



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120019083 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 16

(21) 申请号 202380072210.9

(22) 申请日 2023.10.13

(30) 优先权数据

2022-165677 2022.10.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/037277 2023.10.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/080374 JA 2024.04.18

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

(72) 发明人 坂野豪 冈本真人

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 马倩 蔡晓茵

(51) Int.Cl.

C08F 2/40 (2006.01)

C08F 18/02 (2006.01)

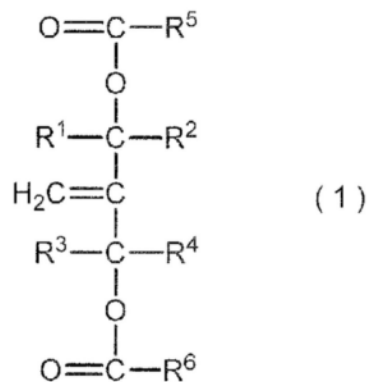
权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

组合物

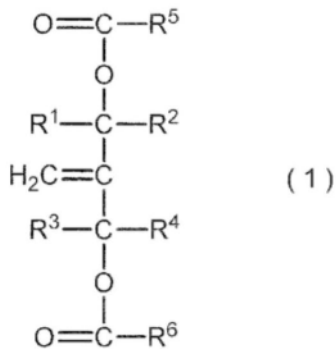
(57) 摘要

提供组合物,其包含具有聚合性的化合物,所述组合物的保存稳定性高且能够抑制保存时的金属腐蚀。组合物,其含有下述式(1)所示的不饱和化合物和有机卤化物,以上述不饱和化合物的含量为基准计的上述有机卤化物的卤素元素换算的含量为1质量ppm以上且10,000质量ppm以下。下述式(1)中,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>各自独立地为氢原子或碳原子数1~10的烷基。



1. 组合物,其含有下述式(1)所示的不饱和化合物和有机卤化物,  
以所述不饱和化合物的含量为基准计的所述有机卤化物的卤素元素换算的含量为1质量ppm以上且10,000质量ppm以下,

[化1]



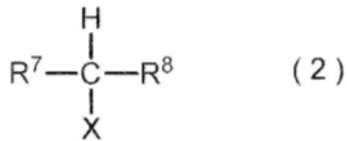
所述式(1)中, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 各自独立地为氢原子或碳原子数1~10的烷基。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述不饱和化合物的含量为95质量%以上。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中,以所述不饱和化合物的含量为基准计的无机卤化物的卤素元素换算的含量为10质量ppm以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的组合物,其中,所述有机卤化物包含下述式(2)所示的化合物,

[化2]



所述式(2)中,X为卤素原子; $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^8$ 满足下述条件A、条件B和条件C中的任一者,

条件A: $\text{R}^7$ 为 $\text{CR}^9\text{R}^{10}=\text{CR}^{11}$ -所示的基团,其中, $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 和 $\text{R}^{11}$ 各自独立地为氢原子、卤素原子、一价烃基或一价卤代烃基, $\text{R}^8$ 为氢原子、卤素原子、一价烃基或一价卤代烃基;

条件B: $\text{R}^7$ 为一价仲烃基或一价叔烃基、或者一价仲卤代烃基或一价叔卤代烃基, $\text{R}^8$ 为氢原子、卤素原子、一价烃基或一价卤代烃基;

条件C: $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^8$ 各自独立地为一价烃基或一价卤代烃基。

5. 根据权利要求4所述的组合物,其中,所述式(2)中的 $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^8$ 满足所述条件A。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的组合物,其中,所述有机卤化物包含具有碳-碳不饱和双键的化合物。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的组合物,其中,所述有机卤化物包含 $\text{C}_4\text{H}_5\text{X}_3$ 所示的化合物,其中,X为卤素原子。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的组合物,其用于合成聚合物。

## 组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及组合物。

### 背景技术

[0002] 2-亚甲基-1,3-丙二醇二乙酸酯(以下也称为“MPDac”)被用作例如乙烯-乙烯醇共聚物(以下也称为“EVOH”)的改性剂(共聚单体)等(参照专利文献1)。将乙烯与乙烯基酯与MPDac的共聚物皂化而得到的MPDac改性EVOH与非改性的EVOH相比能够维持良好的阻隔性且提高成型加工性。使用MPDac中的一部分原子被取代的化合物时,也能够发挥出同样的效果。以下,也将MPDac和MPDac中的一部分原子被取代的化合物一并称为“MPDac等”。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2014-34647号公报

### 发明内容

[0006] 发明所要解决的问题

[0007] MPDac等如上所述是具有聚合性的化合物,在保存时,为了抑制聚合反应等而添加阻聚剂。在使用MPDac等进行聚合之前,需要去除所添加的阻聚剂。但是,MPDac等的沸点高达200℃以上。因此,为了在低温下从MPDac等中去除阻聚剂,需要使用减压蒸馏的设备,生产效率低。

[0008] 与此相对,本发明人等发现:在保存时,有机卤化物对于MPDac等发挥出阻聚剂那样的作用,另一方面,在进行MPDac等的聚合反应的较高温度下,即便不去除有机卤化物,也会发生MPDac等的良好聚合反应。另外,有机卤化物的含量多的组合物在保存时,有时会导致金属容器的腐蚀。

