202424004

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202424004 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：112146738 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 12 月 01 日

(51)Int. Cl.： *C08F20/32 (2006.01)* *C07D317/22 (2006.01)*
C09D133/14 (2006.01) *C09J133/14 (2006.01)*

(30)優先權：2022/12/06 日本 2022-194652

(71)申請人：日商東亞合成股份有限公司 (日本) TOAGOSEI CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：磯貴雅 ISO, TAKAMASA (JP) ；佐內康之 SANAI, YASUYUKI (JP) ；鏡味忍 KAGAMI, SHINOBU (JP) ；二宮健 NINOMIYA, TAKERU (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 53 頁

(54)名稱

(甲基)丙烯酸酯混合物的製造方法、硬化型組成物的製造方法及活性能量線硬化型組成物的製造方法

(57)摘要

一種(甲基)丙烯酸酯混合物的製造方法，實施下述步驟 1 及步驟 2。

◆步驟 1：實施下述任一步驟。

○步驟（1-1）：使(甲基)丙烯酸與三個以上醇反應而獲得特定羥基價的反應液。

○步驟（1-2）：使二羧酸、二醇及(甲基)丙烯酸與利用與步驟 1 相同的方法而獲得的特定羥基價的反應液反應來獲得特定羥基價的反應液。

○步驟（1-3）：使二羧酸、及(甲基)丙烯酸羥基烷基酯與利用與步驟 1 相同的方法而獲得的特定羥基價的反應液反應來獲得特定羥基價的反應液。

◆步驟 2：僅利用水對所獲得的反應液僅進行水洗。

【發明摘要】

【中文發明名稱】(甲基)丙烯酸酯混合物的製造方法、硬化型組成物的製造方法及活性能量線硬化型組成物的製造方法

【中文】

一種(甲基)丙烯酸酯混合物的製造方法，實施下述步驟 1 及步驟 2。

◆步驟 1：實施下述任一步驟。

○步驟（1-1）：使(甲基)丙烯酸與三個以上醇反應而獲得特定羥基價的反應液。

○步驟（1-2）：使二羧酸、二醇及(甲基)丙烯酸與利用與步驟 1 相同的方法而獲得的特定羥基價的反應液反應來獲得特定羥基價的反應液。

○步驟（1-3）：使二羧酸、及(甲基)丙烯酸羥基烷基酯與利用與步驟 1 相同的方法而獲得的特定羥基價的反應液反應來獲得特定羥基價的反應液。

◆步驟 2：僅利用水對所獲得的反應液僅進行水洗。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】(甲基)丙烯酸酯混合物的製造方法、硬化型組成物的製造方法及活性能量線硬化型組成物的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種(甲基)丙烯酸酯混合物的製造方法、源自可再生資源的(甲基)丙烯酸酯混合物的製造方法、以及包含藉此獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物的組成物的製造方法。

【先前技術】

【0002】 活性能量線硬化型組成物能夠藉由以極短時間照射紫外線、可見光線及電子束等活性能量線而硬化，生產性高，被廣泛用於油墨、塗佈劑及抗蝕劑材料等的用途。

【0003】 但是，於以(甲基)丙烯酸酯為代表的化合物的製造中所使用的原料大多源自石油或煤炭等化石燃料，成為造成環境負荷的一個原因。

另外，於製造(甲基)丙烯酸酯時，於反應產物的精製步驟中，經過中和-水洗步驟獲得最終製品，但於該中和-水洗步驟中會產生廢水，其處理方法大多為燃燒處理，其亦成為造成環境負荷的一個原因（專利文獻 1）。

因此，要求發現一種使用環境負荷少的源自可再生資源的化合物的原料製造(甲基)丙烯酸酯，進而抑制酯化反應後的廢水量的製造方法。

【0004】 根據專利文獻 2 有如下記載，即，為了防止環氧丙烯酸

酯於脫溶劑時的聚合而宜實施中和步驟。於多官能(甲基)丙烯酸酯中，亦由於相同的理由而一般認為理想的是進行中和，但另一方面，由於不進行中和而存在削減廢水的優點。

若可製造硬化後的物性不論有無中和均相同、且不聚合而為最終製品的(甲基)丙烯酸酯，則由無中和帶來的優點大。

【0005】 且說，近年來正在研究使用了源自可再生資源的化合物的化合物的製造，亦正在研究聚酯或丙烯酸酯。

例如，於專利文獻 3 中揭示了由（a）再循環後的聚酯、（b）甘醇、及（c）木質素或單寧所製造的聚酯多元醇。於專利文獻 3 中，藉由對所述獲得的聚酯多元醇進行胺基甲酸酯化，製成塗料的原料。

然而，於使用該步驟中獲得的聚酯多元醇製造(甲基)丙烯酸酯的情況下，於聚酯多元醇的製造時需要繁雜的步驟，而且擔心成本高。

專利文獻 4 中記載了用於地板材料的包含源自可再生資源的化合物的聚丙烯酸酯等的放射線硬化性塗佈劑。

然而，於專利文獻 4 中，無關於自生成物中去除觸媒的精製步驟的記載，擔心由殘存於生成物中的觸媒引起的問題。另外，由於作為源自可再生資源的化合物的植物油的癸二酸是如黏著劑般的用途中所使用的柔軟的樹脂的原料，因此硬化物的硬度不充分，不足以用於塗佈劑等用途。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]日本專利第 4056336 號公報

[專利文獻 2]日本專利第 3018109 號公報

[專利文獻 3]日本專利特表 2018-508611 號公報

[專利文獻 4]日本專利特表 2011-519396 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 本發明者等人為了發現如下製造方法而進行了努力研究，所述製造方法中可利用源自可再生資源的化合物作為原料、且以比先前的製造方法少的廢水量（廢棄物量）並以高收率獲得所期望的(甲基)丙烯酸酯混合物，環境負荷降低大，所獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物的硬化性或硬度優異。

[解決課題之手段]

【0008】 本發明者等人為了解決所述課題而進行了努力研究，結果發現，(甲基)丙烯酸酯混合物的製造方法可使用源自可再生資源的原料，而且可削減廢水，從而完成了本發明，所述(甲基)丙烯酸酯混合物的製造方法包括如下步驟，即，將(甲基)丙烯酸與（A）具有三個以上的羥基的醇於包含酸觸媒的有機溶媒中進行脫水酯化反應，獲得設為特定的羥基價的丙烯酸酯混合物、添加利用相同的方法獲得的特定羥基價的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液與（B）二羧酸、（C）二醇及(甲基)丙烯酸等而獲得特定羥基價的(甲基)丙烯酸酯混合物、或者添加利用相同的方法獲得的特定羥

基價的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液與（B）二羧酸、及（D）(甲基)丙烯酸羥基烷基酯而獲得特定羥基價的(甲基)丙烯酸酯混合物後，對其僅進行水洗。

以下，對本發明進行詳細說明。

[發明的效果]

【0009】 藉由本發明的製造方法，可將源自可再生資源的化合物作為原料並以高收率獲得所期望的(甲基)丙烯酸酯混合物，所獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物亦相當於源自可再生資源的化合物，可大大有助於降低環境負荷。

藉由本發明的製造方法獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物均成為硬化型組成物的原料，具有快速硬化性，其硬化物的硬度高，可較佳地用作油墨、塗佈劑及抗蝕劑材料等。另外，可以高收率獲取製品，不排出中和步驟後的鹼水溶液（重流體），能夠降低環境負荷。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0010】 本發明是有關於一種(甲基)丙烯酸酯混合物的製造方法，依次實施下述步驟 1 及步驟 2。

◆步驟 1：實施下述步驟（1-1）、步驟（1-2）或步驟（1-3）的步驟

○步驟（1-1）：獲得包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液的步驟，所述包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液是藉由將(甲基)

丙烯酸與(A)具有三個以上的羥基的醇〔以下，稱為「化合物(A)」〕於包含酸觸媒的有機溶媒中進行脫水酯化反應而獲得，且根據有機溶媒除外的固體成分計算出的羥基價(以下，簡稱為「羥基價」)為 1 mgKOH/g～80 mgKOH/g

○步驟(1-2)：依次實施下述步驟(1-2-1)及步驟(1-2-2)的步驟

·步驟(1-2-1)：將(甲基)丙烯酸與化合物(A)於包含酸觸媒的有機溶媒中進行脫水酯化反應，獲得羥基價為 90 mgKOH/g～175 mgKOH/g 的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液的步驟

·步驟(1-2-2)：藉由於所述步驟(1-2-1)中獲得的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液中添加(B)二羧酸、(C)二醇及(甲基)丙烯酸並進行脫水酯化反應，獲得羥基價為 70 mgKOH/g 以下的反應液的步驟

○步驟(1-3)：依次實施下述步驟(1-3-1)及步驟(1-3-2)的步驟

·步驟(1-3-1)：將(甲基)丙烯酸與化合物(A)於酸觸媒存在下進行脫水酯化反應，獲得羥基價為 90 mgKOH/g～175 mgKOH/g 的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液的步驟

·步驟(1-3-2)：藉由於所述步驟(1-3-1)中獲得的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液中添加(B)二羧酸、及(D)(甲基)丙烯酸羥基烷基酯並進行脫水酯化反應，獲得羥基價為 70 mgKOH/g 以下的反應液的步驟

◆步驟 2：僅利用水對步驟 1 中獲得的反應液僅進行水洗的步驟

【0011】 較佳為於所述步驟（1-2）的步驟（1-2-2）中，相對於步驟（1-2-1）中獲得的反應液的羥基合計莫耳數的 1 莫耳，以 0.8 倍莫耳～50 倍莫耳的比例使用（B）二羧酸。

