

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C09J151/00

[12] 发明专利申请公开说明书

C09J123/08 B32B 27/28

B32B 27/32 B32B 27/36

[21] 申请号 98800066.0

[43]公开日 1999年5月5日

[11]公开号 CN 1216057A

[22]申请日 98.1.21 [21]申请号 98800066.0

[30]优先权

[32]97.1.27 [33]JP [31]12925/97

[32]97.12.9 [33]JP [31]338346/97

[86]国际申请 PCT/JP98/00213 98.1.21

[87]国际公布 WO98/32809 日 98.7.30

[85]进入国家阶段日期 98.9.25

[71]申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 森园贤一 冈田圭司

重本博美 河内秀史

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 1 页 说明书 39 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 粘合剂树脂组合物及用该组合物为粘合剂层的层压物

[57]摘要

一种即使在与热水接触时也不会降低粘合强度的粘合剂树脂组合物,和具有优良的气体屏障性能并能进行蒸处理的层压物。该粘合剂树脂组合物包括一种部分或全部接枝的 α -烯炔/芳炔乙烯基化合物无规共聚物,共聚物的不饱和羧酸或其衍生物的接枝量在0.01-30%重量范围内。一种由(I)聚酯层或聚碳酸酯层,(II)由上述粘合剂树脂组合物形成的粘合剂层和(III)皂化烯炔/乙酸乙烯酯共聚物层构成的层压物。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种粘合剂树脂组合物,该组合物包括部分或全部接枝改性的 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物无规共聚物,该共聚物的不饱和羧酸或其衍生物的接枝量在0.01-30%重量范围内。

2.一种粘合剂树脂组合物,该组合物包括:

(A)1-80重量份的部分或全部接枝改性的 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物无规共聚物,该共聚物的不饱和羧酸或其衍生物的接枝改性量在0.01-30%重量的范围内,和

(B)20-99重量份的至少一种选自乙烯/ α -烯烃共聚物的软质聚合物,其源自乙烯的构分单元与源自有3-20个碳原子的 α -烯烃的构分单元的摩尔比(乙烯/ α -烯烃)在45/55至95/5的范围内,和乙烯/乙酸乙烯酯共聚物,其乙酸乙烯酯含量为5-40%重量,

所述组分(A)和(B)的总量为100重量份。

3.如权利要求2所述的粘合剂树脂组合物,其特征在于所述的组合物还含有乙烯聚合物或其改性产物,和/或丙烯聚合物或其改性产物,以部分或全部接枝改性的 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物无规共聚物(A)和软质聚合物(B)的总量为100重量份计,其量为0.1-50重量份。

4.一种可用于蒸包装材料或热填充包装材料的粘合剂树脂组合物,该组合物包括权利要求1-3中任一权利要求所述的粘合剂树脂组合物。

5.一种层压物,它包括:

(I)聚酯树脂层,

(II)由权利要求1-3中任一权利要求所述的粘合剂树脂组合物形成的粘合剂层,和

(III)皂化烯烃/乙酸乙烯酯共聚物层。

6.一种层压物,它包括:

(I)聚碳酸酯层,

(II)由权利要求1-3中任一权利要求所述的粘合剂树脂组合物形成的粘合剂层,和

(III)皂化烯烃/乙酸乙烯酯共聚物层。

7.一种由如权利要求5或6所述的层压物形成的蒸包装材料或热填充包装材料。

说明书

粘合剂树脂组合物 及用该组合物为粘合剂层的层压物

本发明领域

本发明涉及粘合剂树脂组合物，以及用该组合物为粘合剂层的层压物。更具体而言，本发明涉及即使与热水接触时也不降低粘合强度的粘合剂组合物，以及使用该组合物的层压物，所述的层压物具有优良的气体屏障性，并能经受蒸。

本发明的背景

聚酯树脂，如聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂具有优良的机械强度、刚性、耐热性、耐化学性、耐油性和透明度。由于聚酯的这些优良性能，它被广泛用于形成包装材料，如膜、片和容器。但是聚酯树脂对如氧的气体具有高的渗透性，因此它们不能用于形成要求有高的抗气体渗透性的包装材料，如用于包装食品、药品和化妆品的材料。

聚碳酸酯也具有优良的透明度、耐热性和香味保持力，但是对气体，如氧也具有高的渗透性。所以聚碳酸酯树脂不能用于形成要求有高的抗气体渗透性的包装材料，如用于包装食品的材料。

为提高聚酯和聚碳酸酯的抗气体渗透性，曾经提出将抗气体渗透性优于聚酯和聚碳酸酯的树脂，如皂化的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物树脂，层压在上述树脂上。但是，聚酯或聚碳酸酯与皂化的乙烯/乙酸乙烯酯之间的粘合强度并不能始终令人满意，这导致这样的问题，即当层压树脂时或使用制得的层压物时，出现部分分离，从而降低抗气体渗透性，并使最终产品的外观和机械强度变差。

为克服这一问题，日本专利公开 270155/1986 和 158043/1987 披露了一些层压物，它们包括聚碳酸酯或聚酯层、由已经过不饱和羧酸或其衍生物接枝改性的乙烯/ α -烯烃无规共聚物形成的中间粘合剂层、以及皂化过的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物层。该层压物不仅显示高的抗气体渗透性，而且具有优良的室温下粘合性能，但是层压物在进行高温处理时，如热填充处理或蒸(retorting treatment)，会降低粘合强度，引起层分离，导致降低抗气体渗透性。

在由本申请人申请的日本专利公开 45445/1989(相应于美国专利 5055526、EP 315418B)中公开了能形成层压物的粘合剂树脂组合物，该层压物即使进行了高温

处理(如热填充处理或蒸)后没有降低层之间的粘合强度,还公开了使用该组合物的层压物。

这种粘合剂组合物包括:

(a)95-50 % 重量的乙烯/ α -烯烃共聚物,其熔体流动速率为 0.1-50 克/10 分钟,密度为 0.850-0.900 克/厘米³,乙烯含量为 75-95 % (摩尔),结晶度(由 X 射线衍射测定)小于 30 % ,

(b)5-50 % 重量的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物,其熔体流动速率为 0.1-50 克/10 分钟,乙酸乙烯酯含量为 5-40 % 重量,

(c)以组分(a)和(b)的总量为 100 % 重量为基准, 1.0-30 % 重量的部分或全部接枝改性的乙烯/芳烃乙烯基化合物,其不饱和羧酸或其衍生物的接枝量在 0.05-15 % 重量的范围,熔体流动速率为 0.1-50 克/10 分钟,密度为 0.900-0.980 克/厘米³,结晶度(由 X 射线衍射测定)不小于 30 % ,

所述的组合物的接枝比为 0.01-3 % 重量,熔体流动速率(MFR)为 0.1-50 克/10 分钟,结晶度不小于 35 % 。

在上述公开中揭示的层压物包括一聚酯或聚碳酸酯层、由上述粘合剂树脂组合物形成的中间层、以及皂化的烯烃/乙酸乙烯酯共聚物层。

尽管上述粘合剂树脂组合物在高温处理后具有优良的常温下的粘合性能,使用该组合物的层压物在进行热填充处理或蒸时,有时会出现层分离。

因此,一直要求研制粘合剂树脂组合物,使用该组合物的层压物即使进行热填充处理或蒸,也能抑制层压物的层分离。

本发明的一个目的是提供一种粘合剂树脂组合物,该组合物在高温处理后能保持常温下有效的粘合强度,并在较高温度下具有优良的耐热性和粘合性能,使用该组合物的层压物在进行严格的处理,如热填充处理或蒸时,能抑制层压物的层分离。

本发明另一个目的是提供一种层压物,该层压物包括聚碳酸酯或聚酯树脂层、一层由上述粘合剂树脂组合物作为粘合剂层、以及皂化的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物层,该组合物具有优良抗气体渗透性,并且在进行热填充处理或蒸时没有层的分离。

本发明的公开

根据本发明,粘合剂树脂组合物包括 0.01-30 % 重量的至少部分或全部接枝改性的 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物无规共聚物,其不饱和羧酸或其衍生物的接枝量在

0.01-30 % 重量的范围。

本发明的粘合剂树脂组合物是，如包括以下组分的组合物：

(A)1-80 重量份的部分或全部接枝改性的 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物无规共聚物，其不饱和羧酸或其衍生物的接枝改性量在 0.01-30 % 重量的范围，

(B)20-99 重量份的至少一种选自乙烯/ α -烯烃共聚物的软质聚合物，其中之源自乙烯的构分单元与源自有 3-20 个碳原子的 α -烯烃的构分单元之比(乙烯/ α -烯烃)在 45/55 至 95/5 的范围，乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的乙酸乙烯酯含量为 5-40 % 重量，

所述组分(A)和(B)的总量为 100 重量份。

本发明的粘合剂树脂组合物还含有乙烯聚合物或其改性产品、和/或丙烯聚合物或其改性产品，以部分或全部接枝改性的 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物无规共聚物(A)和软质聚合物(B)总量为 100 重量份计，其量为 0.1-50 重量份。

