

(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
2022年6月30日 (30.06.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/134590 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 63/00 (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)
C08L 71/12 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *H05K 3/46* (2006.01)

(部位: 自编01-03和08-12单元) (仅限办公用途), Guangdong 510623 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/109676

(22) 国际申请日: 2021年7月30日 (30.07.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202011527355.8 2020年12月22日 (22.12.2020) CN

(71) 申请人: 广东盈骅新材料科技有限公司
(GUANGDONG HINNO-TECH CO., LTD.) [CN/CN];
中国广东省江门市蓬江区杜阮镇杜阮北三路
12号厂房C, Guangdong 529000 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, 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, 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)。

(72) 发明人: 漆小龙(QI, Xiaolong); 中国广东省江门市蓬江区杜阮镇杜阮北三路12号厂房C, Guangdong 529000 (CN)。黄荣暖(HUANG, Rongnuan); 中国广东省江门市蓬江区杜阮镇杜阮北三路12号厂房C, Guangdong 529000 (CN)。张新权(ZHANG, Xinquan); 中国广东省江门市蓬江区杜阮镇杜阮北三路12号厂房C, Guangdong 529000 (CN)。布施健明(FUSE, Kemmei); 中国广东省江门市蓬江区杜阮镇杜阮北三路12号厂房C, Guangdong 529000 (CN)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(74) 代理人: 广州华进联合专利商标代理有限公司(ADVANCE CHINA IP LAW OFFICE); 中国广东省广州市天河区珠江东路6号4501房

(54) Title: MODIFIED RESIN COMPOSITION, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 改性树脂组合物及其制备方法与应用

(57) Abstract: Provided are a modified resin composition, a preparation method therefor and the use thereof. The preparation raw materials of the modified resin composition comprise: 65-100 parts of a matrix resin, 10-40 parts of phenoxy resin, 0.5-25 parts of nano silicon dioxide, 2-15 parts of a curing agent, 0-2 parts of a curing accelerator and 0-1 part of a coupling agent. The modified resin composition has excellent toughness, exhibits excellent processability during mechanical punching treatment process, has a relatively low powder loss rate, and also has an excellent bonding performance and heat resistance, and can be used for preparing a high-density and multi-performance printed circuit board (PCB), such as a high-temperature and anti-aging PCB, integrated circuit packaging, or a high-frequency and high-speed PCB, thereby facilitating the development of high-end integrated circuits.

(57) 摘要: 本发明提供一种改性树脂组合物及其制备方法与应用; 该改性树脂组合物的制备原料包括: 65份~100份基体树脂、10份~40份苯氧树脂、0.5份~25份纳米二氧化硅、2份~15份固化剂、0~2份固化促进剂和0~1份偶联剂。该改性树脂组合物具有优异的韧性, 在机械冲切处理过程中表现出优异的加工性, 具有较低的掉粉率, 同时具有优异的粘结性能、耐热性, 能应用于制备耐高温抗老化、集成电路封装、高频高速等高密度化和多性能化的印制线路板(PCB), 从而促进发展高端的集成电路。



WO 2022/134590 A1

改性树脂组合物及其制备方法与应用

技术领域

5 本发明涉及复合树脂技术领域，特别是涉及一种改性树脂组合物及其制备方法与应用。

背景技术

10 随着电子工业的飞速发展，电子产品向小型化、多功能化和高安全化方向发展，要求印刷电路板(PCB)高密度化和多性能化，同时还要满足电子产品的三维立体安装的需求。因此越来越多地考虑使用刚挠结合技术，即采用刚性电路板与挠性电路板通过粘结材料粘结制备印刷电路板的技术。

15 近年来，技术人员越来越多地考虑采用不流胶半固化片作为粘结刚性 PCB 板和挠性 PCB 板的粘结材料。不流胶半固化片(No flow prepreg)处于未经热压固化的 B 阶树脂段时，在高温高压下不流胶或极少流胶，同时粘接力性能良好，在压合前，根据印制电路板产品形状及结构，需要半固化片进行机械冲切处理，然后与刚性印制板和挠性印制板叠合后压合。传统的不流胶半固化片大多采用橡胶增韧改性环氧树脂作为主要树脂材料，虽然能获得不流胶或极少流胶的半固化片，但在机械冲切处理过程中，半固化片的冲切边缘开裂较大，对树脂材料后续的加工性和耐热性有不利影响，从而限制了它在制备多功能的高端印刷
20 线路板时的应用。

因此，如何获得具有优异的粘结性能、耐热性，且冲切处理时边缘开裂小的树脂一直是本领域技术人员难以攻克的难题。

发明内容

25 基于此，本发明提供了一种具有优异的粘结性能、耐热性，且冲切处理时边缘开裂小的改性树脂组合物及其制备方法与应用。

本发明的技术方案如下。

本发明的一方面提供了一种改性树脂组合物，按照质量份数计，所述改性

树脂组合物的制备原料包括：

- 基体树脂 65 份~100 份；
- 苯氧树脂 10 份~40 份；
- 纳米二氧化硅 0.5 份~25 份；
- 5 固化剂 2 份~15 份；
- 固化促进剂 0~2 份；
- 偶联剂 0~1 份。

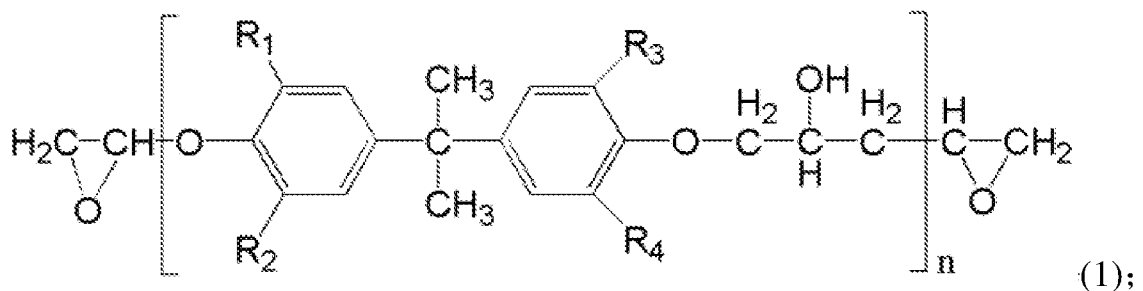
在其中一些实施例中，所述改性树脂组合物的制备原料中，所述纳米二氧化硅的质量份数为 0.5 份~15 份。