較佳為於所述步驟（1-2）的步驟（1-2-2）中，相對於（B）二羧酸的合計 1 莫耳，以 1 倍莫耳～50 倍莫耳的比例使用（C）二醇。

【0012】 較佳為於所述步驟（1-3）的步驟（1-3-2）中，相對於步驟（1-3-1）中獲得的反應液的羥基合計莫耳數的 1 莫耳，以 0.8 倍莫耳～50 倍莫耳的比例使用（B）二羧酸。

【0013】 較佳為於所述步驟（1-3）的步驟（1-3-2）中，相對於步驟（1-3-1）中獲得的反應液的剩餘(甲基)丙烯酸與（B）二羧酸的總莫耳數，以 1.0 倍莫耳～2.0 倍莫耳的比例使用（D）(甲基)丙烯酸羥基烷基酯。

【0014】 另外，較佳為所述化合物（A）、（B）二羧酸、（C）二醇及（D）(甲基)丙烯酸羥基烷基酯中的至少任一種化合物包含源自可再生資源的化合物。

【0015】 本發明亦有關於一種硬化型組成物的製造方法，是將依次實施所述步驟 1 及步驟 2 而獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物與（E）該(甲基)丙烯酸酯混合物以外的乙烯性不飽和化合物〔以下，稱為「（E）成分」〕攪拌、混合。

【0016】 於該情況下，較佳為所述化合物（A）、（B）二羧酸、（C）二醇及（D）(甲基)丙烯酸羥基烷基酯中的至少任一種化合物包含源自可再生資源的化合物。

另外，較佳為如下製造方法，其中對於依次實施所述步驟 1 及步驟 2 而獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物、以及包含作為（E）成分的（E-1）具有一個(甲基)丙烯醯基的化合物〔以下，稱為「（E-1）成分」〕及具有兩個以上的(甲基)丙烯醯基的化合物〔以下，稱為「（E-2）成分」〕的成分，

以包含(甲基)丙烯酸酯混合物 40 重量份～100 重量份、（E-1）成分 0 重量份～20 重量份、及（E-2）成分 0 重量份～40 重量份的比例攪拌、混合。

另外，較佳為於依次實施所述步驟 1 後，將包含於步驟 2 中獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物的有機層作為硬化型組成物的調配成分來使用。

【0017】 另外，本發明亦有關於一種活性能量線硬化型組成物的製造方法，是將依次實施所述步驟 1 及步驟 2 而獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物、（E）成分、以及（F-1）光聚合起始劑攪拌、混合的製造方法，所述活性能量線硬化型組成物的製造方法中，相對於(甲基)丙烯酸酯混合物及（E）成分的合計 100 重量份，使用 0.01 重量份～20 重量份的（F-1）光聚合起始劑。

【0018】 於該情況下，較佳為所述化合物（A）、（B）二羧酸、（C）二醇及（D）(甲基)丙烯酸羥基烷基酯中的至少任一種化合物包含

源自可再生資源的化合物。

另外，較佳為如下製造方法，其中對於依次實施所述步驟 1 及步驟 2 而獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物、以及包含作為（E）成分的（E-1）成分及（E-2）成分的成分，

以包含(甲基)丙烯酸酯混合物 40 重量份～100 重量份、（E-1）成分 0 重量份～20 重量份、及（E-2）成分 0 重量份～40 重量份的比例攪拌、混合。

另外，較佳為於依次實施所述步驟 1 後，將包含於步驟 2 中獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物的有機層作為硬化型組成物的調配成分來使用。

【0019】 作為所述製造方法，較佳為油墨用活性能量線硬化型組成物或塗佈劑用活性能量線硬化型組成物的製造方法。

以下，對本發明進行詳細說明。

【0020】 1.(甲基)丙烯酸酯混合物的製造方法

於本發明中，將依次實施後述步驟 1 及步驟 2 而獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物亦簡稱為「(甲基)丙烯酸酯混合物」。

【0021】 1-1.步驟 1

步驟 1 是實施後述步驟（1-1）、步驟（1-2）或步驟（1-3）的步驟。

以下，分別對步驟（1-1）～步驟（1-3）進行說明。

【0022】 （1）步驟（1-1）

步驟（1-1）是將(甲基)丙烯酸與化合物（A）〔具有三個以上

的羥基的醇〕於包含酸觸媒的有機溶媒中進行脫水酯化反應，獲得羥基價為 1 mgKOH/g～80 mgKOH/g 的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液的步驟。

【0023】 （a）化合物（A）

化合物(A)為具有三個以上的羥基的醇，可使用各種化合物。

作為化合物（A）的具體例，可列舉：甘油、二甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、季戊四醇、二-三羥甲基丙烷及二季戊四醇等三價以上的多元醇、該些三價以上的多元醇的環氧烷加成物、以及三(2-羥基乙基)異三聚氰酸酯等。

作為化合物（A），較佳為源自可再生資源的化合物。

再者，於本發明中，所謂源自可再生資源的化合物是具有可再生資源結構的化合物，更具體而言，是指源自生物的原料（生物質）、及由源自生物的原料製造的化合物。作為源自可再生資源的化合物，較佳為源自植物的原料、及由源自植物的原料製造的化合物。

作為該化合物的具體例，可列舉：甘油、二甘油、甘油的環氧烷加成物、及二甘油的環氧烷加成物。

再者，作為所述中的環氧烷加成物的例子，可列舉環氧乙烷加成物、環氧丙烷加成物等。

【0024】 （b）脫水酯化反應

作為將(甲基)丙烯酸與化合物（A）於包含酸觸媒的有機溶媒中進行脫水酯化反應的方法，只要依照常規方法即可，可列舉於包

含酸觸媒的有機溶媒中對(甲基)丙烯酸及化合物（A）進行加熱並攪拌的方法。

【0025】 相對於化合物（A）的所有羥基的合計 1 莫耳，(甲基)丙烯酸的使用比例較佳為 0.05 倍莫耳～20 倍莫耳，更佳為 1.0 倍莫耳～1.4 倍莫耳，以成為目標(甲基)丙烯酸酯。

藉由使(甲基)丙烯酸的使用比例為 0.05 倍莫耳以上，使用所獲得的(甲基)丙烯酸酯製品製成組成物的硬化物時，可表現出充分的硬度，藉由設為 20 倍莫耳以下，可減少未反應丙烯酸的量，藉此可防止作為步驟 2 的水洗步驟時的原料損失。

【0026】 作為酸觸媒，可列舉：硫酸、鹽酸、磷酸及氟化硼酸等無機酸、對甲苯磺酸、甲磺酸及三氟甲磺酸等有機磺酸、以及強酸性陽離子型離子交換樹脂等。

作為酸觸媒的使用比例，相對於化合物（A）的所有羥基的合計 1 莫耳，較佳為 0.05 莫耳%～20 莫耳%。

【0027】 脫水酯化反應只要依照常規方法實施即可。

反應溫度只要根據所使用的原料及目的適宜設定即可，但就縮短反應時間或防止聚合的觀點而言，較佳為 65℃～140℃，更佳為 75℃～120℃。藉由將反應溫度設為 65℃以上，可迅速進行酯化反應，可抑制收率的降低，另一方面，藉由將反應溫度設為 140℃以下，可抑制(甲基)丙烯酸或生成的(甲基)丙烯酸酯的熱聚合。

【0028】 於脫水酯化反應時，使用有機溶媒。使脫水酯化反應中生成的水和與水的溶解度低的有機溶媒共沸的同時促進脫水。

作為較佳的有機溶媒，例如可列舉：甲苯、苯及二甲苯等芳香族烴化合物、己烷及庚烷等脂肪族烴化合物、環己烷及甲基環己烷等脂環族烴、三氯乙烯及四氯乙烯等氯系烴化合物、以及甲基乙基酮等酮等。

有機溶媒的使用量較佳為反應液中的有機溶媒濃度成為 30 重量%～60 重量%的比例，更佳為成為 40 重量%～50 重量%的比例。

【0029】 於脫水酯化反應中，出於防止(甲基)丙烯醯基的聚合的目的，較佳為使用聚合抑制劑，進而亦可將含氧氣體導入至反應液中。

作為聚合抑制劑，例如可列舉：對苯二酚、第三丁基對苯二酚、對苯二酚單甲醚、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、2,4,6-三-第三丁基苯酚、苯醌、啡噻嗪、及 N-氧基化合物等有機系聚合抑制劑；氯化銅及硫酸銅等無機系聚合抑制劑；以及二丁基二硫胺甲酸銅等有機鹽系聚合抑制劑等。

聚合抑制劑可單獨使用一種或者將兩種以上任意地組合而使用。

作為聚合抑制劑的比例，反應液中較佳為 5 wtppm～20,000 wtppm，更佳為 25 wtppm～3,000 wtppm。

作為含氧氣體，例如可列舉空氣、氧與氮的混合氣體、以及氧與氦的混合氣體等。

【0030】 關於依照以上的方法於步驟（1-1）中獲得的反應液，獲

得根據溶劑除外的固體成分計算出的羥基價為 1 mgKOH/g～80 mgKOH/g 的反應液，較佳為 1 mgKOH/g～35 mgKOH/g 以下，更佳為 1 mgKOH/g～5 mgKOH/g 以下。

於步驟（1-1）中，停止酯化反應，以於反應中監視羥基價而成為該羥基價。

若反應液的羥基價超過 80 mgKOH/g，則混合物中的單(甲基)丙烯酸酯的含量變多，硬化性或硬化物的硬度會惡化。若反應液的羥基價低於 1 mgKOH/g，則需要增黏並進行溶劑稀釋，有可能成為 VOC 產生源。

再者，於本發明中，所謂羥基價是指按照日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）K 0070 進行測定而得的值。

另外，於化合物（A）為源自可再生資源的化合物的情況下，所獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物相當於源自可再生資源的化合物。

【0031】 （2）步驟（1-2）

步驟（1-2）是依次實施下述步驟（1-2-1）及步驟（1-2-2）的步驟。

·步驟（1-2-1）：將(甲基)丙烯酸與化合物（A）於包含酸觸媒的有機溶媒中進行脫水酯化反應，獲得羥基價為 90 mgKOH/g～175 mgKOH/g 的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液的步驟

