



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116082605 B

(45) 授权公告日 2025.03.11

(21) 申请号 202211670762.3 C08G 59/40 (2006.01)

(22) 申请日 2022.12.22 C08G 59/32 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号 C08J 5/24 (2006.01)

申请公布号 CN 116082605 A C08J 5/18 (2006.01)

(43) 申请公布日 2023.05.09 C08L 63/00 (2006.01)

(73) 专利权人 江苏扬农锦湖化工有限公司 C08K 7/14 (2006.01)

地址 211900 江苏省扬州市仪征市大连路2

号 CN 102051024 A, 2011.05.11

专利权人 江苏扬农化工集团有限公司 CN 102051025 A, 2011.05.11

审查员 李娟

(72) 发明人 徐晓虎 杨颖 俞孝伟 鈕瑞杰

季华 杨程 龚雨 奚羽 彭丽婷

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

专利代理师 王苗苗

(51) Int. Cl.

C08G 59/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

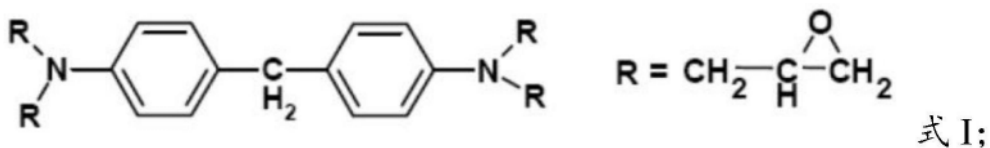
一种改性环氧树脂及其制备方法和在无卤高速覆铜板中的应用

(57) 摘要

本发明涉及电子电路用环氧树脂技术领域，提供了一种改性环氧树脂及其制备方法和在无卤高速覆铜板中的应用。本发明提供的改性环氧树脂包括A料和B料；A料的制备方法包括以下步骤：将线性酚醛环氧树脂、反应型阻燃剂DOPO和催化剂混合进行反应；将所得反应液和四官能缩水甘油醚以及有机溶剂混合，得到A料；B料的制备方法包括以下步骤：将BPA型苯并噁嗪树脂、双氰胺和有机溶剂混合，得到B料。本发明通过多种树脂体系的结合得到改性环氧树脂，所得改性环氧树脂中不含卤化物，适用于制备无卤高速覆铜板，利用本发明的改性环氧树脂制备的覆铜板具有较低的介质损耗和较低的膨胀系数，且耐热性和阻燃性好。

1. 一种改性环氧树脂的制备方法,其特征在于,所述改性环氧树脂由A料和B料组成;所述A料的制备方法包括以下步骤:

将线性酚醛环氧树脂、反应型阻燃剂DOPO和催化剂混合进行反应;将所得反应液和四官能缩水甘油醚以及有机溶剂混合,得到A料;所述将线性酚醛环氧树脂、反应型阻燃剂DOPO和催化剂混合进行反应具体包括:将线性酚醛环氧树脂加热至110~120℃,然后加入第一部分反应型阻燃剂DOPO,待反应型阻燃剂DOPO溶解后加入催化剂,升温至155~160℃,保温进行第一段反应,第一段反应完成后,加入第二部分反应型阻燃剂DOPO,在155~160℃下保温进行第二段反应;所述第一段反应的时间为40~100min,所述第二段反应的时间为120~200min;所述四官能缩水甘油醚的结构式如式I所示:



所述B料的制备方法包括以下步骤:将BPA型苯并噁嗪树脂、双氰胺和有机溶剂混合,得到B料;所述BPA型苯并噁嗪树脂和双氰胺的质量比为4:0.5~2。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述线性酚醛环氧树脂和反应型阻燃剂DOPO的质量比为1:0.2~0.5;

所述催化剂包括三苯基磷、四甲基氯化铵和乙基三苯基碘化磷的一种或多种;所述催化剂的质量为反应型阻燃剂DOPO质量的0.8~10%;

