

申請日期: 901231	案號: 90133447
類別:	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 548285

一、發明名稱	中文	自由基硬化性樹脂組成物，其製造方法及由該組成物製成之成形品
	英文	
二、發明人	姓名 (中文)	1. 中川真輝
	姓名 (英文)	1.
	國籍	1. 日本
	住、居所	1. 日本國大阪府吹田市竹見台4-7-2-901
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 阿爾比東普拉股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1.
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國大阪府茨木市五日市一丁目7番27號
	代表人姓名 (中文)	1. 竹久專二
	代表人姓名 (英文)	1.



本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	2001/01/15	2001-006675	有
日本 JP	2001/02/15	2001-038385	有

有關微生物已寄存於	寄存日期	寄存號碼
-----------	------	------

無



五、發明說明 (1)

本發明係關於自由基硬化性樹脂組成物，其製造方法以及該組成物製造之成形品。再詳而言之，係關於適用於纖維強化塑膠 (FRP)、襯裏 (lining)、注型、塗膠用塗料等的各種領域之自由基硬化性樹脂組成物，其製造方法以及該組成物製造之成形品。

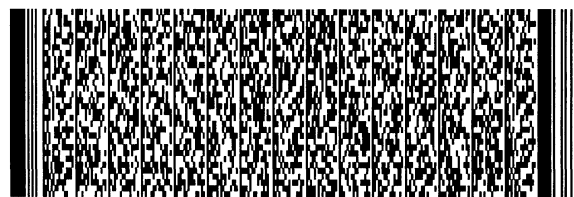
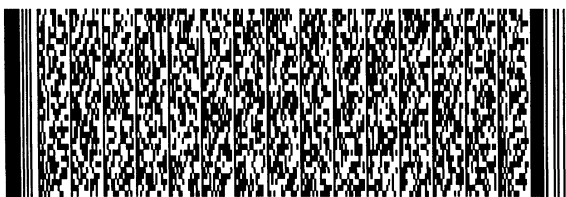
以不飽和聚酯樹脂、乙烯酯樹脂等為代表，為所謂的自由基硬化性樹脂，可藉由使用之原料、聚合單體的種類和量發揮多種特性，而利用於廣泛的領域。

然而，自由基硬化性樹脂，具有因空氣中的氧素而阻礙聚合之所謂的厭氣硬化性，已有許多用以克服該性質的研究，但尚未發現可滿足之解決手段。於是，(甲基)丙烯酸酯存在之乙烯酯樹脂和使用(甲基)丙烯酸烷基酯為聚合性單體之自由基硬化性樹脂，因為厭氣硬化性強，會產生不完全硬化和多量的未硬化單體殘存等的不具合。

若在自由基硬化性樹脂的骨架中導入二環戊烯基 (dicyclopentenyl)，可期待某種程度的空氣硬化性的提高，但在該場合，由於在樹脂之製造中產生之著色的問題和來自二環戊烯基的烯丙基型2重鍵結之鏈轉移反應會產生硬化阻礙，因而導致硬化速度減緩的問題。

又，(甲基)丙烯系樹脂組成物，由於透明性、耐候性以及耐變色性優異，廣泛應用於住宅用品的膠塗層 (gel coat) 和積層品 (纖維強化塑膠)、屋外用品的膠塗層和襯裏、波板、平板等。

即使在習知使用之(甲基)丙烯系樹脂組成物中自由



五、發明說明 (2)

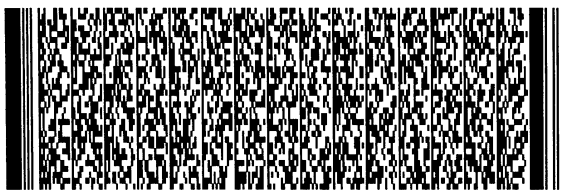
基硬化性樹脂組成物，仍具有強厭氣硬化性，遮斷空氣而無法硬化之不能充分發揮其性能的缺點。

自由基硬化性(甲基)丙烯樹脂若與習知的烯丙基醚(allyl ether)化合物等併用，能使空氣硬化性向上提高一些程度，但具有容易引起因烯丙基性氫原子之停止反應和鏈轉移反應，所以硬化反應速度減緩，且難完成反應的大缺點。當併用包含具有丙烯基性的2重鍵結之二環戊烯基的不飽和聚酯樹脂時，能提高空氣硬化性，包含具有丙烯基性的2重鍵結之二環戊烯基的不飽和聚酯樹脂著色度大(黃色)，耐變色性亦劣化，且不飽和聚酯樹脂所含之富馬酸的 α , β -不飽和2重鍵結難與(甲基)丙烯酰基(acryloyl)共聚合，因此若併用將使樹脂組成物全體的耐變色性、耐候性降低。

有鑑於上述，本發明之目的為提供能充分發揮具有二環戊二烯基(dicyclopentadiene)之樹脂組成物原有之空氣硬化性，同時減少硬化後著色之快速硬化性的樹脂組成物，其製造方法以及使用該樹脂組成物之成形品。

又，本發明之目的為提供具有良好透明性、耐候性、耐變色性，且即使以開模(open mold)方法亦能確保必要的成形作業性以及成形性之具有充分空氣硬化性之自由基硬化性樹脂組成物以及使用該樹脂組成物之成形品。

本發明人發現藉由使二環戊烯基與順型 α , β -不飽和2重鍵結與聚合性單體共存，能顯著改善空氣硬化性和硬化速度，同時在樹脂骨架中導入二環戊烯基時的反應溫度



五、發明說明 (3)

在170℃以下，且在金屬離子封鎖劑的存在下使其反應，能防止反應中的二環戊烯基的氧化，而能得到著色少的樹脂，而完成本發明。

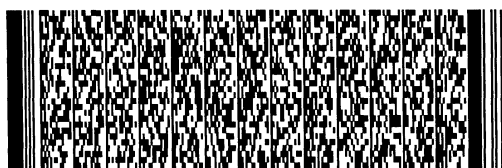
即，本發明為

(1) 由二環戊二烯1.0莫耳與馬來酸0.8~1.2莫耳的比例反應之生成物(A)，與具有2個以上的環氧基的環氧化合物(B)以對反應生成物(A)所含之羧基1莫耳而環氧化合物(B)的環氧基為0.8~0.98莫耳的比例反應而得之3元共聚合體(C)溶解於可與該3元共聚合體(C)共聚合之聚合單體(D)而得之自由基硬化性樹脂組成物(發明1)、

(2) 如發明3所述之自由基硬化性樹脂組成物，其中聚合性單體(D)為含有脂肪族系聚合性單體為必要成分者(發明2)、

(3) 由二環戊二烯1.0莫耳與馬來酸0.8~1.2莫耳的比例反應之生成物(A)，與具有2個以上的環氧基的環氧化合物(B)以對反應生成物(A)所含之羧基1莫耳而環氧化合物(B)的環氧基為0.8~0.98莫耳的比例反應而得之3元共聚合體(C)之後，將所得之3元共聚合體中所含之氫氧基與多鹼酸酐加成反應而得之改質3元共聚合體(C₁)溶解於可與該改質3元共聚合體(C₁)共聚合之聚合單體(D)而得之自由基硬化性樹脂組成物(發明3)、

(4) 如發明3所述之自由基硬化性樹脂組成物，其中該聚合性單體(D)係含有脂肪族系聚合性單體為必要成分者



五、發明說明 (4)

(發明4)、

(5) 自由基硬化性樹脂組成物的製造方法，包括：

(1). 在金屬離子封鎖劑的存在下，於170℃以二環二戊烯1.0莫耳與馬來酸0.8~1.2莫耳的比例反應之生成物(A)；與

(2). 具有2個以上環氧基之環氧化合物(B)以對反應生成物(A)所含之羧基1莫耳而環氧化合物(B)的環氧基為0.8~0.98莫耳的比例反應而得之3元共聚合體(C)之後；以及

(3). 將所得之3元共聚合體(C)溶解於可與該3元共聚合體反應之聚合性單體(D) (發明5)、

(6) 如發明5之自由基硬化性樹脂組成物的製造方法，其中使3元共聚合體(C)溶解所使用之聚合性單體(D)的一部份或全部是在反應生成物(A)與環氧化合物(B)反應時存在下進行反應而得3元共聚合體(發明6)、

(7) 如發明5所述之自由基硬化性樹脂組成物的製造方法，其中該聚合性單體(D)為含有脂肪族系聚合性單體為必要成分者(發明7)、

(8) 自由基硬化性樹脂組成物的製造方法，包括：

(1). 在金屬離子封鎖劑的存在下，於170℃以二環二戊烯1.0莫耳與馬來酸0.8~1.2莫耳的比例反應之生成物(A)，與

(2). 具有2個以上環氧基之環氧化合物(B)以對反應生成物(A)所含之羧基1莫耳而環氧化合物(B)的環氧基為



五、發明說明 (5)

0.8 ~ 0.98 莫耳的比例反應而得之3元共聚合體 (C) 之後，
(3). 使所得之3元共聚合體 (C) 中所含之氫氧基與多鹼酸酐加成反應而得改質3元共聚合體，

(4). 將該改質3元共聚合體溶解於可與該改質3元共聚合體反應之聚合性單體 (D)。

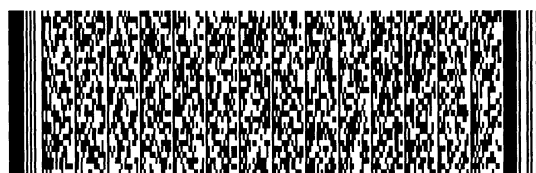
(9) 如發明8所述之自由基硬化性樹脂組成物的製造方法，其中使3元共聚合體 (C) 溶解所使用之聚合性單體 (D) 的一部份或全部是在反應生成物 (A) 與環氧化合物 (B) 反應時存在而進行反應製得3元共聚合體 (發明9)。

(10) 如發明8所述之自由基硬化性樹脂組成物的製造方法，其中該聚合性單體 (D) 係含有脂肪族系聚合性單體為必要成分者 (發明10)。

(11) 自由基硬化性樹脂組成物，係由 (甲基) 丙烯酸系漿液組成物 (E) 100 重量部，加上二環戊二烯與馬來酸的反應生成物 (F)，與具有2個以上環氧基之環氧化合物 (B) 反應而得之數平均分子量800 ~ 2500 之3元共聚合體 (G) 以及 (或) 該3元共聚合體所含之氫氧基與馬來酸酐或含有馬來酸酐之多鹼酸酐加成反應而得之改質3元共聚合體 (G₁) 5 ~ 150 重量部所組成 (發明11)。

(12) 如發明11所述之自由基硬化性樹脂組成物，還包括聚合性單體 (H) 5 ~ 200 重量部 (發明12)。

(13) 如發明11所述之自由基硬化性樹脂組成物，其中 (E) 成分為含有使甲基丙烯酸與甲基丙烯酸烷基酯的共



五、發明說明 (6)

聚合體所含之羧基中與不飽和環氧丙基化合物反應者的組成物 (發明13) 、

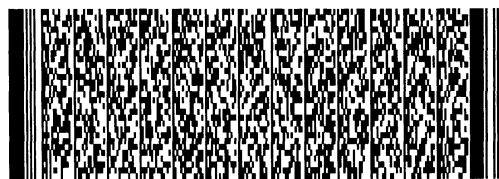
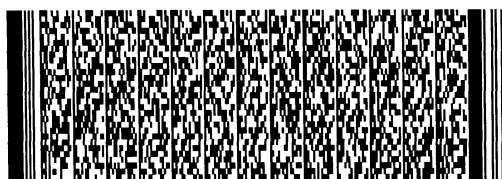
(14) 如發明11所述之自由基硬化性樹脂組成物，其中來自 (G) 成分以及 (或) (G_1) 成分所含之馬來酸單位往富馬來酸單位的轉位率在70%以下 (發明14) 、

(15) 自由基硬化性樹脂組成物，係由 (甲基) 丙烯酸系漿液組成物 (E) 100 重量部，加上二環戊二烯與馬來酸的反應生成物 (F) ，與具有2個以上環氧基之環氧化合物 (B) 反應而得之數平均分子量800~2500之3元共聚合體 (G) 以及 (或) 使該3元共聚合體所含之氫氧基與馬來酸酐或含有馬來酸酐之多鹼基酸酐加成反應而得之改質3元共聚合體 (G_1) 5~150 重量部，以及乙烯酯樹脂 (I) 以及 (或) 乙烯酯樹脂 (I) 所含之氫氧基的5~40%與馬來酸酐以及 (或) 琥珀酸酐加成反應而得之改質乙烯酯樹脂 (I_1) 5~50 重量部所組成 (發明15) 、

(16) 如發明15所述之自由基硬化性樹脂組成物，其中還包括聚合性單體 (H) 5~200 重量部 (發明16) 、

(17) 如發明15所述之自由基硬化性樹脂組成物，其中 (E) 成分為含有甲基丙烯酸與甲基丙烯酸烷基酯的共聚合體所含之羧基與不飽和環氧丙基化合物反應者的組成物 (發明17) 、

(18) 如發明15所述之自由基硬化性樹脂組成物，其中來自 (G) 成分以及 (或) (G_1) 成分所含之馬來酸單位往富馬來酸單位的轉位率在70%以下 (發明18) 、



五、發明說明 (7)

(19) 由發明第1、2、3、4、11、12、13、14、15、16、17或18項所述之自由基硬化性樹脂組成物而製造之成形品。

本發明1之自由基硬化性樹脂組成物，其特徵為由二環戊二烯1.0莫耳與馬來酸0.8~1.2莫耳反應之生成物(A)，與具有2個以上的環氧基的環氧化合物(B)以對反應生成物(A)所含之羧基1莫耳而環氧化合物(B)的環氧基為0.8~0.98莫耳的比例反應而得之3元共聚合體(C)溶解於可與該3元共聚合體(C)共聚合之聚合單體(D)而得者。

本發明3之自由基硬化性樹脂組成物，是由二環戊二烯1.0莫耳與馬來酸0.8~1.2莫耳反應之生成物(A)，與具有2個以上的環氧基的環氧化合物(B)以對反應生成物(A)所含之羧基1莫耳而環氧化合物(B)的環氧基為0.8~0.98的比例反應而得之3元共聚合體(C)之後，將所得之3元共聚合體中所含之氫氧基與多鹼酸酐加成反應而得之改質3元共聚合體(C₁)溶解於可與該改質3元共聚合體(C₁)共聚合之聚合單體(D)而得。