·步驟（1-2-2）：藉由於所述步驟（1-2-1）中獲得的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液中添加（B）二羧酸、（C）二醇及(甲基)丙烯酸並進行脫水酯化反應，獲得羥基價為 70 mgKOH/g 以下

的反應液的步驟

【0032】 （a）步驟（1-2-1）

步驟（1-2-1）是將(甲基)丙烯酸與化合物（A）於包含酸觸媒的有機溶媒中進行脫水酯化反應，獲得羥基價為 90 mgKOH/g～175 mgKOH/g 的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液的步驟。

【0033】 步驟（1-2-1）中的化合物（A）可列舉與所述步驟（1-1）相同的化合物。

關於脫水酯化的方法，除下述(甲基)丙烯酸的使用比例以外，依照與所述步驟（1-1）相同的方法即可。

相對於化合物（A）的所有羥基的合計 1 莫耳，(甲基)丙烯酸的使用比例較佳為 0.625 倍莫耳～0.875 倍莫耳，更佳為 0.70 倍莫耳～0.80 倍莫耳。

藉由使(甲基)丙烯酸的使用比例為 0.625 倍莫耳以上，於步驟（1-2-1）中，防止二丙烯酸酯的比例變高，或因無意的聚合而引起凝膠化，藉由設為 0.875 倍莫耳以下，可防止最終生成物中包含的目標(甲基)丙烯酸酯的比例減少。

【0034】 關於依照以上的方法於步驟（1-2-1）中獲得的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液，獲得根據溶劑除外的固體成分計算出的羥基價為 90 mgKOH/g～175 mgKOH/g 的反應液，較佳為 95 mgKOH/g～105 mgKOH/g 的反應液。

於步驟（1-2-1）中，停止酯化反應，以於反應中監視羥基價而成為該羥基價。

若反應液的羥基價超過 175 mgKOH/g，則於步驟（1-2-2）中生成具有交聯性的(甲基)丙烯酸酯，有發生凝膠化、或攪拌變困難之虞。另一方面，若反應液的羥基價不足 90 mgKOH/g，則最終生成物中包含的目標(甲基)丙烯酸酯的比例大幅減少。

【0035】 （b）步驟（1-2-2）

步驟（1-2-2）是於步驟（1-2-1）中獲得的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液中添加（B）二羧酸〔以下，稱為「化合物（B）」〕、（C）二醇〔以下，稱為「化合物（C）」〕及(甲基)丙烯酸並進行脫水酯化反應，獲得羥基價為 70 mgKOH/g 以下的生成物的步驟。

以下，對化合物（B）、化合物（C）、及反應方法進行說明。

【0036】 （b-1）化合物（B）

化合物（B）為二羧酸，可使用各種化合物。

作為化合物（B）的具體例，可列舉：衣康酸及琥珀酸等脂肪族二羧酸、對苯二甲酸等芳香族二羧酸、以及 2,5-呋喃二羧酸等具有雜環骨架的二羧酸等。

作為化合物（B），較佳為源自可再生資源的化合物。另外，化合物（B）的較佳的碳數為 2 個～12 個，碳數為 9 個以上時必需環式結構。作為該化合物的具體例，可列舉：衣康酸、琥珀酸、及 2,5-呋喃二羧酸等。

【0037】 （b-2）化合物（C）

化合物（C）為二醇，可使用各種化合物。

作為化合物（C）的具體例，可列舉：乙二醇、1,3-丙二醇、

1,4-丁二醇、及新戊二醇等脂肪族二醇、2,5-四氫呋喃二甲醇等環狀醚的二醇、以及 2,5-呋喃二甲醇等具有雜環骨架的二醇等。

作為化合物（C），較佳為源自可再生資源的化合物。化合物（C）的較佳的碳數為 1 個～10 個，碳數為 7 個以上時必需環式結構。作為該化合物的具體例，可列舉：乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,5-四氫呋喃二甲醇、及 2,5-呋喃二甲醇等。

【0038】 （b-3）步驟（1-2-2）中的反應

於步驟（1-2-2）中，於步驟（1-2-1）中獲得的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液中添加化合物（B）、化合物（C）及(甲基)丙烯酸，進行脫水酯化反應。

【0039】 作為化合物（B）的使用比例，相對於步驟（1-2-1）中獲得的反應液的羥基合計莫耳數的 1 莫耳，較佳為 0.8 倍莫耳～50 倍莫耳，更佳為 0.9 倍莫耳～1.1 倍莫耳。

藉由將化合物（B）的使用比例設為 0.8 倍莫耳以上，可防止(甲基)丙烯酸酯混合物中的(甲基)丙烯酸酯中具有聚酯單元的(甲基)丙烯酸酯的比例降低，防止親水性高的成分增加，於對反應液進行水洗的步驟中溶解於水，成為原料損失的原因。藉由將化合物（B）的使用比例設為 50 倍莫耳以下，可防止(甲基)丙烯酸酯混合物中的(甲基)丙烯醯基當量的減少，防止所獲得的組成物硬化物的硬度降低。

【0040】 作為化合物（C）的使用比例，相對於化合物（B）1 莫耳，較佳為 1 倍莫耳～50 倍莫耳，更佳為 1.3 倍莫耳～1.5 倍莫耳。

藉由將化合物（C）的使用比例設為 1 倍莫耳以上，可防止目標聚酯二醇的比例減少，防止作為水溶性的副產物的二羧酸單酯生成的比例上升。藉此，可防止水洗步驟後的(甲基)丙烯酸製品的獲取量的降低。藉由將化合物（C）的使用比例設為 50 倍莫耳以下，可防止二丙烯酸酯的比例增加，結果，防止反應產物的(甲基)丙烯醯基當量減少，從而防止所獲得的組成物硬化物的硬度降低。

【0041】 作為步驟（1-2-2）中追加的(甲基)丙烯酸的比例，相對於化合物（C）1 莫耳，較佳為 1.0 倍莫耳～1.2 倍莫耳。

【0042】 作為停止步驟（1-2-2）的反應的生成物的羥基價，設為 70 mgKOH/g 以下，較佳為 60 mgKOH/g 以下，更佳為 1 mgKOH/g ～50 mgKOH/g。若生成物的羥基價超過 70 mgKOH/g，則殘留大量的親水性成分，目標(甲基)丙烯酸酯的收率變低。

【0043】 於步驟（1-2-2）的反應中，藉由步驟（1-2-1）的反應產物中包含的酸觸媒，進行酸與醇的脫水酯化反應，利用各種化合物進行反應。

作為步驟（1-2-2）的反應中的反應溫度，較佳為 75℃～110℃，更佳為 85℃～100℃。若反應溫度低於 75℃，則難以進行目標酯化，若反應溫度高於 110℃，則藉由進行邁克爾加成而消耗(甲基)丙烯醯基，目標(甲基)丙烯酸酯的比例減少。

【0044】 作為步驟（1-2-2）的反應中的酸與醇的脫水酯化反應，具體而言，進行(甲基)丙烯酸與醇的脫水酯化反應、化合物（B）及化合物（C）的脫水酯化反應等，將主要反應的例子列舉於以下

的反應（1-2-1-1）～反應（1-2-1-6）中。

·反應（1-2-1-1）：藉由步驟（1-2-1）中獲得的含羥基的(甲基)丙烯酸酯〔以下，稱為「含羥基的(甲基)丙烯酸酯（1-2-1）」〕與(甲基)丙烯酸的反應，生成不具有羥基的(甲基)丙烯酸酯、及含羥基的(甲基)丙烯酸酯〔以下，稱為「含羥基的(甲基)丙烯酸酯（1-2-2）」〕

·反應（1-2-1-2）：藉由化合物（B）與化合物（C）的反應生成聚酯二醇〔以下，稱為「聚酯二醇（1-2）」〕，藉由聚酯二醇（1-2）與(甲基)丙烯酸的反應生成聚酯(甲基)丙烯酸酯

·反應（1-2-1-3）：藉由含羥基的(甲基)丙烯酸酯（1-2-1）、或含羥基的(甲基)丙烯酸酯（1-2-2）與化合物（B）的反應生成(甲基)丙烯酸酯

·反應（1-2-1-4）：藉由聚酯二醇（1-2）與化合物（B）的反應生成(甲基)丙烯酸酯

·反應（1-2-1-5）：藉由含羥基的(甲基)丙烯酸酯（1-2-1）、含羥基的(甲基)丙烯酸酯（1-2-2）、及/或聚酯二醇（1-2）與化合物（B）的反應生成(甲基)丙烯酸酯

·反應（1-2-1-6）：藉由化合物（C）與(甲基)丙烯酸的反應生成(甲基)丙烯酸酯

【0045】 另外，於化合物（A）、化合物（B）及化合物（C）中的至少一種以上為源自可再生資源的化合物的情況下，所獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物相當於源自可再生資源的化合物。

【0046】 （3）步驟（1-3）

步驟（1-3）是依次實施下述步驟（1-3-1）及步驟（1-3-2）的步驟。

·步驟（1-3-1）：將(甲基)丙烯酸與（A）具有三個以上的羥基的醇於酸觸媒存在下進行脫水酯化反應，獲得羥基價為 90 mgKOH/g～175 mgKOH/g 的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液的步驟

·步驟（1-3-2）：藉由於所述步驟（1-3-1）中獲得的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液中添加（B）二羧酸、及（D）(甲基)丙烯酸羥基烷基酯〔以下，稱為「化合物（D）」〕並進行脫水酯化反應，獲得羥基價為 70 mgKOH/g 以下的反應液的步驟

【0047】 （a）步驟（1-3-1）

步驟（1-3-1）是將(甲基)丙烯酸與化合物（A）於包含酸觸媒的有機溶媒中進行脫水酯化反應，獲得羥基價為 90 mgKOH/g～175 mgKOH/g 的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液的步驟。

