

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08L 63/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95114806.0

[45]授权公告日 1997 年 9 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1035951C

[22]申请日 90.5.29 [24]颁证日 97.6.14

[21]申请号 95114806.0

分案原申请号 90103238.7

[30]优先权

[32]89.5.29 [33]JP[31]135185/89

[32]89.5.29 [33]JP[31]135186/89

[32]89.8.24 [33]JP[31]217870/89

[73]专利权人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 安田清美 铃木照文

高田敏正 金子勇雄

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 姜建成

审查员 郑树槐

权利要求书 4 页 说明书 34 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备耐热的阻燃性环氧树脂组合物的方法

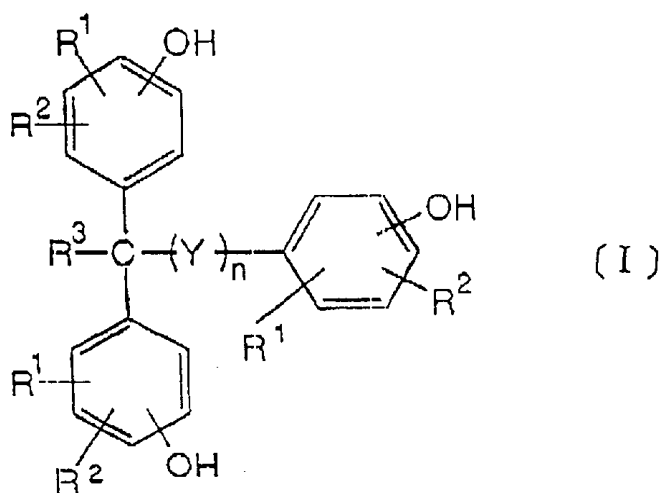
[57]摘要

一种新颖的耐热的阻燃性环氧树脂组合物，它是使适当地选自多官能环氧树脂、双酚型环氧树脂、高度卤化的双酚型环氧树脂、低度卤化的双酚型环氧树脂、以及卤化双酚中的若干组分通过混合或反应而提供的。

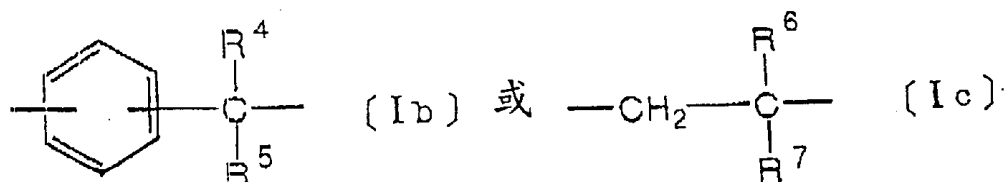
权利要求书

1. 一种制备卤素含量为 5 - 30% (重量) 的耐热的阻燃性环氧树脂组合物的方法, 该方法包括: 使含有组分 (A)、(B) 和 (D) 的混合物与 (C) 卤化双酚在催化剂存在下反应:

(A) 一种通过通式 [I] 的三苯酚与表卤代醇或 β - 甲基表卤代醇的缩合而得到的多官能环氧树脂:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 各自选自氢原子或最多具有 4 个碳原子的烷基, n 为 0 或 1, Y 为由通式 [I b] 或 [I c] 代表的基团:



其中 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自选自氢原子或最多具有 4 个碳原子的烷基;

(B) 一种由双酚与表卤代醇或 β - 甲基表卤代醇的缩合而得到的双酚型环氧树脂;

(D) 一种由卤化双酚与表卤代醇或 β - 甲基表卤代醇的缩合而得到的高度卤化的双酚型环氧树脂, 其溴含量为 45 - 54% (重量);

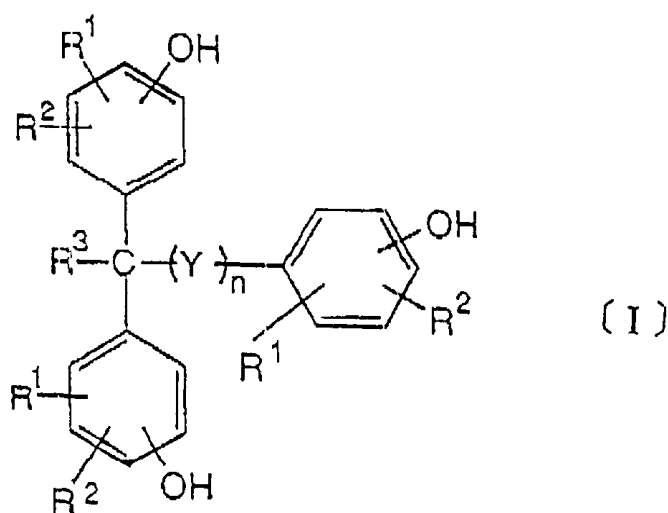
其中组分 (A): (B): (D) 的重量比为 100: 100: 70 至 100: 20: 5。

2. 权利要求 1 的制备耐热的阻燃性环氧树脂组合物的方法, 其中所说的含卤素环氧树脂的环氧当量为 300 到 1000。

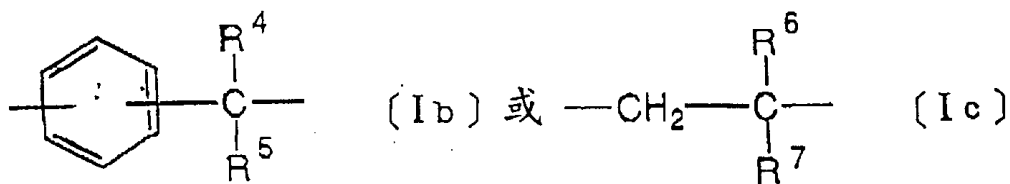
3. 一种制备卤素含量为 5 - 30% (重量) 的耐热的阻燃性环氧树脂组合物的方法, 该方法包括以下步骤:

(a) 在催化剂存在下, 使组分 (A) 和 (B) 的混合物与 (C) 一种卤化双酚反应:

(A) 由通式 [I] 的三苯酚与表卤代醇或 β - 甲基表卤代醇的缩合得到的多官能环氧树脂:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 各自选自氢原子或最多具有 4 个碳原子的烷基, n 为 0 或 1, Y 为由通式 [I b] 或 [I c] 代表的基团:



其中 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自选自氢原子或最多具有 4 个碳原子的烷基；

(B) 一种由双酚与表卤代醇或 β -甲基表卤代醇缩合得到的双酚型环氧树脂；

其中组分 (A) 和 (B) 的重量比为 90:10 至 20:80；

(b) 使由上述反应得到的含卤素环氧树脂与选自 (B)、(D) 和 (E) 的至少一个组分混合：

(B) 一种由双酚与表卤代醇或 β -甲基表卤代醇缩合而得到的双酚型环氧树脂；(D) 一种通过卤化双酚与表卤代醇或 β -甲基表卤代醇缩合而得到的高度卤化的双酚型环氧树脂，其溴含量为 45-54% (重量)；(E) 一种通过将由双酚与表卤代醇或 β -甲基表卤代醇缩合而形成的双酚型环氧树脂与卤化双酚反应而得到的低度卤化的双酚型环氧树脂。

4. 权利要求 3 的制备耐热的阻燃性环氧树脂组合物的方法，其中所说的含卤素环氧树脂的环氧当量为 300 到 1000。

5. 权利要求 3 的制备耐热的阻燃性环氧树脂组合物的方法，所述组合物含有：

100 份重量的所说的含卤素环氧树脂；

0 到 20 份重量的所说的双酚型环氧树脂 (B)；

5 到 55 份重量的所说的高度卤化的双酚型环氧树脂 (D)。

6. 权利要求 3 的制备耐热的阻燃性环氧树脂组合物的方法，所述组合物的环氧当量为 200 到 700，卤素含量为 10~30% (重量)。

7. 权利要求 3 的制备耐热的阻燃性环氧树脂组合物的方法，其

中所说的卤化双酚选自四溴双酚 A、四溴双酚 B、四溴双酚 F、1, 1-双(3, 5-二溴-4-羟苯基)乙烷。

8. 权利要求 3 的制备耐热的阻燃性环氧树脂组合物的方法, 其中所说的三苯酚化合物选自 1-[α -甲基- α -(4'-羟苯基)乙基]-4-[α' , α' -双(4"-羟苯基)乙基]苯、1-[α -甲基- α -(3', 5'-二甲基-4'-羟苯基)乙基]-4-[α' , α' -双(3", 5"-二甲基-4"-羟苯基)乙基]苯、1, 1, 3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁苯基)丁烷。

