醚质量为 1% 的三(二甲氨基甲基)苯酚促进剂，搅拌一段时间，倒入模具中，抽真空排除内部空气，在 120℃ 下固化 2h 和 150℃ 下固化 4h，得到固化的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂。

S2：在圆底烧瓶中称量 2g 的固化后的双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂，单独加入 11g 的二乙烯三胺，密闭于阴凉干燥环境下存储 48h 进行预浸泡。

S3：将预处理后的样品在 130℃ 下进行回流，回流 50min 后，冷却至室温进行抽滤，得到过滤后的残渣为未降解的环氧树脂，将其放入 60℃ 烘箱干燥后称量得到 2.7575g 固化双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂降解残渣，未起到降解效果（图 18b）。

上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效，而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下，对上述实施例进行修饰或改变。因此，举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变，仍应由本发明的权利要求所涵盖。

权 利 要 求 书

1、一种基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法，其特征在于，包括如下步骤：

S1：提供固化的环氧树脂；

S2：将所述固化的环氧树脂加入双溶剂进行预浸泡以提供预处理后的样品；所述双溶剂选自卤代烷烃和脂肪族胺；

S3：将所述预处理的样品在低温区间进行回流，冷却至室温，第一次抽滤后得到第一滤液，将所述第一滤液与水混合析出沉淀或形成分散液，对沉淀进行第二次抽滤、对分散液进一步分离后回收得到环氧树脂降解小分子或低聚物。

2、如权利要求1所述的基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法，其特征在于，步骤S1中，固化的环氧树脂的制备方法包括：将环氧树脂单体、固化剂混合搅拌，室温或加热固化后获得固化的环氧树脂；其中，固化剂选自酸酐固化剂和/或胺类固化剂。

3、如权利要求2所述的基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法，其特征在于，所述环氧树脂单体选自双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚、三(4-羟基苯基)甲烷三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯中的一种或多种的组合；

和/或，所述酸酐固化剂选自邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、十二烯基琥珀酸酐、均苯四甲酸酐、苯酮四酸二酐或偏苯三甲酸酐中的一种或多种的组合；

和/或，所述胺类固化剂选自乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、二乙氨基丙胺、间苯二甲胺、间苯二胺、二氨基二苯基甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷或双(4-胺基环己基)甲烷中的一种或多种的组合；

和/或，还包括酚类促进剂，将环氧树脂单体、固化剂和酚类促进剂混合搅拌；

和/或，所述环氧树脂单体用量为 $\geq 20\text{g}$ ；

和/或，所述固化剂用量为环氧树脂单体用量的10%~70%。

4、如权利要求3所述的基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法，其特征在于，所述酚类促进剂选自苯酚、邻甲酚、间甲酚、间苯二酚、三(二甲氨基甲基)苯酚或壬基酚中的一种或多种的组合；

和/或，所述酚类促进剂用量为环氧树脂单体用量的0%~1.5%。

5、如权利要求2所述的基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效

方法，其特征在于，步骤 S1 中，固化温度为室温至 200℃ 之间；

和/或，步骤 S1 中，固化时间为 $\geq 0.5\text{h}$ 。

- 6、如权利要求 1 所述的基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法，其特征在于，步骤 S2 中，所述卤代烷烃选自二氯甲烷、二氯乙烷、二氯丙烷、三氯甲烷和三氯乙烷中的一种或多种的组合；

和/或，步骤 S2 中，所述脂肪族胺选自乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、二乙氨基丙胺、双 (4-氨基-3-甲基环己基) 甲烷或双 (4-胺基环己基) 甲烷中的一种或多种的组合。

- 7、如权利要求 1 所述的基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法，其特征在于，步骤 S2 中，固化的环氧树脂的用量为 $\geq 2\text{g}$ ；

和/或，步骤 S2 中，所述固化的环氧树脂与双溶剂的质量比为 2~5: 10~20。

- 8、如权利要求 1 所述的基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法，其特征在于，步骤 S2 中，卤代烷烃和脂肪族胺的质量比 ≤ 1 。