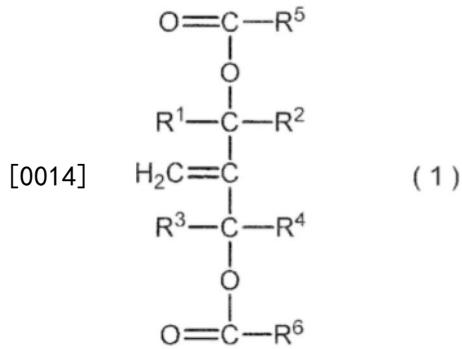
[0009] 本发明是基于这种情况而进行的,其目的在于,提供包含具有聚合性的化合物的组合物,所述组合物的保存稳定性高且也能够抑制保存时的金属腐蚀。

[0010] 用于解决问题的手段

[0011] 上述目的通过提供下述技术方案来达成。

[0012] [1]组合物,其含有下述式(1)所示的不饱和化合物和有机卤化物,以上述不饱和化合物的含量为基准计的上述有机卤化物的卤素元素换算的含量为1质量ppm以上且10,000质量ppm以下;

[0013] [化1]



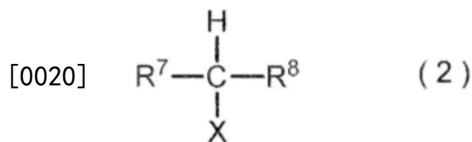
[0015] (上述式(1)中,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 各自独立地为氢原子或碳原子数1~10的烷基。)

[0016] [2]根据[1]的组合物,其中,上述不饱和化合物的含量为95质量%以上;

[0017] [3]根据[1]或[2]的组合物,其中,以上述不饱和化合物的含量为基准计的无机卤化物的卤素元素换算的含量为10质量ppm以下;

[0018] [4]根据[1]~[3]中任一项的组合物,其中,上述有机卤化物包含下述式(2)所示的化合物;

[0019] [化2]



[0021] (上述式(2)中, X为卤素原子。 $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^8$ 满足下述条件A、条件B和条件C中的任一者。

[0022] 条件A: $\text{R}^7$ 为 $\text{CR}^9\text{R}^{10}=\text{CR}^{11}$ - ( $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 和 $\text{R}^{11}$ 各自独立地为氢原子、卤素原子、一价烷基或一价卤代烷基)所示的基团。 $\text{R}^8$ 为氢原子、卤素原子、一价烷基或一价卤代烷基。

[0023] 条件B: $\text{R}^7$ 为一价仲烷基或一价叔烷基、或者一价仲卤代烷基或一价叔卤代烷基。 $\text{R}^8$ 为氢原子、卤素原子、一价烷基或一价卤代烷基。

[0024] 条件C: $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^8$ 各自独立地为一价烷基或一价卤代烷基。)

[0025] [5]根据[4]的组合物,其中,上述式(2)中的 $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^8$ 满足上述条件A;

[0026] [6]根据[1]~[5]中任一项的组合物,其中,上述有机卤化物包含具有碳-碳不饱和和双键的化合物;

[0027] [7]根据[1]~[6]中任一项的组合物,其中,上述有机卤化物包含 $\text{C}_4\text{H}_5\text{X}_3$  (X为卤素原子)所示的化合物;

[0028] [8]根据[1]~[7]中任一项的组合物,其用于合成聚合物。

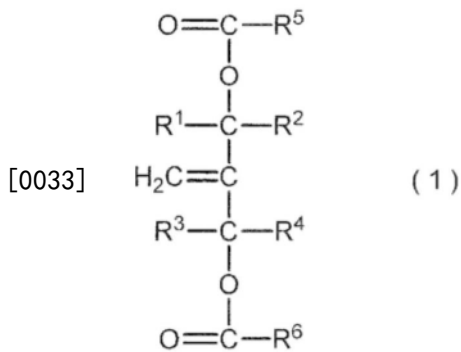
[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明,可提供包含具有聚合性的化合物的组合物,所述组合物的保存稳定性高且也能够抑制保存时的金属腐蚀。

### 具体实施方式

[0031] 本发明的组合物含有下述式(1)所示的不饱和化合物(以下也称为“不饱和化合物(A)”)和有机卤化物(以下也称为“有机卤化物(B)”),以上述不饱和化合物(A)的含量为基准计的上述有机卤化物(B)的卤素元素换算的含量为1质量ppm以上且10,000质量ppm以下。

[0032] [化3]



[0034] 上述式(1)中, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 各自独立地为氢原子或碳原子数1~10的烷基。

[0035] 本发明的组合物为包含具有聚合性的化合物的组合物,其保存稳定性高且也能够抑制保存时的金属腐蚀。其原因尚不确定,但可推测是因为:有机卤化物(B)在保存不饱和化合物(A)时如阻聚剂那样地发挥功能,并且,不会过量存在会导致金属腐蚀的有机卤化物(B)。另外,在该组合物中,在将该组合物供于聚合反应而不进行蒸馏等精制操作(有机卤化物(B)的去除操作)的情况下,会发生良好的聚合反应。可认为这是因为:有机卤化物(B)在一般的保存环境的温度下(例如室温下)充分发挥出抑制不饱和化合物(A)的聚合反应的效果,但在例如80℃以上的进行聚合反应的温度下,几乎不会发挥出抑制聚合反应的效果。可推测其原因在于,在一般的保存环境的温度下,有机卤化物(B)的至少一部分以稳定性高的自由基的形式而存在,通过捕捉因热、光、氧等而产生的不饱和化合物(A)的自由基而像阻聚剂那样地发挥功能,但在高温下,有机卤化物(B)的自由基的稳定性相对变低等。