9. 权利要求 3 的制备耐热的阻燃性环氧树脂组合物的方法, 其中所说的双酚选自双酚 A、双酚 B、双酚 F、1, 1-双(4-羟苯基)乙烷。

说明书

制备耐热的阻燃性环氧树脂组合物的方法

本发明一般说来与新的环氧树酯组合物有关，更确切地说，本发明是与改善了加工性能的新的耐热的阻燃性环氧树酯组合物有关的，它是通过多官能环氧树脂、双酚型环氧树脂、高度卤化的双酚型环氧树脂、低度卤化的双酚型环氧树脂、以及卤化双酚的适当组合而获得的。

含有被掺合在其中的芳族多胺、脂族多胺、聚酰胺胺类、胺加合物、双氰胺、酸酐、苯酚酚醛清漆树脂以及其它固化剂的含卤双酚 A 型环氧树脂已被用作粘合剂、涂料组合物、模塑料、浇铸料以及其它组合物。人们还熟知用溶剂稀释这些掺合物以制成清漆，并通过浸渍或涂敷将清漆涂敷到增强材料上。使用浸渍的增强材料可模压成层压制品。

近年来，在电气和电子领域中，随着对缩小尺寸和精密性的需求日益增加，为了在高温操作期间提供可靠性，迫使对电子器件用的粘合剂、绝缘涂料、胶囊密封材料、层压制品以及其它材料提出严格的耐热性要求。不幸的是，使用市场上可购得的常用的双酚 A 型环氧树脂而制得的粘合剂、涂料、胶囊密封材料、层压制品以及其它材料一般具有低的热畸变温度和低的电绝缘性，因而使可靠性受到损害。

在电气和电子领域中使用的材料也要求具有高的阻燃性。例如，用于层压制品（如通过层合玻璃布和环氧树脂而制成的印刷电路板）的已知的阻燃性环氧树脂，包括双酚 A 型环氧树脂，通常为一种由环氧当量约为 190 的液体双酚 A 环氧树脂与四溴双酚 A 反应而制得的线型环氧树脂。举例说，当这种线型环氧树脂用层叠模塑中常用的通

用型固化剂双氰胺固化时，得到一种玻璃化转变温度 T_g 低达 120 至 130 °C 的固化产品（特别在溴含量在 20 ~ 22 %（重量）时）。通过将一种多官能环氧树脂（如邻甲酚酚醛清漆环氧树脂和苯酚酚醛清漆环氧树脂）添加到上面所提到的环氧树脂掺合物中，可以提高这种固化产物的耐热性。可是，由于添加了大量的这种多官能环氧树脂而使阻燃性和可模塑性受到不利的影响，因此，对多官能环氧树脂的用量必须加以限制。

在惯用的熟知的环氧树脂组合物中，如上所述的耐热性和阻燃性是相互抵消的。不可能得到一种同时符合耐热性和阻燃性要求的环氧树脂组合物。在总是想望得到高性能的电子领域中，存在着对既具有耐热性又具有阻燃性以使其固化产品在高温下变得更可靠的组合物的需求。

上面提到的多官能环氧树脂（如邻甲酚酚醛清漆环氧树脂和苯酚酚醛清漆环氧树脂）掺合物固化生成的产品具有高的弹性模数和差的力学性能，所以它们是硬而脆的，在热冲击时容易断裂。

日本公开特许 3015 / 1988 和 264623 / 1988 公开了一种特殊的三官能环氧树脂，以及由这种特殊的三官能环氧树脂与卤化双酚反应而得到的环氧树脂组合物。这种树脂和组合物的问题在于为了使其具有充分的阻燃性，树脂和组合物的粘度势必增大。只有在降低耐热性的条件下，此粘度才可能被降低。

当层压制品是由这样的多官能环氧树脂掺合物形成时，其高粘度会引起不充分的浸渍，夹带气泡、以及产生毛面，致使层压制品在电性能上的可靠性受到损失，例如电绝缘性降低。对层压制品的另一项要求是耐水性。如果层压制品的耐水性差，层压制品容易出现各种质

量下降的缺陷，如常说的“起泡”、“剥离”、以及在焊接电气和电子另件时出现“斑疹”。

本发明是申请人在日本公开特许 3 0 1 5 / 1 9 8 8 中所公开的具有改进了耐热性和力学性能的特殊结构的多官能环氧树脂这一先前发明的继续。我们现已发现一种既保持先前环氧树脂的各种优点又在加工性方面有了改进的耐热的阻燃性环氧树脂组合物，它具有充分的阻燃性和耐热性，在高温中使用时在力学性能和电绝缘性方面损失甚少，因此它适用作电子元件的绝缘漆胶囊密封材料和密封剂，并能形成作为印刷电路板的层压制品。

我们现已发现环氧树脂组合物 (I)，它是通过将一种由特殊的三苯酚衍生的多官能环氧树脂与一种高度卤化的双酚型环氧树脂以及一种双酚型环氧树脂掺混合而获得的，它与惯用的熟知的环氧树脂的固化产物相比具有高得多的耐热性，并且在力学和电性能方面是充分可靠的。

我们还发现了环氧树脂组合物 (II)，它是通过将一种由具有特殊结构的多官能环氧树脂、双酚型环氧树脂和卤化的双酚型环氧树脂组成的混合物与卤化双酚在催化剂存在下反应而得到的，它具有有效的加工性，并且同时具有改进了的耐热性和阻燃性。

我们另外还发现了环氧树脂组合物 (III)，它是通过将一种由特殊的多官能环氧树脂和双酚型环氧树脂的混合物与卤化双酚反应而产生的含卤素环氧树脂与一种低度卤化的双酚型环氧树脂、一种高度卤化的双酚型环氧树脂、和 / 或一种双酚型环氧树脂相掺合而得到的，它具有有效的加工性，并且同时具有改进了的耐热性和阻燃性。