本发明的粘合剂树脂组合物最好可用作制备可用于蒸的包装材料或热填充包装材料的粘合剂。

本发明的第一种层压物包括：

- (I)聚酯树脂层，
- (II)由上述粘合剂树脂组合物形成的粘合剂层，
- (III)皂化的烯烃/乙酸乙烯酯共聚物层。

本发明的第二种层压物包括：

- (I)聚碳酸酯树脂层，
- (II)由上述粘合剂树脂组合物形成的粘合剂层，
- (III)皂化的烯烃/乙酸乙烯酯共聚物层。

由上述的层压物形成本发明的用于蒸的包装材料或用于热填充的包装材料。

实施本发明的最佳模式

下面详细描述本发明的粘合剂树脂组合物和使用该组合物的层压物。

首先解释粘合剂树脂组合物。

本发明的粘合剂树脂组合物含有接枝改性的 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物无规共聚物作为主要组分，并含有其它组分即软质聚合物，如乙烯/ α -烯烃共聚物或乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。下面描述这些组分。

接枝改性的 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物的无规共聚物

用于本发明的接枝改性的 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物的无规共聚物(下面简称作“改性共聚物”)可通过以不饱和羧酸或其衍生物部分或全部接枝改性 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物的无规共聚物获得。

α -烯烃/芳烃乙烯基化合物无规共聚物,即制备接枝改性 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物无规共聚物的原料,是乙烯和芳烃乙烯基化合物(乙烯/芳烃乙烯基化合物的共聚物)的无规共聚物或乙烯、有 3-20 个碳原子的 α -烯烃和芳烃乙烯基化合物的无规共聚物(乙烯/ α -烯烃/芳烃乙烯基化合物共聚物)。

乙烯/芳烃乙烯基化合物共聚物中,源自乙烯的构分单元的量在 99.95-70 % 摩尔的范围,优选 99.90-80 % 摩尔,更优选 99.00-88 % 摩尔;源自芳烃乙烯基化合物的构分单元的量在 0.05-30 % 摩尔范围,优选 0.10-20 % 摩尔,更优选 1.00-12 % 摩尔。

当芳烃乙烯基化合物的构分单元量小于上述范围的下限时,有时会降低制得的组合物的耐热性和粘合性能,当芳烃乙烯基化合物的构分单元量大于上述范围的上限时,有时也会降低制得的组合物的耐热性和粘合性能。

芳烃乙烯基化合物的例子包括苯乙烯;单烷基或多烷基苯乙烯,如邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻,对-二甲基苯乙烯、邻乙基苯乙烯、间乙基苯乙烯和对乙基苯乙烯;含官能团的苯乙烯衍生物,如甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯甲酸甲酯、乙酸乙烯基苄酯、羟基苯乙烯、邻氯苯乙烯、对氯苯乙烯和二乙烯基苯;3-苯基丙烯、4-苯基丁烯和 α -甲基苯乙烯。其中,优选苯乙烯和 4-甲氧基苯乙烯。

乙烯/芳烃乙烯基化合物的无规共聚物中,可以共聚除乙烯和芳烃乙烯基化合物外的其它 α -烯烃。 α -烯烃的例子包括有 3-20 个碳原子的 α -烯烃,如丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯和1-二十碳烯。其中优选 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯。上述的 α -烯烃可以单独使用或组合使用。

乙烯/ α -烯烃/芳烃乙烯基化合物的共聚物中,

源自乙烯的构分单元与源自有 3-20 个碳原子的 α -烯烃的构分单元的摩尔比值(乙烯/ α -烯烃)在 99/1 至 70/30 的范围,优选 99/1 至 80/20,更优选 99/1 至 90/10;

源自乙烯的构分单元和源自有 3-20 个碳原子的 α -烯烃的构分单元的总数在

99.95-70 % 摩尔范围, 优选 99.90-80 % 摩尔, 更优选 99.00-88 % 摩尔; 和

源自芳烃乙烯基化合物的构分单元的量在 0.05-30 % 摩尔范围, 优选 0.10-20 % 摩尔, 更优选 0.10-12 % 摩尔。

源自乙烯的构分单元、源自有 3-20 个碳原子的 α -烯烃的构分单元、源自芳烃乙烯基化合物的构分单元均在上述范围时, 制得的共聚物具有优良的耐热性和粘合性能。

α -烯烃/芳烃乙烯基化合物的无规共聚物中, 其它单体, 如非共轭二烯可以被共聚。非共轭二烯的例子包括 1,4-戊二烯、1,4-己二烯、4-甲基-1,5-庚二烯、5-甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-异丙烯基-2-降冰片烯、2,5-降冰片二烯、1,6-环辛二烯、2-乙烯-2,5-降冰片二烯、2-异丙烯基-2,5-降冰片二烯、二聚环戊二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、三环戊二烯, 以及二氢二聚环戊二烯基氧乙烯与不饱和羧酸, 如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸和富马酸。这些非共轭二烯可以单独使用或两种或多种组合使用。

要求 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物的无规共聚物在 135 °C 萘烷中测定的特性粘度 $[\eta]$ 以 0.1-10 dl/g 为佳, 较好的为 0.5-8 dl/g, 最好为 1-5 dl/g。还要求在由差示扫描热量计测量的吸热曲线的最大峰处的温度(T_m)在 60-125 °C 范围为宜, 优选 70-110 °C。在这种情况下, 可获得具有优秀耐热性的粘合剂树脂组合物。

α -烯烃/芳烃乙烯基化合物的无规共聚物中, 源自芳烃乙烯基化合物的至少两个构分单元的序列与所有源自芳烃乙烯基化合物的构分单元的比例要求不大于 1 %, 优选不大于 0.1 %。由 ^{13}C -NMR 测定其中至少两个源自芳烃乙烯基化合物的构分单元序列的比例。

当 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物无规共聚物是乙烯/芳烃乙烯基化合物共聚物时, 要求 B 值(由共聚物的 ^{13}C -NMR 光谱和下面公式决定)在 0.80-2.00 的范围, 优选 0.90-1.50, 更优选 0.95-1.45, 最好是 1.00-1.40。

$$B = [P_{SE}]/(2 \cdot [P_E] \cdot [P_S])$$

其中 $[P_E]$ 是乙烯/芳烃乙烯基化合物共聚物中源自乙烯的构分单元(乙烯单元)的摩尔份数, $[P_S]$ 是乙烯/芳烃乙烯基化合物共聚物中源自芳烃乙烯基化合物的构分单元(芳烃乙烯基化合物单元)的摩尔份数, $[P_{SE}]$ 是乙烯/芳烃乙烯基化合物共聚物中乙烯单元-芳烃乙烯基化合物单元序列数与乙烯/芳烃乙烯基化合物中所有二单元序列数的比例。

B 值是乙烯单元和芳烃乙烯基化合物单元在共聚物中的分布的指数, 可根据

J.C.Randall(Macromolecules, 15, 353(1982))和J.Ray(Macromolecules, 10, 773(1977))的报道加以测定。

随 B 值变大, 乙烯单元和芳烃乙烯基化合物单元的类似嵌段的序列变短。这意味乙烯单元和芳烃乙烯基化合物单元的分布是均匀的。当 B 值小于 1.00 时, 乙烯单元和芳烃乙烯基化合物单元的分布不均匀, 乙烯单元和芳烃乙烯基化合物单元的类似嵌段的序列变长。

下面描述制备 α -烯炔/芳炔乙烯基化合物无规共聚物的方法。

用于本发明的 α -烯炔/芳炔乙烯基化合物无规共聚物可通过在如金属茂催化剂(a)存在下由乙烯、芳炔乙烯基化合物, 如有需要再加上 3-20 个碳原子的 α -烯炔的共聚而获得。

各种金属茂催化剂, 如常规用作单点催化剂的金属茂催化剂以及类似的金属茂催化剂可以用作上述的金属茂催化剂(a), 没有任何限制。尤其优选使用包括过渡金属的金属茂化合物(过渡金属化合物)(b)、有机铝氧化合物(c)和/或电离化的离子化合物(d)的催化剂。

金属茂化合物(b)的是, 例如选自由根据IUPAC无机化学命名法的修订版(1989)的 1-18 族指出的元素周期表(长周期表类)中第 IV 族元素的一种过渡金属的金属茂化合物, 具体是由以下通式(1)表示的金属茂化合物。



式(1)中, M 是选自元素周期表第 IV 族的元素, 如锆、钛或铪, x 是过渡金属的价。

L 是与过渡金属配位的配位体。至少一个配位体 L 是可有一个取代基的环戊二烯基骨架的配位体。

有环戊二烯基骨架的配位体的例子包括烷基取代或环烷基取代的环戊二烯基, 如环戊二烯基、甲基环戊二烯基、乙基环戊二烯基、正或异丙基环戊二烯基、正、异、仲或叔丁基环戊二烯基、己基环戊二烯基、辛基环戊二烯基、二甲基环戊二烯基、三甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、甲基乙基环戊二烯基、甲基丙基环戊二烯基、甲基丁基环戊二烯基、甲基己基环戊二烯基、甲基苄基环戊二烯基、乙基丁基环戊二烯基、乙基己基环戊二烯基和甲基环己基环戊二烯基。