- 9、如权利要求 1 所述的基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法，其特征在于，步骤 S3 中，低温区间温度为 $\leq 150^\circ\text{C}$ ；回流时间为 $\leq 70\text{min}$ 。

- 10、如权利要求 1 所述的基于混合反应型溶剂热法的热固性环氧树脂预处理降解回收的高效方法，其特征在于，步骤 S3 中，第一次抽滤后无滤渣或还得到一定量的滤渣；当含有滤渣时，滤渣为未降解的固化的环氧树脂；

和/或，第二次抽滤后还得到第二滤液，将第二滤液蒸馏回收主要溶剂成分。

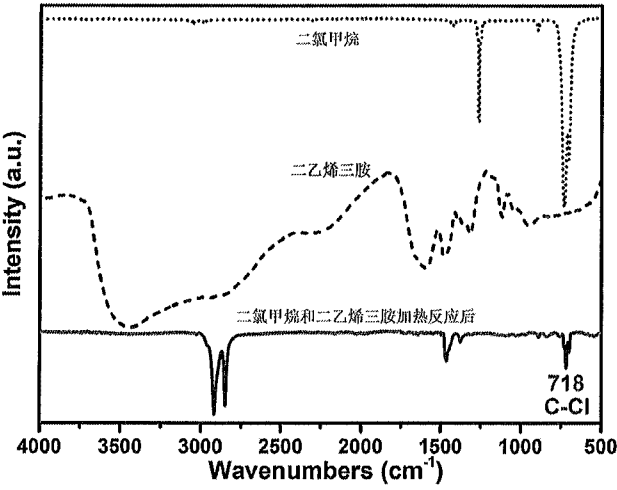


图 1

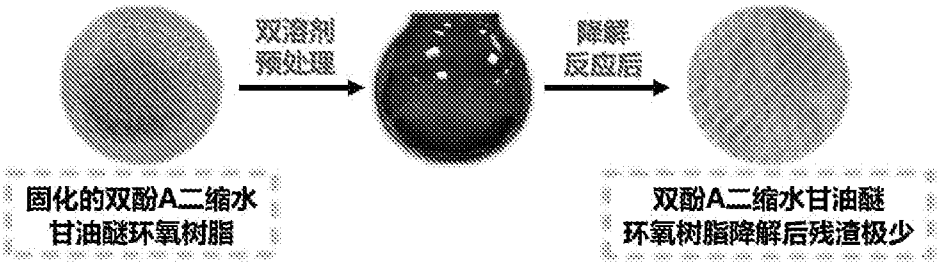


图 2

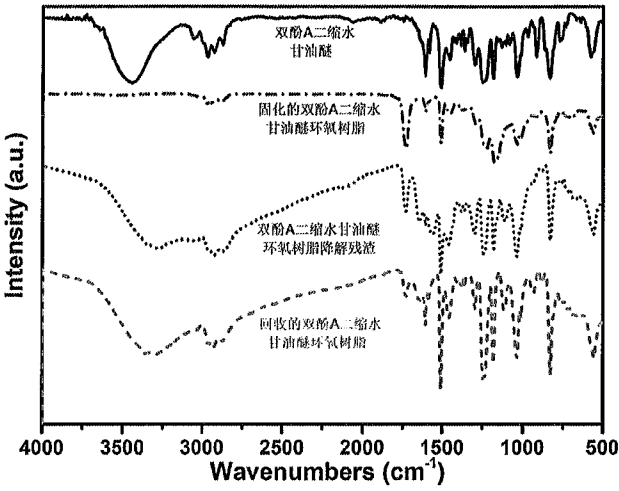


图 3

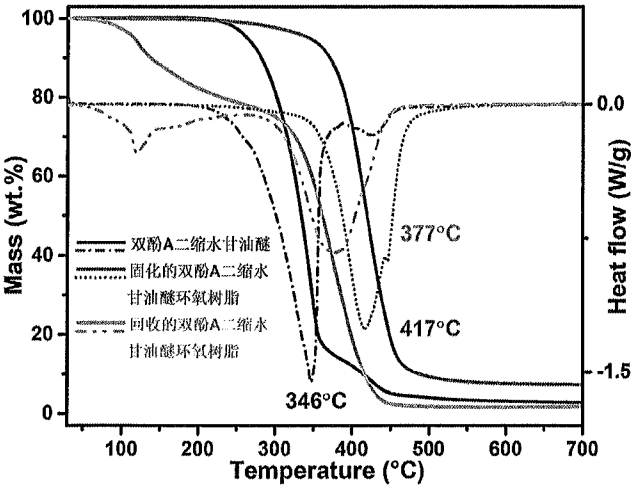


图 4

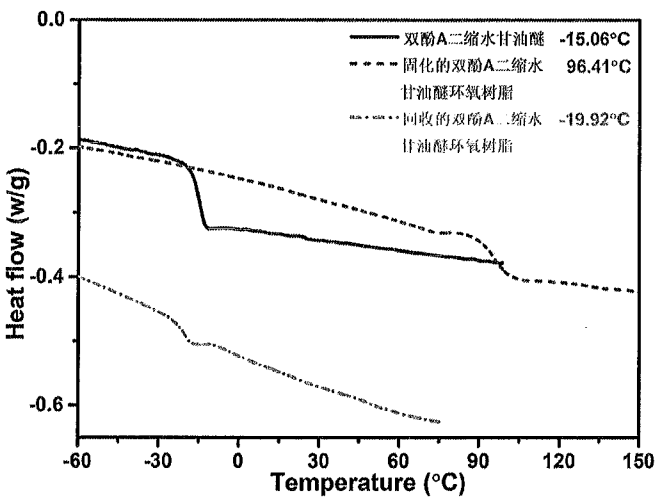


图 5

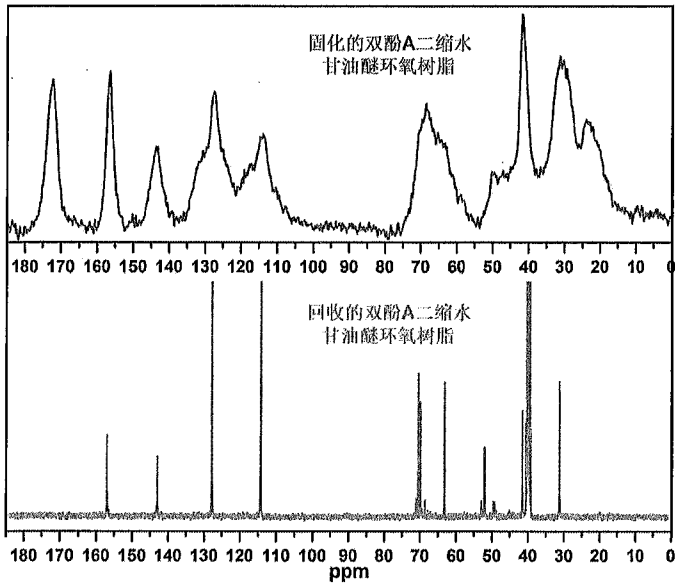


图 6

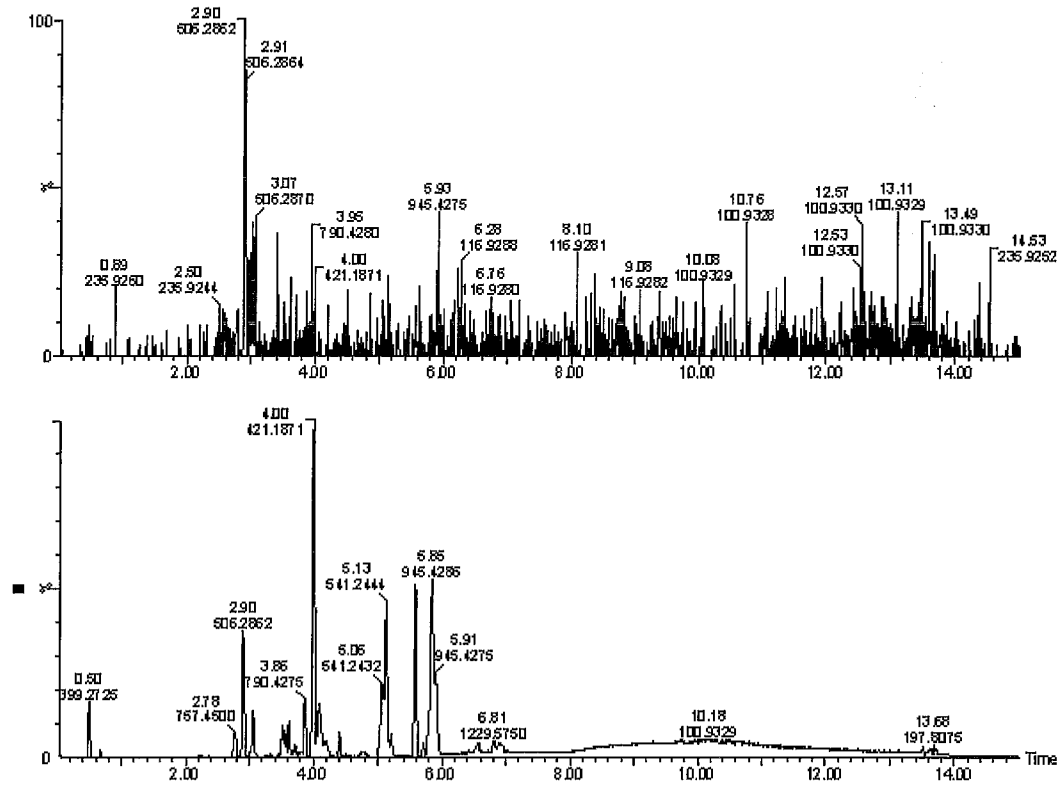