[0036] 以下,针对本发明的组合物的各成分等进行具体说明。

[0037] (不饱和化合物(A))

[0038] 不饱和化合物(A)为上述式(1)所示的化合物。上述式(1)中, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 各自独立地为氢原子或碳原子数1~10的烷基。

[0039] 作为上述式(1)中的 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 所示的碳原子数1~10的烷基,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基等。作为碳原子数1~10的烷基,优选为碳原子数1~3的烷基。

[0040] 上述式(1)的 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 优选为氢原子或碳原子数1~3的烷基,更优选为氢原子。

[0041] 上述式(1)的 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 分别优选为氢原子或碳原子数1~3的烷基,更优选为碳原子数1~3的烷基,进一步优选为甲基。

[0042] 上述式(1)的 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 为氢原子, $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 为甲基时,不饱和化合物(A)为2-亚甲基-1,3-丙二醇二乙酸酯(MPDAc)。不饱和化合物(A)可以使用1种或2种以上。

[0043] 作为本发明的组合物中的不饱和化合物(A)的含量,没有特别限定,例如可以为10质量%以上、30质量%以上、50质量%以上、70质量%以上或90质量%以上,优选为95质量%以上,更优选为99质量%以上,进一步优选为99.5质量%以上,特别优选为99.9质量%以上。不饱和化合物(A)在本发明的组合物中占据大部分时,该组合物可特别适合地用作单体原料。该组合物中的不饱和化合物(A)的含量可以为99.9999质量%以下,也可以为99.999质量%以下或99.99质量%以下。

[0044] 不饱和化合物(A)可利用现有公知的方法来制造。具体而言,可通过使2-亚甲基-

1,3-丙二醇与乙酸酐发生反应的方法、使乙酸 $\beta$ -甲基烯丙酯在金属催化剂和氧气气氛下与乙酸发生反应的方法等来合成不饱和化合物(A)。

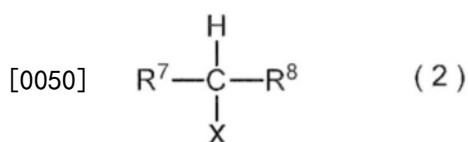
[0045] (有机卤化物(B))

[0046] 有机卤化物(B)只要是包含卤素的有机物就没有特别限定。作为有机卤化物(B)所具有的卤素,可列举出氟、氯、溴、碘等,优选为氯。即,有机卤化物(B)优选为有机氯化物。有机卤化物(B)例如可以由碳原子、氢原子和卤素原子构成,也可以由碳原子、氢原子和氯原子构成。

[0047] 有机卤化物(B)优选具有在1个碳原子上键合有至少1个氢原子和至少1个卤素原子(优选为氯原子)的结构(X-C-H:X为卤素原子)。在这种结构中,C-H键的解离能低。因此,容易由具有这种结构的有机卤化物(B)生成自由基,且所生成的自由基的稳定性较高,因此,保存稳定性进一步提高。

[0048] 有机卤化物(B)优选包含下述式(2)所示的化合物,更优选为下述式(2)所示的化合物。

[0049] [化4]



[0051] 上述式(2)中,X为卤素原子。 $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^8$ 满足下述条件A、条件B和条件C中的任一者。

[0052] 条件A: $\text{R}^7$ 为 $\text{CR}^9\text{R}^{10}=\text{CR}^{11}$ - ( $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 和 $\text{R}^{11}$ 各自独立地为氢原子、卤素原子、一价烷基或一价卤代烷基)所示的基团。 $\text{R}^8$ 为氢原子、卤素原子、一价烷基或一价卤代烷基。

[0053] 条件B: $\text{R}^7$ 为一价仲烷基或一价叔烷基、或者一价仲卤代烷基或一价叔卤代烷基。 $\text{R}^8$ 为氢原子、卤素原子、一价烷基或一价卤代烷基。

[0054] 条件C: $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^8$ 各自独立地为一价烷基或一价卤代烷基。

[0055] 作为上述式(2)中的X、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 和 $\text{R}^{11}$ 所示的卤素原子,可列举出氟原子、氯原子、溴原子等,优选为氯原子。

[0056] 作为上述式(2)中的 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 和 $\text{R}^{11}$ 所示的一价烷基,可以为脂肪族烷基和芳香族烷基中的任一者,优选为脂肪族烷基。作为脂肪族烷基,可列举出烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、环炔基等,优选为烷基或烯基,更优选为烷基。作为烷基,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基等。作为烯基,可列举出乙烯基、丙烯基等。作为一价烷基的碳原子数,优选为1~6,更优选为1~4。

[0057] 作为上述式(2)中的 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 和 $\text{R}^{11}$ 所示的一价卤代烷基,可列举出上述一价烷基所具有的至少1个氢原子被卤素原子(优选为氯原子)取代的基团。作为一价卤代烷基的碳原子数,优选为1~6,更优选为1~4。