还可提到的有茛基、4,5,6,7-四氢茛基和苄基。

那些基团可以被卤原子或三烷基甲硅烷基取代。

上述的配位体中，特别优选的是烷基取代的环戊二烯基。

当由式(1)表示的化合物有两个或更多的有环戊二烯基骨架的配位体时，两个有环戊二烯基骨架的配位体可以通过亚烷基(如亚乙基、亚丙基)、取代的亚烷基(如异亚丙基和二苯基亚甲基)、亚甲硅烷基、或取代的亚甲硅烷基(如二甲基亚甲硅烷基、二苯基亚甲硅烷基或甲基苯基亚甲硅烷基)相互键合。

除有环戊二烯基骨架的配位体以外的其它 L 的例子包括有 1-12 个碳原子的烃基、烷氧基、芳氧基、含磺酸的基团($-\text{SO}_3\text{R}^1$)、卤原子或氢原子，其中的 R^1 是烷基、卤原子取代的烷基、芳基、或卤原子或烷基取代的芳基。

有 1-12 个碳原子的烃基的例子包括烷基、环烷基、芳基、芳烷基，更具体的有：

烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、癸基和十二烷基；

环烷基，如环戊基和环己基；

芳基，如苯基和甲苯基；和

芳烷基，如苄基和新苯基(neophyl)。

烷氧基的例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基和辛氧基。

芳氧基是，如苯氧基。

含磺酸的基团($-\text{SO}_3\text{R}^1$)的例子包括甲烷磺酸根、对甲苯磺酸根、三氟甲烷磺酸根和对氯苯磺酸根。

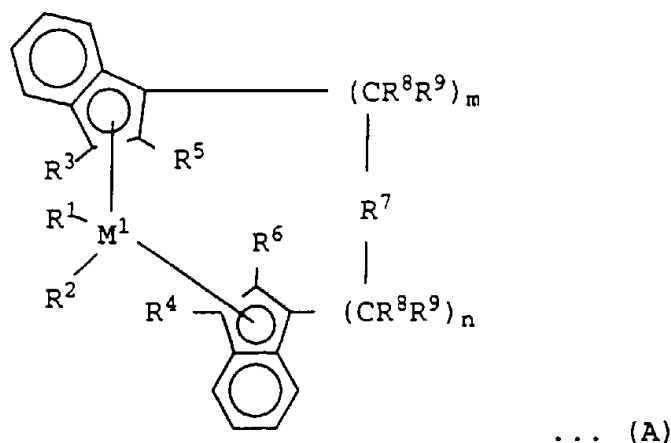
卤原子的例子包括氟、氯、溴和碘。

上述式中过渡金属价为 4 的金属茂化合物，可由下式(2)具体地表示：



其中，M 是上述的过渡金属，优选是锆和钛， R^2 是有环戊二烯基骨架的基团(配位体)， R^3 、 R^4 和 R^5 可以相同或不同，各自独立地是有环戊二烯基骨架的基团或与上面式(1)相同的除有环戊二烯基骨架的配位体以外的其它 L，k 是不小于 1 的整数， $k+l+m+n=4$ 。

还可以使用下式(A)的表示的桥型过渡金属化合物(金属茂化合物)。



在式(A)中, M^1 是元素周期表第 IVB 族的金属, 如钛、锆或铪。

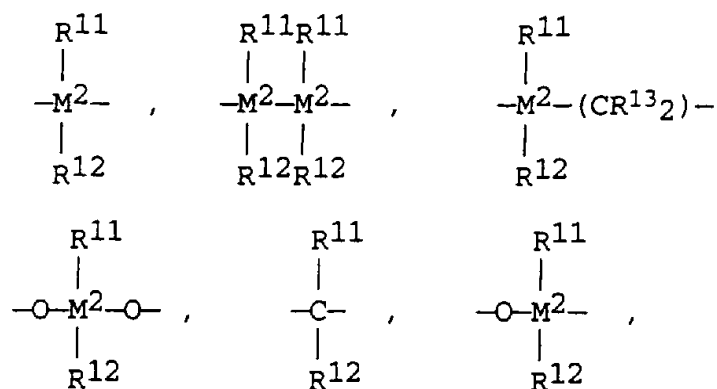
R^1 和 R^2 可以相同或不同, 它们各自是氢、有 1-10 个碳原子, 较好的有 1-3 个碳原子的烷基、有 1-10 个碳原子, 较好的有 1-3 个碳原子的烷氧基、有 6-10 个碳原子, 较好的有 6-8 个碳原子的芳基、有 6-10 个碳原子, 较好的有 6-8 个碳原子的芳氧基、有 2-10 个碳原子, 较好的有 2-4 个碳原子的链烯基、有 7-40 个碳原子, 较好的有 7-10 个碳原子的芳烷基、有 7-40 个碳原子, 较好的有 7-12 个碳原子的烷基芳基、有 8-40 个碳原子, 较好的有 8-12 个碳原子的芳基链烯基、或卤原子, 较好的为氯。

R^3 和 R^4 可以相同或不同, 它们各自是氢原子、卤原子(较好的是氟、氯或溴原子)、可卤代的有 1-10 个碳原子, 较好的有 1-4 个碳原子的烷基、有 6-10 个碳原子, 较好的有 6-8 个碳原子的可卤代芳基、或 $-NR^{10}_2$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OSiR^{10}_3$ 、 $-SiR^{10}_3$ 或 $-PR^{10}_2$ 基团, 其中的 R^{10} 是卤原子, 较好的是氟、有 1-10 个碳原子, 较好的有 1-3 个碳原子的烷基、或有 6-10 个碳原子, 较好的有 6-8 个碳原子的芳基。

R^3 和 R^4 各自最好是氢原子。

R^5 和 R^6 可以相同或不同, 最好是相同, 并与 R^3 和 R^4 的定义相同, 只要 R^5 和 R^6 不都是氢原子。 R^5 和 R^6 各自最好是可被卤代的有 1-4 个碳原子的烷基, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、三氟甲基, 最好是甲基。

R^7 是



$=BR^{11}$ 、 $=AlR^{11}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{11}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{11}$ 或 $=P(O)R^{11}$ ，其中的 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 可以相同或不同，它们各自是氢、卤原子、有 1-10 个碳原子，较好的有 1-4 个碳原子的烷基，为甲基更好、有 1-10 个碳原子的氟烷基，较好的是 CF_3 、有 6-10 个碳原子，较好的有 6-8 个碳原子的芳基、有 6-10 个碳原子的氟芳基，较好的是五氟苯基、有 1-10 个碳原子，较好的有 1-4 个碳原子的烷氧基，最好是甲氧基、有 2-10 个碳原子，较好的有 2-4 个碳原子的链烯基、有 7-40 个碳原子，较好的有 7-10 个碳原子的芳烷基、有 8-40 个碳原子，较好的有 8-12 个碳原子的芳基链烯基、或有 7-40 个碳原子，较好的有 7-12 个碳原子的烷基芳基、 R^{11} 和 R^{12} ，或 R^{11} 和 R^{13} 与它们连接的原子一起形成环。

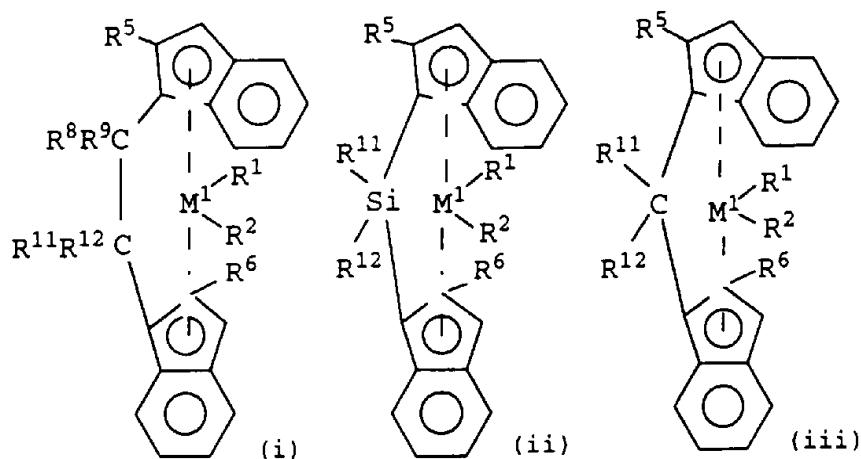
M^2 是硅、锗或锡，较好的是硅或锗。

R^7 较好的是 $=CR^{11}R^{12}$ 、 $=SiR^{11}R^{12}$ 、 $=GeR^{11}R^{12}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^{11}$ 或 $=P(O)R^{11}$ 。