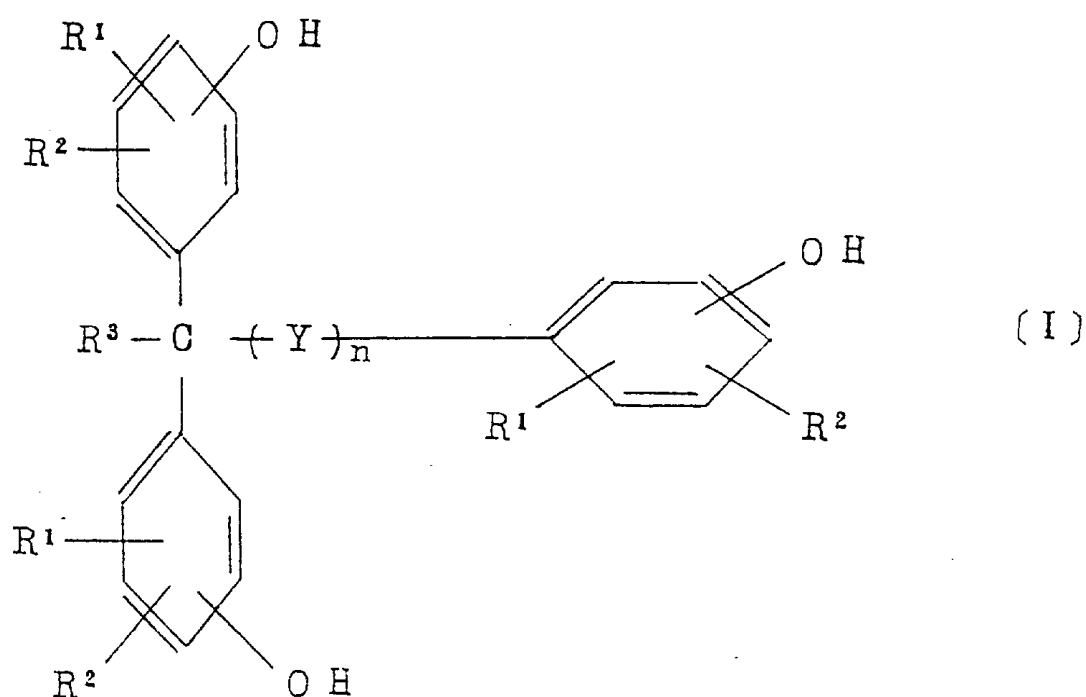
本发明的一个目的是提供一种具有足以改进加工性的低粘度而同

时具有改进了的耐热性和阻燃性的新的环氧树脂组合物，它适于制造绝缘涂料、胶囊密封材料，以及通过固化制成的成型制品。

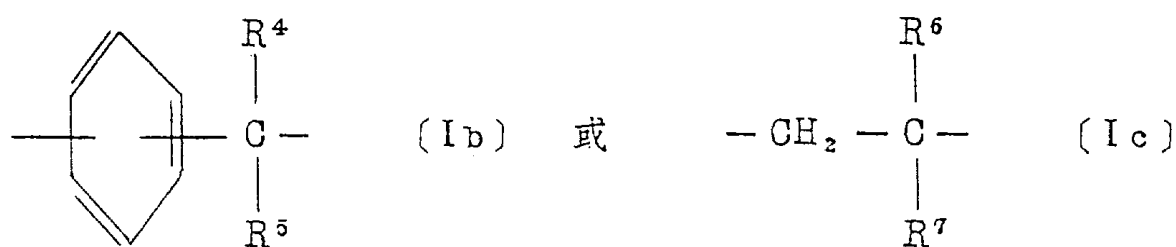
本发明的另一个目的是提供一种新的环氧树脂组合物，这种组合物具有低的粘度、基本上没有高分子量分子，可浸渍各种增强材料（例如玻璃布），并且固化后成为兼有耐热性和阻燃性的产品，因此，它适用于制造在高温下具有可靠的机械强度和电绝性的层压制品。

根据本发明的第一方面，提供一种耐热的阻燃性环氧树脂组合物（I），它包含：

（A）一种通过由通式（I）的三苯酚缩合而得到的多官能环氧树脂：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 各自选自氢原子或含有最多达 4 个碳原子的烷基， n 为 0 或 1， Y 为由通式 (I b) 或 (I c) 所代表的基团：

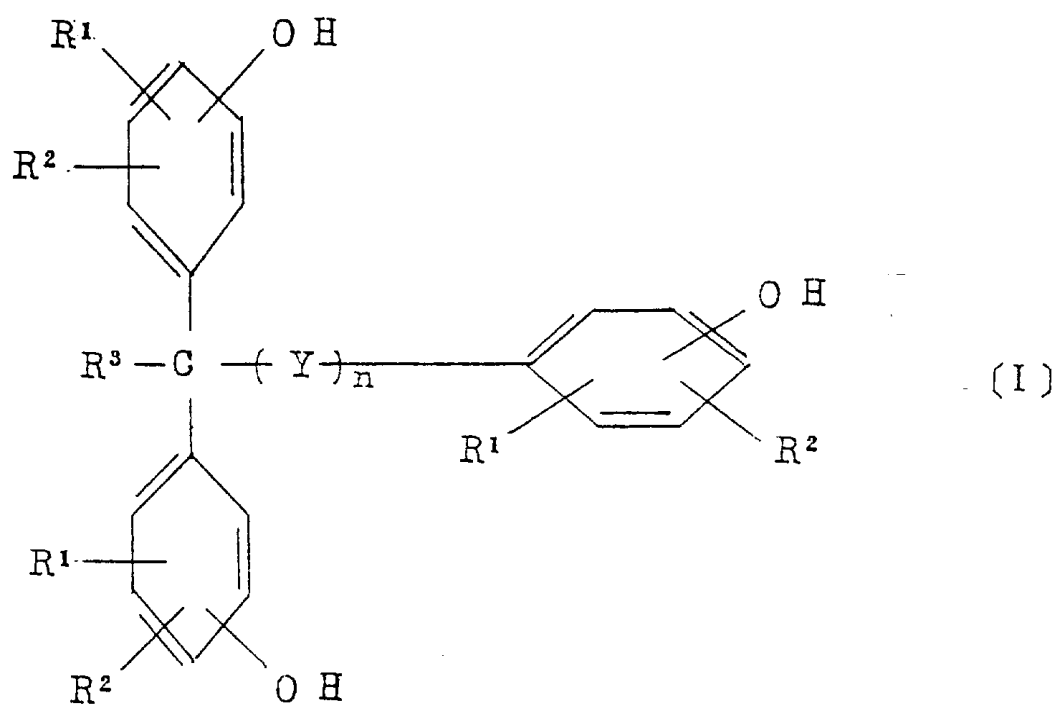


其中 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自选自氢原子、具有最高达 4 个碳原子且带有表卤代醇或 β -甲基表卤代醇的烷基

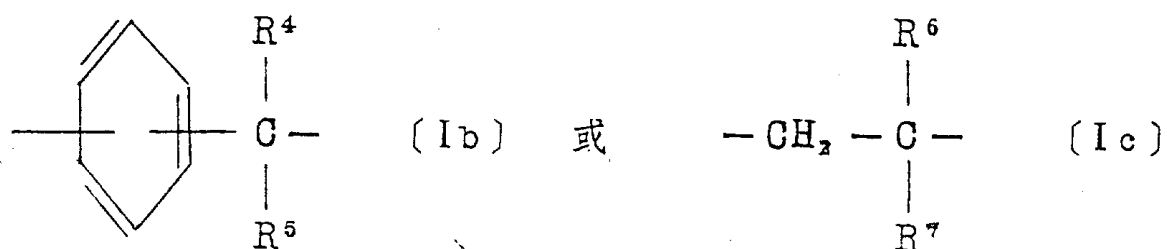
(B) 一种通过由双酚与表卤代醇或 β -甲基表卤代醇的缩合而得到的双酚型环氧树脂，和

(D) 一种通过由卤代双酚与表卤代醇或 β -甲基表卤代醇的缩合而得到的高度卤化的双酚型环氧树脂。

此处所用的三苯酚由通式 (I) 表示。



在式〔I〕中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自选自氢原子或含有最高达4个碳原子的烷基，它们可以相同或不同。 n 为0或1。在式〔I〕中， Y 是由通式〔Ib〕或〔Ic〕所代表的基团：



在式 (1 b) 和 (1 c) 中, R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自选自氢原子或含有最高达 4 个碳原子的烷基, 它们可以相同或不同。在最优选的三苯酚化合物中, $R^1 \sim R^7$ 均为氢原子。

通式 (1) 三苯酚的优选例子包括:

1 — { α — 甲基 — α — (4' — 羟苯基) 乙基 } — 4 — { α' , α' — 双 (4'' — 羟苯基) 乙基 } 苯, 1, 1, 3 — 三 (2 — 甲基 — 4 — 羟基 — 5 — 叔丁苯基) 丁烷、和 1 — { α — 甲基 — α — (3' , 5' — 二甲基 — 4' — 羟苯基) 乙基 } — 4 — { α' , α' — 双 (3'' 5'' — 二甲基 — 4'' — 羟苯基) 乙基 } 苯。

多官能环氧树脂 (A) 是由三苯酚通过任何一种公知反应而制备的, 例如通过在醚催化剂存在下, 用表卤代醇或 β — 甲基表卤代醇, 最好用表氯代醇或 β — 甲基表氯代醇对三苯酚进行醚化, 接着脱去卤化氢后制得的。此处所用的多官能环氧树脂 (A) 在室温下通常为半固体或固体, 并且其软化点高达 130 °C、最好高达 80 °C, 其环氧当量为 154 到 380、最好为 190 到 230。最好其可水解氯的含量达到 0.03 % (重量)。

此处所用的双酚型环氧树脂 (B) 是由双酚 (例如双酚 A、双酚 B、双酚 F 和 1, 1 — 双 (4 — 羟苯基) 乙烷) 和表卤代醇或 β — 甲基表卤代醇, 最好是表氯代醇或 β — 甲基表氯代醇衍生而得的。优选的双官能环氧树脂包括双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂和 1, 1 — 双 (4 — 羟苯基) 乙烷型环氧树脂。树脂 (B) 优选的环氧当量为 150 到 300、更优选的为 150 到 250, 而最优选的为 160 到 210。

高度卤化的双酚型环氧树脂 (D) 是由卤化双酚 (例如溴化双酚

类，特别是四溴双酚 A、四溴双酚 B、四溴双酚 F 和 1, 1-双(3, 5-二溴-4-羟苯基)乙烷)与表卤代醇或 β -甲基表卤代醇，最好是表氯代醇或 β -甲基表氯代醇衍生而得的。此处所用的卤代双酚最好是溴化双酚类，特别是四溴双酚 A、四溴双酚 F 和 1, 2-双(3, 5-二溴-4-羟苯基)乙烷。它是在常用的醚化催化剂存在下，通过醚化各反应物后脱去卤化氢而制得的。优选的是四溴双酚 A 型环氧树脂、四溴双酚 F 型环氧树脂和 1, 1-双(3, 5-二溴-4-羟苯基)乙烷型环氧树脂。其环氧当量为 300 到 600，最好为 300 到 400；其优选溴含量为 45—54% (重量)，最好为 47—50% (重量)。