本發明1之自由基硬化性樹脂組成物及本發明3之自由基硬化性樹脂組成物，因為將3元共聚合體(C)或改質3元共聚合體(C₁)與聚合性單體(D)並用，而能賦予習知所不能之空氣硬化性的機能，且由於硬化性優良，硬化物的殘存單體減少，耐候性亦優良。

該等優良的性能，在使用於金屬離子封鎖劑的存在下



五、發明說明 (8)

而得之3元共聚合體(C)或改質3元共聚合體(C₁)的場合，更為優良。

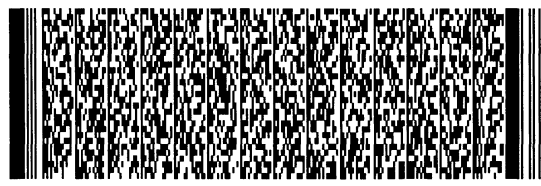
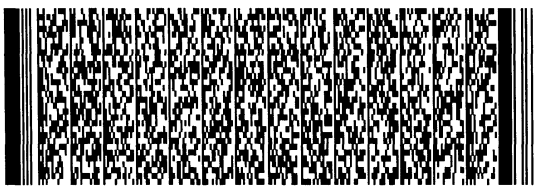
前述聚合性單體(D)，為含有脂肪族系聚合性單體為必要成分者的場合，從發揮前述優良之硬化性與耐候性的觀點係為較佳的。

本發明1的自由基硬化性樹脂組成物，係藉由例如本發明5之製造方法所製造。

又，本發明3的自由基硬化性樹脂組成物，係藉由例如本發明8之製造方法所製造。

本發明5之製造方法，首先在金屬封鎖劑的存在下，於170℃以下，製造以二環戊二烯1.0莫耳與馬來酸0.8~1.2莫耳比例反應之生成物(A)，所得之反應生成物(A)與具有2個以上環氧基之環氧化合物(B)，以對反應生成物(A)的自由基1莫耳而環氧化合物(B)的環氧基為0.8~0.98莫耳的比例反應而製造3元共聚合體(環氧馬來醯胺樹脂)(C)。之後，製造之3元共聚合體(C)，被溶解於可與該3元共聚合體(C)共聚合之聚合性單體(D)，而製造自由基硬化性樹脂組成物。

藉此，因為在金屬封鎖劑的存在下使二環戊二烯與馬來酸反應，能防止反應系全體之著色。又，因為反應溫度在170℃以下，能防止著色，並限制來自馬來酸的順(cis)型 α, β -不飽和2重鍵結轉位至反(trans)型 α, β -不飽和2重鍵結為最小限。又，因為係以二環戊二烯1.0莫耳與馬來酸0.8~1.2莫耳比例反應，能得到二環戊二烯馬來酸的

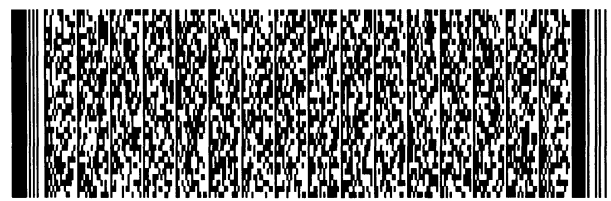
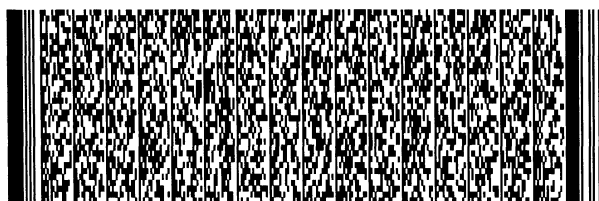


五、發明說明 (9)

單酯(monoester)。再者，因為以對反應生成物(A)的羧基基1莫耳而環氧化合物(B)的環氧基為0.8~0.98莫耳的比例反應，能得到使硬化物的強度、耐熱性和耐藥品性等的基本性能充分發揮的效果。於是，由於將所得之3元共聚合體(C)溶解於聚合性單體而做成自由基硬化性樹脂組成物，還保有優良的空氣硬化性。

前述金屬離子封鎖劑，在得到二環戊二烯與馬來酸之反應生成物時，能防止二環丁烯基的氧化，即使(Hazen)數在200以下之樹脂組成物的著色，亦能減低為Hazen數10~200，甚至10~100的程度，同時儲藏安定性亦顯著改善，而由於能確保習知含有二環戊二烯基之自由基硬化性樹脂組成物實用的儲藏安定性而使用之多量的聚合禁止劑的使用量，係用以減低為不會對硬化產生不良影響之適當量的成分。使用前述金屬離子封鎖劑的結果，習知，使硬化完全結束的時間大量增加，且能減低用以促進硬化而多用之硬化劑量的著色，並能降低硬化不良之超過1重量%的殘留單體量在1重量%以下，甚至在0.8重量%以下，特別是能減低到0.6重量%以下，而能得具有良好透明性、耐候性、耐藥品性、耐變色性之硬化物(例如成形品)。

前述金屬離子封鎖劑若使用習知具有金屬離子封鎖能的化合物，則沒有特別限制。例如，(1)胺碳酸(aminocarbon)以及其鹽類、(2)單烷磷酸酯、單脂烯基(alkenyl)磷酸酯以及該等之鹽類、(3)N-胺化谷氨(glutamin)酸、N-胺化氨基丁二酸(asparagin acid)以及



五、發明說明 (10)

該等之鹽類、(4) β -二丙酮誘導體、(5) 單酚酮誘導體等。其詳細說明分別如下所示。該等可單獨使用，亦能組合2種以上使用。

(1) 胺碳酸以其鹽類從金屬封鎖能的觀點，較佳為具有3個以上羧基(carboxyl)之胺碳酸及其鹽類。具體可舉例如氰基三醋酸(nitrilo tri acetic acid)、乙烯二胺四醋酸(ethylene diaminetetra acetic acid)、二乙烯三胺戊醋酸(diethylene triaminepenta acetic acid)、三乙烯四胺己醋酸(triethylene tetramine hexaacetic acid)、環己烯-1,2-二胺四醋酸、N-氫氧乙基乙烯二胺三醋酸、乙烯乙二醇二乙基醚二胺四醋酸、乙烯二胺四丙酸、N-烷基-N'-羧基甲基氨基二丁酸(asparagin acid)、N-脂烯基-N'-羧基甲基氨基丁二酸、以及該等的鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銨鹽、胺鹽等。

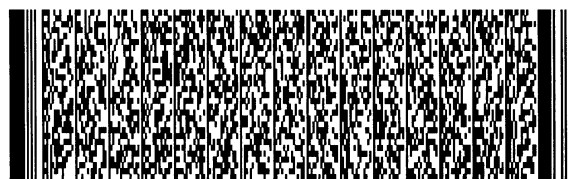
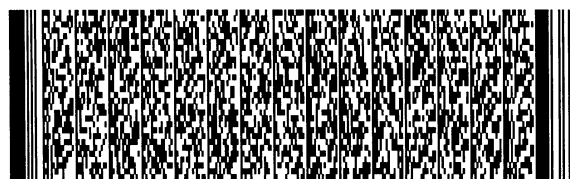
(2) 單烷基磷酸酯、單脂烯基酸酯以及該等鹽類可舉例如月桂基磷酸、硬脂酰磷酸等。

(3) N-酰(acyl)化谷氨酸、N-酰化氨基丁二酸以及該等的鹽類可舉例如市售之(株)味的素(amisoft) HS-11、GS-11等。

(4) β -二酮誘導體可舉例如乙酰丙酮、苯甲酰丙酮。

(5) 單酚酮誘導體可舉例如單酚酮、 β -萜側素、 γ -萜側素。

前述金屬離子封鎖劑之中，從耐著色性的觀點來說較佳為具有3個以上羧基之胺碳酸及其鹽類，其中較佳為



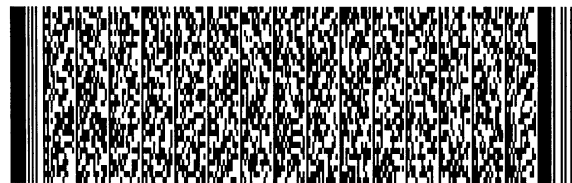
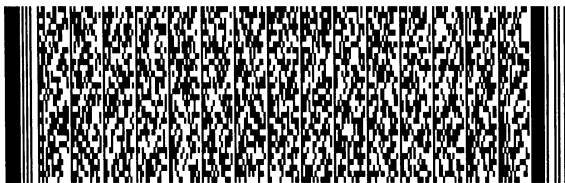
五、發明說明 (11)

乙烯二胺四醋酸、二乙烯三胺戊醋酸、三乙烯四胺己醋酸、環己烯-1,2-二胺四醋酸、N-氫氧乙基乙烯二胺三醋酸以及其鹽類。

前述金屬離子封鎖劑的使用量，對後述之二環戊二烯與馬來酸（使用馬來酸酐的場合為馬來酸的量）的合計量而言為5~500ppm，更佳為10~100ppm，特佳為15~50ppm。金屬離子封鎖劑的使用量超過500ppm時，做成自由基硬化性樹脂組成物（環氧馬來醯胺(maleimide)樹脂組成物）後在該樹脂組成物中混合具有乳膠作用的金屬化合物，加入有機過氧化物等的硬化劑使自由基硬化的場合，加入之金屬化合物被陷在殘存之金屬離子封鎖劑中，容易阻礙自由基硬化。又，比5ppm少時，傾向於難以充分得到著色減低效果。

前述二環戊二烯與馬來酸的反應，可藉由例如在二環戊二烯與馬來酸酐中滴水而進行。再者，二環戊二烯與馬來酸的反應比例，對1莫耳二環戊二烯馬來酸為0.8~1.2莫耳，更佳為1.0~1.1莫耳。對二環戊二烯1莫耳之馬來酸的反應比例超過1.2莫耳的場合，後續步驟加入之環氧化合物(B)的階段系統全體黏度急增而變得容易硬化。又，未滿0.8莫耳的場合，由二環戊二烯產生之馬來酸二酯的生成增加，傾向於減少3元共聚合體（環氧馬來醯胺樹脂）的生成，所製得之樹脂組成物的硬化反應性和硬化物的耐藥品性、強度等的基本性能都劣化。

前述二環戊二烯與馬來酸的反應，是在170℃以下進



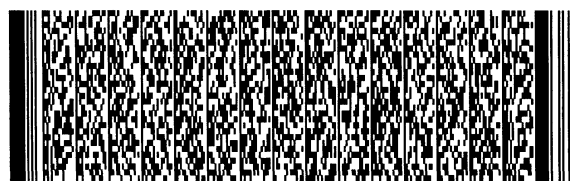
五、發明說明 (12)

行，通常為90~140℃，對使單脂穩定生成來說較佳為100~120℃。

前述反應在滴水完成後，經過0.5~2小時再昇溫至155~165℃，並保持0.5~2小時而完成。

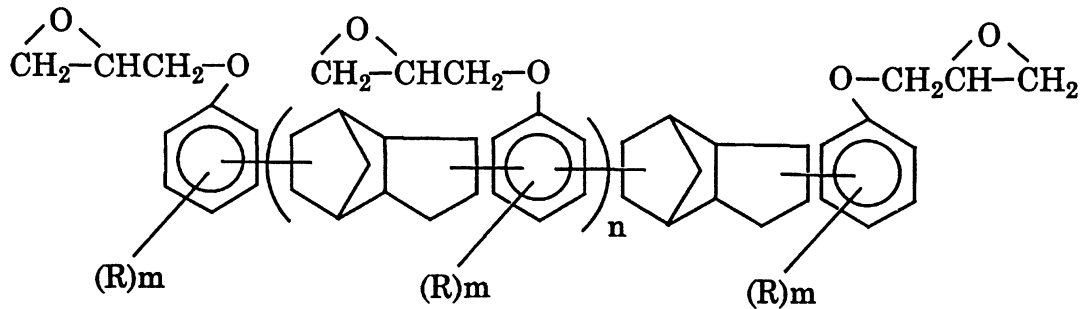
製造之反應生成物(A)通常具有酸價200~290等的特性。

使前述反應生成物(A)反應之環氧化合物(B)，係為在1分子內具有2個以上環氧基的環氧化合物，例如雙酚A型環氧樹脂(其市售品例如有Shell化學(股)製造，商品名epicoat 828、epicoat 1001、epicoat 1004，旭化成工業(股)製造，商品名AER-664H、AER-331、AER-337，Dow Chemical公司製造商品名D.E.R 330、D.E.R660、D.E.R. 664，東都化成(股)製造商品名epitote YD-127、epitote YD-901、epitote YDB-400等)，雙酚F型環氧樹脂、酚酚醛(phenol novolak)型、鄰甲酚酚醛型、雙酚A酚醛型、雙酚F酚醛型、溴素化酚酚醛型、萘酚(naphthol)酚醛型之酚醛型環氧樹脂等(其市售品例如大日本INK化學工業(股)製造商品名EPICLON N-665，Dow Chemical公司製造商品名D.E.N. 431、D.E.N. 438，Shell化學(股)製造商品名epicoat 152、epicoat 154、旭CHIBA(股)製造商品名EPN1138、東都化成(股)製造商品名epitote YDCN-704等)；苯型2官能環氧樹脂、2價以上較佳為2~3價的多價醇的環氧丙基酯，例如新戊基乙二醇二環氧丙基酯、聚乙烯乙二醇二環



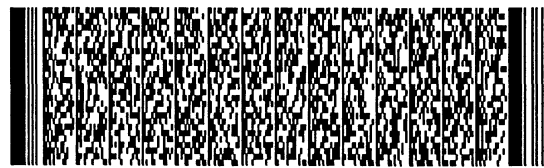
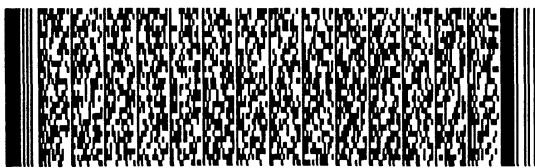
五、發明說明 (13)