10 在其中一些实施例中，所述改性树脂组合物的制备原料包括：

- 基体树脂 65 份~100 份；
- 苯氧树脂 20 份~40 份；
- 纳米二氧化硅 0.5 份~10 份；
- 固化剂 5 份~15 份；
- 15 固化促进剂 0.5 份~2 份；
- 偶联剂 0.3 份~1 份。

在其中一些实施例中，所述基体树脂选自环氧树脂。

在其中一些实施例中，所述苯氧树脂如式(1)所示：



20 其中，n 选自 20~120 任一整数，R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 分别独立地选自 H 原子、卤素原子或含磷基团。

在其中一些实施例中，所述固化促进剂选自咪唑类固化促进剂、过氧化物类固化促进剂、偶氮类固化促进剂、叔胺类固化促进剂、酚类固化促进剂、有机金属盐固化促进剂和无机金属盐固化促进剂中的至少一种。

本发明的另一方面还提供上述改性树脂组合物的制备方法，包括如下步骤：
将所述基体树脂、所述纳米二氧化硅、所述偶联剂和有机溶剂混合，加热反应，得到纳米二氧化硅改性基体树脂；

将所述纳米二氧化硅改性基体树脂、所述苯氧树脂、所述固化剂以及所述
5 固化促进剂混合，得到改性树脂组合物。

本发明还提供一种复合树脂，所述复合树脂采用包括如上所述的改性树脂组合物的原料制得。

本发明还提供一种半固化片，该半固化片包括增强材料以及负载于所述增强材料表面的树脂材料，所述树脂材料为如上所述的复合树脂。

10 本发明进一步提供一种印制线路板，该印制线路板的制备原料包括如上所述的半固化片。

有益效果

本发明提供的改性树脂组合物中，采用特定配比的苯氧树脂与纳米二氧化
15 硅协同配合，对基体树脂进行改性。其中，纳米二氧化硅表面具有活性硅醇基，其可与苯氧树脂上的环氧基团以及基体树脂上的活性基团发生化学接枝反应，在树脂体系中引入 Si-O-C 键，形成无机-有机的骨架，固化后形成分散的弹性体颗粒，在微裂纹中起到桥梁或钉锚作用，阻止形成宏观断裂，达到很好的增韧效果；与此同时苯氧树脂能起阻流作用，能有效的降低树脂组合物的流动度，
20 从而达到控制半固化片低流胶或不流胶的目的，且苯氧树脂具有优良的机械性能、电性能、抗蠕变性和强粘结力，通过特定配比的气相法纳米二氧化硅与苯氧树脂协调作用，并进一步通过特定配比的原料的协同，使制得的改性树脂组合物固化后具有优异的韧性，在机械冲切处理过程中表现出优异的加工性，具有较低的掉粉率，同时具有优异的粘结性能、耐热性，能应用于制备耐高温抗
25 老化、集成电路封装、高频高速等高密度化和多性能化的印制线路板(PCB)，从而促进发展高端的集成电路。

本发明还提供采用包括如上所述的热固性树脂组合物的原料制得复合树脂，该复合树脂具有优异的粘结性能、耐热性，且冲切处理时边缘开裂小。

本发明还包括一种半固化片，包括增强材料以及负载于增强材料表面的树脂材料，该树脂材料为如上所述的复合树脂。该半固化片具有优异的粘结性能、耐热性，且冲切处理时边缘开裂小，能应用于制备耐高温抗老化、集成电路封装、高频高速等高密度化和多性能化的印制线路板(PCB)，从而促进发展高端的
5 集成电路。

具体实施方式

为了便于理解本发明，下面将对本发明进行更全面的描述，并给出了本发明的较佳实施例。但是，本发明可以以许多不同的形式来实现，并不限于本文
10 所描述的实施例。相反地，提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容的理解更加透彻全面。

除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域
15 的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“和 / 或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

随着印刷线路板(PCB)的发展，越来越多地考虑采用不流胶半固化片作为刚性 PCB 板和挠性 PCB 板之间的粘结材料。传统的不流胶半固化片大多采用橡胶增韧改性环氧树脂作为主要树脂材料，虽然能获得不流胶或极少流胶的半固化片，但在机械冲切处理过程中，半固化片的冲切边缘开裂较大，对树脂材料后
20 续的加工性和耐热性有不利影响，从而限制了它在制备多功能的高端印刷线路板时的应用。

针对传统技术存在的问题，本领域的技术人员基于自身多年在印制线路板领域的研究经验，经过大量创造性的实验探究后发现：采用特定配比的苯氧树脂与纳米二氧化硅协同配合，对基体树脂进行改性；其中，纳米二氧化硅表面
25 具有活性硅醇基，其可与苯氧树脂上的环氧基团以及基体树脂上的活性基团发生化学接枝反应，在树脂体系中引入 Si-O-C 键，形成无机-有机的骨架，固化后形成分散的弹性体颗粒，在微裂纹中起到桥梁或钉锚作用，阻止形成宏观断裂，达到很好的增韧效果，并进一步通过大量实验探究后，获得本发明的技术方案。

本发明实施方式提供了一种改性树脂组合物，其特征在于，按照质量份数计，该改性树脂组合物的制备原料包括：

	基体树脂	65 份~100 份；
	苯氧树脂	10 份~40 份；
5	纳米二氧化硅	0.5 份~25 份；
	固化剂	2 份~15 份；
	固化促进剂	0~2 份；
	偶联剂	0~1 份。

上述改性树脂组合物中，采用特定配比的苯氧树脂与纳米二氧化硅协同配
10 合，对基体树脂进行改性。其中，纳米二氧化硅表面具有活性硅醇基，其可与
苯氧树脂上的环氧基团以及基体树脂上的活性基团发生化学接枝反应，在树脂
体系中引入 Si-O-C 键，形成无机-有机的骨架，固化后形成分散的弹性体颗粒，
在微裂纹中起到桥梁或钉锚作用，阻止形成宏观断裂，达到很好的增韧效果；
与此同时苯氧树脂能起阻流作用，能有效的降低树脂组合物的流动度，从而达
15 到控制半固化片低流胶或不流胶的目的，且苯氧树脂具有优良的机械性能、电
性能、抗蠕变性和强粘结力，通过特定配比的气相法纳米二氧化硅与苯氧树脂
协调作用，并进一步通过特定配比的原料的协同，使制得的改性树脂具有优异
的韧性，在机械冲切处理过程中表现出优异的加工性，具有较低的掉粉率，同
时具有优异的粘结性能、耐热性，能应用于制备耐高温抗老化、集成电路封装、
20 高频高速等高密度化和多性能化的印制线路板(PCB)，从而促进发展高端的集成
电路。