为了提供成品树脂，即本发明中所期望得到的耐热的阻燃性低粘度树脂，优选的环氧树脂组合物(I)应含有 10—80% (重量)，更优选的应含有 30—70% (重量)的多官能环氧树脂 A (以组合物的重量为基准计)。

还有，环氧树脂组合物(I)，优选的应含有卤素，更优选的应含有溴，其含量为 5—30% (重量)，最好为 15—25% (重量)。

本发明的环氧树脂组合物(I)可以通过任何一种能均匀地混合上述各组分的理想的方法来制备。各必要组分可以熔融状态混合或以在合适的溶剂中的溶液混合，合适的溶剂的例子有如甲基·乙基酮、丙酮、二恶烷、甲苯和二甲苯。在混合时各组分的添加顺序并不是关键性的。按顺序混合或同时混合都是可以接受的。

如果需要的话，本发明的环氧树脂组合物(I)可含有任何熟知的其它的环氧树脂，只要以无损于本发明之目的为限。这样另外的树脂包括苯酚酚醛清漆型环氧树脂，邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂。在使

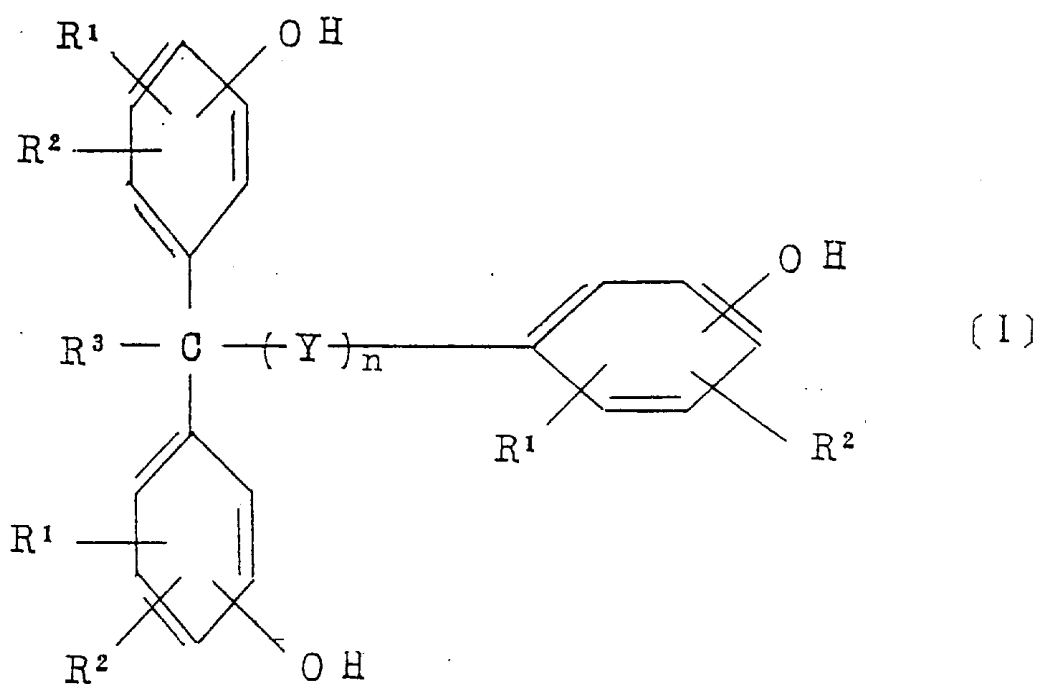
用时，可将环氧树脂组合物〔 I 〕与一种选自公知的惯用环氧树脂固化剂，例如脂族胺，芳族胺、胺加合物、双氰胺，苯酚酚醛清漆树脂，邻甲酚酚醛清漆树脂以及酸酐相掺混。含有掺混在其中的固化剂的环氧树脂组合物随时可用于制备电绝缘涂料、模塑料、胶囊密封材料以及层压制品。

固化剂的用量随固化剂的类型不同而变化，但是如果所用的固化剂例如为多胺的话，那么它的用量可以根据环氧当量与活泼氢当量之比来决定。如果需要的话还可使用固化促进剂。

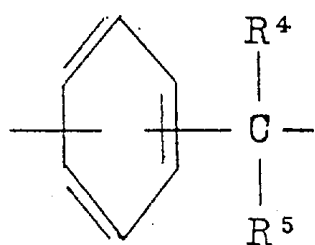
可以由此种环氧树脂组合物通过在其中掺混常用的着色剂（颜料）、填料、溶剂、消泡剂以及其它必须的添加剂来制备涂料组合物。就制备模塑料或胶囊密封材料而言，可以使用各种填料。当希望由此种环氧树脂组合物制造层压制品时，首先通过使用溶剂，例如芳族烃（如甲苯和二甲苯）和酮（如丙酮，甲基·乙基酮和甲基·异丁基酮），来稀释此环氧树脂组合物以制备清漆。用此清漆浸渍增强材料，例如玻璃布、碳纤维、玻璃纤维、纸、石棉、聚酯纤维、芳族聚酰胺纤维（商标为 Kevlar）而制得预浸料坯，再由预浸料坯在加热和压力下加压成型成层压制品。

根据本发明的第二方面，提供一种包含有含卤素环氧树脂的耐热的阻燃性环氧树脂组合物（ II ），它是在催化剂存在下由下述的（ A ）、（ B ）、（ D ）组成的混合物与（ C ）一种卤化双酚反应而制得的，其中

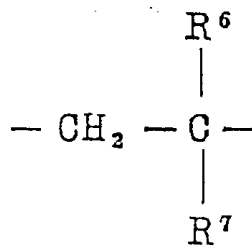
（ A ）为一种通过通式〔 I 〕的三苯酚的缩合而得到的多官能环氧树脂：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 各自选自氢原子或含有最高达 4 个碳原子的烷基， n 为 0 或 1，而 Y 为由通式 (Ib) 或 (Ic) 所代表的基团：



(Ib) 或



(Ic)

其中 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 各自选自氢原子或含有最高达 4 个碳原子并带有表卤代醇或 β -甲基表卤代醇的烷基

(B) 为一种通过由双酚与表卤代醇或 β -甲基表卤代醇缩合而得到的双酚型环氧树脂；和

(D) 为一种通过由卤化双酚与表卤代醇或 β -甲基表卤代醇缩合而得到的高度卤化的双酚型环氧树脂。

环氧树脂组合物 (II)、优选的是由环氧当量为 300 到 1000, 更优选的为 300 到 600 的含卤素环氧树脂组成的。含卤素的环氧树脂的卤含量优选为 5~30% (重量), 更优选为 15~20% (重量)。

根据本发明第二方面的环氧树脂组合物 (II) 是通过使一种由 (A) 一种由式 (I) 的三苯酚衍生的多官能环氧树脂, (B) 一种由双酚衍生的双酚型环氧树脂以及 (D) 一种由卤化双酚衍生的高度卤化的双酚型环氧树脂组成的混合物与 (C) 一种卤化双酚反应而得到的。

在环氧树脂组合物 (II) 的各组分中, 多官能环氧树脂 (A)、双酚型环氧树脂 (B) 以及高度卤化化的双酚型环氧树脂 (D) 已在有关的第一方面的组合物 (I) 中作过叙述。

此处所用的卤化双酚 (C), 优选的是溴化双酚类, 特别是四溴双酚 A、四溴双酚 B、四溴双酚 F 以及 1, 1-双(3, 5-二溴-4-羟苯基)乙烷。

多官能环氧树脂 (A), 双酚型环氧树脂 (B), 和高度卤化的双酚型环氧树脂 (D) 的混合物与卤化双酚 (C) 的反应可在催化剂的存在下, 在非溶剂体系或者如果需要的话在溶剂的存在下进行。溶剂可

以是芳族烃（如甲苯和二甲苯）和酮（如甲基·异丁基酮）。

催化剂可以是通常用于环氧基和酚羟基间的加聚反应中的任何熟知的催化剂。这种催化剂的例子包括碱性催化剂（如氢氧化钠和碳酸钠），季铵盐催化剂（如四烷基卤化铵和芳烷基三烷基卤化铵），和磷催化剂（如三苯磷和乙基三苯基卤化磷。催化剂的优选使用量，以环氧树脂混合物的重量计，约为10～400 ppm。