[0058] 作为上述式(2)中的 $\text{R}^7$ 所示的一价仲烷基或一价叔烷基,可列举出仲烷基或叔烷基、仲烯基或叔烯基等仲脂肪族烷基或叔脂肪族烷基,优选为仲烷基或叔烷基。作为仲烷基,可列举出异丙基、仲丁基等。作为叔烷基,可列举出叔丁基、叔戊基等。作为一价仲烷基或一价叔烷基的碳原子数,优选为3~6。

[0059] 作为上述式(2)中的 $\text{R}^7$ 所示的一价仲卤代烷基或一价叔卤代烷基,可列举出上述一价仲烷基或一价叔烷基所具有的至少1个氢原子被卤素原子(优选为氯原子)取代的基

团。作为一价仲卤代烃基或一价叔卤代烃基的碳原子数,优选为3~6。

[0060] 上述式(2)中的 $R^7$ 和 $R^8$ 可以满足上述条件A、条件B和条件C之中的多个。

[0061] 满足上述条件A的有机卤化物(B)是从X-C-H的结构中解离出H(氢原子)时会产生烯丙基自由基的化合物。由于烯丙基自由基的稳定性高,因此,通过使用这种形态的有机卤化物(B),从而能够提高保存稳定性。

[0062] 在满足上述条件A的形态下, $R^8$ 优选为氢原子。 $R^9$ 和 $R^{10}$ 优选为氢原子或卤素原子,更优选为氢原子或氯原子。 $R^{11}$ 优选为一价烃基或一价卤代烃基,更优选为烷基或卤代烷基,进一步优选为甲基或卤代甲基,更进一步优选为甲基或氯甲基。 $R^{11}$ 的碳原子数优选为1~4,更优选为1或2,进一步优选为1。

[0063] 作为满足上述条件A的有机卤化物(B),可列举出1,1,3-三氯-2-甲基-1-丙烯、3-氯-2-甲基-1-丙烯、3-氯-2-氯甲基-1-丙烯、3-氯-1-丙烯、3-氯-1-丁烯、1,1,3-三氯-1-丁烯、1,3,4-三氯-1-丁烯、1,3,3-三氯-2-丁烯等。

[0064] 满足上述条件B的有机卤化物(B)是具有从X-C-H的结构中解离出H(氢原子)时所产生的碳自由基与大体积的一价仲烃基或一价叔烃基、或者一价仲卤代烃基或一价叔卤代烃基( $R^7$ )相邻这一结构的化合物。该碳自由基因立构位阻而难以与其它化合物发生反应。因此,在使用这种形态的有机卤化物(B)的情况下,也能够提高保存稳定性。

[0065] 在满足上述条件B的形态下, $R^7$ 优选为一价仲烃基或一价仲卤代烃基。另外, $R^7$ 也优选为一价仲卤代烃基或一价叔卤代烃基。 $R^7$ 更优选为仲卤代烷基或仲卤代烯基,更优选为仲卤代烷基或仲氯化烯基。 $R^7$ 的碳原子数优选为3~6,更优选为3或4,进一步优选为3。 $R^8$ 优选为氢原子。

[0066] 作为满足上述条件B的有机卤化物(B),可列举出1,2,3-三氯-2-甲基丙烷、1-氯-2-甲基丙烷、1-氯-2,2-二甲基丙烷、1-氯-2-乙基丁烷、2-乙基-1-氯戊烷、1,1,3-三氯-2-甲基-1-丙烯、3-氯-2-氯甲基-1-丙烯等。

[0067] 满足上述条件C的有机卤化物(B)是从X-C-H的结构中解离出H(氢原子)时会产生仲自由基的化合物。仲自由基的稳定性也充分高,因此,通过使用这种形态的有机卤化物(B),从而能够提高保存稳定性。

[0068] 在满足上述条件C的形态下, $R^7$ 和 $R^8$ 优选为烷基或卤代烷基,更优选为烷基或氯化烷基。 $R^7$ 和 $R^8$ 的碳原子数优选为1~3,更优选为1或2。

[0069] 作为满足上述条件C的有机卤化物(B),可列举出2-氯丁烷、2-氯-2-甲基丁烷、2-氯丙烷、3-氯戊烷、3-氯-1-戊烯等。

[0070] 这些之中,从能够特别发挥出良好的保存稳定性等观点出发,有机卤化物(B)优选为上述式(2)所示的化合物之中 $R^7$ 和 $R^8$ 满足上述条件A的化合物。有机卤化物(B)可以满足上述条件B,更优选满足上述条件A和上述条件B这两者。

[0071] 有机卤化物(B)也优选包含具有碳-碳不饱和双键的化合物。这种有机卤化物也因生成的自由基的稳定性高等而能够发挥出良好的保存稳定性。作为具有碳-碳不饱和双键的化合物,在上述式(2)所示的化合物之中,除具有碳-碳不饱和双键的化合物(代表而言,是 $R^7$ 和 $R^8$ 满足上述条件A的化合物)之外,可列举出4-氯-1-丁烯、1,4-二氯-1-丁烯、4-氯-1,3-丁二烯、氯乙烯等。