步驟（1-3-1）只要使用所述步驟（1-2-1）中的原料化合物，利用與步驟（1-2-1）相同的反應方法來實施即可。

就與所述步驟（1-2-1）相同的理由而言，(甲基)丙烯酸的使用比例亦較佳為與所述相同的使用比例。

【0048】 （b）步驟（1-3-2）

步驟（1-3-2）是藉由於步驟（1-3-1）中獲得的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液中添加化合物（B）、及化合物（D）並進

行脫水酯化反應，獲得羥基價為 70 mgKOH/g 以下的反應液的步驟。

以下，對化合物（B）、化合物（D）及反應方法進行說明。

【0049】（b-1）化合物（B）

化合物（B）為二羧酸，可使用各種化合物，作為其具體例，可列舉與所述相同的化合物。

作為化合物（B），較佳為源自可再生資源的化合物，作為其具體例，可列舉與所述相同的化合物。

【0050】（b-2）化合物（D）

化合物（D）為(甲基)丙烯酸羥基烷基酯，可使用各種化合物。

作為化合物（D）的具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸羥基乙基酯、(甲基)丙烯酸羥基丙基酯、及(甲基)丙烯酸羥基丁基酯等。

作為化合物（D），較佳為源自可再生資源的化合物。作為該化合物的具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸羥基乙基酯、(甲基)丙烯酸羥基丙基酯、及(甲基)丙烯酸羥基丁基酯等。

【0051】（b-3）步驟（1-3-2）中的反應

於步驟（1-3-2）中，藉由於步驟（1-3-1）中獲得的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液中添加化合物（B）、及化合物（D）並進行脫水酯化反應，獲得生成物。

【0052】作為化合物（B）的使用比例，相對於步驟（1-3-1）中獲得的反應液的羥基合計莫耳數，較佳為 0.8 倍莫耳～50 倍莫耳，更佳為 0.9 倍莫耳～1.1 倍莫耳。

藉由將化合物（B）的使用比例設為 0.8 倍莫耳以上，可防止(甲基)丙烯酸酯混合物中的(甲基)丙烯酸酯中具有聚酯單元的(甲基)丙烯酸酯的比例降低，防止親水性高的成分增加，於對反應液進行水洗的步驟中溶解於水，成為原料損失的原因。藉由將化合物（B）的使用比例設為 50 倍莫耳以下，可防止(甲基)丙烯酸酯混合物中的(甲基)丙烯醯基當量減少，從而防止所獲得的組成物硬化物的硬度降低。

【0053】 作為化合物（D）的使用比例，相對於步驟（1-3-1）後的未反應(甲基)丙烯酸與化合物（B）的總莫耳數，較佳為 1.0 倍莫耳～2.0 倍莫耳，更佳為 1.0 倍莫耳～1.5 倍莫耳。

藉由將化合物（D）的使用比例設為 1.0 倍莫耳以上，可防止生成大量的二羧酸的單酯，可防止所獲得的組成物的硬化性降低。藉由將化合物（D）的使用比例設為 2.0 倍莫耳以下，可防止生成大量的二(甲基)丙烯酸酯，可防止所獲得的組成物的硬化性降低。

【0054】 作為停止步驟（1-3-2）的反應的生成物的羥基價，設為 70 mgKOH/g 以下，較佳為 60 mgKOH/g 以下，更佳為 1 mgKOH/g～50 mgKOH/g。若生成物的羥基價超過 70 mgKOH/g，則殘留大量的親水性成分，目標(甲基)丙烯酸酯的收率變低。

【0055】 於步驟（1-3-2）的反應中，藉由步驟（1-3-1）的反應產物中包含的酸觸媒，進行酸與醇的脫水酯化反應，利用各種化合物進行反應。

作為步驟（1-3-2）的反應中的反應溫度，較佳為 75℃～110

℃，更佳為 85℃～100℃。

【0056】 於步驟（1-3-2）的反應中的酸與醇的脫水酯化反應中，進行下述反應（1-3-2-1），作為副反應，進行下述反應（1-3-2-2）。

·反應（1-3-2-1）：藉由步驟（1-3-1）中獲得的含羥基的(甲基)丙烯酸酯〔以下，稱為「含羥基的(甲基)丙烯酸酯（1-3-1）」〕、化合物（B）及化合物（D）的反應生成(甲基)丙烯酸酯

·反應（1-3-2-2）：藉由含羥基的(甲基)丙烯酸酯（1-3-1）、及化合物（B）的反應生成含羧基的(甲基)丙烯酸酯

【0057】 另外，於化合物（A）、化合物（B）及化合物（D）中的至少一種以上為源自可再生資源的化合物的情況下，所獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物相當於源自可再生資源的化合物。

【0058】 1-3.步驟 2

步驟 2 是僅利用水對步驟 1 中獲得的反應液僅進行水洗的步驟。

於步驟 1 中獲得的反應液中，除包含作為生成物的(甲基)丙烯酸酯混合物以外，亦包含未反應(甲基)丙烯酸及酸觸媒等酸性成分。步驟 2 的水洗處理是出於去除反應液中的酸觸媒等酸性成分的目的而進行。

作為水洗處理的方法，使反應液與水接觸來進行，具體而言，只要依照常規方法進行即可，例如可列舉於反應液中添加水並進行攪拌及混合的方法等。

再者，使用醇與(甲基)丙烯酸作為原料，於酸觸媒存在下進行

脫水酯化反應而製造(甲基)丙烯酸酯的情況下，出於自包含未反應(甲基)丙烯酸及酸觸媒等酸性成分的反應液中去除該些化合物的目的，大多於利用鹼性水溶液中和後進行水洗。

另外，有時對於中和處理後的反應液，藉由使用了酸的酸性水溶液進行清洗。

於本發明中，不進行此種使用了鹼性水溶液的中和步驟或利用酸性水溶液的清洗。僅進行僅使用了水的水洗處理。

【0059】 作為水洗中使用的水洗劑，較佳為使用蒸餾水、及精製水等。作為水洗處理的次數，只要根據目的適宜設定即可，就削減廢水的觀點而言，較佳為一次。

【0060】 於實施作為水洗步驟的步驟 2 時，較佳為於實施步驟 2 之前，於步驟 1 中獲得的反應液中加入有機溶劑進行稀釋。

【0061】 作為稀釋中使用的有機溶劑，較佳為與步驟 1 中使用的有機溶媒相同的化合物。

作為有機溶劑的稀釋比例，較佳為調整為稀釋後的有機溶媒及有機溶劑的合計濃度為 50 重量%～70 重量%。

【0062】 所述水洗處理後的液體分離為有機相及水相兩層，由於有機相的比重比水相低，因此分離為於上層為有機相並於下層為水相。

抽出下層的水相，與有機相分離。

經分離的有機相的使用方法只要根據有機相的內容適宜選擇即可。作為經抽出的有機相的使用方法，可列舉直接作為硬化型組

成物的原料使用的方法、蒸餾去除有機溶劑後作為硬化型組成物的原料使用的方法等。

經抽出的水相進行廢棄處理。

【0063】 1-4.(甲基)丙烯酸酯混合物的使用方法

作為經過步驟（1-1）並實施了步驟 2 的有機層中包含的(甲基)丙烯酸酯混合物的例子，可列舉以下的（O-1-1）～（O-1-3）等。

・（O-1-1）步驟（1-1）中獲得的不具有羥基的(甲基)丙烯酸酯

・（O-1-2）步驟（1-1）中獲得的含羥基的(甲基)丙烯酸酯

・（O-1-3）未反應(甲基)丙烯酸

【0064】 作為經過步驟（1-2）並實施了步驟 2 的有機層中包含的(甲基)丙烯酸酯混合物的例子，可列舉以下的（O-2-1）～（O-2-10）等。

【0065】 ・（O-2-1）步驟（1-2-1）中獲得的不具有羥基的(甲基)丙烯酸酯、步驟（1-2-2）中獲得的不具有羥基的(甲基)丙烯酸酯

・（O-2-2）藉由聚酯二醇（1-2）與(甲基)丙烯酸的反應而得的不具有羥基的聚酯二(甲基)丙烯酸酯

・（O-2-3）藉由含羥基的(甲基)丙烯酸酯（1-2-1）、及/或含羥基的(甲基)丙烯酸酯（1-2-2）與化合物（B）的反應而得的不具有羥基的(甲基)丙烯酸酯

・（O-2-4）藉由含羥基的(甲基)丙烯酸酯（1-2-1）、含羥基的

(甲基)丙烯酸酯（1-2-2）、及/或聚酯二醇（1-2）與化合物（B）的反應而得的不具有羥基的(甲基)丙烯酸酯

·（O-2-5）藉由化合物（C）與(甲基)丙烯酸的反應而得的不具有羥基的二(甲基)丙烯酸酯

·（O-2-6）含羥基的(甲基)丙烯酸酯（1-2-1）、含羥基的(甲基)丙烯酸酯（1-2-2）

·（O-2-7）藉由聚酯二醇（1-2）與(甲基)丙烯酸的反應而得的含羥基的聚酯單(甲基)丙烯酸酯

·（O-2-8）藉由化合物（B）與(甲基)丙烯酸的反應而得的含羥基的單(甲基)丙烯酸酯

·（O-2-9）藉由含羥基的(甲基)丙烯酸酯（1-2-1）、或含羥基的(甲基)丙烯酸酯（1-2-2）與化合物（B）的反應而得的含羧基的單(甲基)丙烯酸酯

·（O-2-10）未反應(甲基)丙烯酸

【0066】 作為經過步驟（1-3）並實施了步驟 2 的有機層中包含的(甲基)丙烯酸酯混合物的例子，可列舉以下的（O-3-1）～（O-3-6）等。

·（O-3-1）步驟（1-3-1）中獲得的不具有羥基的(甲基)丙烯酸酯

·（O-3-2）藉由含羥基的(甲基)丙烯酸酯（1-3-1）、化合物（B）及化合物（D）的反應而得的(甲基)丙烯酸酯

·（O-3-3）含羥基的(甲基)丙烯酸酯（1-3-1）

·(O-3-4)藉由含羥基的(甲基)丙烯酸酯(1-3-1)與化合物(B)的反應而得的含羧基的(甲基)丙烯酸酯

·(O-3-5)藉由化合物(B)與化合物(C)的反應而得的含羧基的單(甲基)丙烯酸酯

·(O-3-6)未反應(甲基)丙烯酸

【0067】 於該情況下，包含(甲基)丙烯酸酯混合物的有機層亦可直接使用，或者有機層亦可使用去除有機溶媒後的(甲基)丙烯酸酯混合物。

【0068】 2.硬化型組成物

藉由本發明的製造方法獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物可用於先前使用(甲基)丙烯酸酯的各種用途。