在其中一些实施例中，上述改性树脂组合物的制备原料中，上述纳米二氧化
硅的质量份数为 0.5 份~15 份。

优选地，上述改性树脂组合物的制备原料中，上述纳米二氧化硅的质量份
25 数为 0.5 份~10 份。

在其中一些实施例中，上述改性树脂组合物的制备原料中，上述苯氧树脂
的质量份数为 20 份~40 份。

在其中一些实施例中，上述改性树脂组合物的制备原料中，上述固化剂的

质量份数为 5 份~15 份。

在其中一些实施例中，上述改性树脂组合物的制备原料中，上述固化促进剂的质量份数为 0.5 份~2 份。

在其中一些实施例中，上述改性树脂组合物的制备原料中，上述偶联剂的质量份数为 0.3 份~1 份。

优选的，按照质量份数计，上述改性树脂组合物的制备原料包括：

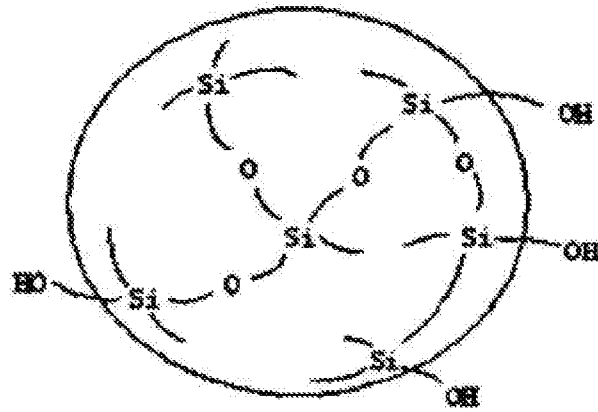
基体树脂	65 份~100 份；
苯氧树脂	20 份~40 份；
纳米二氧化硅	0.5 份~10 份；
10 固化剂	5 份~15 份；
固化促进剂	0.5 份~2 份；
偶联剂	0.3 份~1 份。

在其中一些实施例中，上述纳米二氧化硅采用气相法制备，即纳米气相二氧化硅。

15 在其中一些实施例中，上述基体树脂选自环氧树脂。

在其中一些实施例中，上述基体树脂选自脂环族环氧树脂、氢化双酚 A 环氧树脂、缩水甘油酯类环氧树脂、三聚氰酸环氧树脂和海因环氧树脂中的至少一种。

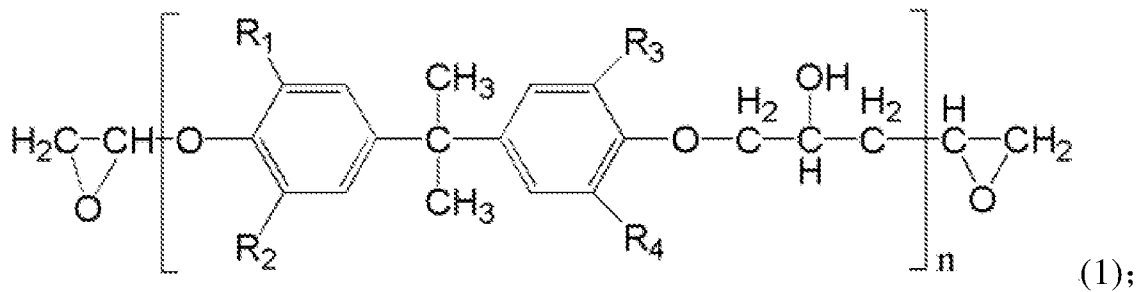
20 当采用特定配比的苯氧树脂与纳米二氧化硅协同配合，对基环氧树脂进行改性。其中，纳米二氧化硅表面的活性硅醇基与苯氧树脂上以及环氧树脂上的环氧基团发生化学接枝反应，在树脂体系中引入 Si-O-C 键，形成无机-有机的骨架（如下所示），固化后形成分散的弹性体颗粒，在微裂纹中起到桥梁或钉锚作用，阻止形成宏观断裂，达到很好的增韧效果。



在其中一些实施例中，上述基体树脂选自双马来酰亚胺树脂；进一步地，上述基体树脂选自二苯甲烷双马来酰亚胺树脂、N-间苯撑双马来酰亚胺树脂和聚氨基双马来酰亚胺树脂中的至少一种。

5 当采用特定配比的苯氧树脂与纳米二氧化硅协同配合，对基环氧树脂进行改性。其中，纳米二氧化硅表面的活性硅醇基与苯氧树脂上的环氧基团及以及马来酰亚胺树脂上的酰亚胺基发生化学接枝反应，在树脂体系中引入 Si-O-C 键。

在其中一些实施例中，上述苯氧树脂如式(1)所示：



10 其中，n 选自 20~120 任一整数，R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 分别独立地选自 H 原子、卤素原子或含磷基团。

在其中一些实施例中，上述卤素选自溴；此时，苯氧树脂未溴化苯氧树脂。

在其中一些实施例中，上述含磷基团选自磷酸基，具体地，选自亚磷酸基和伯磷基中的至少一种。

15 在其中一些实施例中，R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 均选自 H 原子。

采用特定配比的苯氧树脂与纳米二氧化硅协同配合，对基体树脂进行改性。其中，纳米二氧化硅表面的活性硅醇基与苯氧树脂上的环氧基团以及基体树脂

上的活性基团发生化学接枝反应，在树脂体系中引入 Si-O-C 键，形成无机-有机的骨架，固化后形成分散的弹性体颗粒，在微裂纹中起到桥梁或钉锚作用，阻止形成宏观断裂，达到很好的增韧效果；与此同时苯氧树脂能起阻流作用，能有效的降低树脂组合物的流动度，从而达到控制半固化片低流胶或不流胶的目的，且苯氧树脂具有优良的机械性能、电性能、抗蠕变性和强粘结力。