R^8 和 R^9 可以相同或不同，与 R^{11} 的定义相同。

m 和 n 可以相同或不同，各自是 0、1 或 2，较好的是 0 或 1，并且 $m+n$ 是 0、1 或 2，较好的是 0 或 1。

满足上述条件的最好的金属茂化合物是由下式(i)至(iii)代表的化合物。



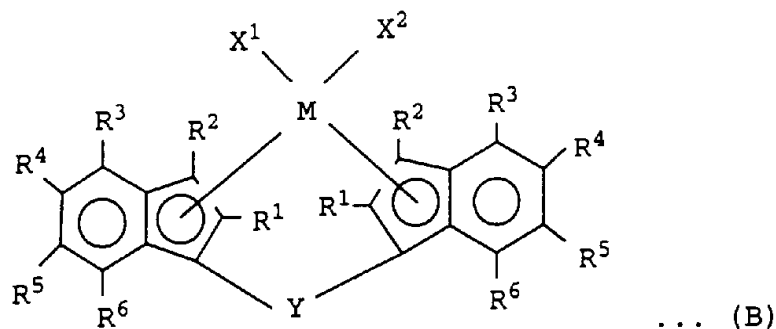
在上面的式(i)、(ii)和(iii)中， M^1 是Zr或Hf， R^1 和 R^2 各自是甲基或氯， R^5 和 R^6 各自是甲基、乙基或三氟甲基， R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{12} 与上面所述相同。

由式(i)、(ii)和(iii)代表的化合物中，最优选下面的化合物：

- 二氯化外消旋-二甲基亚甲基-二(茚基)合锆、
- 二氯化外消旋-二甲基亚甲基-二(2-甲基-1-茚基)合锆、
- 二氯化外消旋-二苯基亚甲基-二(2-甲基-1-茚基)合锆、
- 二氯化外消旋-亚乙基二(2-甲基-1-茚基)合锆、
- 二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-1-茚基)合锆、
- 二甲基·外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-1-茚基)合锆、
- 二甲基·外消旋-亚乙基-二(2-甲基-1-茚基)合锆、
- 二氯化外消旋-苯基(甲基)亚甲硅烷基-二(2-甲基-1-茚基)合锆、
- 二氯化外消旋-二苯基亚甲硅烷基-二(2-甲基-1-茚基)合锆、
- 二氯化外消旋-甲基亚乙基-二(2-甲基-1-茚基)合锆、和
- 二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-乙基-1-茚基)合锆。

通过现有的普通方法(如见日本专利公开 268307/1992，相当于 EP485822)可以制备这些金属茂化合物。

本发明中，也可以使用由下式(B)代表的桥型过渡金属化合物(金属茂化合物)。



在式(B)中, M是元素周期表第IVB族的过渡金属原子,具体而言是钛、锆或铪。

R^1 和 R^2 各自独立地是氢、卤原子、有1-20个碳原子的烃基、有1-20个碳原子的卤代烃基、含硅基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团或含磷基团。

卤原子的例子包括氟、氯、溴和碘。

有1-20个碳原子的烃基的例子包括烷基,如甲基、乙基、丙基、丁基、己基、环己基、辛基、壬基、十二烷基、二十烷基、降冰片基和金刚烷基(adamantyl);烯基,如乙烯基、丙烯基和环己烯基;芳烷基,如苄基、苯基乙基和苯基丙基;芳基,如苯基、甲苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、联苯基、萘基、甲基萘基、蒎基和菲基。

卤代烃基的例子包括被卤原子取代的上面列举的烃基。

含硅基团的例子包括单烃基取代的甲硅烷基,如甲基甲硅烷基和苯基甲硅烷基;二烃基取代的甲硅烷基,如二甲基甲硅烷基和二苯基甲硅烷基;三烃基取代的甲硅烷基,如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三环己基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、甲基二苯基甲硅烷基、三甲苯基甲硅烷基和三萘基甲硅烷基;

烃基取代的甲硅烷基的甲硅烷基醚,如三甲基甲硅烷基醚;

硅取代的烷基,如三甲基甲硅烷基甲基;和

硅取代的芳基,如三甲基甲硅烷基苯基。

含氧基团的例子包括羟基;烷氧基,如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基;芳氧基,如苯氧基、甲基苯氧基,二甲基苯氧基和萘氧基;以及芳基烷氧基,如苯基甲氧基和苯基乙氧基。

含硫基团的例子包括上面举例的含氧基团中氧原子被硫原子取代的那些基团。

含氮基团的例子包括氨基;烷基氨基,如甲氨基、二甲基氨基、二乙基氨基、

二丙基氨基、二丁基氨基和二环己基氨基；芳基氨基或烷基芳基氨基，如苯基氨基、二苯基氨基、二甲苯基氨基、二萘基氨基和甲基苯基氨基。

含磷基团的例子包括膦基，如二甲膦基和二苯膦基。

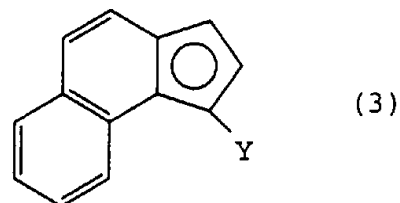
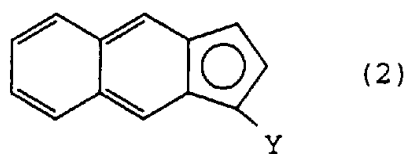
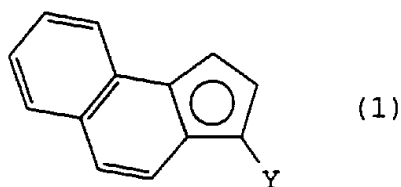
其中， R^1 较好的是烃基，最好是有 1-3 个碳原子的烃基(甲基、乙基或丙基)。 R^2 较好的是氢或烃基，最好是氢或有 1-3 个碳原子的烃基(甲基、乙基或丙基)。

R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自是氢、卤原子、有 1-20 个碳原子的烃基或有 1-20 个碳原子的卤代烃基。其中，较好的是氢、烃基或卤代烃基。 R^3 和 R^4 、 R^4 和 R^5 、或 R^5 和 R^6 中的至少一个组合能和连接在它们上的碳原子一起形成一个单环芳烃环。

当有两个或多个烃基或卤代烃基时，除了形成芳环的基团外，它们可以相互连接形成一个环。当 R^6 是取代基而不是芳基时，它最好是氢。

卤原子、有 1-20 个碳原子的烃基和有 1-20 个碳原子的卤代烃基的例子为对 R^1 和 R^2 所述的那些。

作为含由上面所述的 R^3 和 R^4 、 R^4 和 R^5 、或 R^5 和 R^6 中的至少一个组合形成的单环芳烃环，并与 M^1 配位的配位体，可为下面所述。



其中，较好的是由式(1)代表的配位体。

上面所述的芳环可被卤原子、有 1-20 个碳原子的烃基或有 1-20 个碳原子的卤代烃基取代。

用于取代芳环的卤原子、有 1-20 个碳原子的烃基或有 1-20 个碳原子的卤代

烃基的例子为对 R^1 和 R^2 所述的那些。

X^1 和 X^2 各自独立地是氢、卤原子、有 1-20 个碳原子的烃基、有 1-20 个碳原子的卤代烃基、含氧基团或含硫基团。

卤原子、有 1-20 个碳原子的烃基、有 1-20 个碳原子的卤代烃基和含氧基团的例子为对 R^1 和 R^2 所述的那些。

含硫基团的例子包括对 R^1 和 R^2 所述的那些；还有磺酸根(sulfonato group)，如甲基磺酸根、三氟甲烷磺酸根、苯基磺酸根、苄基磺酸根、对甲苯磺酸根、三甲基苯磺酸根、三异丁基苯磺酸根、对氯苯磺酸根和五氟苯磺酸根；和亚磺酸根，如甲基亚磺酸根、苯基亚磺酸根、苄基亚磺酸根、对甲苯亚磺酸根、三甲基苯亚磺酸根和五氟苯亚磺酸根。

Y 是有 1-20 个碳原子的二价烃基、有 1-20 个碳原子的二价卤代烃基、二价含硅基团、二价含锆基团、二价含锡基团、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR⁷-、-P(R⁷)-、-P(O)(R⁷)-、-BR⁷-或- AlR^7 -，其中 R^7 是氢、卤原子、有 1-20 个碳原子的烃基或有 1-20 个碳原子的卤代烃基。

有 1-20 个碳原子的二价烃基的例子包括亚烷基，如亚甲基、二甲基亚甲基、1,2-亚乙基、二甲基-1,2-亚乙基、1,3-三亚甲基、1,4-四亚甲基、1,2-亚环己基和 1,4-亚环己基；芳基亚烷基，如二苯基亚甲基和二苯基 1,2-亚乙基。

二价卤代烃基的例子包括卤代的上述有 1-20 个碳原子的二价烃基，如氯亚甲基。

二价含硅基团的例子包括烷基亚甲硅烷基、烷基芳基亚甲硅烷基和芳基亚甲硅烷基，如甲基亚甲硅烷基、二甲基亚甲硅烷基、二乙基亚甲硅烷基、二正丙基亚甲硅烷基、二异丙基亚甲硅烷基、二环己基亚甲硅烷基、甲基苯基亚甲硅烷基、二苯基亚甲硅烷基、二对甲苯基亚甲硅烷基和二对氯苯基亚甲硅烷基；以及烷基二亚甲硅烷基、烷基芳基二亚甲硅烷基和芳基二亚甲硅烷基，如四甲基-1,2-二亚甲硅烷基和四苯基-1,2-二亚甲硅烷基。