所述四官能缩水甘油醚的质量为所述线性酚醛环氧树脂质量的5~20%。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述A料和B料中使用的有机溶剂独立地包括丁酮、丙二醇甲醚和丙二醇甲醚醋酸酯中的一种或多种;所述A料中使用的有机溶剂的质量为线性酚醛环氧树脂和四官能缩水甘油醚总质量的20~40%。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述反应的温度为155~160℃;所述反应在保护气氛中进行。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述将BPA型苯并噁嗪树脂、双氰胺和有机溶剂混合具体包括:将BPA型苯并噁嗪树脂和双氰胺分别溶解于有机溶剂中,得到BPA型苯并噁嗪树脂溶液和双氰胺溶液,然后将所述BPA型苯并噁嗪树脂溶液和双氰胺溶液混合。

6. 权利要求1~5任意一项所述制备方法制备的改性环氧树脂,包括独立分装的A料和B料。

7. 权利要求6所述的改性环氧树脂在无卤高速覆铜板中的应用。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于,所述应用时,改性环氧树脂中A料和B料的质量比为4:0.8~1.5。

## 一种改性环氧树脂及其制备方法和在无卤高速覆铜板中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电子电路用环氧树脂技术领域,尤其涉及一种改性环氧树脂及其制备方法和在无卤高速覆铜板中的应用。

### 背景技术

[0002] 5G通讯,全称为第五代移动电话行动通信标准,也称第五代移动通信技术。无论从空域、频域,还是时域来讲,5G通讯的信号传输的速度、容量、密度和时延都发生了翻天覆地的提升。随着5G商用化的正式落地,印制电路板(PCB)的市场发展带来爆发式的增长,并且对产品的升级换代或技革新提出了新的要求。此外,近年来可穿戴设备、物联网、人工智能、AR/VR等新技术的兴起,以及汽车电子化的提升和新能源汽车的增需等,都使高频/高速PCB板的相关技术和市场进一步水涨船高。

[0003] 随着高保密性、高质量传送需求增加和4G移动通信技术的发展,高频高速领域已经成为覆铜板(CCL)厂家、PCB业界和终端厂商追逐的热点。以核心基础能力构建基础通用业务,与垂直行业深度融合,深入各应用场景,推动真实世界数字化转型。

[0004] 覆铜板(CCL)是PCB基板的关键材料之一。覆铜板是将补强材料浸以树脂,然后一面或两面覆以铜箔,经热压而成的一种板状材料;普通的环氧树脂EP基CCL(FR-4或FR-5等)均难以满足高速的性能要求,这是由于EP本身及相关的固化剂分子结构中含有大量的极性基团(如羟基、氨基、羧基等),且固化后仍大量存在,这些基团的存在会影响覆铜板的介电性能。

[0005] 同时,随着各个国家科学信息技术的发展,各类电子产品已经在世界范围内生产和使用,而电子设备最为核心的部分就是线路板,但是线路板及其组件在制作过程中会有很多有害物质。就目前而言,我国众多电路板制作中为了提高电路板的阻燃系数,降低生产成本,其中还是会含有溴化合物;该卤化物在燃烧的过程中会释放大量具有腐蚀性的有害气体,不仅污染环境,还会危害人类身体健康。

[0006] 因此,目前亟需提供一种不含卤化物、且适用于高速覆铜板的环氧树脂。

### 发明内容

[0007] 有鉴于此,本发明提供了一种改性环氧树脂及其制备方法和在无卤高速覆铜板中的应用。本发明提供的改性环氧树脂不含卤化物,将其应用于高速覆铜板中,所得板材介质损耗低、膨胀系数低,能够满足高速覆铜板的使用要求。

[0008] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0009] 一种改性环氧树脂的制备方法,所述改性环氧树脂包括A料和B料;所述A料的制备方法包括以下步骤:

[0010] 将线性酚醛环氧树脂、反应型阻燃剂DOPO和催化剂混合进行反应;将所得反应液和四官能缩水甘油醚以及有机溶剂混合,得到A料;

[0011] 所述B料的制备方法包括以下步骤:将BPA型苯并噁嗪树脂、双氰胺和有机溶剂混合,得到B料。

[0012] 优选的,所述线性酚醛环氧树脂和反应型阻燃剂DOPO的质量比为1:0.2~0.5;

[0013] 所述催化剂包括三苯基磷、四甲基氯化铵和乙基三苯基碘化磷的一种或多种;所述催化剂的质量为反应型阻燃剂DOPO质量的0.8~10%;

