[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01D 61/00
H05K 3/00 G03F 7/30
G03F 7/42

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97191669.1

[43] 授权公告日 2003 年 7 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1115189C

[22] 申请日 1997.1.9 [21] 申请号 97191669.1

[30] 优先权

[32] 1996. 1.12 [33] DE [31] 19600967.7

[86] 国际申请 PCT/DE97/00022 1997.1.9

[87] 国际公布 WO97/25127 德 1997.7.17

[85] 进入国家阶段日期 1998.7.10

[71] 专利权人 万迪科股份公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 T·高特沃尔德

[56] 参考文献

EP-0587917 1994.03.23 C23G5/032

US-5401414 1995.03.28 B01D61/00

审查员 刘天佐

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

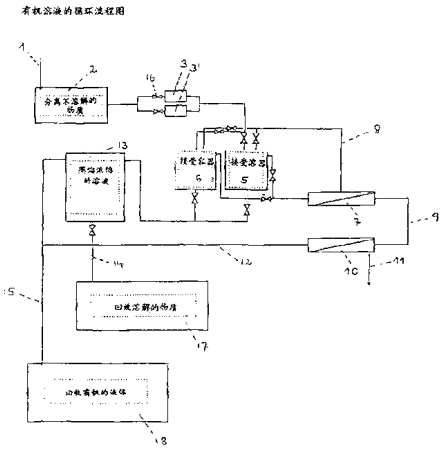
代理人 吴亦华

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 分离制备印刷电路板时产生的有机工艺溶液的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于分离在制备印刷电路板时产生的有机工艺溶液的方法，该方法至少含有一个精滤工序。 采用本发明方法时例如通过超滤将诸如乙基二甘醇等有机工艺溶剂与在工艺溶液中含有的溶解的物质分离，以便实现对其的再利用。 本发明的方法的优点在于，可以节省大量的材料费用和能量并且此外还可以大大减少废料或甚至可以完全避免废料的出现。



ISSN1008-4274

1.用于分离在制备印刷有机电路板时产生的工艺溶液的方法，该工艺溶液含有至少一种有机溶剂，其中工艺溶液被至少分离成两部分，以便对其至少部分地再利用，其中对于带有不溶解固体的溶液，不分离有机工艺溶液之前进行固体的分离，其特征在于，借助于超滤或反向渗透进行第一分离，以得到主要包含有机溶剂的第一部分和含有溶解的物质的第二部分，并且对比此获得的第一部分借助于超滤、反向渗透或全蒸发进行分离，以从回收的工艺溶剂中除去水，以及在约 120℃－约 160℃的温度和约 90000Pa－50000Pa 的压力下对通过第一分离浓缩的第二部分进行蒸馏。

2.依照权利要求 1 的方法，其特征在于，在第一分离中使用耐工艺溶液的组分的膜，该膜选自下组：有机聚合物膜和无机膜。

3.根据权利要求 2 的方法，其中有机聚合物膜由聚偏氟乙烯（PVDF）、聚丙烯（PP）、聚四氟乙烯（PTFE）和/或聚乙烯（PE）制成。

4.根据权利要求 2 的方法，其中无机膜由陶瓷或碳膜或矿物涂层的无机膜制成。

5.依照权利要求 1 的方法，其特征在于：有机工艺溶液被分离成下述部分：有机溶剂、其中溶解的物质和固体组份。

6.依照权利要求 1 的方法，其特征在于所述分离出的部分用于循环。

7.根据权利要求 1 的方法，其中溶剂部分用于循环。

8.依照权利要求 1 的方法，其特征在于：从下述溶液构成的溶液组选出工艺溶液：

(a)在感光漆显影中产生的乙基二甘醇－感光漆－溶液；

(b)在感光漆显影中产生的丁基二甘醇－感光漆－溶液；

(c)在感光漆显影时产生的γ－丁内酯－感光漆－溶液；

(d)N－甲基吡咯烷酮－漆－溶液；和

(e)在剥膜过程中产生的混合液。

9.依照权利要求 1 的方法，其特征在于：工艺溶液的溶剂选自乙基二甘醇、二甘醇单乙基醚、丁基二甘醇、二甘醇单丁醚、γ－丁内酯、N－甲基吡咯烷酮、乙酸甲氧基丙酯、丙二醇甲基醚乙酸酯以及其混合物。