例如，於塗料等塗佈劑、油墨、接著劑、抗蝕劑、填充劑及成形材料等的用途中，作為組成物的主要成分、交聯成分、或反應性稀釋劑成分等，可較佳地用於各種工業用途。作為成形材料，亦可加工成膜及片等的形狀來使用，作為膜及片，可用於光學透鏡等光學用途。

藉由本發明的製造方法獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物較佳為用作硬化型組成物的成分，作為其用途，可更佳地用作塗佈劑及油墨。

【0069】 藉由本發明的製造方法獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物可使用步驟2的水洗步驟中獲得的有機層的成分。

於該情況下，亦可直接使用包含(甲基)丙烯酸酯混合物的有

機層，或者亦可使用使有機層的有機溶媒蒸發後的(甲基)丙烯酸酯。

【0070】 於直接使用包含(甲基)丙烯酸酯混合物的有機層的情況下，成為有機溶媒系的組成物。

【0071】 於將藉由本發明的製造方法獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物作為硬化型組成物的成分來使用的情況下，可調配硬化型組成物中使用的各種成分。

作為具體例，可列舉藉由本發明的製造方法獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物以外的乙烯性不飽和化合物〔以下，稱為「（E）成分」〕、及聚合起始劑〔以下，稱為「（F）成分」〕等。

【0072】 2-1.（E）成分

作為（E）成分，可列舉具有一個(甲基)丙烯醯基的化合物〔以下，稱為「（E-1）成分」〕、及具有兩個以上(甲基)丙烯醯基的化合物〔以下，稱為「（E-2）成分」〕等。

【0073】 2-1-1.（E-1）成分

（E-1）成分是於一分子中具有一個(甲基)丙烯醯基的化合物。

作為（E-1）成分的具體例，可列舉具有一個(甲基)丙烯醯基的(甲基)丙烯酸酯（以下，稱為「單官能(甲基)丙烯酸酯」）、及具有一個(甲基)丙烯醯基的(甲基)丙烯醯胺化合物（以下，稱為「單官能(甲基)丙烯醯胺」）等。

【0074】 作為單官能(甲基)丙烯酸酯的具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、

(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等(甲基)丙烯酸烷基酯；(甲基)丙烯酸環己酯、丙烯酸薄荷基酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸二環戊烷基酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯基酯、(甲基)丙烯酸二環戊烷基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯基氧基乙酯等具有脂環式基的單官能(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基)(甲基)丙烯酸甲酯、環己烷螺環-2-(1,3-二氧雜環戊烷-4-基)(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸 3-乙基-3-氧雜環丁基甲酯等具有環狀醚基的單官能(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸鄰苯基苯氧基酯及(甲基)丙烯酸對枯基苯酚伸乙基酯等芳香族單官能(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯醯氧基乙基六氫鄰苯二甲醯亞胺等具有馬來醯亞胺基的單官能(甲基)丙烯酸酯；

(甲基)丙烯醯基嗎啉；(甲基)丙烯酸乙基卡必醇、(甲基)丙烯酸 2-乙基己基卡必醇等(甲基)丙烯酸烷基卡必醇等具有烷氧基烷基的單官能(甲基)丙烯酸酯；以及

3-(甲基)丙烯酸氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-(甲基)丙烯酸氧基丙基三甲氧基矽烷及 3-(甲基)丙烯酸氧基丙基甲基二乙氧基矽烷及 3-(甲基)丙烯酸氧基丙基三乙氧基矽烷等含烷氧基的單官能(甲基)丙烯酸酯等。

【0075】 作為單官能(甲基)丙烯醯胺化合物的具體例，可列舉：N-甲基(甲基)丙烯醯胺、N-正丙基(甲基)丙烯醯胺、N-異丙基(甲基)

丙烯醯胺、N-正丁基(甲基)丙烯醯胺、N-第二丁基(甲基)丙烯醯胺、N-第三丁基(甲基)丙烯醯胺、N-正己基(甲基)丙烯醯胺等 N-烷基(甲基)丙烯醯胺；N-羥基乙基(甲基)丙烯醯胺等 N-羥基烷基(甲基)丙烯醯胺；以及 N,N-二甲基胺基乙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二正丙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二異丙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二正丁基(甲基)丙烯醯胺及 N,N-二己基(甲基)丙烯醯胺等 N,N-二烷基(甲基)丙烯醯胺等。

【0076】 作為（E-1）成分，較佳為由源自可再生資源的原料製造的源自可再生資源的化合物。

作為該化合物的具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、丙烯酸薄荷基酯、及(甲基)丙烯酸異冰片酯等。

作為（E-1）成分的含有比例，只要根據目的適宜設定即可，較佳為於硬化性成分合計量中包含 0 重量份～20 重量份。

【0077】 2-1-2.（E-2）成分

（E-2）成分是具有兩個以上(甲基)丙烯醯基的化合物。

於（E-2）成分中，作為具有兩個(甲基)丙烯醯基的化合物，可列舉：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯及壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等脂肪族二醇的二(甲基)丙烯酸酯；二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)

丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯；甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇的二(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷的二(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇的二(甲基)丙烯酸酯等多元醇二(甲基)丙烯酸酯；丙三醇環氧烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇環氧烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷環氧烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇環氧烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯等多元醇環氧烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯；異三聚氰酸環氧烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯；季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯與有機聚異氰酸酯的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯；三環癸烷二羥甲基二(甲基)丙烯酸酯等脂環族二醇的二(甲基)丙烯酸酯；雙酚 A 的環氧烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯及雙酚 F 的環氧烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯等雙酚系化合物的環氧烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯等。

再者，作為所述中的環氧烷加成物的例子，可列舉：環氧乙烷加成物、環氧丙烷加成物、以及環氧乙烷及環氧丙烷加成物等。

【0078】 作為具有三個以上的(甲基)丙烯醯基的化合物，例如可列舉：甘油三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇的三(甲基)丙烯酸酯或四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷的三(甲基)丙烯酸酯或四(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇的三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯或六(甲基)丙烯酸酯等多元醇聚(甲基)丙烯酸酯；丙三醇環氧烷加成物的三(甲基)

丙烯酸酯、季戊四醇環氧烷加成物的三(甲基)丙烯酸酯或四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷環氧烷加成物的三(甲基)丙烯酸酯或四(甲基)丙烯酸酯、二甘油環氧烷加成物的四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇環氧烷加成物的三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯或六(甲基)丙烯酸酯等多元醇環氧烷加成物的聚(甲基)丙烯酸酯；異三聚氰酸環氧烷加成物的三(甲基)丙烯酸酯；以及季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等具有羥基且具有三個以上的(甲基)丙烯醯基的化合物與有機聚異氰酸酯的反應產物即胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等。

作為所述中的環氧烷加成物的例子，可列舉：環氧乙烷加成物、環氧丙烷加成物、以及環氧乙烷及環氧丙烷加成物等。

另外，作為所述有機聚異氰酸酯，可列舉：甲苯二異氰酸酯、1,6-己烷二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、聚亞甲基聚苯基異氰酸酯、1,6-己烷二異氰酸酯三聚體、氫化甲苯二異氰酸酯、氫化 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、氫化二甲苯二異氰酸酯、對苯二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯二聚體、1,5-萘二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯相互加成物、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、三羥甲基丙烷三(甲苯二異氰酸酯)加成物及異佛爾酮二異氰酸酯等。

【0079】 作為（E-2）成分，亦可使用寡聚物，可列舉：二醇、有機聚異氰酸酯及含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應產物即胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、及環氧(甲基)丙烯酸酯等。

【0080】 作為（E-2）成分，較佳為由源自可再生資源的原料製造的源自可再生資源的化合物。

作為該化合物的具體例，可列舉：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇環氧烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、及二甘油環氧烷加成物的四(甲基)丙烯酸酯等。

作為（E-2）成分的含有比例，只要根據目的適宜設定即可，較佳為於(甲基)丙烯酸酯混合物及（E）成分（以下，將(甲基)丙烯酸酯混合物及（E）成分統稱為「硬化性成分」）合計量中包含 0 重量份～40 重量份。

【0081】 2-2.（F）成分

（F）成分是聚合起始劑。

於將硬化型組成物作為活性能量線硬化型組成物來使用的情況下，特別是於製成可見光線或紫外線硬化型組成物的情況下，於組成物中調配光聚合起始劑〔以下，稱為「（F-1）成分」〕。再者，於製成電子束硬化型組成物的情況下，未必需要調配光聚合起始劑。

（F-1）成分是藉由活性能量線的照射產生自由基，開始具有乙烯性不飽和基的化合物的聚合的化合物。

【0082】 作為（F-1）成分的具體例，可列舉：苯偶醯二甲基縮酮、苯偶醯、安息香、安息香乙基醚、安息香異丙基醚、安息香異丁基醚、1-羥基環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-[4-