在其中一些实施例中，上述固化促进剂选自咪唑类固化促进剂、过氧化物类固化促进剂、偶氮类固化促进剂、叔胺类固化促进剂、酚类固化促进剂、有机金属盐固化促进剂和无机金属盐固化促进剂中的至少一种。例如固化促进剂可选自咪唑类固化促进剂，如 2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基-4 甲基咪唑，也可以选自有机金属盐固化促进剂，如辛酸锌、异辛酸锌、辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、环烷酸锌、环烷酸钴、乙酰丙酮铝、乙酰丙酮钴、乙酰丙酮铜中的至少一种。

在其中一些实施例中，上述固化剂选自是氰酸酯类固化剂、脂肪多元类固化剂、脂环多元胺类固化剂、芳香胺类固化剂、聚酰胺类固化剂、潜伏型固化剂、路易斯酸-胺络合物类固化剂和有机酸酐类固化剂中的至少一种。

例如，上述固化剂选自脂肪多元类固化剂，具体地，选自乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、二甲胺基丙胺和三甲基六亚甲基中的至少一种。具体的，上述固化剂选自双氰胺。

在本发明的改性树脂组合物中，对偶联剂的种类没有特定的要求，偶联剂可选自本领域中常用的偶联剂，包括但不限于：铬络合物偶联剂、硅烷类偶联剂、钛酸酯类偶联剂和铝酸化合物偶联剂。

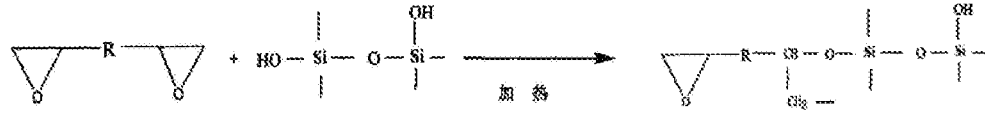
在其中一些实施例中，上述偶联剂选自硅烷类偶联剂。

本发明一实施方法还提供上述改性树脂组合物的制备方法，包括步骤 S10~S20。

步骤 S20、将基体树脂、纳米二氧化硅、偶联剂和有机溶剂混合，加热反应，得到纳米二氧化硅改性基体树脂。

在其中一些实施例中，上述加热反应的条件为：于 100℃~200℃ 下反应 2h~3h。

当基体树脂为环氧树脂时，步骤 S20 即得到纳米二氧化硅改性环氧反应，反应机理如下所示：



5 步骤 S20、将纳米二氧化硅改性基体树脂、苯氧树脂、固化剂以及固化促进剂混合，得到改性树脂组合物。

在其中一些实施例中，步骤 S20 还加入了有机溶剂，即得到改性树脂组合物胶液。

上述步骤 S10~步骤 S20 中所采用的有机溶剂的选择范围相同，可选自二甲
10 基甲酰胺和二甲基乙酰胺中的至少一种。进一步地，有机溶剂选自二甲基甲酰胺。

进一步地，本发明还提供一种复合树脂，该复合树脂采用包括如上所述的任一种改性树脂组合物的原料制得。

该复合树脂具有优异的粘结性能、耐热性，且冲切处理时边缘开裂小，尤
15 其是与柔性 PCB 的制备材料聚酰亚胺的粘结强度高。

本发明的一实施例方式还提供一种半固化片，该半固化片包括增强材料以及负载于增强材料表面的树脂材料，该树脂材料为如上所述的复合树脂。

在其中一些实施例中，增强材料选自无机纤维材料或有机纤维材料。

该半固化片具有优异的粘结性能、耐热性，且冲切处理时边缘开裂小，能
20 应用于制备耐高温抗老化、集成电路封装、高频高速等高密度化和多性能化的印制线路板(PCB)，从而促进发展高端的集成电路。

上述无机纤维材料包括但不限于玻璃纤维，碳纤维、碳化硅纤维及石棉纤维等。机纤维材料包括但不限于尼龙、超高分子量聚乙烯纤维、芳纶纤维、聚酰亚胺纤维、聚酯纤维及棉纤维等。

25 其中，玻璃纤维包含 E、NE、D、S、T 等不同类型的玻璃纤维。

进一步地，上述半固化片的制备包括如下步骤 S30~S40。

步骤 S20、将上述热固性树脂组合物制成树脂胶液。

步骤 S30、将增强材料置于步骤 S20 获得的树脂胶液中浸渍，取出后加热固化，得到半固化片。

在其中一些实施例中，步骤 S30 中，浸渍的条件为：于常温下浸渍 10s。

在其中一些实施例中，步骤 S30 中，加热的条件为：于 130℃~250℃下加热
5 固化 2min~10min。

进一步地，本发明一实施方式还提供了一种印制线路板，该印制线路板的制备原料包括如上所述的半固化片。

在其中一些实施例中，上述印制线路板的制备原料还包括刚性电路板与挠性电路板；进一步地，上述半固化片用于制备刚性电路板与挠性电路板之间的
10 粘结层。

上述印制线路板具有高密度化和多性能化的特点，同时还能满足电子产品的三维立体安装的需求，能促进发展高端的集成电路。

下面将结合具体的实施例对本发明进行了说明，但本发明并不局限于下述实施例，应当理解，所附权利要求概括了本发明的范围，在本发明构思的引导
15 下本领域的技术人员应意识到，对本发明的各实施例所进行的一定的改变，都将被本发明的权利要求书的精神和范围所覆盖。

具体实施例

实施例 1

20 1)按照质量份数计，在装有搅拌器、温度计的干燥四口烧瓶中，加入 0.3 份硅烷偶联剂、100 份基体树脂(环氧树脂)和 3 份二甲基甲酰胺，搅拌同时升温至 150℃，然后搅拌条件下加入 0.5 份气相法纳米二氧化硅，保温反应 2h，冷却得到纳米二氧化硅改性环氧树脂。

2)按照质量份数计，将 5 份双氰胺、100 份二甲基甲酰胺加入到配料瓶充分
25 搅拌溶解后，于搅拌条件下依次将 10 份苯氧树脂、步骤 1)获得的纳米二氧化硅改性环氧和 0.5 份 2-甲基咪唑加入到配料瓶中，搅拌均匀制备成胶液。

3)将 1078 玻璃纤维布（基重 47.5g/m²）置于步骤 2)获得的胶液，常温浸渍 10s)取出置于热风循环烤箱 180℃烘烤 3min 后，得到树脂含量为 (65±1) wt%