[0014] 所述四官能缩水甘油醚的质量为所述线性酚醛环氧树脂质量的5~20%。

[0015] 优选的,所述A料和B料中使用的有机溶剂独立地包括丁酮、丙二醇甲醚和丙二醇甲醚醋酸酯中的一种或多种;所述A料中使用的有机溶剂的质量为线性酚醛环氧树脂和四官能缩水甘油醚总质量的20~40%。

[0016] 优选的,所述反应的温度为155~160℃;所述反应在保护气氛中进行。

[0017] 优选的,所述将线性酚醛环氧树脂、反应型阻燃剂DOPO和催化剂混合进行反应具体包括:将线性酚醛环氧树脂加热至110~120℃,然后加入第一部分反应型阻燃剂DOPO,待反应型阻燃剂DOPO溶解后加入催化剂,升温至155~160℃,保温进行第一段反应,第一段反应完成后,加入第二部分反应型阻燃剂DOPO,在155~160℃下保温进行第二段反应;所述第一段反应的时间为40~100min,所述第二段反应的时间为120~200min。

[0018] 优选的,所述BPA型苯并噁嗪树脂和双氰胺的质量比为4:0.5~2。

[0019] 优选的,所述将BPA型苯并噁嗪树脂、双氰胺和有机溶剂混合具体包括:将BPA型苯并噁嗪树脂和双氰胺分别溶解于有机溶剂中,得到BPA型苯并噁嗪树脂溶液和双氰胺溶液,然后将所述BPA型苯并噁嗪树脂溶液和双氰胺溶液混合。

[0020] 本发明还提供了上述方案所述制备方法制备的改性环氧树脂,包括独立分装的A料和B料。

[0021] 本发明还提供了上述方案所述的改性环氧树脂在无卤高速覆铜板中的应用。

[0022] 优选的,所述应用时,改性环氧树脂中A料和B料的质量比为4:0.8~1.5。

[0023] 本发明提供了一种改性环氧树脂的制备方法,所述改性环氧树脂包括A料和B料;所述A料的制备方法包括以下步骤:将线性酚醛环氧树脂、反应型阻燃剂DOPO和催化剂混合进行反应;将所得反应液和四官能缩水甘油醚以及有机溶剂混合,得到A料;所述B料的制备方法包括以下步骤:将BPA型苯并噁嗪树脂、双氰胺和有机溶剂混合,得到B料。本发明采用线性酚醛环氧树脂和四官能缩水甘油醚为主要原料制备A料,各个树脂之间有良好的相容性,与玻纤有良好的浸润性;本发明采用反应型阻燃剂DOPO改性线性酚醛环氧树脂,以提高阻燃性;此外,本发明采用BPA型苯并噁嗪树脂和双氰胺为固化剂,BPA型苯并噁嗪树脂和四官能缩水甘油醚的结合可以在体系形成网状稳定的结构,结合双氰胺的组合固化,能够进一步使得到的固化物结构趋于稳定;并且BPA型苯并噁嗪树脂具有较低的膨胀系数和较高的耐热性,四官能缩水甘油醚具有对称结构,能够降低整体的极性。综上所述,本发明采用多种树脂体系的结合得到改性环氧树脂,并且树脂体系中不含卤化物,在室温下的流动性好,将本发明的改性环氧树脂应用于高速覆铜板中,能够满足覆铜板工艺要求,且所得板材满足ROSH和REACH的要求。

[0024] 另外,本发明采用的原料均在国内有产,获取方便,成本较低。

[0025] 实施例结果表明,采用本发明的改性环氧树脂制得的覆铜板具有较低的介质损耗和较低的膨胀系数,能够满足高速板材的使用要求,并且板材的耐热性和阻燃性好。

### 具体实施方式

[0026] 本发明提供了一种改性环氧树脂的制备方法,所述改性环氧树脂包括A料和B料。

[0027] 下面分别对A料和B料的制备方法进行详细说明。

[0028] 如无特殊说明,本发明采用的各个原料均为市售。

[0029] 在本发明中,所述A料的制备方法包括以下步骤:

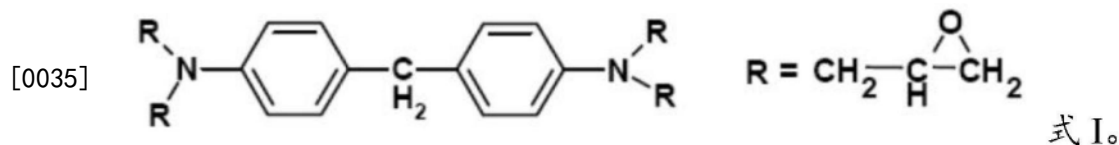
[0030] 将线性酚醛环氧树脂、反应型阻燃剂DOP0和催化剂混合进行反应;将所得反应液和四官能缩水甘油醚以及有机溶剂混合,得到A料。

[0031] 本发明将线性酚醛环氧树脂、反应型阻燃剂DOP0和催化剂混合进行反应。在本发明中,所述线性酚醛环氧树脂的官能度优选为2,环氧当量优选为170~180g/eq,在本发明的具体实施例中,所述线性酚醛环氧树脂的型号优选为638S;所述线性酚醛环氧树脂和反应型阻燃剂DOP0的质量比优选为1:0.2~0.5,更优选为1:0.3~0.4;所述反应型阻燃剂DOP0的化学名称为9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物;所述催化剂优选包括三苯基磷、四甲基氯化铵和乙基三苯基碘化磷的一种或多种;所述催化剂的质量优选为反应型阻燃剂DOP0质量的0.8~10%,更优选为1~6%。

[0032] 在本发明中,所述反应的温度优选为155~160℃,更优选为156~158℃;所述反应优选在保护气氛中进行,所述保护气氛优选为氮气。

[0033] 在本发明中,所述线性酚醛环氧树脂、反应型阻燃剂DOP0和催化剂混合进行反应具体包括:将线性酚醛环氧树脂加热至110~120℃,优选为113~115℃,然后加入第一部分反应型阻燃剂DOP0,待反应型阻燃剂DOP0溶解后加入催化剂,升温至155~160℃,保温进行第一段反应,第一段反应完成后,加入第二部分反应型阻燃剂DOP0,在155~160℃下保温进行第二段反应;所述第一段反应的时间优选为40~100min,更优选为50~80min,所述第二段反应的时间优选为120~200min,更优选为150~180min;在本发明中,所述第一部分反应型阻燃剂DOP0和第二部分反应型阻燃剂DOP0的质量比优选为2:2~4;DOP0和线性酚醛环氧树脂反应放热量较大,升温过高会影响成品品质,本发明将反应型阻燃剂DOP0分两部分加入,能够避免反应过程中放热过多,保证产品品质;本发明将反应型阻燃剂引入环氧树脂中,可以使环氧树脂本身直接发挥阻燃特性和耐热性。

[0034] 反应完成后,本发明将所得反应液和四官能缩水甘油醚以及有机溶剂混合,得到A料。在本发明中,所述四官能缩水甘油醚的质量优选为所述线性酚醛环氧树脂质量的5~20%,更优选为10~15%。在本发明中,所述四官能缩水甘油醚的结构如式I所示;在本发明的具体实施例中,所述四官能缩水甘油醚的型号为AG80,购买自湖北珍正峰新材料有限公司。



[0036] 在本发明中,所述A料中使用的有机溶剂优选包括丁酮、丙二醇甲醚和丙二醇甲醚醋酸酯中的一种或多种,更优选为丁酮;所述A料中使用的有机溶剂的质量优选为线性酚醛环氧树脂和四官能缩水甘油醚总质量的20~40%,更优选为25~35%;所述有机溶剂起到稀释的作用。

[0037] 在本发明中,所述将反应液和四官能缩水甘油醚以及有机溶剂混合具体包括:在

反应完成后,将反应液保温,将四官能缩水甘油醚加入所述反应反应液中,保温搅拌30~60min,然后添加有机溶剂,搅拌均匀后即可降温出料。

[0038] 在本发明中,所述B料的制备方法包括以下步骤:将BPA型苯并噁嗪树脂、双氰胺和有机溶剂混合,得到B料。在本发明中,所述BPA型苯并噁嗪树脂和双氰胺的质量比优选为4:0.5~2,更优选为4:1~1.5;所述B料中使用的有机溶剂优选包括丁酮、丙二醇甲醚和丙二醇甲醚醋酸酯中的一种或多种;所述将BPA型苯并噁嗪树脂、双氰胺和有机溶剂混合具体包括:将BPA型苯并噁嗪树脂和双氰胺分别溶解于有机溶剂中,得到BPA型苯并噁嗪树脂溶液和双氰胺溶液,然后将所述BPA型苯并噁嗪树脂溶液和双氰胺溶液混合;在本发明中,溶解所述BPA型苯并噁嗪树脂用有机溶剂更优选为丁酮,溶解双氰胺用有机溶剂更优选为丙二醇甲醚;所述BPA型苯并噁嗪树脂溶液的质量分数优选为80%,所述双氰胺溶液的质量分数优选为10%。