反应可以在约120～200℃的温度和大气压力下，以熔融或溶液状态，并在搅拌下进行约3～20小时。

如果在反应中所用的卤化双酚（C）的量较大的话，就形成具有较高分子量和较高粘度的环氧树脂。而如果使用较多量的双酚型环氧树脂（B）和高度卤化的双酚型环氧树脂（D）的话，则形成具有较低粘度的环氧树脂，这种环氧树脂固化而形成具有较低玻璃化转变温度的产物。因此，优选使用的多官能环氧树脂（A）、双酚型环氧树脂（B）和高度卤化的双酚型环氧树脂（D）的重量比范围为从100：100：70到100：20：5，更优选的为100：80：50到100：50：10，

在上面提到的反应中所使用的混合物与卤化双酚（C）的比例可以根据在制得的环氧树脂组合物（II）中所想望的卤含量来适当地选定。一般地说来，混合比应这样地选择，其结果使得反应产物或本发明的组合物（II）的卤素含量为5～30%（重量）、优选的为10～25%（重量），更优选的为15～20%（重量）。就本发明的目的而言，一般希望最终的环氧树脂组合物（II）的环氧当量为300到1000，特别是300到600。

如果需要的话，本发明的环氧树脂组合物（II）可含有任何熟知

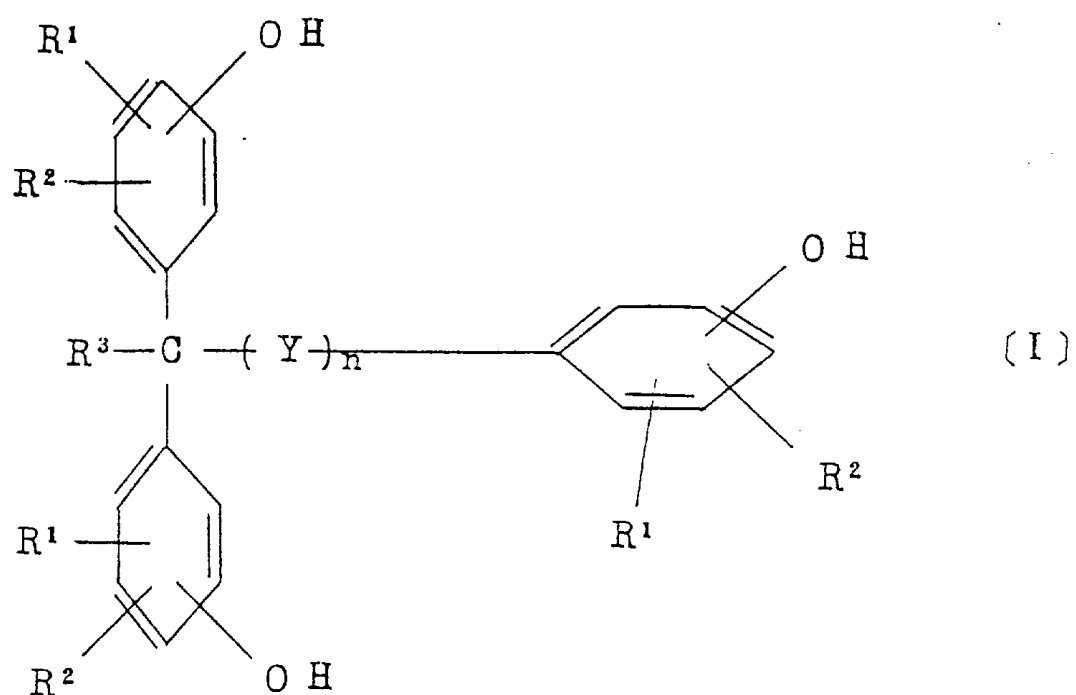
的其它环氧树脂，只要以无损于本发明之目的为限。这样另外加的树脂包括双酚型环氧树脂、低度卤化的双酚型环氧树脂（例如由三井石化工业株式会社制造的 R-230）、高度溴化的环氧树脂（例如由日本火药株式会社制造的 ETBA-100）、苯酚酚醛清漆型环氧树脂以及邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂。

使用时，可将环氧树脂组合物（II）与固化剂和固化促进剂如先前就组合物（I）所叙述的一样相混合。还有，可由环氧树脂组合物（II）通过如先前就组合物（I）所述的相同步骤制得涂料组合物和层压制品。

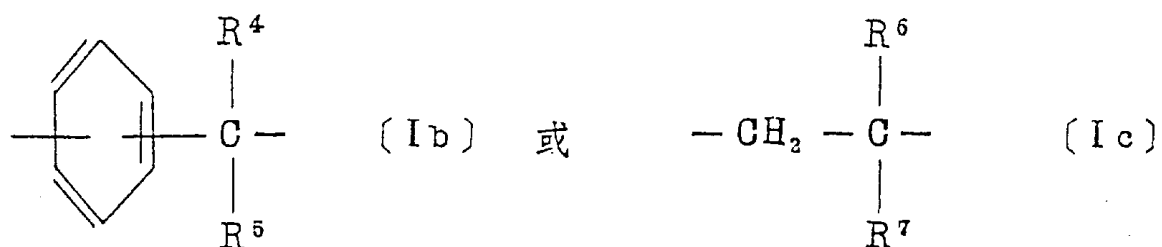
根据本发明的第三方面，提供一种耐热的阻燃性环氧树脂组合物（III），它含有：

（III-i）一种含卤素的环氧树脂，它是通过将一种下述（A）和（B）的混合物与（C）一种卤化双酚在催化剂的存在下相互反应而得到的，其中的（A）和（B）分别为：

（A）一种由通式〔1〕的三苯酚通过缩合而得到的多官能环氧树脂，通式〔1〕为：



其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自选自氢原子或含最高达 4 个碳原子的烷基， n 为 0 或 1，而 Y 代表由通式 (Ib) 或 (Ic) 所表示的基团：



其中 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 各自选自氢原子、含最高达 4 个碳原子并带有表卤代醇或 β -甲基表卤代醇的烷基，

(B) 一种通过由双酚与表卤代醇或 β -甲基表卤代醇缩合得到的双酚型环氧树脂，和

(III-i) 为选自下述 (B)、(D)、(E) 中的至少一种物质，它们分别为：

(B) 一种由双酚与表卤代醇或 β -甲基表卤代醇缩合而得到的双酚型环氧树脂，

(D) 一种通过卤化双酚与表卤代醇或 β -甲基表卤代醇的缩合而得到的高度卤化的双酚型环氧树脂，

(E) 一种通过将由双酚与表卤代醇或 β -甲基表卤代醇间的缩合而形成的双酚型环氧树脂与卤化双酚反应而得到的低度卤化的双酚型环氧树脂。

环氧树脂组合物 (III) 的环氧当量优选的为 200 到 700、更优选的为 250 到 450，而其卤含量优选的为 10~30% (重量) 更优选的为 15~20% (重量)。

根据本发明第三方面的环氧树脂组合物 (III)，它是下述 (III-i) 和 (III-ii) 的混合物，其中 (III-i) 为一种含卤素的环氧树脂，它是通过将 (A) 一种由通式 (I) 的三苯酚衍生的多官能环氧树脂与 (B) 一种由双酚衍生的双酚型环氧树脂组成的混合物与 (C) 一种卤化双酚反应而得到的，而 (III-ii) 为选自 (B) 一种双酚型环氧树脂、(D) 一种由卤化双酚衍生的高度卤化的双酚型环氧树脂和 (E) 一种低度卤化的双酚型环氧树脂中的至少一种物质。

环氧树脂组合物 (III) 的第一种组分 (III-i) 是由多官能环氧

树脂 (A)、双酚型环氧树脂 (B) 和卤化双酚 (C) 而得到的, 它们均与先前所述的相同。

多官能环氧树脂 (A) 和双酚型环氧树脂 (B) 的混合物与卤化双酚 (C) 的反应可以在催化剂存在下、在非溶剂体系中或者如果需要的话在溶剂存在下进行。溶剂可以是芳族烃 (如甲苯和二甲苯) 和酮 (如甲基·异丁基酮)。