的不流胶半固化片。

实施例 2

1)按照质量份数计，在装有搅拌器、温度计的干燥四口烧瓶中，加入 0.3 份
5 硅烷偶联剂、100 份基体树脂(环氧树脂)和 3 份二甲基甲酰胺，搅拌同时升温至
150℃，然后搅拌条件下加入 0.5 份气相法纳米二氧化硅，保温反应 2h，冷却得
到纳米二氧化硅改性环氧树脂。

2)按照质量份数计，将 5 份双氰胺、100 份二甲基甲酰胺加入到配料瓶充分
搅拌溶解后，于搅拌条件下依次将 40 份苯氧树脂、步骤 1)获得的纳米二氧化硅
10 改性环氧和 0.5 份 2-甲基咪唑加入到配料瓶中，搅拌均匀制备成胶液。

3)将 1078 玻璃纤维布（基重 47.5g/m²）置于步骤 2)获得的胶液，常温浸渍
10s，取出置于热风循环烤箱 180℃烘烤 3min 后，得到树脂含量为（65±1）wt%
的不流胶半固化片。

15 实施例 3

1)按照质量份数计，在装有搅拌器、温度计的干燥四口烧瓶中，加入 0.3 份
硅烷偶联剂、100 份基体树脂(环氧树脂)和 3 份二甲基甲酰胺，搅拌同时升温至
150℃，然后搅拌条件下加入 25 份气相法纳米二氧化硅，保温反应 2h，冷却得
到纳米二氧化硅改性环氧树脂。

2)按照质量份数计，将 5 份双氰胺、100 份二甲基甲酰胺加入到配料瓶充分
搅拌溶解后，于搅拌条件下依次将 10 份苯氧树脂、步骤 1)获得的纳米二氧化硅
20 改性环氧和 0.5 份 2-甲基咪唑加入到配料瓶中，搅拌均匀制备成胶液。

3)将 1078 玻璃纤维布（基重 47.5g/m²）置于步骤 2)获得的胶液，常温浸渍
10s，取出置于热风循环烤箱 180℃烘烤 3min 后得到树脂含量为（65±1）wt%
25 的不流胶半固化片。

实施例 4

1)按照质量份数计，在装有搅拌器、温度计的干燥四口烧瓶中，加入 0.3 份

硅烷偶联剂、100份基体树脂(环氧树脂)和3份二甲基甲酰胺，搅拌同时升温至150℃，然后搅拌条件下加入25份气相法纳米二氧化硅，保温反应2h，冷却得到纳米二氧化硅改性环氧树脂。

5 2)按照质量份数计，将5份双氰胺、100份二甲基甲酰胺加入到配料瓶充分搅拌溶解后，于搅拌条件下依次将40份苯氧树脂、步骤1)获得的纳米二氧化硅改性环氧和0.5份2-甲基咪唑加入到配料瓶中，搅拌均匀制备成胶液。

3)将1078玻璃纤维布(基重47.5g/m²)置于步骤2)获得的胶液，常温浸渍10s，取出置于热风循环烤箱180℃烘烤3min后，得到树脂含量为(65±1)wt%的不流胶半固化片。

10

实施例5

1)按照质量份数计，在装有搅拌器、温度计的干燥四口烧瓶中，加入0.3份硅烷偶联剂、100份基体树脂(环氧树脂)和3份二甲基甲酰胺，搅拌同时升温至150℃，然后搅拌条件下加入10份气相法纳米二氧化硅，保温反应2h，冷却得
15 到纳米二氧化硅改性环氧树脂。

2)按照质量份数计，将5份双氰胺、100份二甲基甲酰胺加入到配料瓶充分搅拌溶解后，于搅拌条件下依次将10份苯氧树脂、步骤1)获得的纳米二氧化硅改性环氧和0.5份2-甲基咪唑加入到配料瓶中，搅拌均匀制备成胶液。

3)将1078玻璃纤维布(基重47.5g/m²)置于步骤2)获得的胶液，常温浸渍
20 10s，取出置于热风循环烤箱180℃烘烤3min后得到树脂含量为(65±1)wt%的不流胶半固化片。

实施例6

1)按照质量份数计，在装有搅拌器、温度计的干燥四口烧瓶中，加入0.3份
25 硅烷偶联剂、100份基体树脂(环氧树脂)和3份二甲基甲酰胺，搅拌同时升温至150℃，然后搅拌条件下加入15份气相法纳米二氧化硅，保温反应2h，冷却得到纳米二氧化硅改性环氧树脂。

2)按照质量份数计，将5份双氰胺、100份二甲基甲酰胺加入到配料瓶充分

搅拌溶解后，于搅拌条件下依次将 10 份苯氧树脂、步骤 1)获得的纳米二氧化硅改性环氧和 0.5 份 2-甲基咪唑加入到配料瓶中，搅拌均匀制备成胶液。

3)将 1078 玻璃纤维布（基重 $47.5\text{g}/\text{m}^2$ ）置于步骤 2)获得的胶液，常温浸渍 10s，取出置于热风循环烤箱 180°C 烘烤 3min 后，得到树脂含量为 $(65 \pm 1)\text{wt}\%$ 的不流胶半固化片。

对比例 1

1)按照质量份数计，将 5 份双氰胺、100 份二甲基甲酰胺加入到配料瓶充分搅拌溶解后，依次将 100 份基体树脂(环氧树脂)、50 份苯氧树脂加入到配料瓶，于搅拌条件下加入 0.3 份硅烷偶联剂、25 份的普通二氧化硅、0.5 份的 2-甲基咪唑后继续搅拌均匀制备成胶液。

2)将 1078 玻璃纤维布（基重 $47.5\text{g}/\text{m}^2$ ）置于步骤 1)获得的胶液，常温浸渍 10s，取出置于热风循环烤箱 180°C 烘烤 3min 后，得到树脂含量为 $(65 \pm 1)\text{wt}\%$ 的不流胶半固化片。

对比例 2

1)按照质量份数计，将 6 份双氰胺、100 份二甲基甲酰胺加入到配料瓶充分搅拌溶解后，依次将 100 份的功能树脂(环氧树脂)、20 份苯氧树脂、20 份 CTBN 改性环氧树脂加入到配料瓶，于搅拌条件下加入 0.3 份硅烷偶联剂、25 份的普通二氧化硅、0.5 份 2-甲基咪唑后继续搅拌均匀，制备成胶液。