[0039] 在本发明中,所述B料为固化剂,所述A料和B料独立分装,使用时再将A料和B料混合,后续进行详细说明。

[0040] 本发明还提供了上述方案所述制备方法制备的改性环氧树脂,包括独立分装的A料和B料。

[0041] 本发明还提供了上述方案所述的改性环氧树脂在无卤高速覆铜板中的应用;高速覆铜板是指具有低传输信号损耗(DF低于0.01)特性的高速数字线路板用基板材料;本发明对所述高速覆铜板没有特殊要求,为本领域技术人员树脂熟知的高速覆铜板,具体可以为单面覆铜板或双面覆铜板;在本发明中,所述应用时,改性环氧树脂中A料和B料的质量比优选为4:0.8~1.5,更优选为4:1~1.2。

[0042] 在本发明的具体实施例中,所述高速覆铜板的制备方法优选包括以下步骤:将A料和B料混合均匀后进行熟化,将所述熟化料涂覆在玻纤布上进行烘烤,然后将所得半固化片进行剪裁和叠层,得到介质层;将所述介质层单面或双面覆铜箔后压合,得到覆铜板。在本发明中,所述熟化的温度优选为室温,时间优选为1.5h;所述熟化料在玻纤布上的涂覆量优选为0.02g/cm<sup>2</sup>;本发明对所述烘烤、裁剪、折叠和压合没有特殊要求,采用本领域技术人员熟知的方法操作即可。

[0043] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0044] 下列实施例中,线性酚醛环氧树脂购买自山东德源环氧科技有限公司,型号为638S,DOP0购买自日本三広,BPA型苯并噁嗪树脂购买自蔚林新材料科技股份有限公司,四官能缩水甘油醚购买自湖北珍正峰新材料有限公司,型号为AG80。

[0045] 实施例1

[0046] 在氮气保护下,将500g线性酚醛环氧树脂投入到四口瓶中,升温至120℃,投入DOP0 45g,完全溶解后,投入催化剂三苯基磷1g,升温至155~160℃之间,保温1h,然后投入DOP0 78g,继续控温155~160℃之间,保温3h,投入四官能缩水甘油醚50g,搅拌均匀后投入丁酮220g,搅拌均匀后降温出料,得到A料。

[0047] 实施例2

[0048] 在氮气保护下,将513g线性酚醛环氧树脂投入到四口瓶中,升温至120℃,投入DOP0 48g,完全溶解后,投入催化剂三苯基磷1g,升温至155~160℃之间,保温1h,投入DOP0 75g,继续控温155~160℃之间,保温3h,投入四官能缩水甘油醚52g,搅拌均匀后投入丁酮226g,搅拌均匀后降温出料,得到A料。

[0049] 实施例3

[0050] 在氮气保护下,将503g线性酚醛环氧树脂投入到四口瓶中,升温至120℃,投入DOP0 44g,完全溶解后,投入催化剂三苯基磷1g,升温至155~160℃之间,保温1h,投入DOP0 78g,继续控温155~160℃之间,保温3h,投入四官能缩水甘油醚50g,搅拌均匀后投入丁酮220g,搅拌均匀后降温出料,得到A料。

[0051] 实施例4

[0052] 在氮气保护下,将498g线性酚醛环氧树脂投入到四口瓶中,升温至120℃,投入DOP0 44g,完全溶解后,投入催化剂三苯基磷1.1g,升温至155~160℃之间,保温1h,投入二段DOP0 73g,继续控温155~160℃之间,保温3h,投入四官能缩水甘油醚52g,搅拌均匀后投入丁酮219g,搅拌均匀后降温出料,得到A料。