氧丙基酯、聚丙烯乙二醇二環氧丙基酯、三羥甲基丙烷三環氧丙基酯等；2價以上較佳為2~3價以上的多價碳酸的環氧丙基酯、例如苯二甲酸二環氧丙基酯、己二酸二環氧丙基酯等，還有以一般式表示之含有二環戊二烯骨架之環氧樹脂：



(式中R表示氫原子、鹵原子、氫氧基、碳數1~10的直鏈、支鏈或環狀烷基、碳數1~10的烷氧基或苯基，m表示1~3的整數，重複單位n表示0~50的整數，其平均為0~15的範圍，再者重複單位n的平均為0，表示雙環氧體)之二環戊二烯的酚類加成物的環氧化物，二環戊二烯的萘酚類加成物的環氧化物(例如酚二環戊二烯樹脂(三井化學(股)製造商品名DPR-500等)以一般方法與環氧氯丙烷反應而得之環氧樹脂，市售品例如大日本INK化學工業(股)製造商品名EPICLON HP-7200、EPICRON HP-7200等)。該等可單獨使用，亦可2種以上組合使用。

使反應生成物(A)與環氧化合物(B)反應時的比例為對反應生成物(A)所含之羧基1莫耳，環氧化合物(B



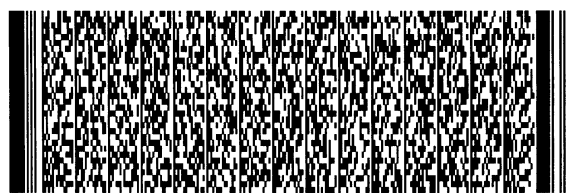
五、發明說明 (14)

) 的環氧基為0.8~0.98莫耳，從反應的穩定性和硬化物的基本性能來說較佳為0.9~0.95莫耳。對反應生成物(A)所含之羧基1莫耳，環氧化合物(B)的環氧基未滿0.8莫耳的場合，硬化物的強度等的基本性能容易劣化，相反地超過0.98莫耳的場合，反應中黏度急增容易產生膠狀的不具合。

環氧化合物(B)與前述二環戊二烯與馬來酸的反應生成物(A)的反應，係為環氧基與羧基的反應，使用習知的酯化觸媒，在130以下，從穩定性的觀點在120以下進行為較佳。下限為，從反應時間在一定時間以內停止的經濟性來說較佳為80以上。前述反應係於如含氧氣流下無溶媒的狀態下進行，但如後述之本發明6之場合，在聚合性單體(D)的存在下進行亦可。

前述酯化觸媒的具體例，可舉例如二甲基苄基胺、三丁基胺等的第3級胺類；三甲基苄基銨氯化物等的第4級銨鹽；氯化鋰、氯化鉻等的無機鹽；2-乙基-4-甲基咪唑等的咪唑化合物；四甲基磷氯化物、二乙基苯丙基磷氯化物、三乙基苯磷氯化物、苄基三乙基磷氯化物、二苄基乙基甲基磷氯化物、苄基甲基二苯磷氯化物、四苯磷溴化合物等的磷鹽；第2級胺類；四丁基尿素；三苯膦；三甲苯基(tritolyl)膦；三苯腈等，但不限於該等。該等可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

生成之3元共聚合體(C)的數平均分子量為800~2500，更佳為850~1500，重量平均分子量為2000~

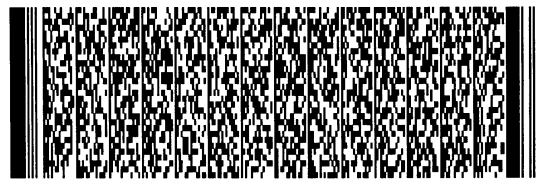


五、發明說明 (15)

20000，更佳為3000~10000，固形分的酸價為3~20，更佳為3~15，特佳為5~15而使環氧化合物(B)反應，而得到目的物3元共聚合體(C)為較佳。數平均分子量未滿800的場合，使用該3元共聚合體(C)製造之樹脂組成物的成形物之耐熱性不充足，超過2500的場合，反應時間增長，又，3元共聚合體(C)的黏度增高，產生膠化而容易著色。

再者，發明1使用之二環戊二烯1.0莫耳與馬來酸0.8~1.2莫耳的比例反應之生成物(A)與具有2個以上之環氧基的環氧化合物(B)，以對反應生成物(A)所含之羧基1莫耳，環氧化合物(B)的環氧基為0.8~0.98莫耳的比例反應而得之3元共聚合體(C)，通常成為發明11使用之二環戊二烯與馬來酸之反應生成物(F)，與具有2個以上環氧基之環氧化合物(B)反應而得之數平均分子量800~2500之3元共聚合體(G)的範圍之3元共聚合體，而不會成為發明11使用之二環戊二烯與馬來酸之反應生成物(F)，與具有2個以上環氧基之環氧化合物(B)反應而得之數平均分子量800~2500之3元共聚合體(G)的範圍外之3元共聚合體。

前述3元共聚合體(C)與可共聚合之聚合性單體(D)，是被溶解於製造之3元共聚合體(C)，調整黏度，同時係用為硬化時與3元共聚合體(C)的共聚合性成分的成分。可共聚合之聚合性單體(D)為含有脂肪族系聚合性單體的場合，容易與二環戊二烯基所含之烯丙基型2重鍵

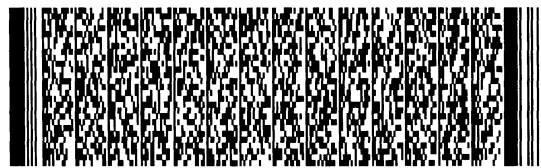


五、發明說明 (16)

結結合因此為較佳的。

聚合性單體(D)所含之前述脂肪族系聚合性單體的含有比例為3重量%以上，且為5重量%以上，但從與二環戊二烯基所含之烯丙基2重鍵結以及來自馬來酸之順型- α , β -不飽和2重鍵結的共聚合性來說較佳上限為80重量%，但從苯乙烯等的芳香族系聚合性單體而藉由來自馬來酸反型- α , β -不飽和2重鍵結還有甲基丙烯酰基的共聚合而容易鍵結而為較佳的。

前述脂肪族系聚合性單體的具體例，可舉例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯甲酸、(甲基)丙烯乙酸、(甲基)丙烯丙酸、(甲基)丙烯丁酸、(甲基)丙烯酸2-乙基己基、(甲基)丙烯酸月桂基、(甲基)丙烯酸環己基、(甲基)丙烯酸2-氫氧乙基、(甲基)丙烯酸2-氫氧丙基、(甲基)丙烯酸2-氫氧丁基、(甲基)丙烯酸4-氫氧丁基、(甲基)丙烯酸胺、環氧丙(甲基)丙烯酸酯、乙烯環氧丙二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯環氧丙二(甲基)丙烯酸酯、新戊基乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等的二(甲基)丙烯酸酯類；三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇(pentaerythritol)四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等的三以上的(甲基)丙烯酸酯類等的(甲基)丙烯酸系單體；丙三醇二烯丙基酯的己二酸酯、烯丙基聚甲醛(acetal)、羥甲基乙二醛烷基脲的烯丙基酯等。特別是使用甲基丙烯酸甲酯



五、發明說明 (17)

時，能給予高性能的成形品而為較佳的。前述脂肪族系聚合性單體可單獨使用，亦可2種以上組合使用。該脂肪族系聚合性單體的種類，或者組合，都能調整表面硬度和反應性。

聚合性單體(D)所含之前述脂肪族系聚合性單體以外的單體的具體例，可舉例如苯乙烯、乙烯甲苯(toluene)、p-tert-丁基苯乙烯、a-甲基苯乙烯、p-氯化苯乙烯、p-甲基苯乙烯、p-氯化甲基苯乙烯、二乙烯苯等的苯乙烯系單體和二烯丙基鄰苯二甲酸酯、二烯丙基異對苯二甲酸酯、三烯丙基氰酸酯、三聚氰酸三烯丙酯等的烯丙基酯系單體等。該等聚合性單體可單獨使用，亦可2種以上組合使用。

3元共聚合體(C)與聚合性單體的使用比例，對3元共聚合體(C)100重量部(以下稱為部)，聚合性單體(D)為5~200部，更佳為10~150部。聚合性單體(D)的含有量未滿5部的場合，二環戊二烯基所含之烯丙基型2重鍵結的反應不夠充分，超過200部的場合，容易產生空氣硬化性不充分。

製造前述反應生成物(A)、3元共聚合體(C)、改質3元共聚合體(C₁)時，視必要亦可使用習知的聚合禁止劑。

前述聚合禁止劑的具體例，可舉例如對苯二酚(hydroquinone)、甲基對苯二酚、甲氧對苯二酚、t-丁基對苯二酚、2,5-二-t-丁基對苯二酚、苯醌



五、發明說明 (18)

(benzoquinone)、t-丁基鄰苯二酚、鄰苯二酚、 α -萘酚、硝基苯酚(nitrophenol)、2,4-二-t-丁基苯酚(phenol)、4-氫氧-2,2,6,6-四甲基(piperidine)-1-羥基、二-t-丁基硝酰(nitroxyl)、1-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶(piperidine)、1-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-醋酸酯、1-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-2-乙基己酸酯、1-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-硬脂酸鹽(stearate)，但並不限於上述。該等可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

為了在得到實用的儲藏穩定性的同時，維持硬化反應性與抑制硬化物的著色，聚合禁止劑量較佳為500ppm以內。

藉由例如前述的本發明5的方法製造自由基硬化性樹脂組成物時，二環戊二烯基與順型 α ， β -不飽和2重鍵結與聚合性單體共存的結果，能顯著改善空氣硬化性和硬化速度。又，在樹脂骨架導入二環戊二烯基時的反應溫度係於170°C以下，且因為使其在金屬離子封鎖劑的存在下反應，因而能防止反應中的二環戊二烯基的氧化，並能得到著色少的樹脂。

將本發明5使用之3元共聚合體(C)藉由使3元共聚合體(C)中含有之氫氧基與多鹼基酸酐加成反應而調節3元共聚合體(C)之氫氧基與羧基的比例而成之改質3元共聚合體(C₁)，可增進顏料的分散性、與聚合性單體的相容性、以無水二氧化矽作為觸變性(thixotropic)添加劑之



五、發明說明 (19)

場合的使分散性提高等。又，使用多鹼基酸酐為馬來酸酐時，如後述，能提高所得之自由基硬化性樹脂組成物的硬化反應性，並提高自由基硬化性樹脂組成物之成形品的耐熱性。

即，用以提高本發明5而得之自由基硬化性樹脂組成物的硬化反應性，且增加該組成物之成形品之耐熱性，最有效為使來自聚合體成分之馬來酸之順型 α ， β -不飽和鍵結增加。導入順型 α ， β -不飽和鍵結，藉由在3元共聚合體(C)中所含之氫氧基中加成例如馬來酸酐，可得到導入順型 α ， β -不飽和鍵結之改質3元共聚合體(C_1)。

又，使加成馬來酸酐，能減少前述二環戊二烯與馬來酸的反應中部分生成之反型 α ， β -不飽和鍵結的比例。反型 α ， β -不飽和鍵結的比例變多時，由於使用本發明5之自由基硬化性樹脂組成物之成形品的耐變色性降低，因此反型 α ， β -不飽和鍵結，也就是富馬酸單位之轉位率較佳為70%以下，更佳為30%以下，最佳為20%以下。

相對於使前述3元共聚合體(C)所含之氫氧基加成反應多鹼基酸酐而調整3元共聚合體(C)之氫氧基與羧基的比例時的氫氧基的量，多鹼基酸酐的量因製造之改質3元共聚合體(C_1)的用途而不同，不能一概而論，但一般而言對1莫耳之氫氧基多鹼基酸酐為0.05~1.0莫耳，更佳為0.05~0.4莫耳，但從反應後之氫氧基濃度與羧基濃度的比率的觀點，最佳為0.1~0.4莫耳。

使前述3元共聚合體(C)所含之氫氧基加成反應多鹼



五、發明說明 (20)

基酸酐時的反應條件，一般而言是在無觸媒，或3級胺、3級磷、氯化鋰、4級銨鹽、4級磷(phosphonium)鹽等的反應觸媒存在下，採用如20~120°C的條件，但不限於此條件。

使前述3元共聚合體(C)所含之氫氧基加成反應多鹼基酸酐而提高硬化反應性，並增加成形品的耐熱性的場合，較佳為使氫氧基的5~40%加成反應馬來酸酐，在該場合，既不會著色，藉由往反型 α , β -不飽和鍵結(富馬酸的 α , β -不飽和2重鍵結)之轉位亦幾乎沒有而於比較低溫20~120°C反應，能得到改質3元共聚合體(C₁)。

前述多鹼基酸酐，在前述之馬來酸酐中，可舉例如琥珀酸酐、苯二甲酸酐、四氫苯二甲酸酐、六氫苯二甲酸酐、甲基四氫苯二甲酸酐、3,6-甲橋(endomethylene)四氫苯二甲酸酐、甲基甲橋四氫苯二甲酸酐、四溴苯二甲酸酐、偏苯三酸酐(trimellitic acid anhydride)等的2鹼基酸酐。該等可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

前述3元共聚合體(C₁)，數平均分子量為800以上，更佳為850以上，特佳為860以上3000以下，更佳為2500以下，特佳為2000以下，特別是1500以下，例如800~3000，更佳為800~2500，特佳為850~2000，再更佳為850~1500，重量平均分子量為2000~20000，更佳為2500~10000，固形分的酸價為10~55，更佳為15~55，特佳為20~50。

本發明8之製造方法，係將本發明5之製造方法的3元



五、發明說明 (21)

共聚合體 (C) 取代而使用改質三元共聚合體 (C₁) 之外，與本發明5之製造方法同樣地製造。改質三元共聚合體 (1) 與聚合性單體 (D) 的使用比例，對改質三元共聚合體 (C) 100部，聚合性單體 (D) 較佳為5~200部，更佳為10~150部。

本發明6或9的製造方法，與本發明5或8的場合同樣地，首先在金屬離子封鎖劑的存在下，在170℃以下製造二環戊二烯1.0莫耳與馬來酸0.8~1.2莫耳的比例反應之生成物 (A)，將所得之反應生成物 (A) 與具有2個以上之環氧基的環氧化合物 (B)，以對反應生成物 (A) 之羧基1莫耳以環氧化合物 (B) 之環氧基0.8~0.9莫耳的比例反應而製造三元共聚合體 (C)，此時得到在聚合性單體 (D) 的存在下環氧基與羧基反應。