(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、寡聚[2-羥基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮、2-羥基-1-[4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)苄基]苯基]-2-甲基丙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)]苯基-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉-4-基-苯基)丁烷-1-酮、3,6-雙(2-甲基-2-嗎啉基丙醯基)-9-正辛基咔唑、苯基乙醛酸甲酯、乙基蒽醌及菲醌等芳香族酮化合物；二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、4-(甲基苯硫基)苯基苯基甲烷、甲基-2-二苯甲酮、1-[4-(4-苯甲醯基苯基硫基)苯基]-2-甲基-2-(4-甲基苯基磺醯基)丙烷-1-酮、4,4'-雙(二甲基胺基)二苯甲酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮及 4-甲氧基-4'-二甲基胺基二苯甲酮等二苯甲酮系化合物；雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基亞膦酸酯及雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦等醯基氧化膦化合物；硫雜蒽酮、2-氯硫雜蒽酮、2,4-二乙基硫雜蒽酮、異丙基硫雜蒽酮、1-氯-4-丙基硫雜蒽酮、3-[3,4-二甲基-9-氧代-9H-硫雜蒽酮-2-基氧基]-2-羥基丙基-N,N,N-三甲基氯化銨及氟硫雜蒽酮等硫雜蒽酮系化合物等。

【0083】 於使用步驟 2 的水洗步驟中獲得的有機層內的成分作為藉由本發明的製造方法獲得的(甲基)丙烯酸酯的情況下，作為（F-1）成分，α-羥基苯基酮類即便於大氣下是薄膜的塗層，表面硬化

性亦良好而較佳，具體而言，更佳為 1-羥基環己基苯基酮、及 2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮。

【0084】 於將硬化型組成物作為熱硬化型組成物來使用的情況下、或欲促進活性能量線硬化時的聚合的情況下，調配熱聚合起始劑〔以下，為「（F-2）成分」〕。

作為（F-2）成分，可使用各種化合物，可列舉有機過氧化物及偶氮系化合物等。

【0085】 3.硬化型組成物的製造方法

本發明亦有關於一種硬化型組成物的製造方法。

即，有關於一種硬化型組成物的製造方法，其中將(甲基)丙烯酸酯混合物與（E）成分攪拌、混合。

【0086】 另外，本發明亦有關於一種活性能量線硬化型組成物的製造方法。

即，有關於一種活性能量線硬化型組成物的製造方法，是將(甲基)丙烯酸酯混合物、（E）成分、以及（F-1）成分攪拌、混合的製造方法，其中相對於硬化性成分的合計 100 重量份，使用 0.01 重量份～20 重量份的（F）成分。

【0087】 於所述組成物的製造方法中，較佳為於所述步驟（1-2）的步驟（1-2-2）中，相對於步驟（1-2-1）中獲得的反應液的羥基合計莫耳數的 1 莫耳，以 0.8 倍莫耳～50 倍莫耳的比例使用（B）二羧酸。

另外，較佳為於所述步驟（1-2）的步驟（1-2-2）中，相對於

化合物（B）的合計 1 莫耳，以 1 倍莫耳～50 倍莫耳的比例使用化合物（C）。

【0088】 另外，較佳為於所述步驟（1-3）的步驟（1-3-2）中，相對於步驟（1-3-1）中獲得的反應液的羥基合計莫耳數的 1 莫耳，以 0.8 倍莫耳～50 倍莫耳的比例使用（B）二羧酸。

另外，較佳為於所述步驟（1-3）的步驟（1-3-2）中，相對於步驟（1-3-1）中獲得的反應液的剩餘(甲基)丙烯酸與化合物（B）的總莫耳數，以 1.0 倍莫耳～2.0 倍莫耳的比例使用化合物（D）。

【0089】 另外，較佳為化合物（A）、化合物（B）、化合物（C）及化合物(D)中的至少任一種化合物包含源自可再生資源的化合物。

藉此，可減少作為有限資源的石油化學製品的依存度，能夠利用至目前為止不怎麼被利用的可再生資源。

【0090】 另外，作為所述組成物的製造方法，較佳為如下方法，即，對於依次實施所述步驟 1 及步驟 2 而獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物、以及包含作為（E）成分的（E-1）成分及（E-2）成分的成分，以於硬化性成分合計量中包含(甲基)丙烯酸酯混合物 40 重量份～100 重量份、作為（E）成分的（E-1）成分 0 重量份～20 重量份、（E-2）成分 0 重量份～40 重量份的比例進行攪拌、混合。

【0091】 另外，作為所述組成物的製造方法，較佳為如下方法：實施所述步驟 1 後，將於步驟 2 中獲得的有機層的(甲基)丙烯酸酯混合物作為硬化型組成物的調配成分來使用。

[實施例]

【0092】 以下，示出實施例及比較例對本發明進行更具體的說明。再者，本發明並不受該些實施例的限定。

另外，以下只要無特別說明，則「份」是指重量份，「%」是指重量%。羥基價是指溶劑除外的固體成分的羥基價。

【0093】 1.實施例〔丙烯酸酯混合物的製造方法〕

1-1.實施例 1-1

1）步驟 1〔步驟（1-1）〕

於設置有回流管的 1 L 的帶側管的四口燒瓶中，投入作為化合物（A）的二甘油的環氧乙烷加成物 220 g〔花王（股）製造，艾瑪吉（Emalgen）G2E-4，以下，稱為「G2E4」〕、丙烯酸 227 g（相對於醇中的所有羥基 1 莫耳而為 1.29 莫耳的比例）、78%硫酸 8.3 g、甲氧基苯酚 0.7 g（以下，稱為「MQ」）及甲苯 243 g。

於將含氧氣體（氧 5 容量%、氮 95 容量%）吹入燒瓶內的同時，於反應液溫度 90℃～110℃下進行加熱並攪拌。伴隨反應的進行，利用迪安斯塔克（Dean-Stark）管將生成的水取出至體系外的同時，進行 8 小時的脫水酯化反應。

按照 JIS K 0070 對所獲得的反應產物的羥基價進行測定，結果為 2 mgKOH/g。

【0094】 2）步驟 2

於步驟 1 的反應結束後，加入甲苯 231 g 進行稀釋。進而加入蒸餾水 168 g 並攪拌，於靜置後去除作為下層的水層 170 g。

於減壓下對上層的有機層進行加熱並蒸餾去除甲苯。所獲得

的丙烯酸酯混合物為 351 g（收率 100%）。

依照以下的方法對所獲得的丙烯酸酯混合物的 APHA、羥基價、酸價、及黏度進行測定。將該些的結果示於表 1。

【0095】 ◆評價方法

·APHA：按照 JIS K 0071-1：2017 進行測定。

·羥基價：按照 JIS K 0070 進行測定。

·酸價：按照 JIS K 0070 進行測定。

·黏度：使用 E 型黏度計（東機產業股份有限公司製造的「TV-22 型黏度計」，錐板型）於 25℃下進行測定。

【0096】 1-2.比較例 1-1

於比較製造例 1 中，使用表 1 所示的原料及比例，除此以外利用與製造例 1 相同的方法實施步驟 1。

與製造例 1 同樣地加入甲苯 231 g 進行稀釋。進而加入蒸餾水 168 g 並攪拌，於靜置後去除作為下層的水層 170 g。

接下來，加入 248 g 的 20%NaOH 水並攪拌，於靜置後去除作為下層的水層 292 g。

於減壓下對上層的有機層進行加熱並蒸餾去除甲苯。所獲得的丙烯酸酯混合物為 309 g（收率 88%），依照所述的方法對 APHA、羥基價、酸價、及黏度進行測定。將該些的結果示於表 1。

【0097】 [表 1]

			實施例	比較例
			1-1	1-1
步驟 1	AA		227	227
	化合物（A）	G2E4	220	220

	酸觸媒	78%硫酸	9.3	9.3
	聚合抑制劑	MQ	0.6	0.6
	有機溶媒	TOL	240	240
	生成物的羥基價（mgKOH/g）		4	4
步驟 2	水洗		有	有
	中和		無	有
	總廢水量（g）		170	462
	收率（%）		100	88
反應產物	APHA		876	84
	酸價（mgKOH/g）		27.3	0.1
	黏度（mPa·s）		390	356

【0098】 於所述表 1 中，各原料的數字是指所裝入的 g 數，縮寫是指下文所述。

·AA：丙烯酸

◆化合物（A）

·G2E4：二甘油環氧乙烷改質醇，花王（股）製造的艾瑪吉（Emalgen）G2E-4（含有二甘油骨架作為源自可再生資源的原料）

◆聚合抑制劑

·MQ：甲氧基苯酚

◆有機溶媒

·TOL：甲苯

【0099】 1-3.實施例 1-2

1）步驟 1〔步驟（1-2）〕

（1）步驟（1-2-1）

於設置有回流管的 1 L 的帶側管的四口燒瓶中，投入 G2E-4 的 196 g、丙烯酸 119 g（相對於醇中的所有羥基 1 莫耳而為 0.76 莫耳的比例）、70%MSA 8.3 g、氯化銅 0.6 g 及甲苯 240 g。

於將含氧氣體（氧 5 容量%、氮 95 容量%）吹入燒瓶內的同

時，於反應液溫度 85℃～95℃下進行加熱並攪拌。伴隨反應的進行，利用迪安斯塔克管將生成的水取出至體系外的同時，進行 11 小時的脫水酯化反應。

所獲得的反應產物的羥基價為 98 mgKOH/g。

（2）步驟（1-2-2）

繼續恢復常壓一次後，追加衣康酸 72 g、1,4-丁二醇 70 g、丙烯酸 61 g、甲苯 67 g，於將含氧氣體（氧 5 容量%、氮 95 容量%）吹入燒瓶內的同時，於反應液溫度 85℃～95℃下進行加熱並攪拌。伴隨反應的進行，利用迪安斯塔克管將生成的水取出至體系外的同時，進行 13 小時的脫水酯化反應。