二价含锆基团的例子包括上面所述二价含硅基团的硅被锆取代的那些基团。

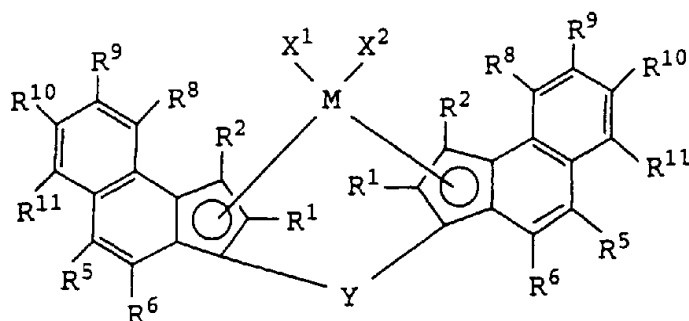
二价含锡基团的例子包括上面所述二价含硅基团的硅被锡取代的那些基团。

R^7 是卤原子、有 1-20 个碳原子的烃基或有 1-20 个碳原子的卤代烃基，其中的例子是对 R^1 和 R^2 所述的那些。

上面的基团中，较好的是二价含硅基团、二价含锆基团和二价含锡基团，更

好的是二价含硅基团。其中最好的是烷基亚甲硅烷基、烷基芳基亚甲硅烷基和芳基亚甲硅烷基。

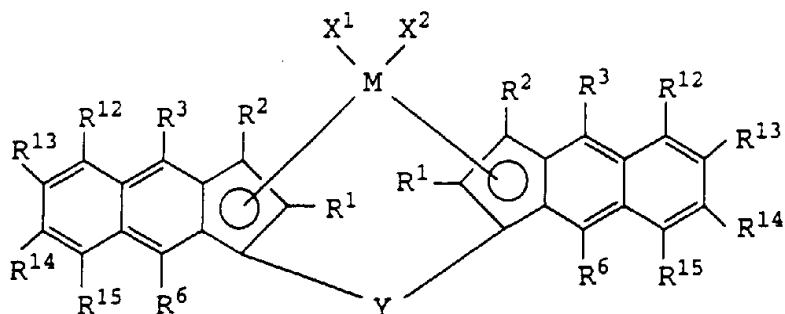
下面列出了由式(B)表示的过渡金属化合物的例子。



R ¹	R ²	R ⁵	R ⁶	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMePh	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	Si(p-tolyl) ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	Si(pClPh) ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	GeMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SnMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Br	Br	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	OSO ₂ CH ₃	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	SO ₂ CH ₃	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Ti
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Hf
C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
nC ₃ H ₇	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
Ph	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	Cl	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	Ph	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₂ ^{*1}	CH ₃	H	H	H	CH ₂ ^{*1}	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	Ph	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

*1: R^5 和 R^{11} 相互键合形成五元环。

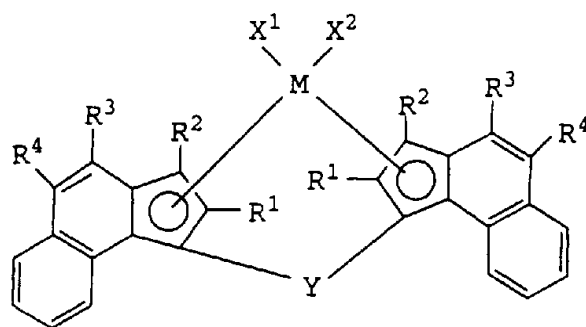
Me: 甲基; Et: 乙基; Ph: 苯基。



R^1	R^2	R^3	R^6	R^{12}	R^{13}	R^{14}	R^{15}	Y	X^1	X^2	M
H	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	SiPh ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₂ * ²	CH ₂ * ²	CH ₂ * ²	H	H	CH ₂ * ²	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

*2: R^3 和 R^{12} , R^6 和 R^{15} 分别相互键合形成五元环。

Me: 甲基; Ph: 苯基。



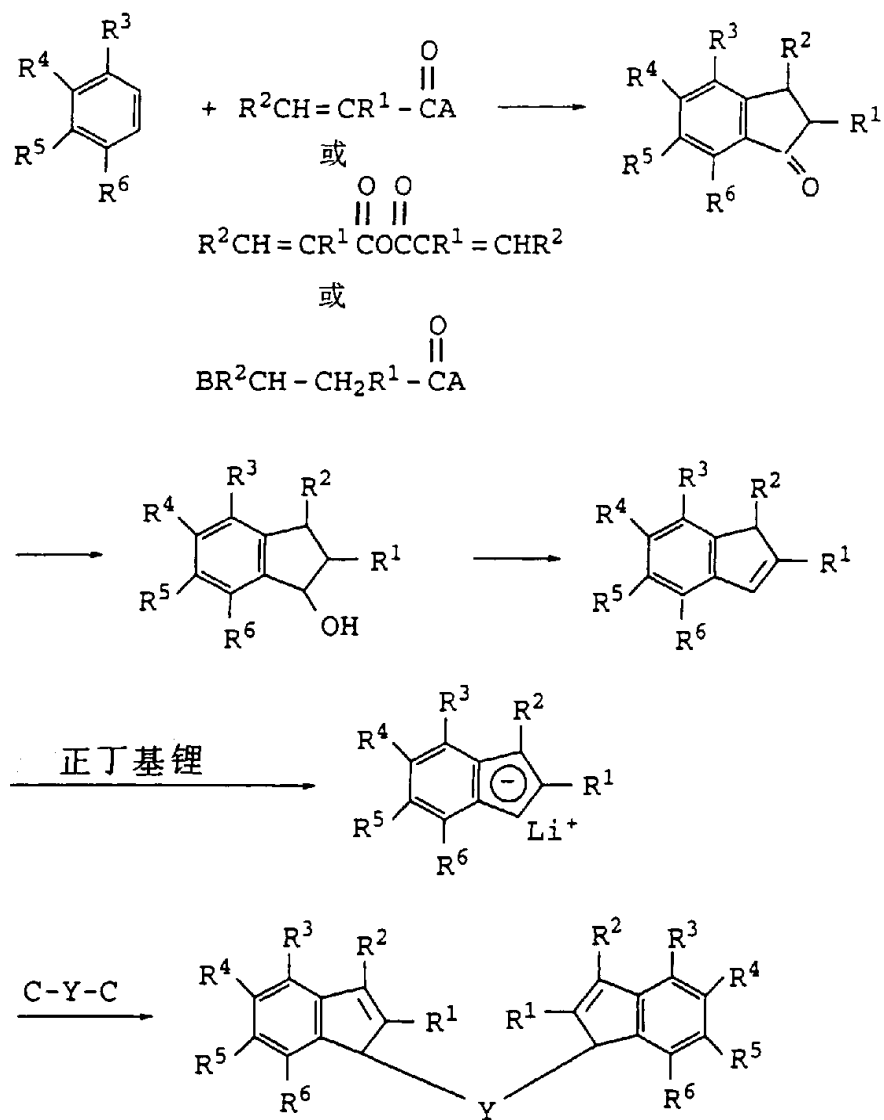
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	X ¹	X ²	M
H	H	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	H	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SiMe ₂	Cl	Cl	Zr

Me: 甲基。

本发明中还可以使用的是上述化合物中的锆被钛或铪取代的那些过渡金属化合物。

上述的过渡金属化合物一般以外消旋体形式用作烯烃聚合的催化剂组分，但是它们也可以其 R 型或 S 型使用。

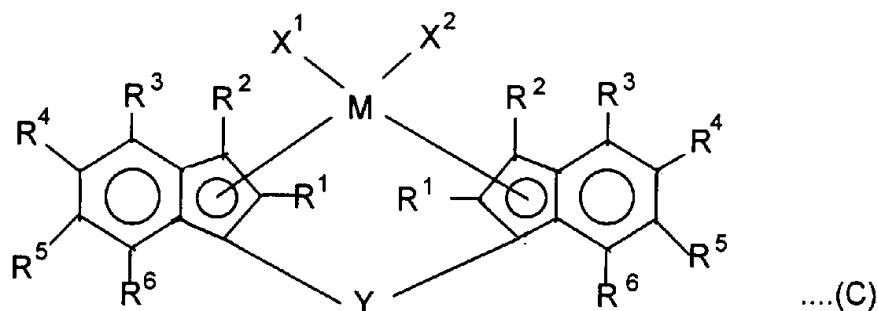
根据普通有机合成，如下面所述的反应路线，可以合成用于过渡金属化合物的茚衍生物的配位体。