在前述金屬離子封鎖劑的存在下使二環戊二烯與馬來酸反應的效果，在反應溫度170℃以下反應的效果，二環戊二烯1.0莫耳與馬來酸0.8~1.2莫耳的比例反應的效果，對反應生成物 (A) 之羧基1莫耳環氧化合物 (B) 之環氧基0.8~0.98莫耳的比例反應的效果等，與本發明5或8之場合的效果相同。不同的是，反應生成物 (A) 與環氧化合物 (B) 的反應，在本發明5或8，亦可在聚合性單體 (D) 的不共存下使反應而得三元共聚合體 (C)，在本發明8，對於使多鹼基酸酐反應，在本發明6或9，必須在聚合性單體 (D) 的共存下進行該等反應，因此，反應系的黏度下降，且反應基濃度減少而緩慢進行反應。



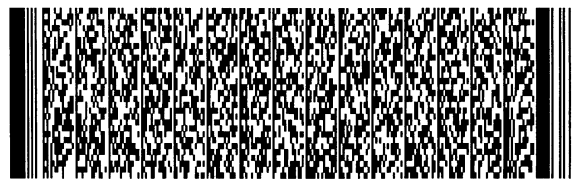
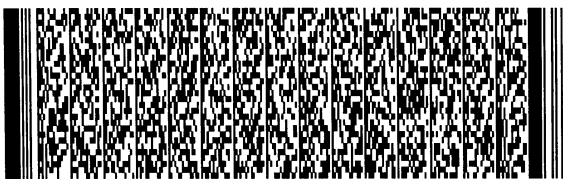
五、發明說明 (22)

前述反應生成物 (A) 與環氧化合物 (B) 的反應時共存之聚合性單體 (D) 的量，係為使3元共聚合體或改質3元共聚合體 (C₁) 溶解所使用的聚合性單體 (D) 的一部或全部，使其在反應生成物 (A) 與環氧化合物 (B) 的反應時存在而進行反應，若得到3元共聚合體 (C) 亦可，但從容易控制反應的進行來說，對反應生成物 (A) 與環氧化合物 (B) 的合計量100部聚合性單體 (D) 較佳為10~50部，更佳為15~35部。

亦可藉由本發明6或9製造之自由基硬化性樹脂組成物所含之聚合性單體 (D) 的總量在反應生成物 (A) 與環氧化合物 (B) 反應時共存而製造自由基硬化性樹脂組成物，但使共存之聚合性單體 (D) 滿足前述範圍而使用聚合性單體 (D) 的一部份，殘留的在之後混合亦可。

藉此能得到空氣硬化性和硬化性皆優良之淡色的自由基硬化性樹脂組成物。本發明之自由基硬化性樹脂組成物，亦可單獨使用，亦可乙烯脂樹脂、胺脂 (甲基) 丙烯酸樹脂、聚脂 (甲基) 丙烯酸酯等的嫌氣硬化性樹脂之1種或2種以上混合作為具有空氣硬化性之硬化性樹脂組成物，例如被廣泛用於FRP用成形材料、注型用成形材料、邊襯 (lining) 材料、塗料等的領域，要求美觀之浴缸和洗臉台等的用途，要求空氣硬化性與硬化性的上水用水管、樹脂水泥邊襯排煙 (resin concrete fume) 管、鋪裝材料等的用途，能適用於廣泛範圍。

接著，說明本發明11之自由基硬化性樹脂組成物以及



五、發明說明 (23)

本發明15之自由基硬化性樹脂組成物。

本發明11之組成物，係為由（甲基）丙烯酸系漿液組成物（E），加上二環戊二烯與馬來酸的反應生成物（F），與具有2個以上環氧基之環氧化合物（B）反應而得之數平均分子量800~2500之3元共聚合體（G）以及（或）該3元共聚合體所含之氫氧基加成反應馬來酸酐或含有馬來酸酐之多鹼酸酐而得之改質3元共聚合體（G₁）所組成之自由基硬化性樹脂組成物。

本發明11之組成物硬化時，引起來自馬來酸之順型 α , β -不飽和鍵結與（甲基）丙烯酸基的反應，加上該順型 α , β -不飽和鍵結與二環戊二烯基的烯丙(allyl)性2重鍵結的反應，因而具有快速硬化性，例如在開模法亦能確保必要的成形作業性和成形性之充分的空氣硬化性。又，得到具有良好透明性、耐候性、耐變色性之硬化物（例如成形品）。

（甲基）丙烯酸系漿液組成物（E），可舉例如聚甲基（甲基）丙烯酸酯、聚乙烯丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸酯共聚合體等的（甲基）丙烯酸系聚合體溶解於於甲基丙烯酸甲酯之（甲基）丙烯酸酯單體中的（甲基）丙烯酸系漿液組成物（E1）、甲基（甲基）丙烯酸酯、乙基（甲基）丙烯酸酯、n-丙基（甲基）丙烯酸酯、n-丁基（甲基）丙烯酸酯、t-丁基（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸醯胺、（甲基）丙烯腈等的1種或2種以上適當混合者部分聚合而得之（甲基）丙烯酸系漿液組成物（E2）。



五、發明說明 (24)

使前述(甲基)丙烯系聚合體溶解於(甲基)丙烯酸酯單體而得之(甲基)丙烯系漿液組成物(E1)的場合，亦可將該聚合體投入於該單體中，例如以60℃攪拌混合30分~4小時而使該聚合體溶解於該單體，該聚合體的混合比例較佳為全體的7~80重量%，更佳為20~40重量%。

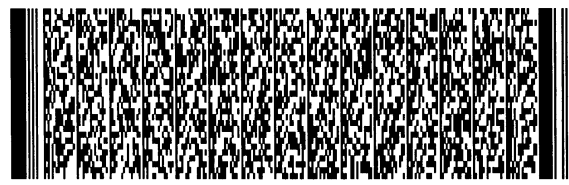
藉由部分聚合，得到(甲基)丙烯系漿液組成物(E2)的場合，亦可例如在分子並用具有硫醇基之鏈鎖轉移劑硫代化合物與有機過氧化物或偶氮化合物之聚合啟始劑而使(甲基)丙烯系單體塊狀聚合。

前述流代化合物，係具備調節反應混合物中的聚合體的平均分子量等的作用。藉由添加硫代化合物，能夠非常容易控制聚合反應。

前述硫代化合物的具體例，可舉例如n-十二烷基硫醇等的烷基硫醇；硫代乙二醇酸、硫代乙二醇酸烷基酯類，在1分子中具有2個以上硫醇基之化合物等，並無特別限制。該等可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

對前述(甲基)丙烯系單體(以下稱為單體成分)或(甲基)丙烯系單體的混合物(以下稱為單體組成物)之硫代化合物的添加量，可依照該硫代化合物的種類和單體成分或單體組成物的組合而適當選擇，並無特別限制，較佳為0.01~2重量%。

前述聚合啟始劑的具體例例如為苯甲酰(benzoyl)過氧化物、月桂酰基(lauroyl)過氧化物、甲基乙基甲酮(ketone)過氧化物、t-丁基過氧基-2-乙基己酯、t-丁基



五、發明說明 (25)

過氧辛酯、t-丁基過氧苯甲酸、氫過氧化枯烯、環己烷過氧化物、二枯烯基過氧化物、雙(4-t-丁基環己基)過氧二碳酸酯等的有機過氧化物；2,2'-偶氮雙異丁腈、2-苯基偶氮-2,4-二甲基-4-甲氧戊腈等的偶氮化合物等，但不限定於該等化合物。該等可單獨使用，亦可2種以上組合使用。

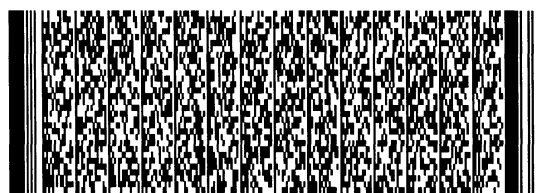
對前述單體成分或單體組成物之聚合啟始劑的添加量等並無特別限制。

進行前述塊狀聚合時的反應溫度和反應時間等的反應條件，並無特別限制，能採用一般所知的反應條件。其中，使單體成分或單體組成物的聚合途中停止的方法（即部分聚合），從能得到第一階段（甲基）丙烯系漿液組成物的觀點為較佳的。

在構成（甲基）丙烯系漿液組成物（E）之聚合體成分中賦予不飽和鍵結的方法，係將部分聚合之單體成分或單體組成物的一部份以含有羧基之單體成分或單體組成物取代，藉由前述的方法部分聚合而成為含有羧基之共聚合體成分後，藉由使該共聚合體所含之羧基與不飽和環氧丙基化合物反應，而製造成（甲基）丙烯系漿液組成物（E3）。

前述含有羧基之單體為1分子中含有可聚合之2重鍵結與羧基的化合物，並無特別限制。

前述含有羧基單體的具體例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、乙烯安息香酸等的不飽和單碳酸；馬來酸、富馬



五、發明說明 (26)

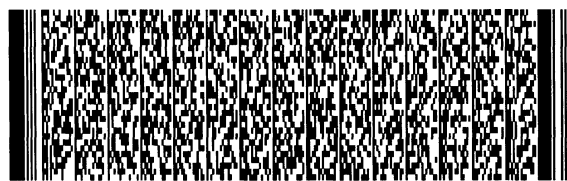
酸、衣康酸、檸康酸等的不飽和雙碳酸；該等不飽和雙碳酸的單酯；含有長鏈羧基之單體等。前述不飽和雙碳酸的單酯之具體例，如馬來酸單甲基、馬來酸單乙基、馬來酸單丁基、馬來酸單辛基、富馬酸單甲基、富馬酸單乙基、富馬酸單丁基、富馬酸單辛基、檸康酸單乙基等。該等可單獨使用，亦可2種以上組合並用。該等之中，從成為硬化物（成形品）時的耐變色性來說較佳為甲基丙烯酸。

前述含有羧基之單體與其他單體的混合比例，較佳為重量比1/99/～50/50的範圍，更佳為3/97～30/70的範圍。

前述不飽和環氧丙基化合物舉例為具有可與羧基反應之環氧丙基與聚合性之2重鍵結的化合物。前述不飽和環氧丙基化合物的具體例為烯丙基環氧丙酯(allyl glycidylester)、環氧丙(甲基)丙烯酸酯、甲基環氧丙(甲基)丙烯酸酯、環氧樹脂的單(甲基)丙烯酸酯等。該等可單獨使用，亦可適當組合2種以上並用。

不飽和環氧丙基化合物係使用對1莫耳羧基環氧丙基0.8～0.98莫耳的比例，但從反應效率的觀點較佳係以習知條件進行反應為佳。

使羧基與環氧丙基反應時，習知的酯化觸媒，可舉例如三乙基胺、N,N'-二甲基苄(benzyl)胺等的第3級胺；苄三甲基銨氯化物、苄三苯磷(phosphonium)氯化物等的有機鎩(onium)的鹵化物；三苯磷等的3價有機磷(phosphine)化合物。



五、發明說明 (27)

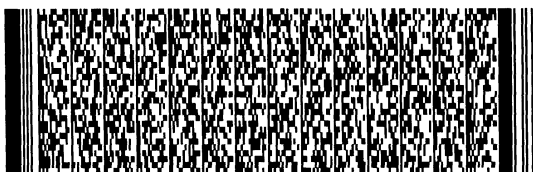
再者，(甲基)丙烯系漿液組成物(E)所含之聚合體的平均分子量，係調節為重量平均分子量(Mw)為30000~1000000左右，數平均分子量(Mn)為10000~200000左右，但從成形作業性來說不限定在該範圍者亦可。

又，塊狀聚合較佳係於氮素雰圍下進行。

並且，在反應完成時，反應混合物之聚合體與為反應之單體成分或單體組成物的比例，在兩者之合計量為100重量%的場合，聚合體為較佳7~80重量%，未反應之單體成分或單體組成物較佳為93~20重量%。

(甲基)丙烯系漿液組成物(E1)、(E2)、(E3)亦可以適合成形品而適當混合2種以上使用。又，稀釋單體等較佳係在25℃具有0.2~2.0 Pa·s之黏度者。黏度與聚合率並無直接關係。

前述稀釋使用之單體，可舉例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲基、(甲基)丙烯酸乙基、(甲基)丙烯酸丙基、(甲基)丙烯酸丁基、(甲基)丙烯酸2-乙基己基、(甲基)丙烯酸月桂基、(甲基)丙烯酸環己基、(甲基)丙烯酸亞鉛、(甲基)丙烯酸2-氫氧乙基、(甲基)丙烯酸2-氫氧丙基、環氧丙基(甲基)丙烯酸酯；乙烯環氧丙基(甲基)丙烯酸酯、二乙烯環氧丙基(甲基)丙烯酸酯、雙酚A二環氧丙基醚二丙烯環氧丙基(甲基)丙烯酸酯、新戊基環氧丙基(甲基)丙烯酸酯等的二(甲基)丙烯酸酯類；三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三



五、發明說明 (28)

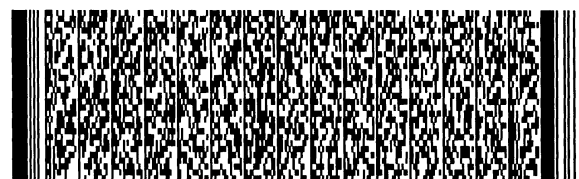
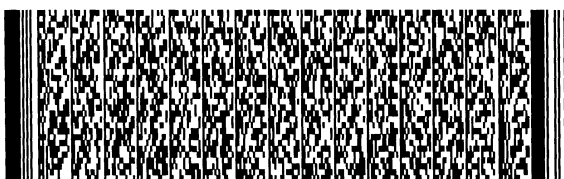
羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇己基(甲基)丙烯酸酯等的三個以上的(甲基)丙烯酸酯類等的(甲基)丙烯酸系單體。該等之中以給予高性能的成形品來說較佳為甲基丙烯酸甲酯。

前述稀釋使用之單體，通常為用於(甲基)丙烯系漿液組成物的稀釋者，但亦可用於後述之(G)成分以及(或)(G₁)成分之稀釋。再用於(G)成分以及(或)(G₁)的稀釋的場合，亦可使用(E)成分。