催化剂可以是通常用于环氧基和酚羟基间加聚反应中的任何熟知的催化剂。这种催化剂的例子包括碱性催化剂 (如氢氧化钠和碳酸钠), 季铵盐催化剂 (如四烷基卤化铵和芳烷基三烷基卤化铵), 磷催化剂 (如三苯磷和乙基三苯基卤化磷)。催化剂的优选使用量, 以环氧树脂混合物的重量计, 约为 10 到 400 ppm。

反应可在约 120 °C 到 200 °C 温度和大气压力下, 以熔融或溶液状态, 并在搅拌下进行约 3 到 20 个小时。

如果反应中所用的卤化双酚 (C) 的量较大的话, 就形成具有较高分子量和较高粘度的环氧树脂。在上面提到的混合物与卤化双酚 (C) 间的反应中, 反应物的比例可根据反应产物, 即环氧树脂 (III-i) 的所希望的卤含量适当地选定。就本发明而言, 所谓适当的选择是使含卤素的环氧树脂 (III-i) 的卤含量为 5 ~ 30 % (重量), 特别是 6 ~ 20 % (重量)。而如果使用较多量的双酚型环氧树脂 (B) 的话, 则形成具有较低粘度的环氧树脂, 它固化后形成具有较低玻璃化转变温度的产物。因此, 多官能环氧树脂 (A) 与双酚型环氧树脂 (B) 优先使用的重量比的范围为 90 : 10 到 20 : 80, 更优选的为 80 : 20 到 50 : 50。

环氧树脂组合物 (III) 的第二种组分 (III-ii) 选自 (B) 双

酚型环氧树脂、(D)高度卤化的双酚型环氧树脂和(E)低度卤化的双酚型环氧树脂，其中前两种与先前所述的一样。

低度卤化的双酚型环氧树脂(E)是在催化剂存在下通过双酚型环氧树脂与卤化双酚反应而得到的。环氧树脂(E)的环氧当量优选为250到600，最好为400到500，其卤含量优选为5~30%(重量)、最好为15~25%(重量)。此处所用的双酚型环氧树脂包括双酚A型环氧树脂、双酚B型环氧树脂、双酚F型环氧树脂以及由双酚，如1,1-双(缩水甘油氧苯基)乙烷与表卤代醇或β-甲基表卤代醇缩合而形成的双酚型环氧树脂(如先前对(B)的规定)。此处所用的卤化双酚如先前对(C)的规定。双酚型环氧树脂与卤化双酚间的反应可以使用(III-i)中有关的多官能环氧树脂(A)与双酚型环氧树脂(B)的混合物与卤化双酚(C)反应中所述的相同方式进行。

如上所述，根据本发明第三方面的耐热的阻燃性环氧树脂组合物(III)是由(III-i)含卤素的环氧树脂和(III-ii)选自组分(B)、(D)、(E)中的至少之一种组分所组成的。在组合物(III)中，其环氧当量、溶液粘度、阻燃性和耐热性(玻璃化转变温度)可以各自通过将含卤素环氧树脂(III-i)掺混入适当选定的组分(B)、(D)和(E)中的一种或多种组分来加以调整。

组分(B)、(D)和(E)的比例未加特殊限制。在一个优选的实施方案中，每100份重量的含卤环氧树脂(III-i)，使用0到20份重量的双酚型环氧树脂(B)和5到55份重量的高度卤化的双酚型环氧树脂(D)。在另一个优选的实施方案中，每100份重量的含卤素环氧树脂(III-i)，使用20到50份重量的低度卤

化的双酚型环氧树脂 (E) 和 0 到 50 份重量的高度卤化的双酚型环氧树脂 (D)。在再一个的优选实施方案中, 每 100 份重量的含卤素环氧树脂 (III-1), 使用 0 到 20 份重量的双酚型环氧树脂 (B)、0 到 50 份重量的低度卤化的双酚型环氧树脂 (E) 和 0 到 170 份重量的高度卤化的双酚型环氧树脂 (D)。

含卤素环氧树脂 (III-1) 可以通过任何熟知的方法, 例如, 以溶液状态或以通过加热的熔融状态, 与组分 (B)、(D) 和/或 E 相掺合。组分 (B)、(D) 和 (E) 的添加顺序并不是重要的。

以这种方式得到的环氧树脂组合物 (III) 的环氧当量优选的为 200 到 700、更优选的为 250 到 450, 其卤含量优选的为 10~30% (重量)、更优选的为 15~20% (重量)。

如果需要的话, 本发明的环氧树脂组合物 (III) 可含有任何熟知的其它环氧树脂, 只要以无损于本发明之目的为限。这样另外加的树脂包括苯酚酚醛清漆型环氧树脂和邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂。

使用时, 环氧树脂组合物 (III) 可与固化剂和固化促进剂相混合 (如先前就组合物 (I) 中所叙述的)。还有, 通过先前就组合物 (I) 所述的相同方法, 可由环氧树脂组合物 (III) 得到涂料组合物和层压制品。

实施例

下面所给出的各实施例仅为了说明本发明而不是为了限制本发明。

实施例 1

向装有搅拌器和回流冷凝器的 1 升四颈玻璃烧瓶中, 装入 462.5 克的表氯代醇和 141.3 克的 1-(α -甲基- α -(4'-羟苯基)乙基)-4-(α' , α' -双(4''-羟苯基)乙基)苯。在

搅拌的情况下，将烧瓶的温度提高到70℃。在70℃温度和300毫米汞柱的真空下，在三小时内将79克的48%氢氧化钠水溶液逐滴地连续加入。在此过程中，水被连续地从玻璃烧瓶中排出。在反应终了时，将未反应的表氯代醇从烧瓶中除去。向残留物中添加230克的甲基·异丁基酮和230克的水。搅拌混合物以便将所形成的氯化钠转移到水相中。将混合物静置，然后除掉分离出的水相。向油相加入10克的48%氢氧化钠水溶液。在85℃下将混合物再搅拌二小时以进行第二次脱氯化氢反应。此后，将油相与水相相分离，然后通过添加76克的30%磷酸二氢钠水溶液进行中和，通过共沸蒸馏除去水，用G4玻璃过滤器过滤出盐。在真空度为5毫米汞柱和150℃的温度条件下，从油相中完全除掉甲基·异丁基酮之后，得到环氧当量为209和软化点为59℃的多官能环氧树脂(A-1)。

向335克的甲基·乙基酮(MEK)添加390克的多官能环氧树脂(A-1)、214.2克的环氧当量为188的双酚型树脂(B-1)以及395.8克的环氧当量为356、溴含量为48.1%(重量)的高度溴化的双酚A环氧树脂(D-1)(商标为ETBA-100,由日本火药株式会社制造和销售)。将此混合物加热并搅拌至形成溶液。此环氧树脂溶液的环氧当量为319克/当量、固含量为75.8%(重量)、溴含量为14.1%(重量)以及在25℃时的粘度为0.05帕斯卡秒(50厘泊)。

通过混合100份重量(以固体量计算)的环氧树脂溶液、15份重量的乙二醇单甲醚、15份重量的二甲基甲酰胺、适量的双氰胺(以提供活泼氢/环氧基之比值为0.65/1为宜)以及0.2份重量的2-乙基-4-甲基咪唑而制备清漆。

用此清漆浸渍玻璃布 (W E—18 K—B Z 2, 由日本纺绩株式会社制造), 在150℃下加热5分钟使其半固化得到预浸料坯。通过在180℃和980千帕(10公斤/厘米²)的压力下加压一叠9片的预浸料坯为时60分钟而压制成玻璃布层压制品。此成型的层压制品之玻璃化转变温度 (T_g) 根据差示扫描量热计测定为187℃, 其阻燃性等级为UL94试验中的V—O级。

其结果列于表1中。

实施例2

重复实施例1的过程, 只是所用各组分按表1所示的量制造玻璃布层压制品。进行如实施例1中同样的测定, 其结果示于表1中。

表 1

组分(克)	实施例 1	实施例 2
A-1	3 9 0	5 0 0
D-1	3 9 5. 8	3 9 5. 8
B-1	2 1 4. 2	1 0 4. 2
M E K	3 3 5	3 3 5
树脂组合物		
固含量, %(重量)	7 5. 8	7 5. 1
环氧当量, 克/当量	3 1 9	3 3 0
粘度·帕斯卡秒(厘泊)/25℃	0.05(50)	0.06(60)
溴含量, %(重量)	1 4. 1	1 4. 3
层压制品		
T _g , °C/制件	1 8 7	1 9 2
阻燃性, U L 9 4	V-O	V-O

注:

- A-1: 实施例 1 中所述的多官能环氧树脂
- D-1: 四溴双酚 A 型环氧树脂 (E T B A-1 0 0, 日本火药株式会社)
- B-1: 双酚型环氧树脂
- M E K: 甲基·乙基酮

实施例 3

向装有搅拌器和回流冷凝器的 1 升四颈玻璃烧瓶中，装入 462.5 克的表氯代醇和 141.3 克的 1-(α -甲基- α -(4'-羟苯基)乙基)-4-(α' , α' -双(4''-羟苯基)乙基)苯。在搅拌下将烧瓶温度升高到 70°C。在温度为 70°C 和 39990 帕斯卡(300 毫米汞柱)的真空下，在 3 小时内将 79 克的 48% 氢氧化钠水溶液逐滴地连续加入。在此过程中，水被连续地从玻璃烧瓶中排出。在反应终了时，将未反应的表氯代醇从玻璃烧瓶中除去。向残留物添加 230 克的甲基·异丁基酮和 230 克的水。搅拌混合物以便将所形成的氯化钠转移到水相中。静置混合物，然后除去分离出的水相。向油相加入 10 克的 48% 氢氧化钠水溶液。在 85°C 下将混合物再搅拌 2 小时以进行第二次脱氯化氢反应。此后，将油相与水相相分离，然后通过添加 76 克的 30% 磷酸二氢钠水溶液进行中和，通过共沸蒸馏除掉水，用 G4 玻璃过滤器过滤出盐。在真空度为 666.5 帕斯卡(5 毫米汞柱)和 150°C 温度条件下，从油相中完全除掉甲基·异丁基酮之后，得到环氧当量为 212 和软化点为 60°C 的多官能环氧树脂(A-2)。

在 1 升的可分离的烧瓶中，装入 213 克的多官能环氧树脂(A-2)、114 克的环氧当量为 188 的双酚 A 型环氧树脂(B-1)、47 克的环氧当量为 356 的高度溴化的双酚 A 环氧树脂(D-1) (商标为 E T B A-100，由日本火药株式会社生产和销售)、124 克的四溴化双酚 A(C-1)和 50 克的二甲苯。向烧瓶添加 0.2 毫升的 10% (重量) 氯化四甲铵水溶液。在氮气氛和搅拌下加热该溶液。当温度达到 130°C 时将玻璃烧瓶抽真空。继续加热玻璃烧瓶到 140°C，同时除去二甲苯和水。

使玻璃烧瓶恢复到大气压，并在150℃和氮气氛中继续加热6小时。在温度降低到75℃后，向玻璃烧瓶加入170克甲基·乙基酮使之溶解。得到环氧当量为510（按固体计为382）、溴含量为14.1%重量（按固体重量计为19.1%）、在25℃时的粘度为0.69帕斯卡秒(690厘泊)、固体含量为74.8%(重量)的环氧树脂的甲基·乙基酮溶液。

通过混合100份重量（按固体计算的）的这种环氧树脂甲基·乙基酮溶液、15份重量的乙二醇单甲醚、15份重量的二甲基甲酰胺、适量的双氰胺（以提供活泼氢与环氧基之比值为0.65/1为宜）以及0.2份重量的2-乙基-4-甲基咪唑以制备清漆。

用此清漆浸渍玻璃布（WE-18K-BZ2，由日本纺绩株式会社制造），通过在150℃加热5分钟使其半固化而得到预浸料坯。通过在180℃和980千帕（10公斤/厘米²）的压力下加压一叠9片的预浸料坯历时60分钟而压制成层压制品。此成型的层压制品之玻璃化转变温度（ T_g ）为190℃，其阻燃性等级为UL94试验中的V-0级。

通过在40倍显微镜下观察检查层压制品中夹带的气泡。当它含有较少的气泡如同FR4型树脂同样的水平时，层压制品试样就被评定为“O”；当它含有比FR4中气泡稍多些时，层压制品试样就被评定为“Δ”；而当层压制品呈白色雾状时，就被评定为“X”。

测定结果列于表2中。

实施例4~6

重复实施例3的步骤，只是所用各组分按表2所示的量制造玻璃布层压制品。进行如实施例3相同的测试，结果如表2所示。

比较例 1 ~ 2

重复实施例 3 的步骤制备玻璃布层压制品，只是在比较例 1 中省去了 (D) 高度溴化的双酚 A 型环氧树脂 (E T B A - 1 0 0) 以及在比较例 2 中省去了 (B) 双酚 A 型环氧树脂和 (D) 高度溴化的双酚 A 型环氧树脂 (E T B A - 1 0 0)，进行如实施例 3 中同样的测定，结果如表 2 所示。

表 2

组 分(克)	实施例 3	实施例 4	实施例 5
A-1	140	390	390
B-1	91	267	278
D-1	59	104	42
C-1	69	239	291
MEK	120	335	335
树脂组合物			
固体含量, %(重量)	74.8	74.3	74.3
环氧当量, 克/当量	456	498	575
粘度, 帕斯卡秒(厘泊)/25 °C	0.308(308)	0.430(430)	1.075(1075)
溴含量, %(重量)	13.9	14.3	14.1
层压制品			
夹带气泡	0	0	Δ
T _g , °C/制件	192	180	180
阻燃性, UL94	V-0	V-0	V-0

表 2 (续)

组 分(克)	实施例6	比较例 1	比较例 2
A-1	4 2 5	3 9 0	4 0 0
B-1	2 3 3	2 8 5	—
D-1	9 4	—	—
C-1	2 4 8	3 2 5	1 7 6
M E K	3 3 5	3 3 5	1 9 5
树脂组合物			
固体含量, % (重量)	7 4 . 8	7 5 . 2	7 5 . 2
环氧当量, 克/当量	5 1 0	6 1 5	6 4 6
粘度, 帕斯卡秒(厘泊)/25 °C	0.690(690)	1.740(1740)	1.900(1900)
溴含量, % (重量)	1 4 . 0	1 4 . 1	1 3 . 5
层压制品			
夹带气泡	O	X	X
T _g , °C/制件	1 9 0	1 7 0	1 8 8
阻燃性, U L 9 4	V-O	V-O	V-O

注 : A-2 : 实施例 3 中所描述的多官能环氧树脂
 B-1 : 双酚 A 型环氧树脂
 D-1 : 高度溴化的双酚 A 型环氧树脂 (E T B A - 1 0 0 ,
 日本火药株式会社)
 C-1 : 四溴双酚 A , 其溴含量为 5 8 . 5 % (重量)
 M E K : 甲基, 乙基酮

实施例 7

在一立升的可分离烧瓶中，装入 1500 克的由 1—(α—甲基—α—(4'—羟苯基)乙基)—4—(α', α'—双(4''—羟苯基)乙基)苯衍生的环氧当量为 209 的多官环氧树脂 (A—1)、100 克的环氧当量为 188 的双酚 A 型环氧树脂 (B—1)、944 克的四溴双酚 A (C—1) 和 300 克的二甲苯。向烧瓶中加入 1.4 毫升的 10% (重量) 氯化四甲铵水溶液。在氮气氛和搅拌下加热该溶液。当温度达到 130℃ 时，将玻璃烧瓶抽真空。将玻璃烧瓶进一步加热到 140℃，同时除去二甲苯和水。玻璃烧瓶恢复到大气压，并在 150℃ 和氮气氛中继续加热 6 小时。

在使反应体系冷却的同时，将 347 克的环氧当量为 356 的高度溴化的双酚 A 型环氧树脂 (D—1) (商标为 ETBA—100，由日本火药株式会社制造和销售) 加入。当温度达到 75℃ 时，将 1264 克的甲基·乙基酮加入到玻璃烧瓶使之溶解。得到环氧当量为 513 (按固体计为 387)、溴含量为 14.3% (重量) (按固体重量计为 19.0%)、在 25℃ 时的粘度为 0.710 帕斯卡秒 (710 厘泊)、固体含量为 75.4% (重量) 的环氧树脂的甲基·乙基酮溶液。

通过混合 100 份重量 (按固体计算的) 的这种环氧树脂溶液、15 份重量的乙二醇单甲醚、15 份重量的二甲基甲酰胺、适量的双氰胺 (以提供活泼氢与环氧基之比值为 0.65/1 为宜) 以及 0.2 份重量的 2—乙基—4—甲基咪唑来制备清漆。

用此清漆浸渍玻璃布 (WE—18K—BZ2、由日本纺绩株式会社制造)，通过在 150℃ 加热 5 分钟使其半固化而得到预浸料坯。通过在 180℃ 和 980 千帕 (10 公斤/厘米²) 的压力下加压一叠 9 片的预浸料