[0072] 有机卤化物(B)也优选包含 $C_4H_5X_3$ (X为卤素原子)所示的化合物,也优选为 $C_4H_5X_3$ 所

示的化合物。通过使用这种有机卤化物(B),从而特别良好地发挥出保存稳定性高且也能够抑制保存时的金属腐蚀的本发明效果。作为这种有机卤化物,可列举出1,1,3-三氯-2-甲基-1-丙烯、1,1,3-三氯-1-丁烯、1,3,4-三氯-1-丁烯、1,3,3-三氯-2-丁烯等。

[0073] 本发明的组合中,以不饱和化合物(A)的含量为基准计的有机卤化物(B)的卤素元素换算的含量为1质量ppm以上且10,000质量ppm以下。上述卤化物(B)的含量下限有时也优选为10质量ppm,更优选为30质量ppm,进一步优选为50质量ppm,更进一步优选为100质量ppm、200质量ppm、300质量ppm、400质量ppm或500质量ppm。通过使卤化物(B)的含量为上述下限以上,从而能够提高该组合物的保存稳定性。上述卤化物(B)的含量上限有时也优选为5,000质量ppm,更优选为3,000质量ppm,进一步优选为2,500质量ppm,更进一步优选为2,200质量ppm、2,000质量ppm、1,600质量ppm、1,300质量ppm或1,000质量ppm。通过使卤化物(B)的含量为上述上限以下,从而能够抑制该组合物在保存时的金属(金属容器等)的腐蚀。另外,在卤化物(B)的含量为上述上限以下的情况下,也存在该组合物的异味降低、处理性提高的优点。

[0074] 作为本发明的组合物中的不饱和化合物(A)与有机卤化物(B)的总含量,优选为95质量%以上,更优选为99质量%以上,进一步优选为99.5质量%以上,特别优选为99.9质量%以上。该组合物中的不饱和化合物(A)与有机卤化物(B)的总含量可以为100质量%,也可以为99.9999质量%以下、99.999质量%以下或99.99质量%以下。在这种情况下,该组合物可特别适合地用作单体原料。

[0075] 有机卤化物(B)可通过现有公知的方法来制造。有机卤化物(B)也可以使用市售品。有机卤化物(B)可以使用1种或2种以上。

[0076] (其它成分)

[0077] 本发明的组合物可以还包含除不饱和化合物(A)和有机卤化物(B)之外的其它成分。作为其它成分,可列举出溶剂、无机卤化物、水等。

[0078] 作为无机卤化物,可列举出氯、盐酸、氯化钠等。其中,在本发明的组合物中,以不饱和化合物(A)的含量为基准计的无机卤化物的卤素元素换算的含量优选为10质量ppm以下,更优选为3质量ppm以下,进一步优选为1质量ppm以下,实质上可以为0质量ppm。本发明的组合物中,优选不含无机卤化物。像这样,在无机卤化物的含量少的情况下,金属的腐蚀进一步降低。

[0079] 另外,本发明的组合物中,水的含量优选为10,000质量ppm以下,更优选为2,000质量ppm以下、1,000质量ppm以下、500质量ppm以下、100质量ppm以下或50质量ppm以下。在该组合物包含水的情况下,有时因不饱和化合物(A)的水解反应而产生羧酸,有机卤化物(B)的一部分发生分解,产生会导致金属腐蚀的氯离子。因此,在水的含量为上述上限以下的情况下,金属的腐蚀进一步降低。

[0080] (制备方法)

[0081] 本发明的组合物的制备方法没有特别限定,可利用现有公知的方法来进行。典型而言,可通过对不饱和化合物(A)添加规定量的有机卤化物(B)来制备该组合物。

[0082] (用途等)

[0083] 本发明的组合物可用于作为MPDAc等的用途而现有公知的各种用途。尤其是,该组合物可适合地用于合成聚合物。即,可以用作将该组合物中包含的不饱和化合物(A)作为单

体的聚合材料。该组合物可以是聚合用组合物。尤其是,该组合物可适合地用作制造改性乙烯-乙烯基酯共聚物(改性EVOH)时的材料(聚合用组合物)。在将该组合物用于合成聚合物的情况下,即便不通过精制操作来降低有机卤化物(B)的含量,也会发生良好的聚合反应。因此,使用该组合物进行的聚合物的制造方法的生产率也高。

[0084] 改性EVOH可通过例如具备下述工序的制造方法来获得,所述工序是:使本发明的组合物中包含的不饱和化合物(A)、乙烯和乙烯基酯进行共聚的工序;以及将所得共聚物进行皂化的工序。这种改性EVOH具有与非改性的EVOH相比能够维持良好的阻隔性且提高拉伸性和收缩性的特征。另外,通过这种制造方法而得到的改性EVOH在聚合物中不含氯原子。因此,也存在对该改性EVOH进行熔融混炼并再利用时不产生盐酸、容易再利用的优点。关于使用以规定比率包含本发明的不饱和化合物(A)和有机卤化物(B)的组合物而制造的改性EVOH,在聚合物中不含氯原子或即便包含氯原子也为极微量,因此,存在熔融混炼中的再利用性优异的特征。

[0085] 实施例

[0086] 以下,列举出实施例来详细说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0087] 以下示出实施例和比较例中使用的化合物。

[0088] • 不饱和化合物(A)