分离制备印刷电路板时产生的有机工艺溶液的方法

本发明涉及一种分离制备印刷电路板时产生的有机工艺溶液的方法。

在许多生产和处理过程中都会产生溶液，这些溶液一方面由于其成份和毒性不能直接排放到下水管路中，另一方面由于含有有价值的物质，对其回收及再利用在经济上是重要的。例如在照相加工工业中会始终产生含有化学物质的处理和洗涤溶液，对其在排放或再利用前必须进行处理。

在 DE－OS－4236713 中记载了一种将溶解在液体中的组份分离出来的方法，以便净化负载低的废水及含有低含量溶解的组份的液体，以及回收溶解的化学物质并且进而使溶剂变成可再利用形式。为此在分离及净化阶段交替采用两个膜过滤器，其中第一个膜过滤器适用于在流量高并且浓度低的情况下将溶解的组份分离出来并且第二个膜过滤器是为流量低和浓度高的情况设计的。采用此方法可由光化学处理浴排放的废水中分离出光化学材料并进行处理。

而且在其它领域也采用过滤方法进行分离、浓缩和/或对混合物净化。

例如在刊于“表面＋JOT” (Oberflaeche +JOT)杂志，1979 年第 7 期，355～360 页中的文章 “方法的具体组成” (“Baustein der Weisen”)对超滤的各种应用领域做了说明，其应用领域主要在于油/水乳液的分离并且涉及旨在水和化学材料回收的脱脂浴的循环过程。

另外，EP－A－0521369 对一种用于处理乙二醇基的发动机冷却剂的装置和方法做了说明，其中采用反向渗透，以便从浓缩的发动机冷却剂溶液中例如将乙二醇分离出来。

在经常要使用侵蚀性的有机溶剂的生产电路板或半导体工业部门中迄今尚未有这类方法。但在这些部门也会产生大量的溶液并且尤其是有机溶液，这些溶液或者需要消纳或者必须对其处理，以便再利用。

迄今这类工艺介质或工艺溶液的分离是通过在高温和负压情况下进行蒸馏实现的。为此自然需要很多能量和付出高昂的设备费用，以及安全技术费用，尤其需要采取防爆措施。在采用这种通常的方法时的蒸馏

残渣是树脂和填料的混合物，对这些混合物必须消除或燃烧掉。

在 US－PS－4786417 中记载了另外一种消纳方法，其中首先对含有溶于水的光刻胶材料的溶液进行超滤，重新利用超滤的渗透物并且将分离出的光刻胶材料利用电磁辐射进行聚合，以实现简单的消除。

同样这种方法具有缺点，即其中仅溶剂，在本例的情况中为水被再利用，而对溶解的并且部分有价值的有机物质则要付出较大的代价进行消纳。

故本发明的任务在于，专门为印刷电路板生产领域提出一种方法，采用该方法可以实现对工艺溶液的分离以及对溶液中的多种组分的再利用。

具体而言，为解决这项任务，本发明提出了一种用于分离制备印刷有机电路板时产生的工艺溶液的方法，该工艺溶液含有至少一种有机溶剂，其中工艺溶液被至少分离成两部分，以便对其至少部分地再利用，其中对于带有不溶解固体的溶液，不分离有机工艺溶液之前进行固体的分离，其特征在于，通过超滤或反向渗透进行第一分离，以得到主要包含有机溶剂的第一部分和含有溶解的物质的第二部分，并且对比此获得的第一部分借助于超滤、反向渗透或全蒸发进行分离，以从回收的工艺溶剂中除去水，以及在优选约 120℃－约 160℃的温度和约 90000Pa－50000Pa 的压力下对通过第一分离浓缩的第二部分进行蒸馏。

采用本发明的方法可实现将印刷电路板生产中产生的有机工艺溶液分离成有机工艺溶剂、水、溶解的物质和正溶解的固体及对其各个组份的再利用。其中通过精滤 (Feinstfiltration)实现溶剂和溶解在溶剂中物质的分离。