图 7

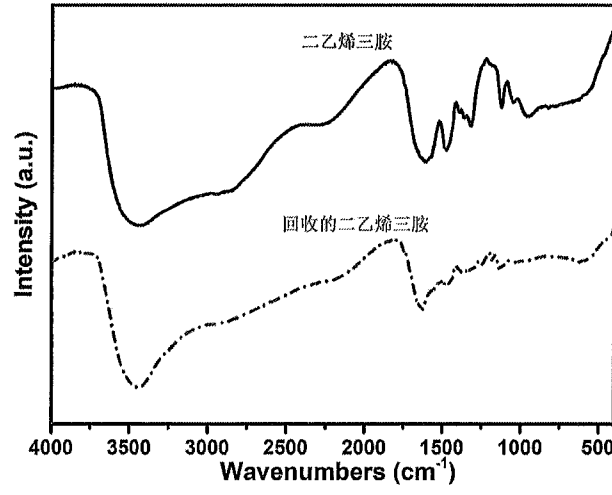


图 8

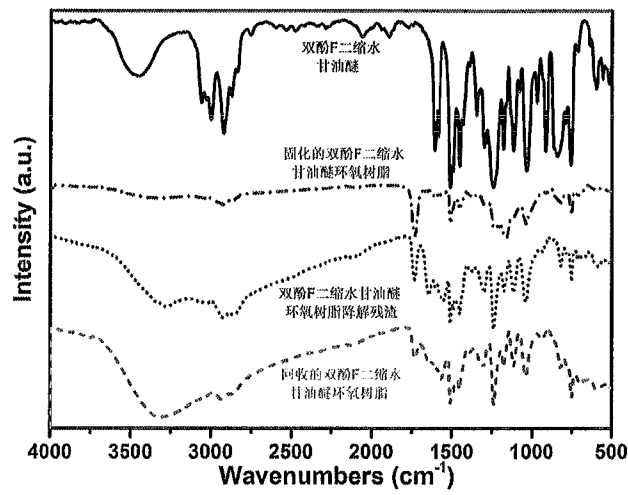


图 9

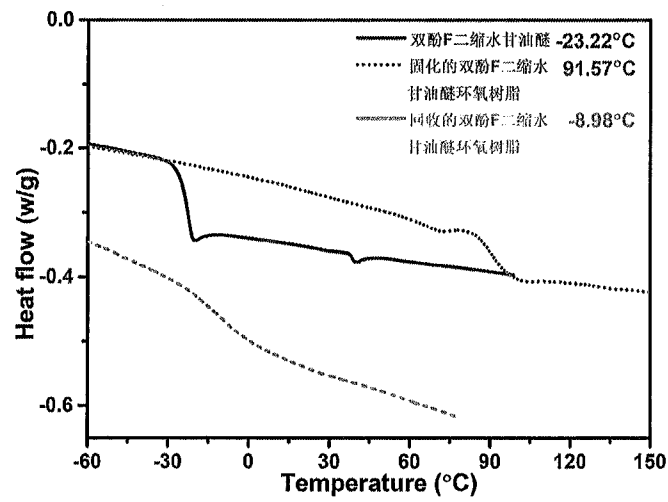


图 10

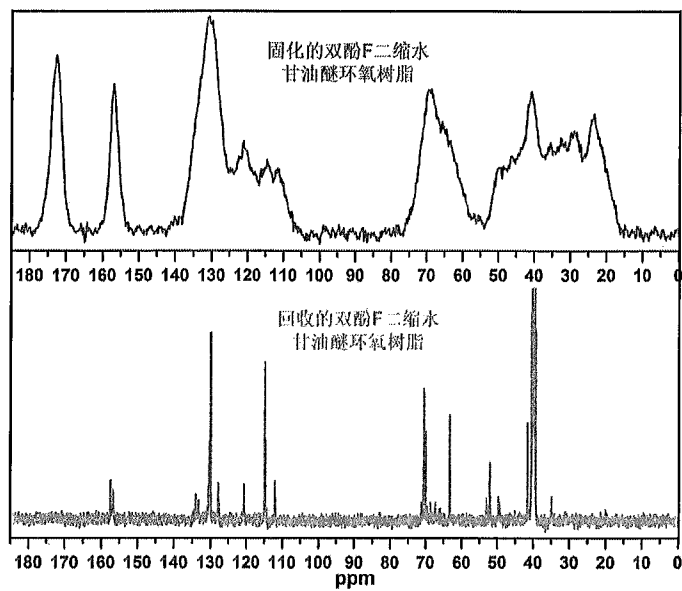


图 11

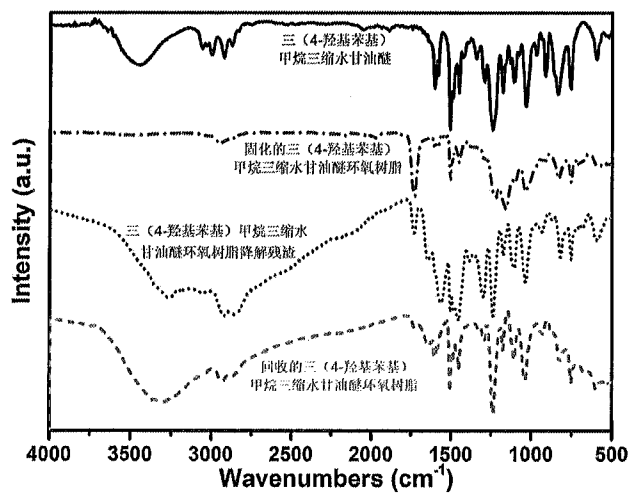


图 12

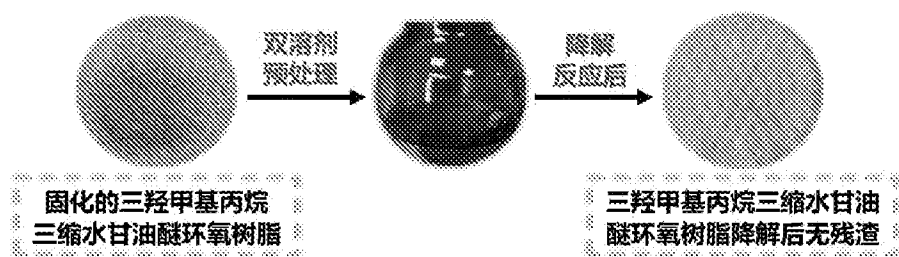


图 13

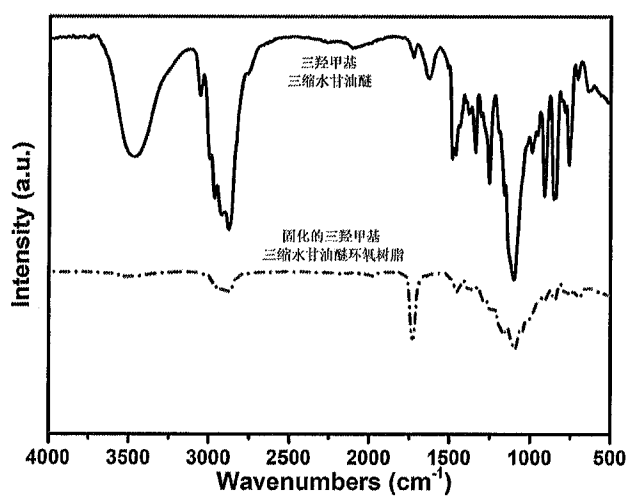


图 14

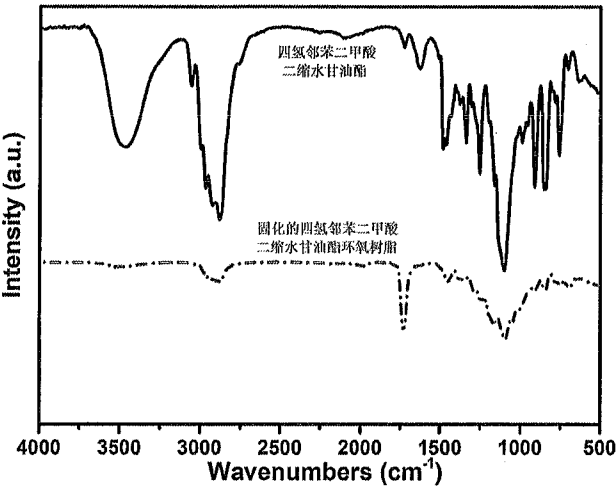


图 15

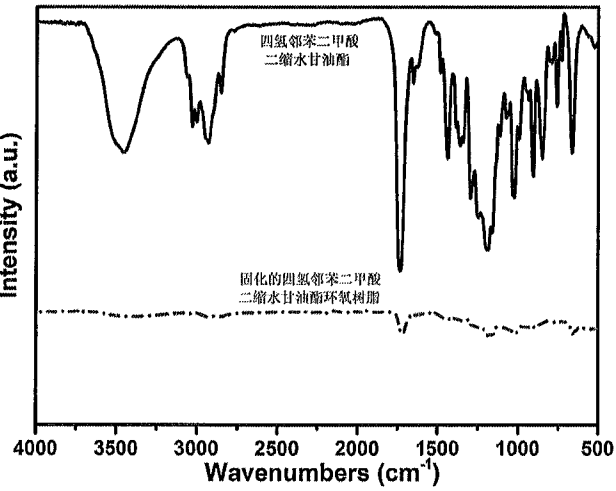


图 16

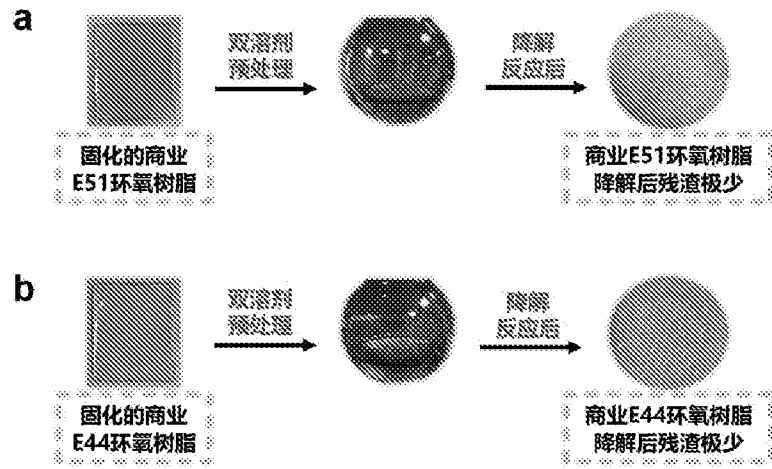


图 17

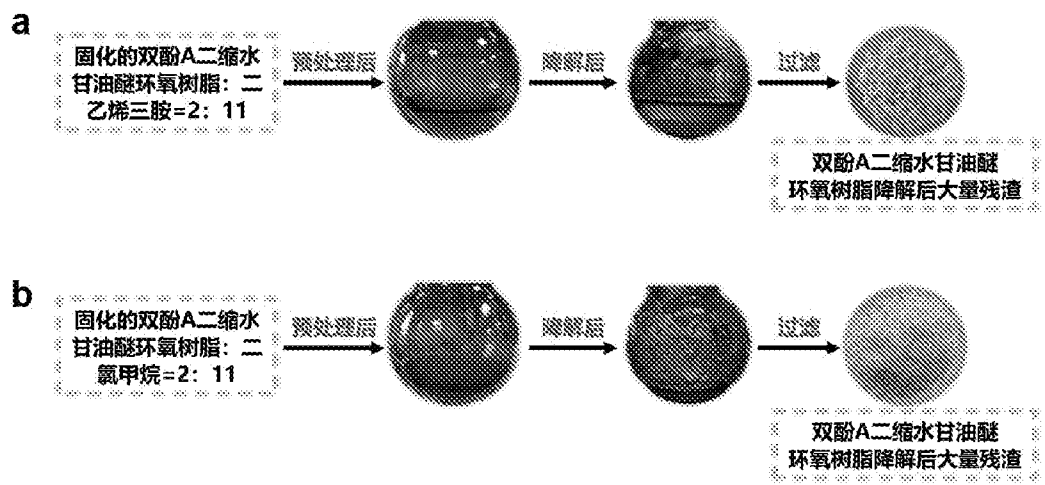