[0089] MPDAc: 下述式(A1)所示的化合物

[0090] • 有机卤化物(B)

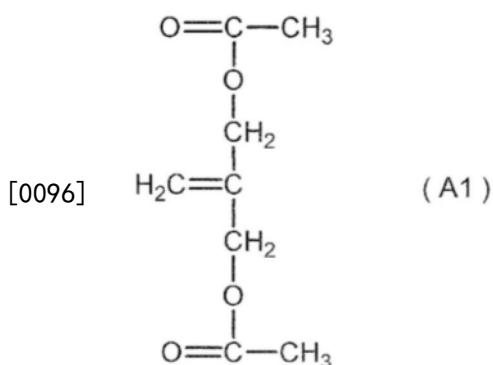
[0091] B1: 1,1,3-三氯-2-甲基-1-丙烯(下述式(B1)所示的化合物:上述式(2)中的 $R^7$ 为 $CCl_2=C(CH_3)-$ 、 $R^8$ 为氢原子、X为氯原子的化合物)

[0092] B2: 3-氯-2-氯甲基-1-丙烯(下述式(B2)所示的化合物:上述式(2)中的 $R^7$ 为 $CH_2=C(CH_2Cl)-$ 、 $R^8$ 为氢原子、X为氯原子的化合物)

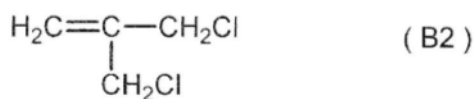
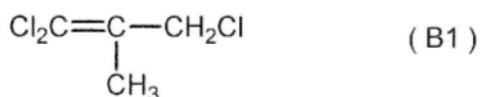
[0093] B3: 1,2,3-三氯-2-甲基丙烷(下述式(B3)所示的化合物:上述式(2)中的 $R^7$ 为 $CH_2Cl-CCl(CH_3)-$ 、 $R^8$ 为氢原子、X为氯原子的化合物)

[0094] B4: 2-氯丁烷(下述式(B4)所示的化合物:上述式(2)中的 $R^7$ 为 $CH_3-$ 、 $R^8$ 为 $CH_3CH_2-$ 、X为氯原子的化合物)

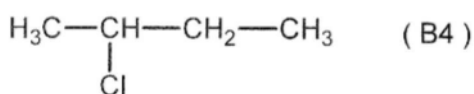
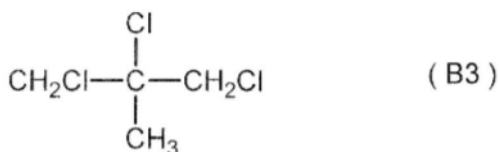
[0095] [化5]



[0097] [化6]



[0098]



[0099] 有机卤化物(B1)使用按照公知文献(博士论文标题: INVESTIGATION OF THE REACTIONS OF 1,1,3-TRICHLORO-2-METHYL-1-PROPENE AND RELATED COMPOUNDS WITH CERTAIN AROMATICS、1955年、作者: HDEIPLEDGER, JR.)的制法而制造的物质。

[0100] 有机卤化物(B2)和有机卤化物(B4)使用东京化成工业公司销售的试剂。

[0101] 有机卤化物(B3)使用按照公知文献(标题: Identification of the higher-boiling products resulting from chlorination of isobutylene) Chemické Zvesti 第27卷第3号第355页-358页(1973年)而制造的物质。

[0102] 另外, MPDAc和有机卤化物(B1)~(B4)在使用氮气鼓泡或分子筛3A将水分率降低至10ppm以下后再用于各实施例和比较例。

[0103] [实施例1]

[0104] (1) 40℃、1个月后的保存稳定性试验

[0105] 向气相色谱仪(分析设备: GC-2014(岛津制作所公司制)、检测器: FID(氢火焰离子化型检测器)、柱: Rxi-5ms(长度30m、膜厚0.25μm、内径0.25mm、RESTEK公司制)、分析条件: 气化室温度: 230℃、检测器温度: 300℃、升温条件: 在50℃下保持3分钟后, 以10℃/分钟升温至250℃后, 在250℃下保持10分钟)中注入将MPDAc用乙腈稀释100倍而得到的溶液, 测定在12.1分钟的保留时间处检测到的MPDAc的峰面积。接着, 将MPDAc 99.90质量份与有机卤化物(B1) 0.10质量份在空气中、23℃下进行混合, 得到实施例1的混合液(组合物)。所得混合液中的以MPDAc的含量为基准计的有机卤化物(B1)的卤素元素换算的含量为673质量ppm。将该混合液的一部分取出并同样进行稀释, 将稀释液注入至气相色谱仪中, 测定MPDAc的峰面积。根据峰面积比(混合液的MPDAc峰面积/MPDAc单独液的MPDAc峰面积)来确定混合液的MPDAc含量。将保存前的混合液的MPDAc含量示于表1。接着, 将混合液封入至100mL的玻璃瓶中。需要说明的是, 在封入前取出1mL的混合液, 进行上述保存前的混合液的MPDAc含量的测定。将封入至玻璃瓶中的混合液在40℃的恒温槽内保存1个月。在保存后, 恢复至23℃, 利用相同的条件将混合液稀释。将稀释液注入至气相色谱仪中, 测定MPDAc的峰面积。根据