再者，(甲基)丙烯系漿液組成物(E2)、(E3)所含之鏈鎖轉移劑較佳係以習知方法不活性化處理。惰性化處理的場合，可使用例如特公昭53-2189號公報所揭露之馬來酸酐與鹼基性化合物並用而不活性化。

(G)成分以及(或)(G₁)成分之製造所使用之二環戊二烯與馬來酸之反應生成物(F)，可藉由將水滴於二環戊二烯與馬來酸中使其反應而得。再者，二環戊二烯與馬來酸的反應比例對1莫耳二環戊二烯較佳為0.8~1.2莫耳，更佳為1.0~1.1莫耳。對1莫耳二環戊二烯之馬來酸的反應比例超過1.2莫耳的場合，在接下來的步驟加入環氧化合物的階段整個系統全體的黏度急增而容易硬化。又，未滿0.8莫耳的場合，二環戊二烯多生成二酯成分，而減少產生本發明使用之3元共聚合體成分。

前述反應生成物(F)通常具有酸價200~290等的特性。



五、發明說明 (29)

做為使前述反應生成物 (F) 反應之環氧化合物 (B)，可使用與發明1之場合相同者。具體而言，1分子內具有2個以上、較佳為2~3個以上的環氧基之環氧樹脂，例如雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、酚醛型環氧樹脂等；2價以上較佳為2~3價之多價醇的環氧丙醚，例如新戊基甘油二環氧丙醚、聚乙烯甘油二環氧丙醚、聚丙烯甘油二環氧丙醚、三羥甲基丙烷三環氧丙醚等；2價以上較佳為2~3價的多價碳酸的環氧丙酯，例如對苯二甲酸二環氧丙酯、己二酸二環氧丙酯等。該等可單獨使用，亦可組合2種以上並用。

環氧化合物 (B) 與前述二環戊二烯與馬來酸的反應生成物 (F) 的反應，係為環氧基與碳酸的反應，能使用習知的酯化觸媒，採用習知的反應條件使其反應。此時，以生成物 (3元共聚合體) 的數平均分子量為800~2500，較佳為850~1500，重量平均分子量為2000~20000，較佳為3000~10000，固形分的酸價為3~20，更佳為3~15，特佳為5~15使環氧化合物 (B) 反應，而得到本發明使用之3元共聚合體 (G) 為佳。數平均分子量未滿800的場合，本發明之樹脂組成物的耐熱水性不充足，超過2500的場合，生成物 (3元共聚合體) 的黏度增高，反應時間增長，反應中膠化且明顯著色因此不是較佳的。

再者，製造3元共聚合體 (G) 時，以對1莫耳二環戊二烯以0.8~1.2莫耳之馬來酸的比例反應的生成物 (A)，與具有2個以上之環氧基的環氧化合物 (B)，對反應

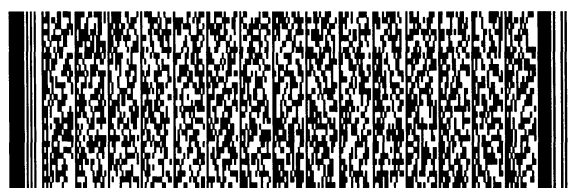
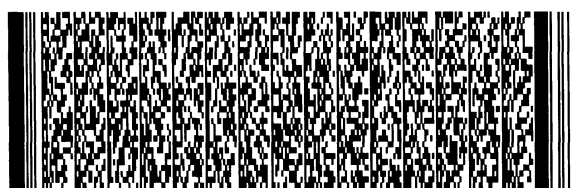


五、發明說明 (30)

生成物 (A) 中所含之羧基1莫耳之環氧化和物 (B) 的環氧基0.8~1.2莫耳的比例反應而製造3元共聚合體時，通常，能製造具有前述數平均分子量、重量平均分子量以及固形分的酸價的3元共聚合體 (G)。又，以本發明5的製造方法製造時，還能製造有更佳特性之3元共聚合體。

為了提高本發明11之樹脂組成物的耐熱性與硬化反應性，最有效果的是使來自聚合體成分之馬來酸的順型 α , β -不飽和鍵結增加。導入順型 α , β -不飽和鍵結時，藉由使馬來酸酐加成反應於前述3元共聚合體 (G) 所含之氫氧基，而能得到順型導入 α , β -不飽和鍵結之改質3元共聚合體 (G_1)。此時，能藉由使3元共聚合體 (G) 所含之氫氧基的5~40%加成反應馬來酸酐時不會著色，且能於不會引起轉位至反型 α , β -不飽和鍵結 (富馬酸的 α , β -不飽和2重鍵結) 之比較低溫的20~120°C中反應而得到改質3元共聚合體 (G_1)。並且，藉由使馬來酸酐加成反應，能減少前述二環戊二烯與馬來酸之反應部分產生的反型 α , β -不飽和鍵結的比例。反型 α , β -不飽和鍵結的比例增多時使用本發明之樹脂組成物之成形品的耐變色性降低，因此反型 α , β -不飽和鍵結，即轉為富馬酸單位的轉位率較佳為70%以下，更佳為30%以下，特佳為10%以下。

改質3元共聚合體 (G_1) 數平均分子量為800以上，更佳為850以上，特佳為860以上3000以下，更佳為2500以下，特佳為2000以下，特佳為1500以下，例如800~



五、發明說明 (31)

3000，更佳為800～2500，特佳為850～2000，再特佳為850～1500，重量平均分子量為2000～20000，較佳為2500～10000，固形分的酸價為10～55，更佳為15～55，特佳為15～50，再特佳為20～50。

3元共聚合體(G)以及(或)改質3元共聚合體(G_1)的配合量，對(E)成分100部為5～150部，較佳為10～100部，再更佳為30～50部。(G)成分以及(或)(G_1)成分的配合量未滿5部的場合，空氣硬化性不充足，超過150部的場合，所得之成形品過於剛硬，而變得易脆。

再者，為了調整(G)成分以及(或)(G_1)成分的使用性等之稀釋的場合，亦可使用用於前述之(E)成分之稀釋的單體和後述之聚合性單體(H)成分)來稀釋。使用(E)成分的稀釋的單體的場合，使用為(E)成分，使用(H)成分的稀釋的單體的場合，使用為(H)成分。

本發明15之樹脂組成物，係於本發明11之組成物中再配合乙烯酯樹脂(I)以及(或)乙烯酯樹脂所含之氫氧基的5～40%加成反應馬來酸酐以及(或)富馬酸酐而得之改質乙烯酯樹脂(I_1)的組成物。

(I)成分係用於賦予本發明11之樹脂組成物柔軟性、韌性、耐藥品性的場合，和用以消解(E)成分主要含有甲基丙烯酸酯作為單體之場合的不具合。

主要含有前述甲基丙烯酸酯的場合的不具合，係由於甲基丙烯酸酯的沸點低如101℃，揮發性高，以開模使用本發明11之樹脂組成物的場合有小凹陷，在噴霧(spray)



五、發明說明 (32)

塗佈的場合單體的揮散量過多減少產量(yield)等。前述不具合，也就是使甲基丙烯酸酯的揮散量降低的目的，係使用數平均分子量300~2000重量平均分子量300~3000之所謂比較小的乙烯酯樹脂(I)以及(或)酸改質乙烯酯樹脂(I₁)。前述乙烯酯樹脂(I)的酸價為2~10，前述酸改質乙烯酯樹脂(I₁)的酸價較佳為10~55。

前述乙烯酯樹脂(I)通常為環氧樹脂與不飽和單碳酸的反應而得之聚合體。環氧樹脂能使用在1分子中具有至少1個環氧基的化合物。其具體例可舉例如多價酚和多價醇的聚環氧丙酯、環氧酚醛(novolak)、環氧化二烯烴(olefin)、樹脂酸的環氧化物、乾性油的環氧化物等。

前述不飽和單碳酸，可舉例如丙烯酸、甲基丙烯酸、肉桂酸、肉桂酸的誘導體等。該等可單獨使用，亦可組合2種以上並用。並且，依照需要，亦可使乙烯酯樹脂所含之氫氧基的5~40%與馬來酸酐以及(或)富馬酸酐反應而改質。

(I)成分以及(或)(I₁)成分的配合量，對(E)成分100部較佳為5~50部，更佳為7~12部。(I)成分以及(或)(I₁)成分的配合量未滿5部的場合，無法充分達成前述目的，超過50部的場合，則產生變色等的其他問題。

本發明11或15的樹脂組成物，具有透明度優良、極少著色的特徵，酸價為2~40，黏度在25為0.2~20 Pa·s的特徵，能夠就這樣使用，為了調整黏度，亦可加入單體



五、發明說明 (33)

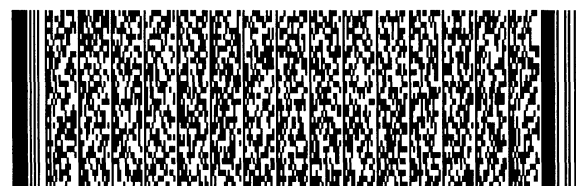
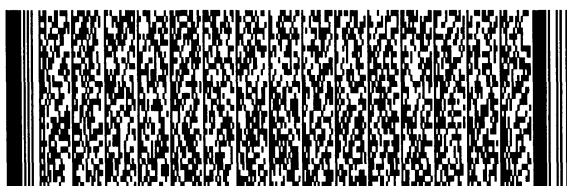
(H)。聚合性單體(H)亦可做為前述之各聚合體合成時的溶劑，亦可用於高黏度之聚合體之溶劑的黏度調節。

聚合性單體(H)的具體例，可舉例如苯乙烯(styrene)、乙烯甲苯(toluene)、p-tert-丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-氯化苯乙烯、p-甲基苯乙烯、p-氯化甲基苯乙烯、二乙烯苯等的苯乙烯系單體和二烯丙基苯二甲酸酯(phthalate)、二烯丙基異苯二甲酸酯、三聚氰酸(cyanurate)三烯丙酯、異三聚氰酸三烯丙酯等的烯丙基酯系單體等。特別是較佳為具有乙烯基和烯丙基等的不飽和鍵結之化合物，例如羥甲基三聚氰胺(methylol melamine)之烯丙基酯、丙三醇二烯丙基醚的己二酸酯、烯丙基醋酸聚甲醛(acetal)、羥甲基甘脲的烯丙基酯等，而能賦予樹脂組成物空氣硬化性。該等聚合性單體可單獨使用，亦可組合2種以上使用。聚合性單體的種類亦可藉由組合調整表面硬度和反應性。

(H)成分的使用量，從交聯收縮少的觀點較佳為對(E)成分100部在200部以下，更佳為50部以下。為了使用(H)成分得到明確的黏度調整效果，較佳為使用5部以上。

製造前述(F)成分、(G)成分以及(或)(G₁)成分、(I)成分以及(或)(I₁)成分時，亦可視必要使用習知的聚合禁止劑。

前述聚合禁止劑，可舉例如對苯二酚(hydroquinone)、甲基對苯二酚、甲氧對苯二酚、t-丁基

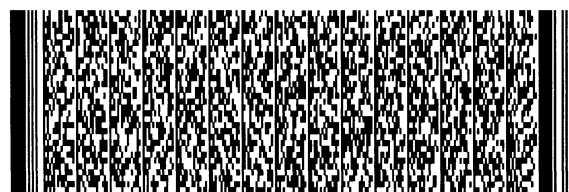
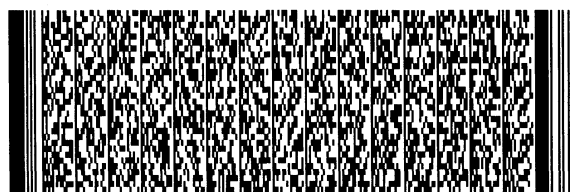


五、發明說明 (34)

對苯二酚、2,5-二-*t*-丁基對苯二酚、苯醌 (benzoquinone)、*t*-丁基鄰苯二酚、鄰苯二酚、 α -萘酚、硝基苯酚 (nitrophenol)、2,4-二-*t*-丁基苯酚 (phenol)、4-氫氧-2,2,6,6-四甲基(piperidine)-1-羥基、二-*t*-丁基硝酰(nitroxyl)、1-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-醋酸酯、1-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-2-乙基己酸酯、1-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基-硬脂酸鹽 (stearate)，但並不限於上述。該等可單獨使用，亦可組合2種以上使用。又，為了提高本發明之樹脂組成物的保存穩定性，可使用前述聚合禁止劑的1種或組合2種以上使用。

並且，可在本發明之樹脂組成物中依照用途和所希望的物性適當加入各種添加劑。

例如，使用為成形材料的場合，可視必要加入碳酸鈣、氫氧化鋁、黏土 (clay)、滑石 (talc) 等的填充劑；鹼土族金屬等的氧化物或氫氧化物等的增黏劑；硬脂酸、硬脂酸鈣、硬脂酸亞鉛等的內部離型劑；玻璃纖維、碳素纖維、aramide 和聚脂組成之有機纖維等的補強劑；苯甲先過氧化物、月桂基過氧化物、甲基乙基甲酮過氧化物、*t*-丁基過氧基-2-乙基己酯、*t*-丁基過氧辛酯、*t*-丁基過氧苯甲酸、氫過氧化枯烯、環己烷過氧化物、二枯烯基過氧化物、雙(4-*t*-丁基環己基)過氧二碳酸酯等的有機過氧化物；2,2'-偶氮雙異丁腈、2-苯基偶氮-2,4-二甲基-4-甲氧戊腈等的偶氮化合物等的聚合起始劑；顏料以及其



五、發明說明 (35)

他。

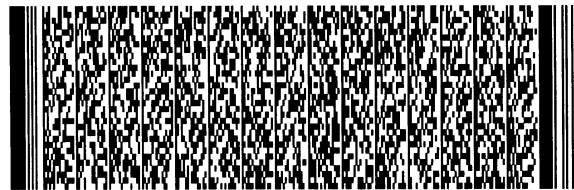
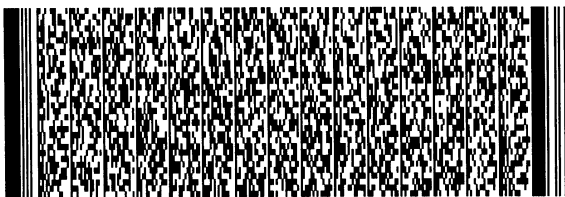
使用為積層用和膠塗層(gel coat)用塗料的場合，視必要可使本發明之樹脂組成物100部含有顏料0.1~70部。又，亦可使其含有微粉末無水二氧化矽(silica)、石棉(asbestos)等的觸變性賦予劑；辛烯酸鈷、環烷酸錳等的金屬石鹼組成之聚合促進劑。