其中 A、B、C 各自为卤素。

根据普通现有的方法，如日本专利公开 268307/1992(相当于 EP485822)中所述，从这些茛苳衍生物合成本发明使用的过渡金属化合物。

本发明中，也可以使用由下式(C)表示的桥型过渡金属化合物(金属茂化合物)。



式(C)中，M、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶与上述式(B)中对这些基团的

描述相同。

R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中,包括 R^3 的至少两个基团较好的是烷基,最好 R^3 和 R^5 ,或 R^3 和 R^6 是烷基。这些烷基较好的是仲烷基或叔烷基,可以被卤原子或含硅基团取代。对 R^1 和 R^2 所述的那些取代基可以作为卤原子和含硅取代基。

R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中,除烷基外,其它基团各自较好的是氢。

有1-20个碳原子的烃基的例子包括链烷基和环烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、十二烷基、二十烷基、降冰片基和金刚烷基;芳烷基,如苄基、苯基乙基、苯基丙基和甲苯基甲基。这些基团可含有双键或三键。

选自 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的两个基团可以相互键合形成一个单环或多环,而不是芳环。

卤原子的例子是对 R^1 和 R^2 所述的那些。

X^1 、 X^2 、 Y 和 R^7 和上述式(B)中对这些基团的描述相同。

下面列出由式(C)表示的金属茂化合物(过渡金属化合物)的例子。

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(4,7-二甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2,4,7-三甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2,4,6-三甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2,5,6-三甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2,4,5,6-四甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2,4,5,6,7-五甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-正丙基-7-甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(4-异丙基-7-甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-异丙基-7-甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-异丙基-6-甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-甲基-6-异丙基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-异丙基-5-甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4,6-二异丙基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4,6-二异丙基-7-甲基-1-茛基)合
锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-异丁基-7-甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-仲丁基-7-甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4,6-二仲丁基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-叔丁基-7-甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-环己基-7-甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-苄基-7-甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-苯基乙基-7-甲基-1-茛基)合
锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-苯基二氯甲基-7-甲基-1-茛基)
合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-氯甲基-7-甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-三甲基甲硅烷基甲基-7-甲基-
1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-三甲基甲硅烷氧基甲基-7-甲
基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二乙基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-异丙基-7-甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二异丙基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-异丙基-7-甲基-1-茛基)合
锆、
二氯化外消旋-二正丁基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-异丙基-7-甲基-1-茛基)合
锆、
二氯化外消旋-二环己基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-异丙基-7-甲基-1-茛基)合
锆、
二氯化外消旋-甲基苯基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-异丙基-7-甲基-1-茛基)合
锆、
二氯化外消旋-二苯基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-异丙基-7-甲基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二苯基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-二异丙基-1-茛基)合锆、
二氯化外消旋-二对甲苯基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-异丙基-7-甲基-1-茛基)合
锆、
二氯化外消旋-二对氯苯基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-异丙基-7-甲基-1-茛基)合
锆、
二溴化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-异丙基-7-甲基-1-茛基)合锆、
二甲基·外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-异丙基-7-甲基-1-茛基)合
锆、
甲基·氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-异丙基-7-甲基-1-茛基)合
锆、

二甲烷磺酸根·外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-异丙基-7-甲基-1-茛基)合锆、

二对苯基亚磺酸根·外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-异丙基-7-甲基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-3-甲基-4-异丙基-6-甲基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-乙基-4-异丙基-6-甲基-1-茛基)合锆、和

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-苯基-4-异丙基-6-甲基-1-茛基)合锆。

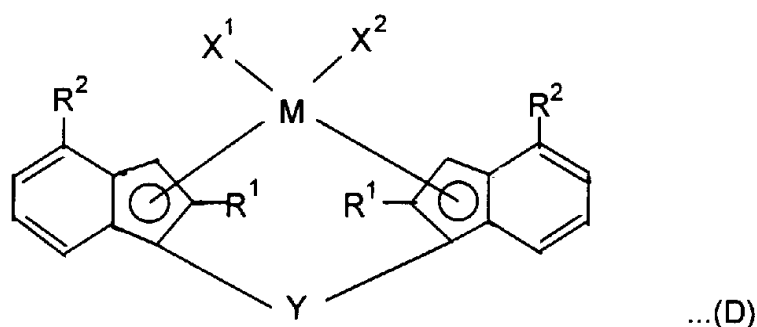
本发明中还可以使用的过渡金属化合物是上述化合物中的锆被金属钛或钪取代的那些化合物。

上述的过渡金属化合物一般以外消旋体形式使用，但是它们也可以其 R 型或 S 型使用。

根据普通有机合成，通过如上面所述的反应路线，可以合成用于过渡金属化合物的茛衍生物配位体。

根据普通现有的方法，如日本专利公开 268307/1992 中所述，从这些茛衍生物合成由式(C)表示的过渡金属化合物(金属茂化合物)。

本发明中，还可以使用由下式(D)代表的桥型过渡金属化合物(金属茂化合物)。



式(D)中，M、R¹、X¹、X²和Y和上面所述式(B)或(C)中对这些基团的描述相同。

R¹较好是烷基，更好的是有 1-4 个碳原子的烷基，如甲基、乙基、丙基和丁基。

X¹和 X²各自较好的是卤原子或有 1-20 个碳原子的烷基。

R²是有 6-16 个碳原子的芳基，如，苯基、 α -萘基、 β -萘基、蒽基(anthracenyl)、菲基、芘基、茚基(acenaphthyl)、周萘基(perinaphthenyl)或醋蒽烯基

(aceanthrylenyl), 其中最好的是苯基或萘基。这些芳基可以被卤原子、有 1-20 个碳原子的烃基或有 1-20 个碳原子的卤代烃基取代, 如对 R¹ 所述的。

下面列出由式(D)表示的过渡金属化合物(金属茂化合物)的例子。

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(4-苯基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(α -萘基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(β -萘基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(1-蒎基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(2-蒎基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(9-蒎基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(9-菲基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(对氟苯基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(五氟苯基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(对氯苯基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(间氯苯基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(对氯苯基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-邻,对-二氯苯基)苯基-1-茛基)

合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(对溴苯基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(对甲苯基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(间甲苯基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(邻甲苯基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(邻,邻'-二甲基苯基)-1-茛基)

合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(对乙基苯基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(对异丙基苯基)-1-茛基)合

锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(对苄基苯基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(对联苯基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(间联苯基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(对三甲基甲硅烷基苯基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-(间三甲基甲硅烷基苯基)-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-乙基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二苯基亚甲硅烷基-二(2-乙基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-苯基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-正丙基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二乙基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二(异丙基)亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二(正丁基)亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二环己基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-甲基苯基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二苯基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二(对甲苯基)亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二(对氯苯基)亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-亚甲基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-亚乙基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲锆烷基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二氯化外消旋-二甲基亚甲锡烷基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二溴化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆、

二甲基·外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆、

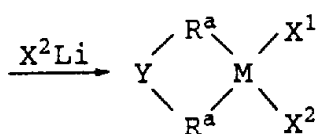
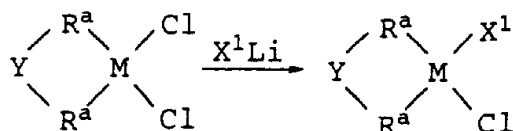
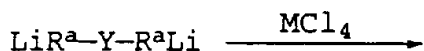
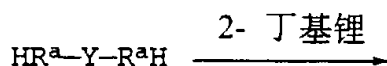
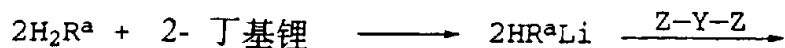
甲基·氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆、

MeSO₂氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆、和

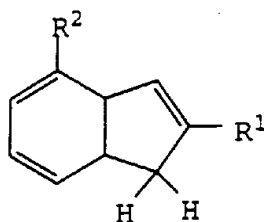
MeSO₂O·氯化外消旋-二甲基亚甲硅烷基-二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)合锆。

本发明中还可以使用上述化合物中的锆被金属钛或钪取代的过渡金属化合物。

根据“Journal of Organometallic Chem.”, 288(1985), pp.63-67, 和欧洲专利公开 0,320,760(说明书和实施例), 按下列方式可以制备式(D)表示的过渡金属化合物。