峰面积比(保存后的混合液的MPDac峰面积/未进行保存试验的MPDac单独液的MPDac峰面积)来确定在40℃下保存1个月后的MPDac含量。将保存后的混合液的MPDac含量示于表1。另外,求出保存后的混合液的MPDac含量相对于保存前的混合液的MPDac含量的百分率来作为未分解的MPDac的比率。将结果示于表1。如表1所示那样,即便在40℃下保存1个月后,未分解的MPDac的比率也高。

[0106] (2) 铁容器的耐腐蚀性试验

[0107] 向通过上述(1)而制作的MPDac与有机卤化物的混合液100质量份中进一步添加水0.2质量份,在40℃下在铁制的20L容量的桶罐中保管1个月。将保管1个月后的混合液0.5g投入至特氟隆(注册商标)制压力容器中,向其中添加浓硝酸5mL,在室温下使其分解30分钟。其后盖上盖子,利用湿式分解装置(ACTAC公司制:“MWS-2”)在150℃下加热10分钟,接着,在180℃下加热5分钟,由此进行分解,其后冷却至室温。将该处理液转移至50mL的容量瓶(TPX公司制)中,用纯水进行定容。针对该溶液,利用ICP发光分光分析装置(Perkin Elmer公司制的“OPTIMA4300DV”)来进行铁元素含量的分析。根据铁含量,按照下述基准来评价耐腐蚀性。

[0108] A: 小于5ppm

[0109] B: 5ppm以上且小于10ppm

[0110] C: 10ppm以上

[0111] 将结果示于表1。混合液中的铁含量小于5ppm,未确认到铁的腐蚀。

[0112] (3) 聚合性评价

[0113] (3-1) 改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的合成

[0114] 将99.90质量份的MPDac与0.10质量份的有机卤化物(B-1)混合,制备MPDac混合液(组合物)。向具备夹套、搅拌机、氮气导入口、乙烯导入口和引发剂添加口的250L加压反应槽中投入乙酸乙烯酯(以下有时称为VAc)100kg、甲醇(以下有时称为MeOH)10kg、上述MPDac混合液2.9kg,在升温至60℃后,氮气鼓泡30分钟,对反应槽内进行氮气置换。接着,以反应槽压力(乙烯压力)成为4.9MPa的方式导入乙烯。将反应槽内的温度调整至60℃后,以甲醇溶液的形式添加作为引发剂的60g 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(和光纯药工业公司制的“V-65”),开始聚合。在聚合中,将乙烯压力维持至4.9MPa,将聚合温度维持至60℃。在6小时,在VAc的聚合率达到45%时,进行冷却而停止聚合。敞开反应槽并进行脱乙烯后,鼓入氮气来完全进行脱乙烯。接着,在减压下去除未反应的VAc后,向通过共聚而导入有源自MPDac的结构单元的改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(以下有时称为改性EVAc)中添加MeOH,制成20质量%MeOH溶液。

[0115] (3-2) 改性EVAc的皂化

[0116] 向具备夹套、搅拌机、氮气导入口、回流冷凝器和溶液添加口的500L反应槽中投入(3-1)中得到的改性EVAc的20质量%MeOH溶液。边向该溶液中吹入氮气边升温至60℃,以2当量的MeOH溶液的形式添加相对于改性EVAc中的乙酸乙烯酯单元为0.5等量的氢氧化钠。在氢氧化钠MeOH溶液的添加结束后,将体系内温度保持至60℃,边蒸馏去除乙酸甲酯和MeOH边搅拌2小时,进行皂化反应。其后,添加乙酸来停止皂化反应。其后,边在60~80℃下加热搅拌,边添加离子交换水,使MeOH馏出至反应槽外,使改性乙烯-乙烯醇共聚物(以下有时称为改性EVOH)析出。收集所析出的改性EVOH,利用搅拌器进行粉碎。将所得改性EVOH粉

未投入至1g/L的乙酸水溶液(浴比为20:水溶液相对于粉末1kg为20L的比例)中,搅拌清洗2小时。将其脱液,进一步投入至1g/L的乙酸水溶液(浴比为20)中,搅拌清洗2小时。将其脱液后投入至离子交换水(浴比为20)中,进行2小时的搅拌清洗并脱液,将该操作反复3次来进行精制。接着,在含有乙酸0.5g/L和乙酸钠0.1g/L的水溶液10L中搅拌浸渍4小时后,进行脱液,使其在60℃下干燥16小时,由此得到改性EVOH的粗干燥物。所得改性EVOH的熔体流动速率(MFR)(190℃、2160g载荷下)为8.0g/10分钟。

[0117] (3-3) 改性EVAc中的各结构单元的含量

[0118] 改性EVAc中的乙烯单元含有率、源自乙酸乙烯酯的结构单元的含量和源自MPDAc的结构单元的含量通过对皂化前的改性EVAc进行<sup>1</sup>H-NMR测定来计算。首先,将(3-1)中得到的改性EVAc的MeOH溶液取样出少量,在离子交换水中使改性EVAc析出。收集析出物,在真空下在60℃下使其干燥,由此得到改性EVAc的干燥品。接着,将所得改性EVAc的干燥品溶解于包含四甲基硅烷作为内标物质的二甲基亚砷(DMSO)-d<sub>6</sub>中,使用500MHz的<sup>1</sup>H-NMR(日本电子公司制):