本發明之樹脂組成物，硬化速度快，而且殘留單體少能得到硬化度高的硬化物，加上空氣硬化性不飽和鍵結應該與交聯有關，因此耐熱性、耐藥品性、耐變色性皆優良。因此，可做為適合板片成形化合物(sheet molding compound; SMC)和塊狀成形化合物(bulk molding compound; BMC)、注塑材料等的成形材料，各種膠塗層(gel coat)劑、拉出成形、樹脂轉化成形(resin transform molding)、噴霧(spray up)成形、襯裡(lining)之矩陣(matrix)各種的成形品。

所得之成形品，可是用為浴缸、洗臉台、大理石廚房櫃臺(counter)、桌子、壁材、遊艇、游泳池等各種用途。

前述說明，為了說明上的方便，而分別解釋本發明1~10以及本發明11~18，但該等發明，可製造各個發明之範圍內者的限制，則以本發明1~10之說明為本發明11~18的說明，又，可將本發明11~18之說明作為本發明1~10的說明。

再者，本發明之分子量，係使用滲透色譜法(Gel



五、發明說明 (36)

Permeation Chromatography ;GPC) , 使用聚苯乙烯校正曲線而求出數平均分子量(Mn)以及重量平均分子量(Mw)的分子量。又, 酸價係由JIS K-6901、5.3、5.2指示藥滴定法, 氫氧基價係以JIS K-0070、7.1中和滴定法為準。

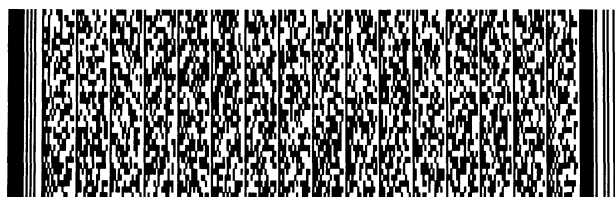
實施例

以下, 藉由實施例以及比較例更詳細說明本發明, 但不用以限定本發明。

首先, 說明本發明1~10的實施例以及比較例。

實施例1 (自由基硬化性樹脂組成物(EM-1)的製造)

在具備溫度計、冷卻器、氣體導入管、滴下漏斗以及攪拌機的反應器中, 放入二環戊二烯132部、馬來酸酐103部、金屬離子封鎖劑乙烯二胺四醋酸(商品名特克朗(音譯)D0、帝國化學股份有限公司製造)0.012部, 昇溫至80℃後, 保持內容物的溫度為100℃而滴下水19部。完成滴下後, 使其於120℃反應1小時, 在昇溫保持於160℃1小時, 在酸價成為220的時間點下降到115℃, 環氧當量182.3之雙酚型環氧樹脂(商品名epitote YD-127、東都化成股份有限公司製造)175部、酯化觸媒三乙基胺氯化物1.3部、聚合禁止劑甲基對苯二酚0.05部, 使反應2小時成為酸價9。之後, 慢慢冷卻到40℃以下, 溶解於甲基丙烯酸2-氫氧(hydroxy)丙基43部、甲基甲基丙烯酸酯171部以及苯乙烯71部, 得到3元共聚合體(環氧馬來醯胺樹脂)60重量%, (D)成分甲基丙烯酸2-氫氧丙基6重量%與甲基甲基丙烯酸酯24重量%以及苯乙烯10重量%組成之



五、發明說明 (37)

本發明之自由基硬化性樹脂組成物。

所得之自由基硬化性樹脂組成物，黏度為3.1 Pa·s (25 °C)、色數30 (Hazen 值)、使用GPC測定之3元共聚合體的數平均分子量 (Mn) 為870、重量平均分子量 (Mw) 為5700。又，以¹H-NMR之從馬來酸單位到富馬酸的轉位率為20%。

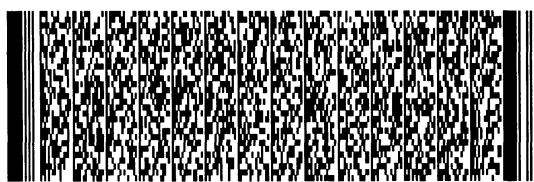
實施例2 (自由基硬化性樹脂組成物 (EM-2) 的製造)

在與實施例1的場合得到之酸價8的3元共聚合體 (環氧馬來醯胺樹脂) 中追加馬來酸酐15部、琥珀酸5部、還有苯乙烯單體117.5部作為稀釋劑，在空氣氣流中，使其於110 °C反應2小時，使3元共聚合體中含有之氫氧基的21%附加馬來酸酐以及琥珀酸，得到酸價28的3元共聚合體。之後，立刻冷卻到40 °C以下，溶解於甲基甲基丙烯酸酯180.5部，得到改質3元共聚合體60重量%，(D)成分甲基甲基丙烯酸酯24重量%以及苯乙烯16重量%組成之改質自由基硬化性樹脂組成物。

所得之自由基硬化性樹脂組成物，黏度為4.0 Pa·s (25 °C)、色數30 (Hazen 值)、使用GPC測定之3元共聚合體的數平均分子量 (Mn) 為910、重量平均分子量 (Mw) 為6000。又，以¹H-NMR之從馬來酸單位到富馬酸的轉位率為13%。

實施例3

放入以環氧當量465之雙酚型環氧樹脂 (商品名 epitote YD-901、東都化成股份有限公司製造) 442部取



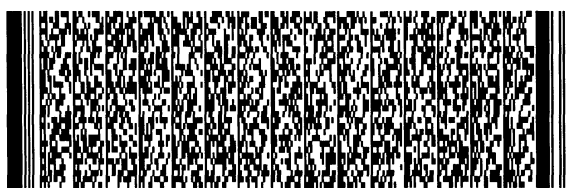
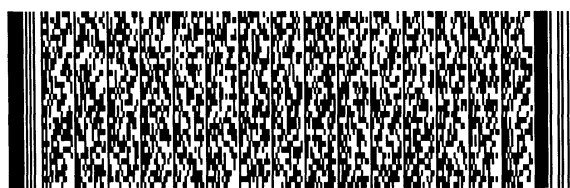
五、發明說明 (38)

代實施例1使用之環氧當量182.3之雙酚型環氧樹脂(商品名epitote YD-127、東都化成股份有限公司製造)、以四酚磷溴化合物2.0部為酯化觸媒、聚合禁止劑甲基氫氧對苯二酚0.07部、稀釋劑苯乙烯140部,於100℃反應4小時而得之酸價6.7之三元共聚合體(環氧馬來醯胺樹脂)追加馬來酸酐24部為稀釋劑再加二乙烯苯二醇二甲基丙烯酸酯140部,在空氣氣流中,於110℃反應2小時而使三元共聚合體含有之氫氧基的11%附加馬來酸酐,得到酸價17的改質三元共聚合體。之後,慢慢冷卻到40℃以下,溶解於甲基甲基丙烯酸酯440部,得到改質三元共聚合體50重量%, (D)成分甲基甲基丙烯酸酯30.6重量%、二乙烯丙二醇二甲基丙烯酸酯9.7重量%以及苯乙烯9.7重量%組成之改質自由基硬化性樹脂組成物。

所得之自由基硬化性樹脂組成物,黏度為4.5 Pa·s (25℃)、色數40 (Hazen值)、使用GPC測定之三元共聚合體的數平均分子量(Mn)為1500、重量平均分子量(Mw)為9900。又,以¹H-NMR之從馬來酸單位到富馬酸的轉位率為15%。

實施例4

放入四苯基磷溴化合物1.0部取代實施例1使用之三乙基戊基胺氯化物,甲基丙烯酸2-氫氧丙基143部,於110反應5小時而達酸價5。之後,慢慢冷卻到40℃以下,溶解於甲基甲基丙烯酸酯71部以及苯乙烯71部,得到改質三元共聚合體60重量%, (D)成分甲基甲基丙烯酸酯20重量



五、發明說明 (39)

%、甲基甲基丙烯酸酯10重量%以及苯乙烯10重量%組成之改質自由基硬化性樹脂組成物。

所得之自由基硬化性樹脂組成物，黏度為3.9 Pa·s (25℃)、色數20 (Hazen值)、使用GPC測定之三元共聚合體的數平均分子量(Mn)為880、重量平均分子量(Mw)為6500。又，以¹H-NMR之從馬來酸單位到富馬酸的轉位率為18%。

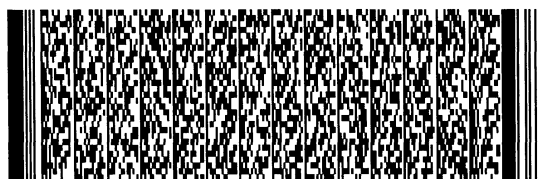
製造例1(乙烯酯樹脂(VE-1)之製造)

在與實施例1相同的反應器中放入環氧當量465之雙酚型環氧樹脂(商品名epicote YD-901、東都化成股份有限公司製造)500部、甲基丙烯酸96部、四苯基磷溴化合物1.8部、氫氧對苯二酚0.12部，於空氣氣流中，使反應7小時S成為酸價5之後，添加不飽和單體苯乙烯320部得到酸價3.2的乙烯酯樹脂。

所得之自由基硬化性樹脂組成物，黏度為4.1 Pa·s (25℃)、色數80 (Hazen值)。

製造例2(乙烯酯樹脂(VE-2)之製造)

在與實施例1相同的反應器中放入環氧當量182.3之雙酚型環氧樹脂(商品名epicote YD-127、東都化成股份有限公司製造)474部、甲基丙烯酸230部、四苯基磷溴化合物2.1部、甲基氫氧對苯二酚0.14部，於空氣氣流中，以115℃使反應6小時S成為酸價4.0之後，添加不飽和單體苯乙烯302部得到酸價2.8的乙烯酯樹脂。所得之自由基硬化性樹脂組成物，黏度為1.5 Pa·s (25℃)、色數40



五、發明說明 (40)

(Hazen 值)。

應用例1~9 以及比較應用例1~2

在所得之組成物中分別加入環烷酸銅、辛烯酸鈷、4-氫氧-2,2,6,6,-四甲基哌啶、t-丁基鄰苯二酚(catechol)以及2-甲基對苯二酚而調製表1所示之組成物，進行表1記載之評價。結果示於表1。

表1所示之添加劑的配合比例係表示對所得之樹脂組成物全體之含有率(ppm)。

再者，2-甲基對苯二酚為含有反應中使用的量。

又，表1記載之辛烯酸鈷為作為辛烯酸鈷之石油溶劑(mineral spirit)(Co含有量8重量%)，環烷酸銅為環烷酸銅之霧溶劑(fog solvent)溶液(Cu含有量5重量%)。



五、發明說明 (41)

表 1

樹脂組成物(部)	應用例號碼									比較應用例 1	比較應用例 2
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
EM-1	100				80	50					
EM-2		100					80				
EM-3			100					80	50		
EM-4				100							
VE-1					20	50	20			100	
VE-2								20	50		100
2-甲基對苯二酚	100	100	100	100	100	100	100	100	100	150	150
t-丁基鄰苯二酚	30	30	30	30	30	50	30	30	50	100	100
4-氫氧-2,2,6,6-4 甲基哌啶氧	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	50
辛烯酸鈉	500	500	500	500	500	500	500	500	500	1000	1000
環烷酸鈉	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
鈦白配合量(%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
空氣硬	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×
指觸乾燥性	○	○	○	○	○	△	○	○	△	○	×
丙酮溶解性	○	○	○	○	○	△	○	○	△	○	×
玻璃轉移點(°C)	115	125	120	115	120	115	130	130	115	90	110
殘留單體(%)	0.4	0.4	0.4	0.3	0.2	0.6	0.2	0.2	0.6	1.8	1.2
色相(E ₁)	3	3	4	3	4	7	4	4	8	12	10
耐候性(ΔE)	3	3	3	3	2	3	2	2	3	15	15
貯藏安全性	4週間	4週間	4週間	4週間	4週間	3週間	4週間	4週間	3週間	1週間	1週間

評價結果



五、發明說明 (42)

從表1的結果，應用例者中，空氣硬化性、殘留單體、耐候性等應為優良。必須強調的是嫌氣性大，混合20部比本發明之樹脂組成物(EM-1、2、3、4) Tg更低之乙烯酯樹脂(VE-1、VE-2)的應用例5、7、8的Tg均上升，殘留單體亦減少，而顯著提高硬化性。

(空氣硬化性-指觸乾燥性)

在樹脂組成物中添加鈦白5重量%，並添加巴寇爾(音譯)0(商品名、日本油脂(股)製)2.0重量%加以混練者作為硬化觸媒，再以塗抹器(applicator)塗佈0.5mm厚度於玻璃板上。將塗佈之玻璃板放置於80℃的烤箱中放置1小時取出，以指尖觸碰塗佈表面時，不會黏稠的場合為良好(○)，稍微黏的場合為(△)，黏稠的場合為不良(X)。

(空氣硬化性-甲酮溶解性)

在前述塗佈表面滴1滴丙酮，30秒後以脫脂棉花擦拭，以指尖碰觸表面時塗膜沒有剝落，沒有黏稠的場合為良好(○)，塗膜稍微剝落黏稠的場合為(△)，塗膜脫落的場合為不良(X)。

(玻璃轉移溫度(Tg))

在100m × 100m之玻璃板2枚構成之厚度2mm的導入板(guide)中流入混有前述鈦白以及觸媒的樹脂組成物，在80℃硬化2小時。由玻璃板取出該樹脂組成物組成之注型硬化物，從該注型硬化物做成5mm × 5mm的試片，並使(股)島津製作的熱分析裝置TA-50WS，以TMA(熱機械分



五、發明說明 (43)

析) 法測量 T_g 。

(色相)

根據JIS K 5400測定前述注型硬化物的色相(E_1)。

(耐候性)

從前述注型硬化物做成50mm × 50mm的試片，以耐候儀(weather meter)照射1000小時後的E值(E_2)根據JIS K 5400測定，求出色差 $\Delta E (E_2 - E_1)$ 。

在此E值，係顯示變色程度的值， ΔE 的值小表示耐候性優。

(殘留單體)