其中 Z 是 Cl、Br、I 或邻-甲苯磺酰基，和 H_2R^a 是



过渡金属化合物(D)一般以外消旋体形式使用，但是它们也可以其 R 型或 S 型使用。

本发明中，还可以使用由下式(3)表示的化合物作为金属茂化合物(b)。

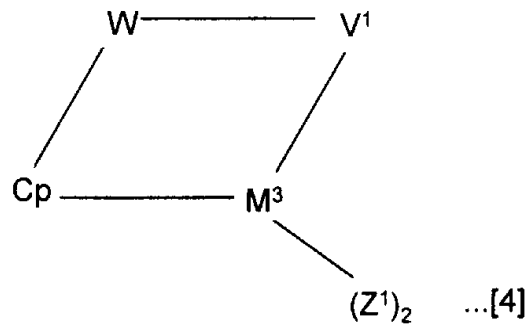


其中， M^2 是元素周期表中第 IV 族的金属或镧系金属；

L^1 是非定域 π 键基团的衍生物，赋予金属 M^2 活性点以约束几何形状；和

Z^1 可以相同或不同，各自是氢、卤素、有 20 个或更少的碳、硅或锆原子的烃基、甲硅烷基或甲锆烷基。

式(3)的金属茂化合物(b)中，较好的是由下式(4)表示的化合物。



式(4)中， M^3 是钛、锆或钪； Z^1 与上面的定义相同。

Cp 是环戊二烯基、取代的环戊二烯基或其衍生物，它以 η^5 键形式， π 键合到 M^3 。

W^1 是氧、硫、硼或元素周期表第14族的元素或含任何这些元素的基团。

V^1 代表含氮、磷、氧或硫的配位体。

W^1 和 V^1 可以形成一个稠环， Cp 和 W^1 还可以形成一个稠环。

由通式(4)中的 Cp 表示的基团的例子包括环戊二烯基、茛基、芴基和这些基团的饱和衍生物。这些基团或衍生物与金属原子(M^3)一起形成环。

环戊二烯基上的每个碳原子可被相同或不同的基团取代，或不被取代，这些基团选自烷基、取代的烷基(其中一个或多个氢原子被卤原子取代)、烷基取代的准金属基(其中的准金属选自元素周期表第14族)和卤素基团。另外这样的两个或多个取代基可以一起形成一个稠环体系。优选的烷基和取代烷基(可取代在环戊二烯基上的至少一个氢原子)含有1-20个碳原子，包括直链或支链的烷基、环烷基、烷基取代的环烷基、芳基和烷基取代的芳基。优选的有机准金属基的例子包括单取代、二取代和三取代的元素周期表第14族的有机准金属基，每个烷基分别有1-20个碳原子。优选的有机准金属基的具体例子是三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、乙基二甲基甲硅烷基、甲基二乙基甲硅烷基、苯基二甲基甲硅烷基、甲基苯基二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、三苯基甲锆烷基和三甲基甲锆烷基等。

通式(4)中 Z^1 表示的基团的例子包括氢化物、卤、烷基、甲硅烷基、甲锆烷基、芳基、酰胺、芳氧基、烷氧基、磷化物、硫化物、酰基、拟卤化物(如氰化物、叠氮化物)、乙酰丙酮化物或它们的混合物，由 Z^1 表示的基团彼此可以相同或不同。

从聚合反应活性角度以及成形后产品的透明度、刚性、耐热性和抗冲击性考虑，特别优选由通式(3)表示的金属茂化合物作为金属茂化合物(b)。上述的金属茂化合物(b)可以单独使用或两种或多种组合使用。

本发明使用的金属茂化合物(b)在使用前可以用烃或卤代烃稀释。

下面描述用于形成金属茂催化剂(a)的有机铝氧化合物(c)和电离化的离子化合物(d)。

用于本发明的有机铝氧化合物(c)可以是普通的铝氧烷或是不溶于苯的有机铝氧化合物,如日本专利公开 78687/1990(相当于美国专利 4990640、EP360492B)中列举的。

例如可以通过下面的方法制备铝氧烷(c),该铝氧烷一般可作为烃溶剂溶液获得。

(1).有机铝化合物(如三烷基铝)被加到悬浮含吸附水的化合物或含结晶水的盐(如氯化镁水合物、硫酸铜水合物、硫酸铝水合物、硫酸镍水合物或氯化铈水合物)的烃溶剂悬浮液中反应,使有机铝化合物与吸附水或结晶水反应,以其芳烃溶剂的溶液获得铝氧烷。

(2).使水、冰或水蒸汽直接作用于于介质(如苯、甲苯、乙醚或四氢呋喃)中的有机铝化合物,如三烷基铝,产品以其在芳烃溶剂中的溶液获得。

(3).使有机锡氧化物(如二甲基锡氧化物或二乙基锡氧化物)与有机铝化合物(如三烷基铝)在烃介质(如癸烷、苯或甲苯)中反应。

电离化离子化合物(d)的例子包括路易斯酸、离子化合物、硼烷化合物和碳硼烷化合物。在国际专利 501950/1989 和 502036/1989 的国家公开中,日本专利公开 179005/1991、179006/1991、207703/1991 和 207704/1991 以及美国专利 5,321,106 中描述了这些电离化离子化合物(d)。

可用作电离化离子化合物(d)的路易斯酸是,如由式 BR_3 (R 可以彼此相同或不同,分别是有如氟、甲基或三氟甲基的取代基的苯基、或氟原子)表示的化合物。这样的化合物的例子包括三氟硼、三苯基硼、三(4-氟苯基)硼、三(3,5-二氟苯基)硼、三(4-氟甲基苯基)硼和三(五氟苯基)硼。

可用作电离化离子化合物(d)的离子化合物是包括阳离子化合物和阴离子化合物的盐。阴离子化合物与金属茂化合物(b)反应,使金属茂化合物阳离子化,形成离子对,从而稳定过渡金属阳离子。这样的阴离子的例子包括有机硼化合物阴离子、有机砷化合物阴离子和有机铝化合物阴离子。其中优选能稳定过渡金属阳离子的相对较大的阴离子。阳离子的例子包括金属阳离子、有机金属阳离子、碳镱离子、氟阳离子、氧镱阳离子、铀阳离子、镧阳离子和铵阳离子。具体而言,是三苯基碳镱阳离子、三丁基铵阳离子、N,N-二甲基铵阳离子、二茂铁镱阳离子等。

上述化合物中,较好的是含硼化合物的离子化合物作为阴离子化合物,其例

子包括如三烷基取代的铵盐、N,N-二烷基苯铵盐、二烷基铵盐和三芳基磷盐。

三烷基取代的铵盐的例子包括四(苯基)硼三乙基铵、四(苯基)硼三丙基铵、四(苯基)硼三(正丁基)铵和四(对甲苯基)硼三甲基铵。

N,N-二烷基苯铵盐的例子包括四(苯基)硼 N,N-二甲基苯铵。

二烷基铵盐的例子包括四(五氟苯基)硼酸二(正丙基)铵和四(苯基)硼酸二环己基铵。

三芳基磷盐的例子包括四(苯基)硼酸三苯基磷、四(苯基)硼酸三(甲基苯基)磷和四(苯基)硼酸三(二甲基苯基)磷。

四(五氟苯基)硼酸三苯基碳镱、四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵和四(五氟苯基)硼酸二茂铁镱也可用作上述的离子化合物。

用作电离化离子化合物(d)的硼烷化合物的例子包括癸硼烷(14)；

阴离子盐，如壬硼酸二[三(正丁基)铵]、癸硼酸二[正(丁基)铵]；和

金属硼烷阴离子盐，如二(十二氢十二硼酸)二[三(正丁基)铵]-钴酸盐(III) 和二(十二氢十二硼酸)二[三(正丁基)铵]-镍酸盐(III)。

用作电离化离子化合物的碳硼烷化合物的例子包括阴离子盐，如 4-碳代壬硼烷(14)和 1,3-二碳代壬硼烷(13)；和

金属碳硼烷阴离子盐，如二(壬氢-1,3-二碳代壬硼酸)三(正丁基)铵-钴酸盐(III) 和二(十一氢-7,8-二碳代十一硼酸)二[三(正丁基)铵]铁酸盐(III)。

上述电离化离子化合物(d)可以独立使用或两种或多种组合使用。

可任选使用的有机铝化合物(e)是，例如由以下式(5)表示的有机铝化合物：



其中， R^6 是有 1-15 个碳原子(较好是 1-4 个碳原子)的烃基；X 代表卤原子或氢原子；n 为 1-3。

有 1-15 个碳原子的烃基是，例如烷基、环烷基、和芳基。这样的基团的例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基或异丁基。

有机铝化合物的例子包括：

三烷基铝，如三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝和三仲丁基铝；

由式 $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ 表示的烯基铝(其中 x、y 和 z 各自是正数，并且 $z \geq 2x$)，如异戊烯基铝，

二烷基铝卤化物，如氯化二甲基铝和氯化二异丁基铝；

二烷基铝氢化物，如氢化二异丁基铝；

二烷基铝烷氧化物，如甲氧化二甲基铝；和

二烷基铝芳氧化物，如苯氧化二乙基铝。

乙烯和芳烃乙烯基化合物，如果需要与任选的有 3-20 个碳原子的 α -烯烃的共聚可以间歇法或连续法进行。当共聚是按连续法进行时，使用下面浓度的金属茂催化剂(a)。

聚合反应体系中金属茂化合物(b)的浓度一般在 0.00005-1.0 毫摩尔/升(聚合体积)的范围，优选 0.0001-0.5 毫摩尔/升。

有机铝氧化物(c)的用量为使聚合体系中铝原子与金属茂化合物(b)的比值(Al/过渡金属)达到 0.1-10,000 的量，优选 1-5000。

电离化离子化合物(d)的用量为使聚合体系中电离化离子化合物(d)与金属茂化合物(b)的摩尔比值(电离化离子化合物(d)/金属茂化合物(b))达到 0.1-20 的范围的量，优选 1-10。