采用本发明方法分离时将至少产生二部分，其中一部分优选主要含有的是溶剂并且另一部分主要含有的是其中溶解的物质。分离后两部分至少可以得到部分再利用。

因而采用本发明的方法可实现对工艺溶剂以及对溶解在溶剂中物质至少部分的再利用。

本发明方法的优点是，仅需要很少量的投资并且另外与现有蒸馏方法相比可以节省大量的能量。其中由于缩减了蒸馏费用，因而可节省达 90％以上的能量。

另外由于对溶剂以及溶解在溶剂中的物质的再利用，因而明显地降低了生产印刷电路板的材料费用。

最后，采用本发明的方法可以减少或甚至完全避免在制备印刷电路

因而采用本发明的方法可实现对工艺溶剂以及对溶解在溶剂中物质至少部分的再利用。

本发明方法的优点是，仅需要很少量的投资并且另外与现有蒸馏方法相比可以节省大量的能量。其中由于缩减了蒸馏费用，因而可节省达90％以上的能量。

另外由于对溶剂以及溶解在溶剂中的物质的再利用，因而明显地降低了生产印刷电路板的材料费用。

最后，采用本发明的方法可以减少或甚至完全避免在制备印刷电路

板时产生的废料，从而同时可以节省否则必要的，并且由于在制备印刷电路板时所采用的部分具有侵蚀性的溶剂所造成的，同样耗资很大的消纳费用。

最后一点正是目前观注的重要问题，当前越来越力求实现尽可能经济的并且保护环境的对化学物品的应用。

在本发明方法中宜采用微滤、超滤、反渗透或全蒸发作为精滤方法。其中对这些方法的选用视待分离的工艺溶液的成份而定。

为了提高过滤的效率宜首先将可能在工艺溶液中含有的固体或填料分离出。该分离可通过采用过滤、沉降、倾斜澄清、离心分离或其它方法，尤其是那些基于质量区别的方法加以实现。

另外作为附加的工序，在过滤后将含有溶解的物质以及溶剂残余物的浓缩的滞留物 (Retentat)在负压和低温情况下蒸馏，以便实现进一步提纯和接着的再利用。

其中蒸馏温度要低于硬化的临界温度和时间组合，其中温度优选约 120 ℃至约 160 ℃。同样所采用的负压的高度也取决于此组合，该负压优选在约 90,000 至约 50,000 Pa（约 900 至约 500 毫巴）。

另外还可以有一个用于将水由回收的溶剂中分离出来的工序，该工序可作为超滤、反渗透或作为全蒸发进行。

将水附加分离出来的优点是，可对浓缩状况下的溶剂继续利用或者当作为混合液使用时，可以以较高的精度调整配比。

另外所采用的溶剂可能是具有吸湿特性的，这会导致水的进一步富集。在此情况时尤其优选对水的附加分离。

在过滤时宜采用耐有机溶液的膜。这一点对诸如乙基二甘醇或甲基吡咯烷酮溶液等侵蚀性有机溶液是尤其必要的。另外膜应具有取决于有待分离工艺溶液的相应的合适孔尺寸，以便因此最佳地实现溶解物质与溶剂的分离。

优选由下组膜中选用滤膜：有机的，尤其是非对称的有机聚合物膜，优选由聚偏氟乙烯（ PVDF ）、聚丙烯（ PP ）、聚四氟乙烯（ PTFE ）和/或聚乙烯（ PE ）制成的膜，和无机膜，尤其是陶瓷或碳膜，和矿物质涂层的无机膜。

采用本发明方法时另外还可以有益地实现工艺溶液的处理组份的循环，因而处理方法可以直接与印刷电路板制备方法结合在一起。

作为工艺溶液例如是感光漆显影 (Fotostopplackentwicklung)时产生的乙基二甘醇－感光漆 (Fotostopplack)－溶液、感光漆显影时产生的丁基二甘醇－感光漆－溶液、感光漆显影时产生的γ－丁内酯－感光漆－溶液、N－甲基吡咯烷酮－漆－溶液和在剥膜过程(Stripprozessen)中产生的混合液以及其它溶剂－感光漆或溶剂－光刻胶 (Resist)－溶液。

另外也可以对在提纯过程中产生的溶剂进行处理，其中与制备印刷电路板没有直接联系的有机物质溶解在溶剂中。

优选由下述溶剂组中选出用于再利用的工艺溶液的有机溶剂：乙基二甘醇（ EDG ）、二甘醇单乙基醚（分子量 134.2 克/摩尔）、丁基二甘醇（ BDG ）、二甘醇单丁醚（分子量 162.23 克/摩尔）、γ－丁内酯（ GBL ）、二氢－2（ 3H ）－呋喃酮（分子量： 86.09 克/摩尔）、N－甲基吡咯烷酮（ NMP 分子量 99.1 克/摩尔）、乙酸甲氧基丙酯（ MPA ）、丙二醇甲基醚乙酸酯（分子量 132 克/摩尔）和 DY950 （ Ciba－Geigy AG 的产品，巴塞尔，瑞士，其中所述产品含有γ－丁内酯以及其它的添加物）以及其混合物。