從前述注型硬化物削出5g的粉狀樣品，以乙基醋酸抽出可溶成分，以大量的乙基醋酸洗淨後，於70℃減壓乾燥而測定樣品的重量變化，以減量分100分率表示該注型硬化物中殘留單體成分。

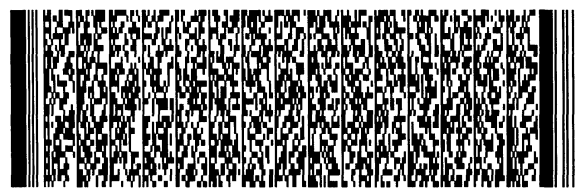
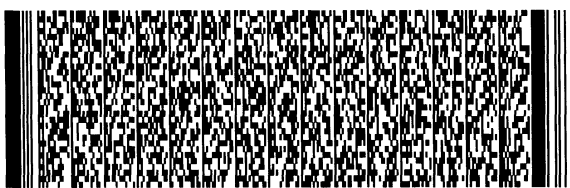
(儲藏穩定性)

保存含有各種添加劑的樹脂組成物於40℃，測定與初期狀態保持同樣特性的期間。

接著，說明本發明11~19的實施例以及比較例。

製造例3 ((甲基)丙烯系漿液組成物(E-1)之製造)

在具備溫度計、冷卻器、氮素氣體導入管以及攪拌機的混合槽中放入熱可塑性甲基丙烯聚合體(住友化學工業(股)製造、SUMIPEX ME、 M_w 8萬、顆粒(beads)狀聚合物)50部與甲基丙烯酸甲酯150部，並將混合槽內置換為氮氣氣體。接著攪拌內容物並昇溫至60℃而溶解甲基丙烯聚



五、發明說明 (44)

合體於甲基丙烯酸甲酯中。溶解必要時間為2小時。

所得之(甲基)丙烯酸系漿液組成物(E-1)的黏度為0.85 Pa·s (25℃)。

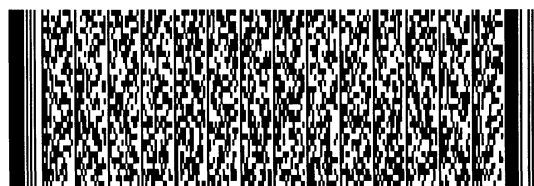
製造例4 ((甲基)丙烯酸系漿液組成物(E-2)之製造)

在具備溫度計、冷卻器、氮素氣體導入管以及攪拌機的混合槽中放入甲基丙烯酸甲酯200部，並將混合槽內置換為氮氣氣體。接著添加聚合起始劑2,2'-偶氮異丁腈0.1部與鏈轉移劑n-十二基硫醇0.1部，而開始聚合反應。聚合反映開始後7小時反應液的黏度變成3.3 Pa·s，因此在該時間點加入甲基丙烯酸甲酯35部於該反應液中並急冷至40℃，而完成反應。

所得之(甲基)丙烯酸系漿液組成物(E-2)的黏度為0.62 Pa·s (25℃)，固形分濃度為22.2重量%。又，使用(GPC)測定之該固形分的數平均分子量(Mn)為21000，重量平均分子量(Mw)為62000。

製造例5 ((甲基)丙烯酸系漿液組成物(E-3)之製造)

在與(甲基)丙烯酸系漿液組成物(E-2)之場合相同的反應器中放入甲基丙烯酸甲酯190部與甲基丙烯酸10部，並將混合槽內置換為氮氣氣體。接著，一邊導入氮氣，一邊攪拌昇溫至80℃後，添加聚合起始劑2,2'-偶氮異丁腈0.03部與鏈轉移劑n-十二基硫醇1.2部，而開始聚合反應。聚合反映開始後5小時反應液的黏度變成2.8 Pa·s，加入安特治(音譯)W-400(商品名、川口化學工業(股)製造、氧化防止劑)0.07部使聚合反應停止，而



五、發明說明 (45)

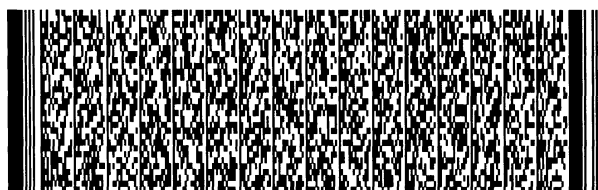
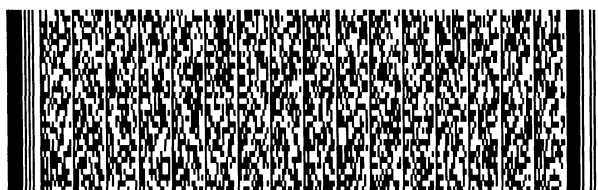
得到含有羧基之(甲基)丙烯酸系漿液組成物。

所得之含有羧基之(甲基)丙烯酸系漿液組成物中添加不飽和環氧丙基化合物環氧丙基丙烯酸甲酯15部與酯化觸媒苳三甲基銨氯化物0.02部後昇溫至95℃，在空氣霧圍下進行11小時酯化反應。酯化反應完成後，添加甲基丙烯酸甲酯100部而得到固形分濃度30.2重量%的自由基硬化性(甲基)丙烯酸系漿液組成物(E-3)。

所得之(甲基)丙烯酸系漿液組成物(E-3)的酸價為1.8，黏度為1.0 Pa·s (25℃)，使用(GPC)測定之該固形分的數平均分子量(Mn)為22000，重量平均分子量(Mw)為61000，酸價為4.9。

製造例6 (3元共聚合體(G-1)的製造)

在具備溫度計、冷卻器、氣體導入管、滴下漏斗以及攪拌機的反應器中，放入二環戊二烯132部、馬來酸酐103部、金屬離子封鎖劑乙烯二胺四醋酸(商品名特克朗(音譯)D0、帝國化學股份有限公司製造)0.012部，昇溫至80℃後，保持內容物的溫度為100℃而滴下水19部。完成滴下後，使其於120℃反應1小時，在昇溫保持於160℃1小時，在酸價成為220的時間點下降到100℃，環氧當量182.3之雙酚型環氧樹脂(商品名epitote YD-127、東都化成股份有限公司製造)173部、酯化觸媒三乙基胺氯化物1.3部、聚合禁止劑甲基對苯二酚0.05部以及4-氫氧-2,2,6,6-四甲基哌啶0.02部、稀釋劑甲基丙烯酸2-氫氧丙基43部，使反應2小時成為酸價8。之後，慢慢冷卻到40



五、發明說明 (46)

°C 以下，溶解於甲基丙烯酸甲酯171部以及苯乙烯71部，得到本發明使用之3元共聚合體（環氧馬來醯胺樹脂）60重量%，（E）成分甲基丙烯酸2-氫氧丙基6重量%與甲基丙烯酸甲酯24重量%以及（H）成分苯乙烯10重量%組成之組成物。

所得之3元共聚合體（G-1），黏度為3.1 Pa·s（25°C）、色數20（Hazen值）、使用GPC測定之3元共聚合體的數平均分子量（Mn）為870、重量平均分子量（Mw）為5700。又，以¹H-NMR之從馬來酸單位到富馬酸的轉位率為8%。

製造例7（改質3元共聚合體（G₁-1）的製造）

除了以苯乙烯43部取代在製造含3元共聚合體（G-1）之組成物使用之稀釋劑甲基丙烯酸2-氫氧丙基之外，在與含3元共聚合體（G-1）之組成物的場合同樣地得到酸價8的3元共聚合體，追加馬來酸酐20部，稀釋劑苯乙烯單體74.5部而在空氣氣流中，於110°C反應2小時，使3元共聚合體中所含之氫氧基的21%加成馬來酸酐，得到酸價28的改質3元共聚合體（（G₁-1））。之後，再冷卻到40°C以下，溶解於甲基丙烯酸甲酯180.5部，成為改質3元共聚合體（G₁-1）60重量%，（E）成分加丙烯酸甲酯24.2重量%以及（H）成分苯乙烯15.8重量%組成之組成物。

所得之3元共聚合體（G₁-1），黏度為4.0 Pa·s（25°C）、色數30（Hazen值）、使用GPC測定之3元共聚合體（G₁-1）的數平均分子量（Mn）為910、重量平均分子量



五、發明說明 (47)

(Mw) 為 6000。又，以¹H-NMR 之從馬來酸單位到富馬酸的轉位率為 10 %。

製造例 8 (乙烯酯樹酯 (I-1) 的製造)

在具備溫度計、冷卻器、氣體導入管以及攪拌機之反應器中放入藉由雙酚A與環氧氣丙烷反應而得之環氧當量 182.3 的環氧樹脂 (商品名epitote YD-127、東都化成 (股) 製造) 474 部、甲基丙烯酸 230 部、甲基對苯二酚 0.07 部、三乙基苄銨氯化物 2.1 部，在空氣氣流下於 115 °C 反應 6 小時，得到酸價 4.0 之乙烯酯樹酯 (I-1)。

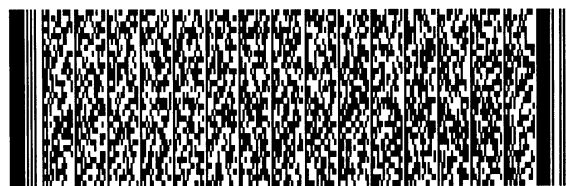
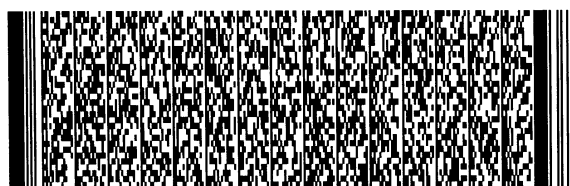
製造例 9 (改質乙烯酯樹酯 (I₁-1) 的製造)

在與乙烯酯樹酯 (I-1) 的場合同樣得到乙烯酯樹酯中，繼續加入馬來酸酐 38 部、富馬酸酐 13 部，於 105 °C 反應 1 小時，使全氫氧基的 8 % 加成反應而得到酸價 20.0 的改質乙烯酯樹酯 (I₁-1)。

製造例 10 (不飽和聚酯樹酯組成物 (J-1) 的製造)

在 4 口燒瓶 (flask) 中放入異苯二甲酸 498 部、馬來酸酐 686 部、丙烯乙二醇 403 部以及二丙烯乙二醇 670 部，在氮素氣流終於 210 °C 反應 16 小時進行脫水縮合，得到酸價 20、數平均分子量 (Mn) 2600 重量平均分子量 6000 的不飽和聚酯樹酯。以該不飽和聚酯樹酯與苯乙烯單體的混合比為 60/40 而將不飽和聚酯樹酯與苯乙烯混合，添加聚合禁止劑 t-丁基對苯二酚 50 ppm，得到不飽和聚酯樹酯組成物 (J-1)。

該組成物 (J-1) 黏度為 0.4 Pa · s、色數 200 (Hazen 值



五、發明說明 (48)

) 酸價12。

製造例11 (不飽和聚酯樹脂組成物 (J-2) 的製造)

在4口燒瓶(flask)中放入馬來酸98部、二環戊二烯132部以及純水18部，在氮素氣流終於 $^{\circ}\text{C}130$ 反應3小時，得到二環戊二烯之馬來酸加成物。接著，加入馬來酸酐196部、富馬酸酐296部以及丙烯乙二醇359部而混合，以一般方法於氮素氣流下於 200°C 進行脫水縮合反應10小時，得到酸價20之含有二環戊二烯基之不飽和聚酯樹脂。以該不飽和聚酯樹脂與苯乙烯單體的混合比為65/35而將不飽和聚酯樹脂與苯乙烯混合，添加聚合禁止劑甲基對苯二酚50ppm，得到含有二環戊二烯基之不飽和聚酯樹脂組成物(J-2)。

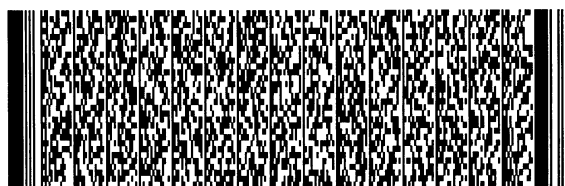
該組成物(J-2)黏度為 $0.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、色數700 (Hazen值) 酸價13.0。

實施例5~10以及比較例1~6

製造如表2所記載之製造例得到之樹脂等的比例之組成物，進行表2所記載的評價。結果示於表2。

評價方法與前述的方法相同，使用之硬化觸媒的巴寇爾(音譯)0(商品名：日本油脂(股)製造)的添加量為1重量%。

再者，為了參考，顯示換算為在表3之實施例5~10之(E)成分為100部的場合之(G)成分、(G₁)成分、(I)成分(I₁)成分以及(H)成分的各使用量。表2中的新戊基乙二醇二甲基丙烯酸酯以及甲基丙烯酸甲酯為(E)



五、發明說明 (49)

成分所含有。

表 2

應用例號碼	5	6	7	8	9	10	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
	(E-1)成分	100						100	100			
(E-2)成分		100										
(E-3)成分			100	100	100	100			100			100
(G-1)成分含有組成物	100	100	150									
(G-1)成分含有組成物					150	120						
(I-1)成分					20		20					
(I-1)成分						20			40			
組成物(I-1)										100		
組成物(I-2)											100	100
新戊基乙二醇二甲基丙烯酸酯								10	20			
甲基丙烯酸酯												
甲基丙烯酸酯			50	50	100	80	20					
鈦白配合量(%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
空氣硬	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	○	○
指觸乾燥性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	○	○
丙酮溶解性	△	△	○	○	○	○	×	×	×	×	△	○
玻璃轉移點(°C)	120	120	130	130	140	143	80	85	100	90	65	130
殘留單體(%)	0.6	0.6	0.4	0.2	0.2	0.2	3.0	3.0	2.5	1.5	2.5	0.5
色相 L _a	1	1	1	1	2	2	1	1	1	8	12	10
耐候性 ΔE	2	2	2	2	3	3	10	10	10	10	15	5

評價結果



五、發明說明 (50)

表 3

實施例號碼		5	6	7	8	9	10
樹脂組成物配合(部)	(E)成分	100	100	100	100	100	100
	(G)、(G ₁)成分	46.15	46.15	46.15	34.44	38.08	34.43
	(I)、(I ₁)成分	—	—	—	—	8.46	9.56
	(H)成分	7.69	7.69	7.69	9.07	25.39	22.96