2)将 1078 玻璃纤维布（基重 $47.5\text{g}/\text{m}^2$ ）置于步骤 1)获得的胶液，常温浸渍 10s，取出置于热风循环烤箱 180°C 烘烤 3min 后，得到树脂含量为 $(65 \pm 1)\text{wt}\%$ 的不流胶半固化片。

对比例 3

1)按照质量份数计，在装有搅拌器、温度计的干燥四口烧瓶中，加入 0.3 份硅烷偶联剂、100 份基体树脂(环氧树脂)和 3 份二甲基甲酰胺，搅拌同时升温至 150°C ，然后搅拌条件下加入 30 份气相法纳米二氧化硅，保温反应 2h，冷却得

到纳米二氧化硅改性环氧树脂。

2)按照质量份数计,将5份双氰胺、100份二甲基甲酰胺加入到配料瓶充分搅拌溶解后,于搅拌条件下依次将5份苯氧树脂、步骤1)获得的纳米二氧化硅改性环氧和0.5份2-甲基咪唑加入到配料瓶中,搅拌均匀制备成胶液。

5 3)将1078玻璃纤维布(基重47.5g/m²)置于步骤2)获得的胶液,常温浸渍10s,取出置于热风循环烤箱180℃烘烤3min后,得到树脂含量为(65±1)wt%的不流胶半固化片。

上述原材料均可购自市售产品:

基体树脂(环氧树脂)购自(昆山南亚),型号为(NPEL-128)。

10 苯氧树脂购自(山东圣泉化工),型号为(SQP-40AXM40)。

CTBN改性环氧树脂购自(络合化学(上海)有限公司),型号为(EPC-240);

硅烷偶联剂购自(SG-Si 121),型号为(南京曙光化工集团有限公司);

气相法纳米二氧化硅购自(杜瓦化工(上海)有限公司),型号为(L20);

普通二氧化硅购自(重庆锦艺硅材料开发有限公司),型号为(M10)。

15

实施例1~6及对比例1~3中的原料如表1所示

表1

组分	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	对比例1	对比例2	对比例3
CTBN改性环氧树脂	0	0	0	0	0	0	0	20	0
苯氧树脂	10	40	10	40	20	30	50	20	5
基体树脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100
双氰胺	5	5	5	5	5	5	5	6	5
2-甲基咪唑	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硅烷偶联剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
气相法纳米二氧化硅	0.5	0.5	25	25	10	15	0	0	30
普通二氧化硅	0	0	0	0	0	0	25	25	0

20 对比例3中,因原料配比超出特定范围,导致在改性过程中,气相法纳米二氧化硅发生团聚,分散不均匀,出现析出异常现象,影响材料各组分的相容性,导致材料改性不完全,组合物溢胶量变大,剥离强度变小,掉粉率变大,

冲切边缘开裂长度变大，浸锡耐热性变差。

对实施例 1~6 和对比例 1~3 制作得到的不流胶半固化片进行性能测试，结果如下表 2 所示：

表 2

测试项目	溢胶量 (mm)	剥离强度 (N/mm)	掉粉率 (%)	冲切边缘开裂长 度(mm)	288℃浸锡耐热 性(s)
实施例 1	0.65	1.12	0.25	0.20	>300
实施例 2	0.70	1.31	0.22	0.17	>300
实施例 3	0.58	1.45	0.15	0.10	>300
实施例 4	0.55	1.52	0.14	0.09	>300
实施例 5	0.63	1.38	0.18	0.13	>300
实施例 6	0.60	1.40	0.16	0.10	>300
对比例 1	0.62	1.05	0.50	0.80	>300
对比例 2	0.65	0.87	0.32	0.43	>300
对比例 3	0.92	0.84	0.55	0.48	155

5 测试方法如下：

1)剥离强度：测试方法按照（IPC-TM-650 2.4.8）进行；其中以聚酰亚胺材料作为基底进行剥离强度测试。

2)掉粉率：以半固化片经冲切/剪切处理后树脂粉脱落程度为判断依据。具体测试如下，以实施例 1 制得的半固化片为例：

10 取 10cm×10cm 大小的实施例 1 制得的半固化片 4 片，分别称重并记录为 m1。用剪刀在分别其一边剪出 9cm 纵深的缺口，共剪 29 刀，每片样品制成含 30 条长 9cm 的小条，每片均做同样处理。

手持处理好的样品以腕部为中心位置上下振动 30 次，一个来回记为一次振动。完成后再次称重并记录为 m2，按 $(m1-m2)/m1*100\%$ 计算即得该固化片的掉粉率。每片均做同样的测试并计算其掉粉率。则实施例 1 制得半固化片的掉粉率的计算公式如下：

15

实施例 1 制得半固化片的掉粉率=4 片半固化片的掉粉率的总值÷4。

3)溢胶量：依据（IPC-TM-650 2.3.17.2）测试；

4)耐热性：依据（IPC-TM-650 2.4.13.1）测试；

5)冲切边缘开裂长度的测试步骤如下：

- 5 将半固化片用树脂含量测试用的取样器冲切，将冲切下的样品置于 50 倍放大镜下测量开裂长度。

由表 2 的测试结果可知，按照本发明的技术方案，制得的不流胶半固化片具有优异的粘结性能、耐热性，且冲切处理时边缘开裂小，在高温高压时不易产生分子链运动，达到在高温高压下不流胶或极少流胶。对比例 1 和对比例 2
10 中采用传统的橡胶改性环氧树脂(CTBN 改性环氧树脂)和苯氧树脂对基体树脂进行改性，并采用普通的二氧化硅作为无机填料，制得的不流胶半固化片的粘结性能较差，其剥离强度（PI）较低冲切处理时边缘开裂大，掉粉率较高。

与实施例 3 相比，对比例 3 中采用超出本申请配比范围的气相纳米二氧化硅，减少苯氧树脂配比，对比例 3 制得的不流胶半固化片在冲切处理时的边缘
15 开裂长度和掉粉率较高，剥离强度（PI）变差，且过量的气相法纳米二氧化硅容易发生团聚，分散不均匀，出现析出现象。

以上实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，
20 这些都属于本发明的保护范围。因此，发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