但也可以应用其它的在有机液体中的漆或有机物质的溶液。其中基于分子量以及颗粒粒度的区别采用本发明方法是可能的。

下面将根据对实施例的说明并对照附图对本发明的其它优点和特征加以说明。

图中示出：

图 1 实施本发明方法的设备的示意图。

对照附图 1 对本发明的实施方式进行说明。

在第一步中将有待分离的有机工艺溶液通过管道 1 被输送给用于分离不溶解的固体物质或填料的装置 2，例如输送给沉降装置。通过沉降大部分不溶解的物质被分离出。

接着采用预过滤器 3 进行过滤，以便将尚存的不溶解物质分离出。在预过滤器 3 被堵塞时，可采用第二个预过滤器 3′，对其可以交替采用。其中通过对相应阀门 16 的控制实现预过滤器 3 和 3′ 间的选择。

此后去除掉固体的、但仍含有溶剂和溶解在溶剂中物质的工艺溶液到达两个接受容器 5 或 6 中的一个。其中同样通过阀门控制两个接受容器 5 和 6 间的选择。然后溶液由相应的接受容器被输送给超滤组件 7，在该组件中通过超滤进行溶液的分离。

通过超滤被分离成含有溶剂的渗透液，该渗透液经管道 9 被排出，以及主要含有浓缩的溶解物质及残余溶剂的滞留物。这些滞留物然后通过管道 8 被送回接受容器 5 和 6 中的一个。

接着滞留物可被重新输送给超滤组件 7 并且可以任意地重复进行超滤。

同样可以在重新进行超滤前用新的工艺溶液对滞留物进行稀释，所述工艺溶液是通过预过滤器 3 或 3′ 输送到接受容器 5 或 6 中的。

在对含有溶解的物质的滞留物充分纯化后，该滞留物由接受容器 5 或 6 被输送给蒸馏装置 13，在此处残存的溶剂经蒸馏被分离出并获得回收的溶解物质。这些溶解物质通过管道 14 被排出并被收集在收集容器 17 内并可供再利用。另外同样也可以把蒸馏的不同馏分引入不同的收集容器内，从而也可以将多个溶解的物质相互分开。

经超滤获得的溶剂渗透物经管道 9 被输送到全蒸发组件 10 并在此处利用全蒸发脱水。含有经全蒸发获得的主要含水的渗透物然后通过管道 11 被排出。

经全蒸发获得的含有脱水的溶剂的滞留物通过管道 12 被输送给管道 15，管道 15 接在收集容器 18 上，在收集容器内保存有回收的有机溶剂，以备再利用。

同样也可以通过管道 15 将在蒸馏装置 13 内蒸馏后获得的纯溶剂输送给收集容器 18，在该收集容器内所述纯溶剂与经全蒸发获得的溶剂一并收集并可输送以供再利用。

下面将对一具体的实施例进行说明：

在制备焊接电路涂层 (Loetstoppabdeckungen)时采用掩膜浇铸工艺或丝网印刷将可光结构化漆完全平坦地涂覆在印刷电路板上并将涂层干燥。结构化通过局部紫外线曝光加以实现，其中涂层的曝光部分聚合，而未曝光的部分没有反应。涂层的未曝光部分在显影液中溶解，同时曝

光部分特别不易于溶解并因而可以毫无损伤地通过显影过程。

在显影设备中以预定的压力和温度将溶剂喷淋在印刷电路板上，从而使溶解的部分被洗去。

在显影机设备中因此产生溶剂－ EDG －和感光漆的混合物。由于溶剂的吸湿性，因而在EDG中同样富集了水，自超过临界极限起这些水将起着干扰作用。进入溶剂的干燥的感光漆含有高分子的环氧树脂、诸如滑石、硫酸钡等填料、诸如醋酸甲氧基丙脂和甲氧基丙醇等溶剂的残余物、感光引发剂、敏感剂、颜料、热硬化成份和其它绝大部分涉及商业秘密的物质。

但主要在显影液中的树脂浓度是显影结果的关键。

根据现有技术用于蒸馏的溶液中的树脂含量约为 3.5 %。即为回收溶剂必须蒸发约 95 % 的产生的混合物，以便去掉 5 % 的杂质。其中在常压下沸点在 200 ℃ 以上。

由于溶剂与树脂间的分子量的差异很大，因而也可采用过滤方法进行分离。

在此，本发明方法的核心是超滤组件，在该组件中实现两种有机成份树脂和溶剂的分离。

为使该过程顺利进行，必须预先将产生的填料分离出去，这是因为否则这些填料将会阻塞组件或导致组件的磨损。在成功地进行分离后还要从回收的溶剂中至少部分地除去水，从而在再利用时不致由于吸水而出现工艺波动。