[0119] “GX-500”)在80℃下进行测定。

[0120] 改性EVAc的<sup>1</sup>H-NMR谱图中的各峰如下那样地归属。

[0121] • 0.6~1.0ppm:末端部位乙烯单元的亚甲基质子(4H)

[0122] • 1.0~1.85ppm:中间部位乙烯单元的亚甲基质子(4H)、源自MPDAc的结构单元的主链部位亚甲基质子(2H)、乙酸乙烯酯单元的亚甲基质子(2H)

[0123] • 1.85~2.1ppm:源自MPDAc的结构单元的甲基质子(6H)和乙酸乙烯酯单元的甲基质子(3H)

[0124] • 3.7~4.1ppm:源自MPDAc的结构单元的侧链部位亚甲基质子(4H)

[0125] • 4.4~5.3ppm:乙酸乙烯酯单元的次甲基质子(1H)

[0126] 按照上述归属,将0.6~1.0ppm的积分值设为x,将1.0~1.85ppm的积分值设为y,将3.7~4.1ppm的积分值设为z,将4.4~5.3ppm的积分值设为w时,乙烯单元的含量(a:摩尔%)、乙烯基酯单元的含量(b:摩尔%)和源自MPDAc的结构单元的含量(c:摩尔%)分别按照下式来计算。

[0127]  $a = (2x + 2y - z - 4w) / (2x + 2y + z + 4w) \times 100$

[0128]  $b = 8w / (2x + 2y + z + 4w) \times 100$

[0129]  $c = 2z / (2x + 2y + z + 4w) \times 100$

[0130] 通过上述方法而算出的结果是:改性EVAc的乙烯单元的含量(a)为38.0摩尔%、乙烯基酯单元的含量(b)为60.5摩尔%、源自MPDAc的结构单元的含量(c)为1.5摩尔%。改性EVAc中的a、b和c的值与皂化处理后的改性EVOH中的a、b和c的值相同。

[0131] (4) 改性EVOH的皂化度

[0132] 针对皂化后的改性EVOH,也同样地进行<sup>1</sup>H-NMR测定。将上述(3-2)中得到的改性EVOH的粗干燥物溶解于包含四甲基硅烷作为内标物质、包含四氟乙酸(TFA)作为添加剂的二甲基亚砷(DMSO)-d<sub>6</sub>中,使用500MHz的<sup>1</sup>H-NMR(日本电子公司制:“GX-500”),在80℃下进行测定。经<sup>1</sup>H-NMR测定的结果可以明确:由于1.85~2.1ppm的峰强度大幅减少,因此,在改性EVOH中的源自乙酸乙烯酯的酯基被皂化的基础上,源自MPDAc的结构单元中包含的酯基也被皂化而形成羟基。皂化度根据乙酸乙烯酯单元的甲基质子(1.85~2.1ppm)与乙烯醇单

元的次甲基质子 (3.15 ~ 4.15ppm) 的峰强度比来计算。实施例1的改性EVOH的皂化度为99.9摩尔%以上。

[0133] 根据上述结果可以确认:使用对于MPDac而言包含少量有机卤化物的混合液(组合物),能够得到改性EVOH。

[0134] [实施例2~7、比较例1、2]

[0135] 在MPDac与有机卤化物的混合液(组合物)的组成中,如表1那样地变更有机卤化物的种类以及MPDac与有机卤化物的混合比,除此之外,与实施例1同样地进行保存稳定性试验和耐腐蚀性试验。比较例1中未使用有机卤化物。将结果示于表1。

[0136] 需要说明的是,实施例1~7和比较例1、2的各混合液(组合物)中,以MPDac的含量为基准计的无机卤化物的卤素元素换算的含量均为0质量ppm。

[0137]

[表1]

	组成						保存稳定性试验			耐腐蚀性试验	
	MPDac	有机卤化物			无机卤化物	保存前	保存后		未分解MPDacの比率		
		混合比	种类	混合比			卤素元素换算含量	MPDac含量			质量%
实施例1	99.90	B1	0.10	673	0	99.90	97.07	97.2	A		
实施例2	99.70	B1	0.30	2,020	0	99.70	98.22	98.5	A		
实施例3	99.95	B1	0.05	337	0	99.95	96.79	96.8	A		
实施例4	99.995	B1	0.005	34	0	99.995	96.53	96.5	A		
实施例5	99.88	B2	0.12	673	0	99.88	96.85	97.0	A		
实施例6	99.90	B3	0.10	673	0	99.90	96.87	97.0	A		
实施例7	99.82	B4	0.18	673	0	99.82	96.60	96.8	A		
比较例1	100.00	-	0.00	0	0	100.00	96.00	96.0	A		
比较例2	98.00	B1	2.00	13,467	0	98.00	96.99	99.0	C		

[0138] 如表1所示那样,在实施例1~7的各混合液(组合物)中,保存后的未分解MPDac的比率高达96.5质量%以上,保存稳定性高。另外,在实施例1~7的各混合液(组合物)中,保存时的金属腐蚀也受到抑制。另一方面,不含有机卤化物的比较例1的MPDac的保存稳定性低。另外,在有机卤化物的含量过多的比较例2的混合液中,发生保存时的金属腐蚀。