所獲得的反應產物的羥基價為 48 mgKOH/g。

【0100】 2）步驟 2

於步驟 1 的反應結束後，加入甲苯 389 g 進行稀釋。進而加入蒸餾水 115 g 並攪拌，於靜置後去除作為下層的水層 113 g。

於減壓下對上層的有機層進行加熱並蒸餾去除甲苯。所獲得的丙烯酸酯混合物為 417 g(收率 100%)，依照所述的方法對 APHA、羥基價、酸價、及黏度進行測定。將該些的結果示於表 2。

【0101】 1-4.實施例 1-3

1）步驟 1〔步驟（1-3）〕

（1）步驟（1-3-1）

利用與所述實施例 1-2 中的步驟（1-2-1）相同的方法進行脫水酯化反應而獲得反應液。

（2）步驟（1-3-2）

於所述實施例 1-2 中的步驟（1-2-2）中，改變為 1,4-丁二醇 70 g、丙烯酸 61 g，使用丙烯酸 4-羥基丁酯 96 g，除此以外利用相同的方法進行反應。

所獲得的反應產物的羥基價為 49 mgKOH/g。

2）步驟 2

依照與實施例 1-2 的步驟 2 相同的方法，於步驟 1 的反應結束後，加入甲苯 389 g 進行稀釋。進而加入蒸餾水 115 g 並攪拌，於靜置後去除作為下層的水層 114 g。

於減壓下對上層的有機層進行加熱並蒸餾去除甲苯。所獲得的丙烯酸酯混合物為 417 g(收率 100%)，依照所述的方法對 APHA、羥基價、酸價、及黏度進行測定。將該些的結果示於表 2。

【0102】 1-5.比較例 1-2

1）步驟 1

利用與所述實施例 1-2 中的步驟（1-2-1）相同的方法進行脫水酯化反應而獲得反應液。

於所述實施例 1-2 中的步驟（1-2-2）中，不使用丙烯酸 119 g，除此以外利用相同的方法進行反應。

所獲得的反應產物的羥基價為 49 mgKOH/g。

2）步驟 2

依照與實施例 1-2 的步驟 2 相同的方法，於步驟 1 的反應結束後，加入甲苯 389 g 進行稀釋。進而加入蒸餾水 115 g 並攪拌，

於靜置後去除作為下層的水層 114 g。

接下來，加入 128 g 的 10%NaOH 水溶液並攪拌，於靜置後去除作為下層的水層 391 g。

於減壓下對上層的有機層進行加熱並蒸餾去除甲苯。所獲得的丙烯酸酯混合物為 248 g(收率 59%)，依照所述的方法對 APHA、羥基價、酸價、及黏度進行測定。將該些的結果示於表 2。

【0103】 [表 2]

			實施例		比較例
			1-2	1-3	1-2
步驟 1	步驟名		（1-2-1）	（1-3-1）	
	AA		119	119	119
	化合物（A）	G2E4	196	196	196
	酸觸媒	MSA	8.3	8.3	8.3
	聚合抑制劑	$CuCl_2$	0.6	0.6	0.6
	有機溶媒	TOL	240	240	240
	羥基價（mgKOH/g）		98	98	98
	步驟名		（1-2-2）	（1-3-2）	
	AA		61		
	化合物（B）	ITA	72	72	72
	化合物（C）	BDOH	70		70
	化合物（D）	HBA		96	
	有機溶媒	TOL	67	67	67
	羥基價（mgKOH/g）		48	49	49
步驟 2	水洗		有	有	有
	中和		無	無	有
	總廢水量（g）		113	114	505
	收率（%）		100	100	59
反應產物	APHA		98	96	106
	酸價（mgKOH/g）		37.0	36.0	1.7
	黏度（mPa·s）		893	823	195

【0104】 於所述表 2 中，各原料的數字是指所裝入的 g 數，縮寫是指下文所述。收量一行的括弧內的數字是指收率（%）。

◆化合物（B）

·ITA：衣康酸（依達考尼斯（Itaconix）公司製造，源自可再

生資源的原料）

◆酸觸媒

·MSA：70%甲磺酸水溶液

◆化合物（C）

·BDOH：1,4-丁二醇（巴斯夫（BASF）公司製造，源自可再生資源的原料）

◆化合物（D）

·HBA：丙烯酸 4-羥基丁酯（大阪有機化學工業（股）製造）

◆聚合抑制劑

·$CuCl_2$：氯化銅

【0105】 1-6.評價結果

當將實施例 1-1 與比較例 1-1 對比時，實施例 1-1 中，收率為 100%，相對於此，比較例 1-1 中，進行中和處理，於中和時去除了酸性的丙烯酸酯等，因此收率降低至 88%。另外，實施例 1-1 中，總廢水量為 170 g，相對於此，比較例 1-1 中，廢水僅增加中和處理時的水層的量，總廢水量為 462 g。

接下來，當將實施例 1-2 及實施例 1-3 與比較例 1-2 對比時，實施例 1-2 及實施例 1-3 中，收率均為 100%，相對於此，比較例 1-3 中，進行中和處理，中和時去除了酸性的丙烯酸酯等，因此收率降低至 59%。另外，於實施例 1-2 及實施例 1-3 中，總廢水量分別為 113 g 及 114 g，相對於此，比較例 1-2 中，廢水僅增加中和處理時的水層的量，總廢水量為 505 g。

【0106】 2.實施例〔活性能量線硬化型組成物的製造〕

2-1.實施例 2-1

相對於實施例 1-1 中製造、於有機層的脫溶媒後獲得的丙烯酸酯混合物 100 重量份，添加作為（E-1）成分的 1-羥基-環己基-苯基酮（IGM Resins 公司製造 歐姆尼拉德（Omnirad）184，以下，稱為「Omn184」）5 份，於 60℃下攪拌、混合 3 小時而獲得組成物。

【0107】 2-2.實施例 2-2、實施例 2-3〔活性能量線硬化型無溶劑系組成物的製造〕

使用實施例 1-2、實施例 1-3 中製造、於有機層的脫溶媒後獲得的丙烯酸酯混合物，除此以外利用與實施例 2-1 相同的方法製造組成物。

【0108】 2-3.比較例 2-1〔活性能量線硬化型無溶劑系組成物的製造〕

使用比較例 1-1 中製造、於脫溶媒後獲得的丙烯酸酯混合物，除此以外利用與實施例 2-1 相同的方法製造組成物。

【0109】 2-4.比較例 2-2〔活性能量線硬化型水分散組成物的製造〕

使用比較例 1-2 中製造、於脫溶媒後獲得的丙烯酸酯混合物，除此以外利用與實施例 2-1 相同的方法製造組成物。

【0110】 3.硬化物評價方法

（1）試驗體的製造

使用所獲得的組成物，使用棒塗機塗敷於裁剪成 10 cm 見方

的東洋紡（股）製造的易接著 PET 膜〔科斯莫夏恩（Cosmoshine）（註冊商標）A4360，膜厚：100 μm。以下，稱為「A4360」〕，膜厚塗敷成 10 μm。

使用所得者，使用包括傳送帶的高壓水銀燈〔艾古非（Eye graphics）（股）製造的 H06-L41〕，於 UV-A 燈輸出照度為 80 W/cm、每一道次的照射強度為 290 mW/cm^2、照射能量為 250 mJ/cm^2 的條件下照射紫外線。

【0111】（2）硬化性

藉由指觸並利用以下的評價基準來評價於一道次後獲得的試驗體的硬化物。

○：表面無黏性。

×：表面有黏性。

【0112】（3）鉛筆硬度

依照 JIS K 5600-5-4，以 750 g 載荷進行評價。

【0113】4.評價結果

將評價結果示於表 3。

【0114】[表 3]

	實施例			比較例	
	2-1	2-2	2-3	2-1	2-2
硬化性	○	○	○	○	○
鉛筆硬度	2H	2H	2H	2H	2H

【0115】實施例 2-1～實施例 2-3 的組成物、及比較例 2-1 及比較例 2-2 的組成物的硬化性均優異，其硬化物的鉛筆硬度優異。

即，無論有無中和處理，由本發明獲得的包含丙烯酸酯的組

成物的硬化性及其硬化物的物性均不會降低。

根據以上的結果，藉由本發明，可防止產生環境負荷大的中和廢水，且可設為產業上有效的製造方法。

[產業上之可利用性]

【0116】 本發明的製造方法可將源自可再生資源的化合物作為原料以高收率獲得所期望的(甲基)丙烯酸酯混合物，所獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物相當於源自可再生資源的化合物，可大大有助於降低環境負荷。

藉由本發明的製造方法獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物均能夠作為硬化型組成物等的原料來使用，該硬化型組成物可較佳地用作油墨、塗佈劑、抗蝕劑、填充劑及成形材料等，可更佳地用作塗佈劑及油墨。

【符號說明】

【0117】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種(甲基)丙烯酸酯混合物的製造方法，依次實施下述步驟 1 及步驟 2，

◆步驟 1：實施下述步驟（1-1）、步驟（1-2）或步驟（1-3）的步驟

○步驟（1-1）：獲得包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液的步驟，所述包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液是藉由將(甲基)丙烯酸與（A）具有三個以上的羥基的醇於包含酸觸媒的有機溶媒中進行脫水酯化反應而獲得，且根據有機溶媒除外的固體成分計算出的羥基價為 1 mgKOH/g～80 mgKOH/g

○步驟（1-2）：依次實施下述步驟（1-2-1）及步驟（1-2-2）的步驟

·步驟（1-2-1）：將(甲基)丙烯酸與（A）具有三個以上的羥基的醇於包含酸觸媒的有機溶媒中進行脫水酯化反應，獲得根據有機溶媒除外的固體成分計算出的羥基價為 90 mgKOH/g～175 mgKOH/g 的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液的步驟

·步驟（1-2-2）：藉由於所述步驟（1-2-1）中獲得的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液中添加（B）二羧酸、（C）二醇及(甲基)丙烯酸並進行脫水酯化反應，獲得根據有機溶媒除外的固體成分計算出的羥基價為 70 mgKOH/g 以下的反應液的步驟