坯历时 60 分钟而压制成层压制品。此成型的层压制品之玻璃化转变温度 (T_g) 根据差示扫描量热计测量为 189°C 、其阻燃性等级为 UL 94 试验中的 V-0 级。

结果示于表 3 中。

实施例 8 ~ 15

重复实施例 7 的步骤，只是所用各组分按表 3 中所示的量制备玻璃布层压制品。进行如在实施例 7 中同样的测定，其结果示于表 3 中。作为低溴化的环氧树脂，使用环氧当量为 487 和溴含量为 21.1% (重量) 的树脂 (E)。低溴化环氧树脂 (E) 是通过双酚 A 型环氧树脂与溴化双酚反应而得到的。

比较例 3 ~ 4

除了诸组分的类型和用量按表 3 所示变动之外，重复实施例 7 的步骤制备玻璃布层压制品。进行如实施例 7 中相同的测定，结果示于表 3 中。

表 3

组 分 (克)	实施例 7	实施例 8	实施例 9
预反应			
A-1	1 5 0 0	1 5 0 0	3 3 2
B-1	1 0 0 0	1 0 0 0	1 4 2
C-1	9 4 4	9 3 5	1 7 9
后添加/混合			
B-1	—	4 2 1	—
D-1	3 4 7	6 2 9	6 7
E	—	—	—
M E K	1 2 6 4	1 3 5 4	2 4 0
树脂组合物			
固含量, % (重量)	7 5. 4	7 5. 9	7 4. 8
环氧当量, 克/当量	5 1 3	4 5 9	5 1 9
粘度, 帕斯卡秒(厘泊)/25 °C	0.710(710)	0.500(500)	0.910(910)
溴含量, % (重量)	1 4. 3	1 4. 2	1 4. 2
层压制品			
T _g , °C/制件	1 8 9	1 8 1	1 9 0
阻燃性, U L 9 4	V-0	V-0	V-0

表 3 (续1)

组 分(克)	实施例10	实施例11	实施例12
预反应			
A-1	3 3 2	3 2 0 8	2 1 3 0
B-1	1 4 2	1 3 7 5	9 1 3
C-1	1 7 9	1 5 8 0	4 7 9
后添加/混合			
B-1	8 0	7 7 9	5 3 9
D-1	1 2 0	1 3 5 3	1 6 8 3
E	—	—	—
M E K	2 8 4	2 7 6 5	1 9 1 5
树脂组合物			
固含量, %(重量)	7 5. 5	7 5. 5	7 5. 5
环氧当量, 克/当量	4 6 9	4 5 7	3 6 4
粘度, 帕斯卡秒(厘泊)/25 °C	0.500(500)	0.350(350)	0.110(110)
溴含量, %(重量)	1 4. 2	1 4. 5	1 4. 2
层压制品			
T _g , °C/制件	1 9 0	1 8 7	1 9 1
阻燃性, U L 9 4	V-0	V-0	V-0

表 3 (续2)

组 分(克)	实施例 13	比较例 3	比较例 4
预反应			
A-1	3.3 2	4 0 0	3 9 0
B-1	1 4 2	—	2 8 5
C-1	1 7 9	1 7 6	3 2 5
后添加/混合			
B-1	—	—	—
D-1	6 7	—	—
E	1 2 7	—	—
M E K	2 9 0	1 9 2	3 3 5
树脂组合物			
固含量, % (重量)	7 5. 3	7 5. 2	7 5. 2
环氧当量, 克/当量	5 3 6	6 4 6	6 1 5
粘度, 帕斯卡秒(厘泊)/25 °C	0.880(880)	1.900(1900)	1.740(1740)
溴含量, % (重量)	1 4. 1	1 3. 5	1 4. 1
层压制品			
T _g , °C/制件	1 8 2	1 8 8	1 7 0
阻燃性, U L 9 4	V-0	V-0	V-0

表 3 (续3)

组 分(克)	实施例 14	实施例 15
预反应		
A-1	3 3 2	1 2 0
B-1	1 4 2	3 0
C-1	1 7 9	6 1
后添加/混合		
B-1	3 3	—
D-1	8 3	—
E	9 0	6 8
M E K	2 9 0	9 3
树脂组合物		
固含量, % (重量)	7 4 . 9	7 5 . 2
环氧当量, 克/当量	5 1 1	5 8 6
粘度, 帕斯卡秒(厘泊)/25 °C	0.400(400)	1.200(1200)
溴含量, % (重量)	1 4 . 2	1 3 . 6
层压制品		
T _g , °C/制件	1 8 6	1 7 9
阻燃性, U L 9 4	V-O	V-O

注： A-1：环氧当量为 2 0 9 的多官能环氧树脂

B-1：双酚 A 型环氧树脂

C-1：溴含量为 5 8 . 5 % (重量) 的四溴双酚 A

D-1：溴含量为 4 8 . 1 % (重量) 的高度溴化双酚 A 型环氧树脂 (E T B A-1 0 0 , 日本火药株式会社)

E：环氧当量为 4 8 7 和溴含量为 2 1 . 1 % (重量) 的低度溴化双酚 A 型环氧树脂

M E K：甲基·乙基酮

根据本发明第一种形式的环氧树脂组合物(I)包含有由特殊的三苯酚衍生的多官能环氧树脂(A)、高度卤化的双酚型环氧树脂(D)和双酚型环氧树脂(B)，它提供了一种低粘性树脂，这种树脂固化而成为在高温中使用时具有高耐热性以及力学性能和电绝缘性方面实际上极少损失的固化产物。

通过使包括(A)一种由特殊的三苯酚衍生的多官能环氧树脂、(B)一种双酚型环氧树脂和(D)一种高度卤化的双酚的混合物与(C)一种卤化双酚反应所得到的耐热的阻燃性环氧树脂(II)易于加工和固化成比现有技术中公知的耐热的阻燃性树脂更具有令人满意的耐热性和阻燃性的固化产物，这一点可由实施例和比较例得到证明。

环氧树脂组合物(II)对浸渍增强材料，例如与此有关的玻璃布是有效的。以成叠成型形式的固化产物提供了既有耐热性又有阻燃性以及高温时又很可靠的层压制品，因此特别适用作电子另件。

尽管环氧树脂组合物(II)含有较少比例的由三苯酚衍生的多官能环氧树脂，但通过它在有机溶剂(例如甲基·乙基酮)中的充分溶解性说明它具有基本上为线型的、非凝胶结构。当它被用于各种应用中时，它具有易加工的优点。

根据本发明的第三方面的环氧树脂组合物(III)是一种包含(III - i)一种通过由(A)一种由特殊的三苯酚和表卤代醇衍生的多官能环氧树脂和(B)一种由双酚和表卤代醇衍生的双酚型环氧树脂组成的混合物与(C)一种卤化双酚，在催化剂存在下，反应而得到的含卤素环氧树脂和(III - ii)选自(B)双酚型环氧树脂、(D)高度卤化的双酚型环氧树脂以及(E)低度卤化的双酚型环氧树脂中的至少一种物质的组合物。由于对赋予阻燃性所必不可少的全部含卤

量无需只由卤化双酚提供，因此较低分子量的环氧树脂是适用的。

当使用最佳量的多官能环氧树脂 (A) 时，含有主要量的由添加在其中的特殊的三苯酚和双官能环氧树脂所衍生的多官能环氧树脂 (A) 的环氧树脂组合物 (III) 显示出令人满意的耐热性。

环氧树脂组合物 (III) 易于加工和固化成比现有技术中公知的耐热的阻燃性环氧树脂具有更令人满意的耐热性和阻燃性的固化产物，这一点可由实施例和比较例得以证明。

环氧树脂组合物 (III) 对浸渍增强材料，例如与此有关的玻璃布是有效的。以成叠成型形式的固化产物提供了既有耐热性又有阻燃性，以及在高温时又很可靠的层压制品，因此特别适于用作电子另件。

尽管环氧树脂组合物 (III) 含有较大比例的三苯酚衍生的多官能环氧树脂 (A)，但是根据它在有机溶剂例如甲基·乙基酮中的充分溶解性说明它具有基本上为线型的、非凝胶结构。当它用于各种应用时，具有容易加工的优点。

尽管现已对一些优选的实施方案作了介绍，但是根据以上说明还能对它们作出许多改进和改变。因此，很显然只要在附属的权利要求书的范围内，除了上述各别的介绍对本发明是可以实施的。