图 18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/101369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 11/28(2006.01)i; C08J 11/20(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)

IPC: C08J

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)

CNABS, CNTXT, DWPI, ENTXT, ENTXTC, Web of Science: 环氧, 缩水甘油, 回收, 回用, 再利用, 循环利用, 分解, 解聚, 卤代烷烃, 卤代烃, 卤, 氯, 甲烷, 二氯甲烷, 亚甲基二氯, 亚甲基氯, 甲叉二氯, 甲撑氯, 三氯甲烷, 氯仿, 二氯乙烷, 二氯丙烷, 三氯乙烷, C2H3Cl3, C2H4Cl2, C3H6Cl2, CH2Cl2, CHCl3, 胺, 氨, 脂肪族, 脂族, epoxy, epoxide, glycidyl, recover+, reclaim+, reus+, cyclic utiliz+, degrad+, depolymeriz+, haloalkane, halohydrocarbon, halocarbon, halide, +chloromethane, +chlor+, methane, methylene, ethane, ethylene, propane, propylene, chloroform, amine, amino

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109897216 A (SICHUAN UNIVERSITY) 18 June 2019 (2019-06-18) entire document	1-10
A	CN 115651167 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) 31 January 2023 (2023-01-31) entire document	1-10
A	JP 2001192498 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 17 July 2001 (2001-07-17) entire document	1-10
A	CN 108350209 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E. V.) 31 July 2018 (2018-07-31) entire document	1-10
A	CN 107099052 A (GUILIN UNIVERSITY OF ELECTRONIC TECHNOLOGY) 29 August 2017 (2017-08-29) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “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)
 “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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 March 2024

Date of mailing of the international search report

14 March 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/101369

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZHAO, Xu et al. "A Fast and Mild Closed-Loop Recycling of Anhydride-Cured Epoxy through Microwave-assisted Catalytic Degradation by Trifunctional Amine and Subsequent Reuse without Separation" <i>Green Chemistry</i> , Vol. 21, No. 9, 17 April 2019 (2019-04-17), 2487–2493 pages 2487-2493	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/101369

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109897216	A	18 June 2019	CN	109897216	B	09 February 2021
CN	115651167	A	31 January 2023	None			
JP	2001192498	A	17 July 2001	JP	3973817	B2	12 September 2007
CN	108350209	A	31 July 2018	US	2019241713	A1	08 August 2019
				US	10633507	B2	28 April 2020
				EP	3374421	A1	19 September 2018
				EP	3374421	B1	24 January 2024
				WO	2017081061	A1	18 May 2017
				DE	102016104518	A1	18 May 2017
CN	107099052	A	29 August 2017	CN	107099052	B	24 November 2020