权利要求书

1.一种改性树脂组合物，其特征在于，按照质量份数计，所述改性树脂组合物的制备原料包括：

- 基体树脂 65份~100份；
- 苯氧树脂 10份~40份；
- 5 纳米二氧化硅 0.5份~25份；
- 固化剂 2份~15份；
- 固化促进剂 0~2份；
- 偶联剂 0~1份。

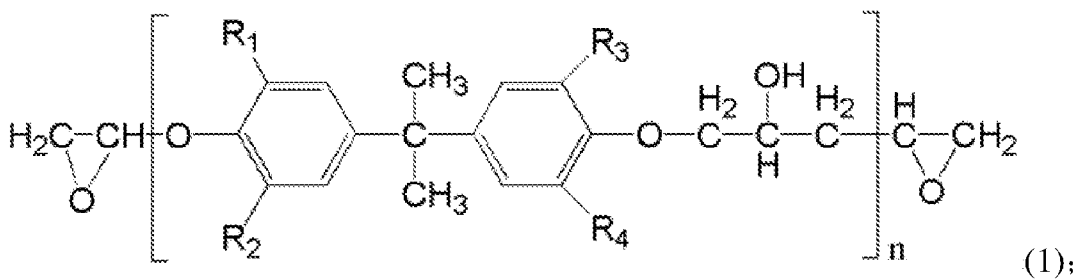
2.如权利要求1所述的改性树脂组合物，其特征在于，所述改性树脂组合物的制备原料中，所述纳米二氧化硅的质量份数为0.5份~15份。

3.如权利要求1所述的改性树脂组合物，其特征在于，所述改性树脂组合物的制备原料包括：

- 基体树脂 65份~100份；
- 苯氧树脂 20份~40份；
- 15 纳米二氧化硅 0.5份~10份；
- 固化剂 5份~15份；
- 固化促进剂 0.5份~2份；
- 偶联剂 0.3份~1份。

4.如权利要求1所述的改性树脂组合物，其特征在于，所述基体树脂选自环氧树脂。

5.如权利要求1~4任一项所述的改性树脂组合物，其特征在于，所述苯氧树脂如式(1)所示：



其中， n 选自 20~120 任一整数， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立地选自 H 原子、卤素原子或含磷基团。

6.如权利要求 1~4 任一项所述的改性树脂组合物，其特征在于，所述固化促进剂选自咪唑类固化促进剂、过氧化物类固化促进剂、偶氮类固化促进剂、叔胺类固化促进剂、酚类固化促进剂、有机金属盐固化促进剂和无机金属盐固化促进剂中的至少一种。

7.如权利要求 1~6 任一项所述的改性树脂组合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

10 将所述基体树脂、所述纳米二氧化硅、所述偶联剂和有机溶剂混合，加热反应，得到纳米二氧化硅改性基体树脂；

将所述纳米二氧化硅改性基体树脂、所述苯氧树脂、所述固化剂以及所述固化促进剂混合，得到改性树脂组合物。

8.一种复合树脂，其特征在于，所述复合树脂采用包括如权利要求 1~6 任一项所述的改性树脂组合物的原料制得。

15 9.一种半固化片，其特征在于，所述半固化片包括增强材料以及负载于所述增强材料表面的树脂材料，所述树脂材料为如权利要求 8 所述的复合树脂。

10.一种印制线路板，其特征在于，所述印制线路板的制备原料包括如权利要求 9 所述的半固化片。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/109676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08L 63/00(2006.01)i; C08L 71/12(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i; H05K 3/46(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) C08L; C08K; C08J; H05K		
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; VEN; USTXT; WOTXT; EPTXT; CNKI; ISI Web of Science: 盈骅新材料, 漆小龙, 黄荣暖, 张新权, 布施键明, 环氧, 苯氧, 纳米, 二氧化硅, epoxy, epoxide, phenoxy, nano, nm, SiO ₂ , silica, silicon, dioxide		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112662132 A (GUANGDONG HINNO-TECH CO., LTD.) 16 April 2021 (2021-04-16) claims 1-10	1-10
X	CN 105683284 A (AJINOMOTO CO., INC.) 15 June 2016 (2016-06-15) description paragraphs [0012], [0033]-[0068]	1-6, 8-10
X	CN 104137240 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 05 November 2014 (2014-11-05) description paragraphs [0067]-[0200], [0263]	1-6, 8-10
Y	CN 105683284 A (AJINOMOTO CO., INC.) 15 June 2016 (2016-06-15) description paragraphs [0012], [0033]-[0068]	7
Y	CN 104137240 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 05 November 2014 (2014-11-05) description paragraphs [0067]-[0200], [0263]	7
Y	翟晓瑜 等 (ZHAI, Xiaoyu et al.). "纳米二氧化硅的制备及其在环氧树脂中的应用 (Preparation of Nano-SiO ₂ and Its Application in Epoxy Resin)" <i>中国胶黏剂 (China Adhesives)</i> , Vol. 18, No. 6, 30 June 2008 (2008-06-30), pages 62-65, in particular section 3	7
A	US 2013109785 A1 (TAIYO INK MFG. CO., LTD.) 02 May 2013 (2013-05-02) entire document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "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 14 September 2021		Date of mailing of the international search report 28 September 2021
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/109676

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112662132	A	16 April 2021	None			
CN	105683284	A	15 June 2016	EP	3067392	A1	14 September 2016
				EP	3067392	B1	07 March 2018
				TW	I658090	B	01 May 2019
				US	10385185	B2	20 August 2019
				EP	3067392	A4	05 July 2017
				US	2016244590	A1	25 August 2016
				WO	2015068786	A1	14 May 2015
				TW	201522490	A	16 June 2015
				JP	6369475	B2	08 August 2018
				KR	20160083097	A	11 July 2016
				CN	105683284	B	19 April 2017
				KR	102244167	B1	26 April 2021
CN	104137240	A	05 November 2014	WO	2013125086	A1	29 August 2013
				CN	110556344	A	10 December 2019
				TW	201335312	A	01 September 2013
				KR	20140116220	A	01 October 2014
				TW	I595062	B	11 August 2017
				KR	101666101	B1	13 October 2016
				US	9803111	B2	31 October 2017
				US	2015048495	A1	19 February 2015
				CN	203434148	U	12 February 2014
				JP	5900602	B2	06 April 2016
US	2013109785	A1	02 May 2013	JP	6026095	B2	16 November 2016
				JP	2013095839	A	20 May 2013
				KR	20140058484	A	14 May 2014
				TW	201326295	A	01 July 2013
				TW	201439192	A	16 October 2014
				TW	I550020	B	21 September 2016
				TW	I470023	B	21 January 2015
				KR	101584893	B1	14 January 2016
				KR	20130047662	A	08 May 2013
				US	9068100	B2	30 June 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/109676