○步驟（1-3）：依次實施下述步驟（1-3-1）及步驟（1-3-2）的步驟

·步驟（1-3-1）：將(甲基)丙烯酸與（A）具有三個以上的羥基的醇於酸觸媒存在下進行脫水酯化反應，獲得根據有機溶媒除外的固體成分計算出的羥基價為 90 mgKOH/g～175 mgKOH/g 的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液的步驟

·步驟（1-3-2）：藉由於所述步驟（1-3-1）中獲得的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液中添加（B）二羧酸、及（D）(甲基)丙烯酸羥基烷基酯並進行脫水酯化反應，獲得根據有機溶媒除外的固體成分計算出的羥基價為 70 mgKOH/g 以下的反應液的步驟

◆步驟 2：僅利用水對步驟 1 中獲得的反應液僅進行水洗的步驟。

【請求項2】 如請求項 1 所述的(甲基)丙烯酸酯混合物的製造方法，其中於所述步驟（1-2）的步驟（1-2-2）中，相對於步驟（1-2-1）中獲得的反應液的羥基合計莫耳數的 1 莫耳，以 0.8 倍莫耳～50 倍莫耳的比例使用（B）二羧酸。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述的(甲基)丙烯酸酯混合物的製造方法，其中於所述步驟（1-2）的步驟（1-2-2）中，相對於（B）二羧酸的合計 1 莫耳，以 1 倍莫耳～50 倍莫耳的比例使用（C）二醇。

【請求項4】 如請求項 1 所述的(甲基)丙烯酸酯混合物的製造方法，其中於所述步驟（1-3）的步驟（1-3-2）中，相對於步驟（1-3-1）中獲得的反應液的羥基合計莫耳數的 1 莫耳，以 0.8 倍莫耳～50 倍莫耳的比例使用（B）二羧酸。

【請求項5】 如請求項 1 或 4 所述的(甲基)丙烯酸酯混合物的製造方法，其中於所述步驟（1-3）的步驟（1-3-2）中，相對於步驟（1-3-1）中獲得的反應液的剩餘(甲基)丙烯酸與（B）二羧酸的總莫耳數，以 1.0 倍莫耳～2.0 倍莫耳的比例使用（D）(甲基)丙烯酸羥基烷基酯。

【請求項6】 如請求項 1 至請求項 5 中任一項所述的(甲基)丙烯酸酯混合物的製造方法，其中所述（A）具有三個以上的羥基的醇、（B）二羧酸、（C）二醇及（D）(甲基)丙烯酸羥基烷基酯中的至少任一種化合物包含源自可再生資源的化合物。

【請求項7】 一種硬化型組成物的製造方法，是將依次實施下述步驟 1 及步驟 2 而獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物與（E）所述(甲基)丙烯酸酯混合物以外的乙烯性不飽和化合物〔以下，稱為「（E）成分」〕攪拌、混合，

◆步驟 1：實施下述步驟（1-1）、步驟（1-2）或步驟（1-3）的步驟

○步驟（1-1）：獲得包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液的步驟，所述包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液是藉由將(甲基)丙烯酸與（A）具有三個以上的羥基的醇於包含酸觸媒的有機溶媒中進行脫水酯化反應而獲得，且根據有機溶媒除外的固體成分計算出的羥基價為 1 mgKOH/g～80 mgKOH/g

○步驟（1-2）：依次實施下述步驟（1-2-1）及步驟（1-2-2）的步驟

·步驟（1-2-1）：將(甲基)丙烯酸與（A）具有三個以上的羥基的醇於包含酸觸媒的有機溶媒中進行脫水酯化反應，獲得根據有機溶媒除外的固體成分計算出的羥基價為 90 mgKOH/g～175 mgKOH/g 的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液的步驟

·步驟（1-2-2）：藉由於所述步驟（1-2-1）中獲得的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液中添加（B）二羧酸、（C）二醇及(甲基)丙烯酸並進行脫水酯化反應，獲得根據有機溶媒除外的固體成分計算出的羥基價為 70 mgKOH/g 以下的反應液的步驟

○步驟（1-3）：依次實施下述步驟（1-3-1）及步驟（1-3-2）的步驟

·步驟（1-3-1）：將(甲基)丙烯酸與（A）具有三個以上的羥基的醇於酸觸媒存在下進行脫水酯化反應，獲得根據有機溶媒除外的固體成分計算出的羥基價為 90 mgKOH/g～175 mgKOH/g 的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液的步驟

·步驟（1-3-2）：藉由於所述步驟（1-3-1）中獲得的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液中添加（B）二羧酸、及（D）(甲基)丙烯酸羥基烷基酯並進行脫水酯化反應，獲得根據有機溶媒除外的固體成分計算出的羥基價為 70 mgKOH/g 以下的反應液的步驟

◆步驟 2：僅利用水對步驟 1 中獲得的反應液僅進行水洗的步驟。

【請求項8】 如請求項 7 所述的硬化型組成物的製造方法，其中所述（A）具有三個以上的羥基的醇、（B）二羧酸、（C）二醇及（D）

(甲基)丙烯酸羥基烷基酯中的至少任一種化合物包含源自可再生資源的化合物。

【請求項9】 如請求項 7 或 8 所述的硬化型組成物的製造方法，其中對於依次實施所述步驟 1 及步驟 2 而獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物、以及包含作為（E）成分的（E-1）具有一個(甲基)丙烯醯基的化合物〔以下，稱為「（E-1）成分」〕及具有兩個以上的(甲基)丙烯醯基的化合物〔以下，稱為「（E-2）成分」〕的成分，

以包含(甲基)丙烯酸酯混合物 40 重量份～100 重量份、（E-1）成分 0 重量份～20 重量份、（E-2）成分 0 重量份～40 重量份的比例攪拌、混合。

【請求項10】 如請求項 7 至請求項 9 中任一項所述的硬化型組成物的製造方法，其中於依次實施所述步驟 1 後，將包含步驟 2 中獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物的有機層作為硬化型組成物的調配成分來使用。

【請求項11】 一種活性能量線硬化型組成物的製造方法，是將依次實施下述步驟 1 及步驟 2 而獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物、（E）成分、以及（F-1）光聚合起始劑攪拌、混合的製造方法，所述活性能量線硬化型組成物的製造方法中，相對於(甲基)丙烯酸酯混合物及（E）成分的合計 100 重量份，使用 0.01 重量份～20 重量份的（F-1）光聚合起始劑，

◆步驟 1：實施下述步驟（1-1）、步驟（1-2）或步驟（1-3）的步驟

○步驟（1-1）：獲得包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液的步驟，所述包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液是藉由將(甲基)丙烯酸與（A）具有三個以上的羥基的醇於包含酸觸媒的有機溶媒中進行脫水酯化反應而獲得，且根據有機溶媒除外的固體成分計算出的羥基價為 1 mgKOH/g～80 mgKOH/g

○步驟（1-2）：依次實施下述步驟（1-2-1）及步驟（1-2-2）的步驟

·步驟（1-2-1）：將(甲基)丙烯酸與（A）具有三個以上的羥基的醇於包含酸觸媒的有機溶媒中進行脫水酯化反應，獲得根據有機溶媒除外的固體成分計算出的羥基價為 90 mgKOH/g～175 mgKOH/g 的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液的步驟

·步驟（1-2-2）：藉由於所述步驟（1-2-1）中獲得的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液中添加（B）二羧酸、（C）二醇及(甲基)丙烯酸並進行脫水酯化反應，獲得根據有機溶媒除外的固體成分計算出的羥基價為 70 mgKOH/g 以下的反應液的步驟

○步驟（1-3）：依次實施下述步驟（1-3-1）及步驟（1-3-2）的步驟

·步驟（1-3-1）：將(甲基)丙烯酸與（A）具有三個以上的羥基的醇於酸觸媒存在下進行脫水酯化反應，獲得根據有機溶媒除外的固體成分計算出的羥基價為 90 mgKOH/g～175 mgKOH/g 的包含含羥基的(甲基)丙烯酸酯的反應液的步驟

·步驟（1-3-2）：藉由於所述步驟（1-3-1）中獲得的包含含羥

基的(甲基)丙烯酸酯的反應液中添加（B）二羧酸、及（D）(甲基)丙烯酸羥基烷基酯並進行脫水酯化反應，獲得根據有機溶媒除外的固體成分計算出的羥基價為 70 mgKOH/g 以下的反應液的步驟

◆步驟 2：僅利用水對步驟 1 中獲得的反應液僅進行水洗的步驟。

【請求項12】　如請求項 11 所述的活性能量線硬化型組成物的製造方法，其中所述（A）具有三個以上的羥基的醇、（B）二羧酸、（C）二醇及（D）(甲基)丙烯酸羥基烷基酯中的至少任一種化合物包含源自可再生資源的化合物。

【請求項13】　如請求項 11 或 12 所述的活性能量線硬化型組成物的製造方法，其中對於依次實施所述步驟 1 及步驟 2 而獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物、以及包含作為（E）成分的（E-1）成分及（E-2）成分的成分，

以包含(甲基)丙烯酸酯混合物 40 重量份～100 重量份、（E-1）成分 0 重量份～20 重量份、（E-2）成分 0 重量份～40 重量份的比例攪拌、混合。

【請求項14】　如請求項 11 至請求項 13 中任一項所述的活性能量線硬化型組成物的製造方法，其中於依次實施所述步驟 1 後，將包含步驟 2 中獲得的(甲基)丙烯酸酯混合物的有機層作為硬化型組成物的調配成分來使用。

【請求項15】　一種用於油墨的如請求項 11 至 14 中任一項所述的活性能量線硬化型組成物的製造方法。

【請求項16】　一種用於塗佈劑的如請求項11至14中任一項所述的活性能量線硬化型組成物的製造方法。