A. 主题的分类 C08J 11/28(2006.01)i; C08J 11/20(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) IPC: C08J 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)) CNABS,CNXTXT,DWPI,ENTXT,ENTXTC,Web of Science:环氧,缩水甘油,回收,回用,再利用,循环利用,分解,解聚,卤代烷烃,卤代烃,卤,氯,甲烷,二氯甲烷,亚甲基二氯,亚甲基氯,甲叉二氯,甲撑氯,三氯甲烷,氯仿,二氯乙烷,二氯丙烷,三氯乙烷,C2H3Cl3,C2H4Cl2,C3H6Cl2,CH2Cl2,CHCl3,胺,氨,脂肪族,脂族,epoxy,epoxide,glycidyl,recover+,reclaim+,reus+,cyclic utiliz+,degrad+,depolymeriz+,haloalkane,halohydrocarbon,halocarbon,halide,+chloromethane,+chlor+,methane,methylene,ethane,ethylene,propane,propylene,chloroform,amine,amino																						
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 109897216 A (四川大学) 2019年6月18日 (2019 - 06 - 18) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 115651167 A (西安交通大学) 2023年1月31日 (2023 - 01 - 31) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001192498 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 2001年7月17日 (2001 - 07 - 17) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108350209 A (弗劳恩霍夫应用研究促进协会) 2018年7月31日 (2018 - 07 - 31) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107099052 A (桂林电子科技大学) 2017年8月29日 (2017 - 08 - 29) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> ☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。 <table border="0"> <tr> <td> * 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 109897216 A (四川大学) 2019年6月18日 (2019 - 06 - 18) 全文	1-10	A	CN 115651167 A (西安交通大学) 2023年1月31日 (2023 - 01 - 31) 全文	1-10	A	JP 2001192498 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 2001年7月17日 (2001 - 07 - 17) 全文	1-10	A	CN 108350209 A (弗劳恩霍夫应用研究促进协会) 2018年7月31日 (2018 - 07 - 31) 全文	1-10	A	CN 107099052 A (桂林电子科技大学) 2017年8月29日 (2017 - 08 - 29) 全文	1-10	* 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																				
A	CN 109897216 A (四川大学) 2019年6月18日 (2019 - 06 - 18) 全文	1-10																				
A	CN 115651167 A (西安交通大学) 2023年1月31日 (2023 - 01 - 31) 全文	1-10																				
A	JP 2001192498 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 2001年7月17日 (2001 - 07 - 17) 全文	1-10																				
A	CN 108350209 A (弗劳恩霍夫应用研究促进协会) 2018年7月31日 (2018 - 07 - 31) 全文	1-10																				
A	CN 107099052 A (桂林电子科技大学) 2017年8月29日 (2017 - 08 - 29) 全文	1-10																				
* 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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 2024年3月13日	国际检索报告邮寄日期 2024年3月14日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	授权官员 郝健 电话号码 (+86) 010-62084445																					

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
A	Xu Zhao等. "A fast and mild closed-loop recycling of anhydride-cured epoxy through microwaveassisted catalytic degradation by trifunctional amine and subsequent reuse without separation" Green Chemistry, 第21卷，第9期，2019年4月17日 (2019 - 04 - 17)，2487 - 2493 第2487 - 2493页	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/101369

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)
CN	109897216	A	2019年6月18日	CN	109897216	B	2021年2月9日
CN	115651167	A	2023年1月31日	无			
JP	2001192498	A	2001年7月17日	JP	3973817	B2	2007年9月12日
CN	108350209	A	2018年7月31日	US	2019241713	A1	2019年8月8日
				US	10633507	B2	2020年4月28日
				EP	3374421	A1	2018年9月19日
				EP	3374421	B1	2024年1月24日
				WO	2017081061	A1	2017年5月18日
				DE	102016104518	A1	2017年5月18日
CN	107099052	A	2017年8月29日	CN	107099052	B	2020年11月24日