[0053] 实施例5

[0054] 在氮气保护下,将523g线性酚醛环氧树脂投入到四口瓶中,升温至120℃,投入DOP0 47g,完全溶解后,投入催化剂三苯基磷1.2g,升温至155~160℃之间,保温1h,投入DOP0 80g,继续控温155~160℃之间,保温3h,投入四官能缩水甘油醚51g,搅拌均匀后投入丁酮231g,搅拌均匀后降温出料,得到A料。

[0055] 对实施例1~5所得A料进行物理参数表征,所得结果如表1所示。

[0056] 实施例1~5所得A料的物理参数表征结果

分析项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
[0057] 环氧当量 g/eq	267.1	269.2	263.5	266.8	269.4
可水解氯 ppm	205	206	232	241	209
[0058] 25℃ 粘度 cp.s	1058	1006	1218	1358	1109
固形份%	75.1	75.2	74.8	75.2	75.3
磷含量%	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8

[0059] 根据表1中的数据可以看出,将反应型阻燃剂DOP0引入环氧树脂中,可以使环氧树脂本身直接发挥阻燃特性和耐热性。同时可以发现,树脂在25℃下具有较好的流动性,适合覆铜板制板工艺体系。

[0060] 应用例

[0061] B料的制备:将BPA型苯并噁嗪树脂溶解在丁酮溶剂中,得到质量分数为80%的BPA型苯并噁嗪树脂溶液,将双氰胺溶解于丙二醇甲醚溶液中,得到质量分数为10%的双氰胺溶液,将BPA型苯并噁嗪树脂溶液和双氰胺溶液混合,得到B料,其中BPA型苯并噁嗪树脂和

双氰胺的质量比为4:1。

[0062] 采用实施例1~5制备的A料和上述方法制备的B料制备覆铜板;具体制板过程如下:将树脂A料和B料按照4:1.2的质量比混合,混合均匀后熟化1.5h,并均匀涂覆在玻纤布上(涂布时避免出现气泡,以半固化片的重量为准,熟化料的涂布量为 $0.02\text{g}/\text{cm}^2$ ),烤箱烘烤后剪裁,叠层,单面覆铜压合制得单面覆铜板。

[0063] 采用双马酰亚胺树脂作为对比例,采用相同的方法制备覆铜板。

[0064] 对制备的覆铜板进行性能测试,具体测试方法如下:

[0065] 玻璃化转变温度( $T_g$ ):使用DSC差示扫描量热仪(Q20型,美国TA公司)进行测试,升温速率为 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ,温度区间为 $30\sim 160^\circ\text{C}$ ;

[0066] 热稳定性( $5\%T_d$ ):使用热重分析仪(4000型,美国PE公司)进行测试,氮气气氛,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 $30^\circ\text{C}$ 升温至 $850^\circ\text{C}$ ,并于 $850^\circ\text{C}$ 保持5min;

[0067] 阻燃性:使用塑料燃烧试验机(TZ5061A型,UL-94标准),主要考察垂直燃烧试验中火焰持续时间;

[0068] 耐热性:使用MD-C150熔锡炉,测试温度为 $288^\circ\text{C}$ ,主要考察覆铜板在 $T288$ 热冲击下的稳定性,记录板材在 $288^\circ\text{C}$ 不开裂、不翘曲的保持时间。

[0069] 此外,对覆铜板的DK值和DF值进行测试。

[0070] 测试结果见表2。

[0071] 表2覆铜板性能测试结果

[0072]

测试项目	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	对比例
$T_g/^\circ\text{C}$	223.7	219.5	226.4	225.1	222.6	216.5
$5\%T_d/^\circ\text{C}$	349	351	351	348	349	347
阻燃性	V0	V0	V0	V0	V0	V0
耐热性/秒	75	73	80	79	76	65
DK(1GHZ)	3.96	3.94	3.96	3.90	3.94	4.1
DF(1GHZ)	0.009	0.007	0.007	0.008	0.007	0.019

[0073] 根据表2中的数据可以得出,采用本发明的改性环氧树脂制备的覆铜板介电常数和介质损耗、耐热性优于市场同类对比例的产品,且具有优异的阻燃性和较高的玻璃化转变温度;本发明的改性环氧树脂配适用于高速覆铜板,且原料全部来自国内厂家,获取方便,具有广阔的应用前景。

[0074] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。