從表2，可看出在實施例的場合，任一種塗膜的硬化性實用性皆為相當良好。又，Tg增高，殘留單體減少，樹脂組成物的硬化性良好，能充分發揮原來的耐熱水性。並且，硬化後的著色（色相E₁）和耐候性亦優。

另一方面，比較例1~4的場合，即使使用本發明所用之樹脂成分的一部份應該滿足本發明之構成成分，但硬化性不良、殘留單體多，硬化物亦變得有單體臭味。

比較例5係為二環戊二烯系不飽和聚酯樹酯的範例，雖然不飽和度，也就是每個聚合體成分的馬來酸不飽和鍵結的分子鏈長看不出來與比較例4之不飽和聚酯樹酯有很大差異，但Tg 65比25低，殘留單體多因而耐候性亦顯著惡化。

在比較例6，藉由與（E-3）成分組合，二環戊二烯、馬來酸的不飽和鍵結，含有（甲基）丙烯丙烯酰基之聚合體以及（甲基）丙烯丙烯酰基單體的組合具有良好硬化性，但具有硬化物的顏色差的大缺點。



五、發明說明 (51)

實施例11

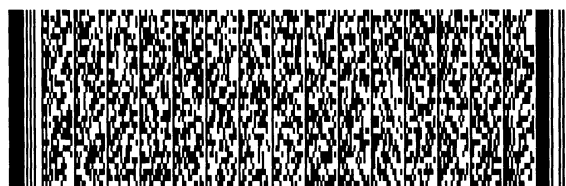
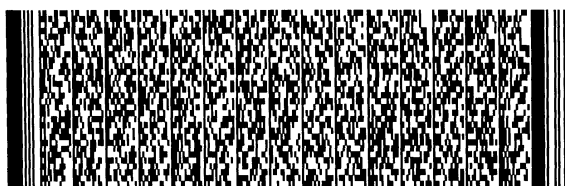
在實施例7所得之樹脂組成物100部中混合辛烯鈷的石油溶劑溶液（含有8%重量Co分）0.4部，加以攪拌後於RTM注入機（VENUS玻璃公司製造、標準型）中定型（set）。又，可混合1部乙醯甲酮過氧化物（日本油脂（股）製造之巴寇爾（音譯）A）為硬化劑而調整RTM注入機。

接著，在實施例9所得之樹脂組成物100部中加入同上的辛烯酸鈷的石油溶劑溶液0.4部、無水二氧化矽（日本AEROSIL（股）製造之AEROSIL #300）2.5部加以混練調整成為透明膠塗層（gel coat）用樹脂組成物，再加入鈦白5部後混練調整而準備底漆膠塗層（primer gel coat）用樹脂組成物。

在透明膠塗層用樹脂組成物加入甲基乙基丙酮過氧化物為主劑之PERMEK N（日本油脂（股）製造）1重量%加以混合者，在FRP製浴槽用凸型使用高黏度槍W-873（ANEST岩田（股）製造）噴霧塗佈厚度0.8mm。

於50℃使其硬化60分鐘，接著加入同上之PERMEK N1重量%於底漆膠塗層（primer gel coat）用樹脂組成物並加以混合，以同上的高黏度槍W-873反覆噴霧塗佈而成透明膠塗層塗膜厚度為0.2mm。

於50℃使其硬化60分鐘，確認底漆膠塗層塗佈面的不黏（tack free）後，蓋上事先以玻璃含有率為25重量%而做成之成形（preform）玻璃纖維，凸型與凹型組合而閉合後，以RTM注入機注入壓力約0.3MPa（3kg/cm²）注入樹脂



五、發明說明 (52)

於閉合的模型中，於室溫放置1小時，再於60℃後硬化 (after cure) 1小時後打開模型得到FRP浴槽。所製得之FRP浴槽可容易脫型，且外型美麗。

將所得之FRP浴槽放置於90℃的熱水，測定到浴槽內面發生膨脹的連續時間，得到滿足500小時的結果。

比較例7

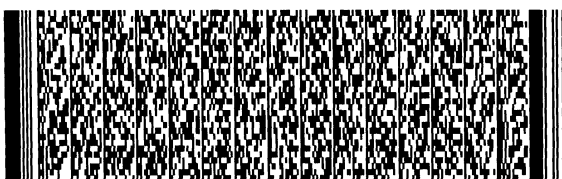
與實施例11同樣地，將比較例4得到之樹脂組成物於注入用樹脂組成物將比較例1製得之樹脂組成物做成透明膠塗層用樹脂組成物以及底漆膠塗層用樹脂組成物。

將透明膠塗層用樹脂組成物與實施例11同樣地噴霧後，從噴霧槍吐出之透明膠塗層用樹脂組成物，成為黏的蜘蛛網狀物，無法形成塗膜於FRP型。因此，膠塗層係以刷毛塗佈進行，但透明膠塗層與底漆膠塗層，垂流而落下，分別只塗佈厚度0.2mm而無法塗佈。

以與實施例11相同的硬化條件製作FRP浴槽，脫型後，無法與凸型離型，形狀破壞而無法得到製品。

前述實施例、比較例等的發明，為了說明方便，分開說明本發明1~10的範例以及本發明11~19的範例，但本發明1~10的範例記載者符合本發明11~19者，亦可為本發明11~19的範例。又，在本發明11~19的範例所記載者符合本發明1~10者，亦可當作本發明1~10的範例。

根據本發明，可製造具有二環戊二烯基的樹脂組成物能充分發揮原有的空氣硬化性，同時硬化後的著色少之硬化快的樹脂組成物。



五、發明說明 (53)

本發明之樹脂組成物顯示優異的空氣硬化性，並有良好的硬化色與高硬化度。又，硬化物的耐候性良好，可發揮做為各種成形品之膠塗層和屋外製品的積層構造物的優良性能。



圖式簡單說明

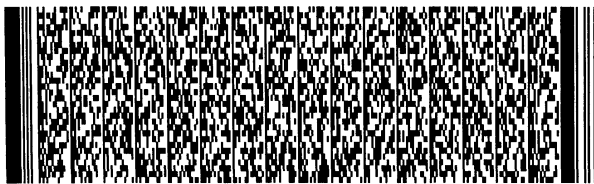


四、中文發明摘要 (發明之名稱：自由基硬化性樹脂組成物，其製造方法及由該組成物製成之成形品)

【課題】提供一種充分發揮具有二環戊二烯基(dicyclopentadiene)之樹脂組成物原有之空氣硬化性，同時減少硬化後著色之快速硬化性的樹脂組成物。

【解決手段】二環戊二烯與馬來酸之特定比例的反應生成物(A)，與具有2個環氧基以上的環氧化合物(B)，以特定比例反應而得之3元共聚合體(C)，由(C)成分與可共聚合之單體(D)組成之自由基硬化性樹脂組成物，以及(甲基)丙烯酸系漿液(syrup)組成物(E)100重量部，二環戊二烯與馬來酸的反應生成物，與(B)成分反應而得之特定的3元共聚合體(G)等5~150重量部，還有依需要使用之乙烯酯樹脂(I)等5~50重量部組成之自由基樹脂組成物。

英文發明摘要 (發明之名稱：)



六、申請專利範圍

1. 一種自由基硬化性樹脂組成物，是由二環戊二烯1.0莫耳與馬來酸0.8~1.2莫耳的比例反應之生成物(A)，與具有2個以上的環氧基的環氧化合物(B)以對反應生成物(A)所含之羧基1莫耳而環氧化合物(B)的環氧基為0.8~0.98莫耳的比例反應而得之3元共聚合體(C)溶解於可與該3元共聚合體(C)共聚合之聚合單體(D)而得者。

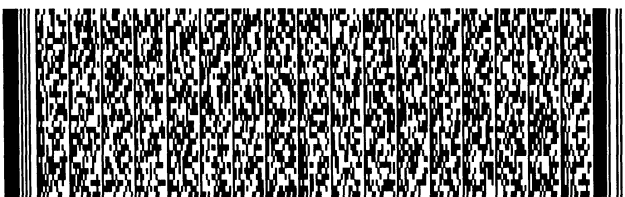
2. 如申請專利範圍第1項所述之自由基硬化性樹脂組成物，其中該聚合性單體(D)為含有脂肪族系聚合性單體為必要成分者。

3. 一種自由基硬化性樹脂組成物，是由二環戊二烯1.0莫耳與馬來酸0.8~1.2莫耳的比例反應之生成物(A)，與具有2個以上的環氧基的環氧化合物(B)以對反應生成物(A)所含之羧基1莫耳而環氧化合物(B)的環氧基為0.8~0.98莫耳的比例反應而得之3元共聚合體(C)之後，將所得之3元共聚合體中所含之氫氧基與多鹼酸酐加成反應而得之改質3元共聚合體(C₁)溶解於可與該改質3元共聚合體(C₁)共聚合之聚合單體(D)而得。

4. 如申請專利範圍第3項所述之自由基硬化性樹脂組成物，其中該聚合性單體(D)係含有脂肪族系聚合性單體為必要成分者。

5. 一種自由基硬化性樹脂組成物的製造方法，包括：

(1) 在金屬離子封鎖劑的存在下，於170℃以二環戊二烯1.0莫耳與馬來酸0.8~1.2莫耳的比例反應之生成物



六、申請專利範圍

(A) ; 與

(2) 具有2個以上環氧基之環氧化合物(B)以對反應生成物(A)所含之羧基1莫耳而環氧化合物(B)的環氧基為0.8~0.98莫耳的比例反應而得之3元共聚合體(C)之後; 以及

(3) 將所得之3元共聚合體(C)溶解於可與該3元共聚合體反應之聚合性單體(D)。

6. 如申請專利範圍第5項所述之自由基硬化性樹脂組成物的製造方法, 其中使3元共聚合體(C)溶解所使用之聚合性單體(D)的一部份或全部是在反應生成物(A)與環氧化合物(B)反應時存在下進行反應而得3元共聚合體。

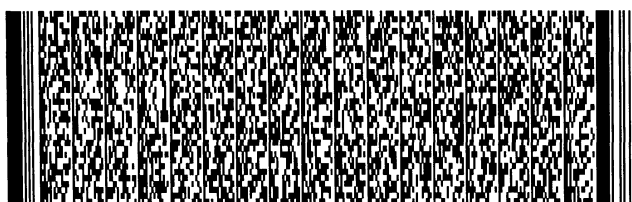
7. 如申請專利範圍第5項所述之自由基硬化性樹脂組成物的製造方法, 其中該聚合性單體(D)為含有脂肪族系聚合性單體為必要成分者。

8. 一種自由基硬化性樹脂組成物的製造方法, 包括:

(1) 在金屬離子封鎖劑的存在下, 於170°C以二環二戊烯1.0莫耳與馬來酸0.8~1.2莫耳的比例反應之生成物(A), 與

(2) 具有2個以上環氧基之環氧化合物(B)以對反應生成物(A)所含之羧基1莫耳而環氧化合物(B)的環氧基為0.8~0.98莫耳的比例反應而得之3元共聚合體(C)之後,

(3) 使所得之3元共聚合體(C)中所含之氫氧基與



六、申請專利範圍

多鹼酸酐加成反應而得改質3元共聚合體，

(4) 將該改質3元共聚合體溶解於可與該改質3元共聚合體反應之聚合性單體(D)。

9. 如申請專利範圍第8項所述之自由基硬化性樹脂組成物的製造方法，其中使3元共聚合體(C)溶解所使用之聚合性單體(D)的一部份或全部是在反應生成物(A)與環氧化合物(B)反應時存在而進行反應製得3元共聚合體。

10. 如申請專利範圍第8項所述之自由基硬化性樹脂組成物的製造方法，其中該聚合性單體(D)係含有脂肪族系聚合性單體為必要成分者。

11. 一種自由基硬化性樹脂組成物，係由(甲基)丙烯酸系漿液組成物(E)100重量部，加上二環戊二烯與馬來酸的反應生成物(F)，與具有2個以上環氧基之環氧化合物(B)反應而得之數平均分子量800~2500之3元共聚合體(G)以及(或)該3元共聚合體所含之氫氧基與馬來酸酐或含有馬來酸酐之多鹼酸酐加成反應而得之改質3元共聚合體(G₁)5~150重量部所組成。

12. 如申請專利範圍第11項所述之自由基硬化性樹脂組成物，還包括聚合性單體(H)5~200重量部。

13. 如申請專利範圍第11項所述之自由基硬化性樹脂組成物，其中(E)成分為含有使甲基丙烯酸與甲基丙烯酸烷基酯的共聚合體所含之羧基中與不飽和環氧丙基化合物反應者的組成物。



六、申請專利範圍

14. 如申請專利範圍第11項所述之自由基硬化性樹脂組成物，其中來自(G)成分以及(或)(G₁)成分所含之馬來酸單位往富馬酸單位的轉位率在70%以下。

15. 一種自由基硬化性樹脂組成物，係由(甲基)丙烯酸系漿液組成物(E)100重量部，加上二環戊二烯與馬來酸的反應生成物(F)，與具有2個以上環氧基之環氧化合物(B)反應而得之數平均分子量800~2500之3元共聚合體(G)以及(或)使該3元共聚合體所含之氫氧基與馬來酸酐或含有馬來酸酐之多鹼基酸酐加成反應而得之改質3元共聚合體(G₁)5~150重量部，以及乙烯酯樹脂(I)以及(或)乙烯酯樹脂(I)所含之氫氧基的5~40%與馬來酸酐以及(或)琥珀酸酐加成反應而得之改質乙烯酯樹脂(I₁)5~50重量部所組成。

16. 如申請專利範圍第15項所述之自由基硬化性樹脂組成物，其中還包括聚合性單體(H)5~200重量部。

17. 如申請專利範圍第15項所述之自由基硬化性樹脂組成物，其中(E)成分為含有甲基丙烯酸與甲基丙烯酸烷基酯的共聚合體所含之羧基與不飽和環氧丙基化合物反應者的組成物。

18. 如申請專利範圍第15項所述之自由基硬化性樹脂組成物，其中來自(G)成分以及(或)(G₁)成分所含之馬來酸單位往富馬酸單位的轉位率在70%以下。

19. 一種成形品，係由申請專利範圍第1、2、3、4、11、12、13、14、15、16、17或18項所述之自由基硬化性



六、申請專利範圍

樹脂組成物而製造。