对树脂含量至少为约 30 % 的浓缩的树脂溶液接着可采用蒸馏进一步浓缩。在对产生的树脂处理后可对其进行正常的再利用。

采取此措施可以大大减少耗费能源的和昂贵的蒸馏过程或甚至完全省去此过程。

本发明方法原则上用于所有的溶剂显影的漆系统。同样该方法也适用于对剥膜溶液 (stripploesungen)的再生。该溶液用于重新完全去除掉误曝光的板上的感光漆。其中在基本类似的设备中，但用其它的诸如 N－甲基吡咯烷酮（ NMP ）等溶剂操作，在该溶剂中被曝光的感光漆至少是部分溶解的。

有机溶液的循环流程图

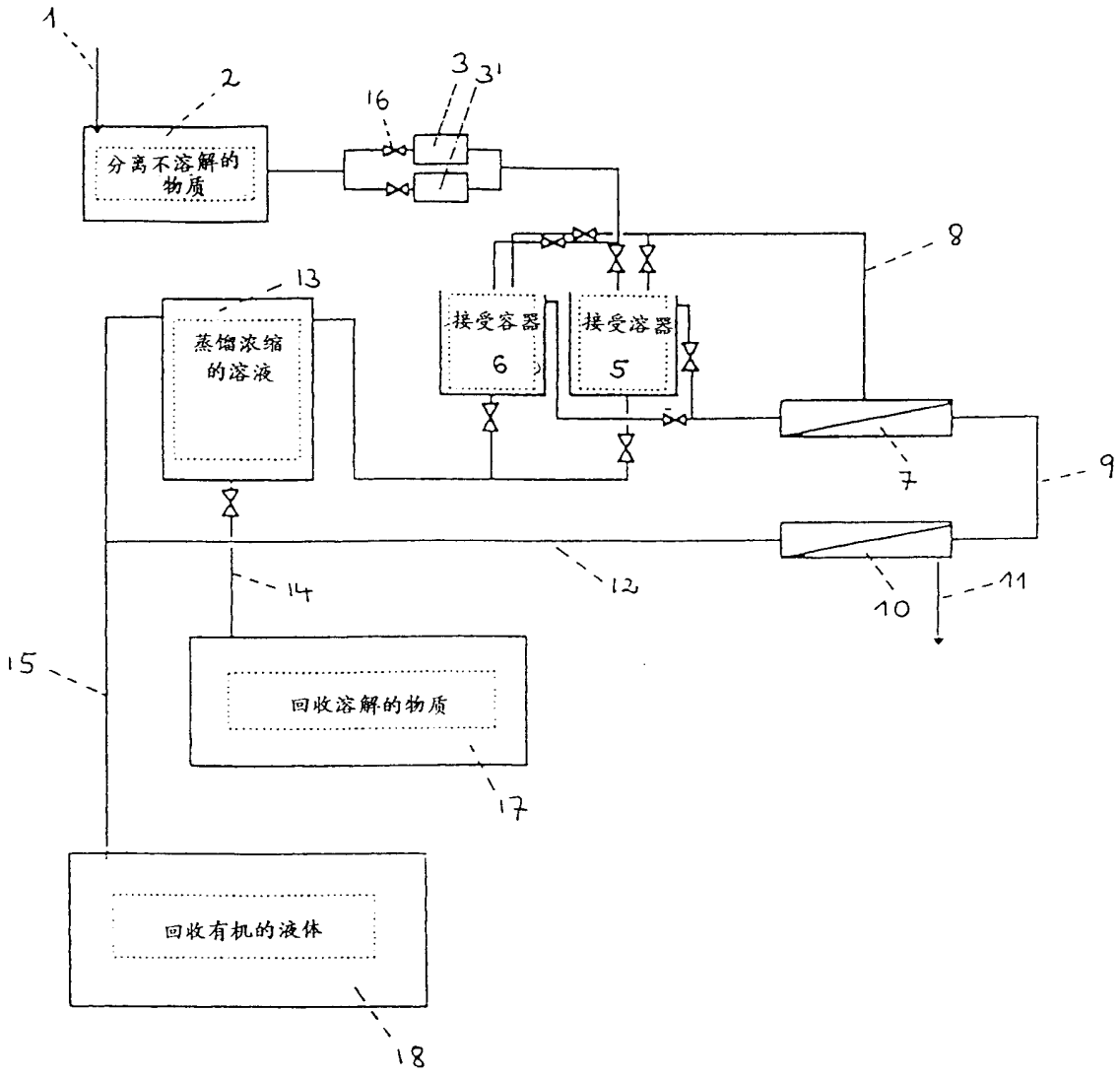


图 1