<p>A. 主题的分类</p> <p>C08L 63/00(2006.01)i; C08L 71/12(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i; H05K 3/46(2006.01)i</p> <p>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</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C08L; C08K; C08J; H05K</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNABS;CNTXT;VEN;USTXT;WOTXT;EPTXT;CNKI;ISI Web of Science; 盈骅新材料, 漆小龙, 黄荣暖, 张新权, 布施键明, 环氧, 苯氧, 纳米, 二氧化硅, epoxy, epoxide, phenoxy, nano, nm, SiO₂, silica, silicon, dioxide</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <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>PX</td> <td>CN 112662132 A (广东盈骅新材料科技有限公司) 2021年 4月 16日 (2021 - 04 - 16) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 105683284 A (味之素株式会社) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 说明书第[0012]、[0033]-[0068]段</td> <td>1-6、8-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104137240 A (日立化成株式会社) 2014年 11月 5日 (2014 - 11 - 05) 说明书第[0067]-[0200]、[0263]段</td> <td>1-6、8-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105683284 A (味之素株式会社) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 说明书第[0012]、[0033]-[0068]段</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104137240 A (日立化成株式会社) 2014年 11月 5日 (2014 - 11 - 05) 说明书第[0067]-[0200]、[0263]段</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>翟晓瑜 等. “纳米二氧化硅的制备及其在环氧树脂中的应用” 中国胶黏剂, 第18卷, 第6期, 2008年 6月 30日 (2008 - 06 - 30), 第62-65页, 尤其是第3节</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2013109785 A1 (TAIYO INK MFG CO LTD) 2013年 5月 2日 (2013 - 05 - 02) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 112662132 A (广东盈骅新材料科技有限公司) 2021年 4月 16日 (2021 - 04 - 16) 权利要求1-10	1-10	X	CN 105683284 A (味之素株式会社) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 说明书第[0012]、[0033]-[0068]段	1-6、8-10	X	CN 104137240 A (日立化成株式会社) 2014年 11月 5日 (2014 - 11 - 05) 说明书第[0067]-[0200]、[0263]段	1-6、8-10	Y	CN 105683284 A (味之素株式会社) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 说明书第[0012]、[0033]-[0068]段	7	Y	CN 104137240 A (日立化成株式会社) 2014年 11月 5日 (2014 - 11 - 05) 说明书第[0067]-[0200]、[0263]段	7	Y	翟晓瑜 等. “纳米二氧化硅的制备及其在环氧树脂中的应用” 中国胶黏剂, 第18卷, 第6期, 2008年 6月 30日 (2008 - 06 - 30), 第62-65页, 尤其是第3节	7	A	US 2013109785 A1 (TAIYO INK MFG CO LTD) 2013年 5月 2日 (2013 - 05 - 02) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 112662132 A (广东盈骅新材料科技有限公司) 2021年 4月 16日 (2021 - 04 - 16) 权利要求1-10	1-10																								
X	CN 105683284 A (味之素株式会社) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 说明书第[0012]、[0033]-[0068]段	1-6、8-10																								
X	CN 104137240 A (日立化成株式会社) 2014年 11月 5日 (2014 - 11 - 05) 说明书第[0067]-[0200]、[0263]段	1-6、8-10																								
Y	CN 105683284 A (味之素株式会社) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 说明书第[0012]、[0033]-[0068]段	7																								
Y	CN 104137240 A (日立化成株式会社) 2014年 11月 5日 (2014 - 11 - 05) 说明书第[0067]-[0200]、[0263]段	7																								
Y	翟晓瑜 等. “纳米二氧化硅的制备及其在环氧树脂中的应用” 中国胶黏剂, 第18卷, 第6期, 2008年 6月 30日 (2008 - 06 - 30), 第62-65页, 尤其是第3节	7																								
A	US 2013109785 A1 (TAIYO INK MFG CO LTD) 2013年 5月 2日 (2013 - 05 - 02) 全文	1-10																								
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2021年 9月 14日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2021年 9月 28日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>蔡文倩</p> <p>电话号码 (86-512) 88996848</p>																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/109676

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	112662132	A	2021年 4月 16日	无			
CN	105683284	A	2016年 6月 15日	EP	3067392	A1	2016年 9月 14日
				EP	3067392	B1	2018年 3月 7日
				TW	1658090	B	2019年 5月 1日
				US	10385185	B2	2019年 8月 20日
				EP	3067392	A4	2017年 7月 5日
				US	2016244590	A1	2016年 8月 25日
				WO	2015068786	A1	2015年 5月 14日
				TW	201522490	A	2015年 6月 16日
				JP	6369475	B2	2018年 8月 8日
				KR	20160083097	A	2016年 7月 11日
				CN	105683284	B	2017年 4月 19日
				KR	102244167	B1	2021年 4月 26日
CN	104137240	A	2014年 11月 5日	WO	2013125086	A1	2013年 8月 29日
				CN	110556344	A	2019年 12月 10日
				TW	201335312	A	2013年 9月 1日
				KR	20140116220	A	2014年 10月 1日
				TW	1595062	B	2017年 8月 11日
				KR	101666101	B1	2016年 10月 13日
				US	9803111	B2	2017年 10月 31日
				US	2015048495	A1	2015年 2月 19日
				CN	203434148	U	2014年 2月 12日
				JP	5900602	B2	2016年 4月 6日
US	2013109785	A1	2013年 5月 2日	JP	6026095	B2	2016年 11月 16日
				JP	2013095839	A	2013年 5月 20日
				KR	20140058484	A	2014年 5月 14日
				TW	201326295	A	2013年 7月 1日
				TW	201439192	A	2014年 10月 16日
				TW	1550020	B	2016年 9月 21日
				TW	1470023	B	2015年 1月 21日
				KR	101584893	B1	2016年 1月 14日
				KR	20130047662	A	2013年 5月 8日
				US	9068100	B2	2015年 6月 30日