有机铝化合物(e)的用量为，使有机铝化合物(e)的浓度一般达到 0-5 毫摩尔/升(聚合体积)范围的量，优选约 0-2 毫摩尔/升。

制备 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物的无规共聚物的共聚反应一般在-30℃至 250℃，优选 0-200℃，大于 0 至最高为 80kg/cm²(表压)，优选大于 0 至最高为 50kg/cm²(表压)的压力条件下进行。

虽然取决于反应条件，如催化剂浓度和聚合反应温度，但反应时间(在连续式共聚反应情况为平均停留时间)一般在 5 分钟至 3 小时的范围内，优选 10 分钟至 1.5 小时。

在生产 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物的无规共聚物中，乙烯和单体乙烯基化合物与任选的有 3-20 个碳原子的 α -烯烃输入聚合反应体系的量应能获得具有上面列举的组成的共聚物。在共聚反应中可以使用诸如氢的分子量调节剂。

当按上述方式共聚乙烯和芳烃乙烯基化合物与任选的有 3-20 个碳原子的 α -烯烃时，获得含有 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物的无规共聚物的聚合物溶液。可根据常规方法处理该聚合物溶液。由此获得 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物的无规共聚物。

本发明中，接枝于 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物无规共聚物上的单体(以后称作“接枝单体”)是不饱和羧酸或其衍生物。不饱和羧酸的例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸。不饱和羧酸衍生物的例子包括不饱和羧酸的酐、酯、酰胺、酰亚胺和金属盐。具体的例子包括马来酐、柠康酐、衣康酐、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、马来酸单甲酯、马来酸二乙酯、富马酸单甲酯、富马酸二甲酯、衣康酸单甲酯、衣康酸二乙酯、丙烯酰胺、

甲基丙烯酰胺、马来酸单酰胺、马来酸二酰胺、马来酸 N-单乙酰胺、马来酸 N,N-二乙酰胺、马来酸 N-丁酰胺、马来酸 N,N-二丁酰胺、富马酸 N-单酰胺、富马酸二酰胺、富马酸 N-单乙酰胺、富马酸 N,N-二乙酰胺、富马酸 N-单丁酰胺、富马酸 N,N-二丁酰胺、马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、丙烯酸钠、甲基丙烯酸钠、丙烯酸钾和甲基丙烯酸钾。这些接枝单体中，优选使用马来酐。

可采用各种已知的方法用于进行 α -烯炔/芳炔乙烯基化合物无规共聚物与接枝单体的接枝共聚，来制备改性共聚物。例如， α -烯炔/芳炔乙烯基化合物无规共聚物和接枝单体与自由基引发剂一起或没有自由基引发剂下，在有溶剂存在下或没有溶剂下，在较高温度下加热，进行接枝共聚反应。在接枝共聚反应中，系统中允许存在其它的乙烯基单体，如苯乙烯。

为制备接枝量(接枝比)为 0.01-30 % 重量的部分接枝或全部接枝改性的 α -烯炔/芳炔乙烯基化合物无规共聚物，从工业化生产角度，优选采用的方法包括下列步骤：首先制备具有高接枝比的接枝改性的 α -烯炔/芳炔乙烯基化合物无规共聚物，然后将未接枝的 α -烯炔/芳炔乙烯基化合物无规共聚物加到接枝改性的 α -烯炔/芳炔乙烯基化合物无规共聚物中，调节接枝比。在此所用的接枝比指接枝共聚物单体与 100 克接枝改性的共聚物的比。例如，在 100 克接枝改性的共聚物中存在 1 克接枝共聚的单体情况，接枝量定义为 1 % 重量。根据这一方法，可以按比例调节组合物中的接枝单体的浓度。由该方法获得的共聚物称作“部分接枝改性的 α -烯炔/芳炔乙烯基化合物无规共聚物”。当然，从进行接枝共聚反应开始，可以在 α -烯炔/芳炔乙烯基化合物无规共聚物中加入确定量的接枝单体，由这种方法获得的共聚物称作“全部接枝改性的 α -烯炔/芳炔乙烯基化合物无规共聚物”。

本发明的粘合剂树脂组合物除上述改性共聚物外，还可以含有乙烯/ α -烯炔共聚物和/或乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

通过在改性共聚物中加入乙烯/ α -烯炔共聚物，可降低制得的粘合剂树脂组合物的熔体粘度，提高模塑成形性，可进一步提高蒸处理后的粘合性能。另外，还可以提高组合物与聚烯炔的粘合性能。

通过在改性共聚物中或改性共聚物与乙烯/ α -烯炔共聚物中加入乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，可降低制得的粘合剂树脂组合物的熔体粘度，可进一步提高蒸处理后的粘合性能。

本发明还有一方面，要求接枝在 α -烯炔/芳炔乙烯基化合物无规共聚物上的接枝单体用量应使在全部粘合剂树脂组合物的接枝单体的接枝量(重量比)在 0.01-

30 % 重量的范围, 最好是 0.05-10 % 重量。在此所使用的接枝量指接枝单体与 100 克全部粘合剂树脂组合物的重量比。

乙烯/ α -烯烃共聚物

用于本发明的乙烯/ α -烯烃共聚物是通过无规共聚乙烯和 α -烯烃获得的乙烯/ α -烯烃共聚物, 其乙烯含量为 45-95 % 摩尔, 较好的为 45-90 % 摩尔。

乙烯/ α -烯烃共聚物的熔体流动速率(ASTM D1238, 条件: E)一般为 0.1-50 克/10 分钟, 优选 0.3-30 克/10 分钟, 密度一般为 0.850-0.900 克/厘米³, 优选 0.850-0.890 克/厘米³, 结晶度(由 X 射线衍射仪测定)一般小于 30 %, 优选小于 25 %。

用于形成乙烯/ α -烯烃共聚物的 α -烯烃是有 3-20 个碳原子的 α -烯烃, 例子包括丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十四碳烯和 1-十八碳烯。这些 α -烯烃可独立使用或两种或多种组合使用。

乙烯/ α -烯烃共聚物的熔点(ASTM D3418)一般不超过 100 °C。

乙烯/乙酸乙烯酯共聚物

要求用于本发明乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的乙酸乙烯酯的含量为 5-40 % 重量, 优选 10-35 % 重量。乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的熔体流动速率(ASTM D 1238, 条件: E)一般为 0.1-50 克/10 分钟, 优选 0.3-30 克/10 分钟。

本发明的粘合剂树脂组合物除了接枝改性的 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物无规共聚物、乙烯/ α -烯烃共聚物和乙烯/乙酸乙烯酯共聚物外, 还含有乙烯聚合物、丙烯聚合物、以及这些聚合物的改性产物、增粘剂等。

乙烯聚合物

用于本发明的乙烯聚合物是乙烯均聚物或乙烯与少量 α -烯烃的共聚物, 该聚合物的乙烯含量大于 90 % 摩尔, 但不超过 100 % 摩尔, 优选 95-100 % 摩尔。

乙烯聚合物的熔体流动速率(ASTM D 1238, 条件: E)一般为 0.1-50 克/10 分钟, 优选 0.3-30 克/10 分钟, 密度一般为 0.900-0.980 克/厘米³, 优选 0.900-0.970 克/厘米³。

用于形成乙烯聚合物的 α -烯烃是有 3-20 个碳原子的 α -烯烃, 例子包括丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十四碳烯和 1-十八碳烯。这些 α -烯烃可以独立使用或两种或多种组合使用。

乙烯聚合物可用不饱和羧酸或其衍生物改性。不饱和羧酸和其衍生物的例子与上面所述相同。为制备改性的乙烯聚合物，可采用各种已知的方法。

当在粘合剂树脂组合物中加入乙烯聚合物时，可提高组合物的粘合强度。

丙烯聚合物

用于本发明的丙烯聚合物是丙烯的均聚物或丙烯与 α -烯烃的共聚物，该聚合物的丙烯含量大于 55 % 摩尔，但不超过 100 % 摩尔，优选 80-100 % 摩尔。

丙烯聚合物的熔体流动速率(ASTM D 1238，条件：E)一般为 0.1-50 克/10 分钟，优选 0.3-30 克/10 分钟，熔点(T_m)为 110-165 °C，优选 120-165 °C。

用于形成丙烯聚合物的 α -烯烃是有 4-20 个碳原子的 α -烯烃，例子包括 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十四碳烯和 1-十八碳烯。这些 α -烯烃可以独立使用或两种或多种组合使用。

丙烯聚合物可用不饱和羧酸或其衍生物改性。不饱和羧酸和其衍生物的例子与上面所述相同。为制备改性的丙烯聚合物，可采用各种已知的方法。

当在粘合剂树脂组合物中加入丙烯聚合物时，可提高组合物的粘合强度。

增粘剂

在粘合剂树脂组合物中加入增粘剂，以调节组合物的熔体粘度，或改善热粘性和润湿性能。可使用的增粘剂例子包括脂环族加氢的增粘剂、松香、改性松香、这些松香的酯、脂族石油树脂、脂环族石油树脂、芳族石油树脂、脂族组分和芳烃组分的共聚物石油树脂、低分子量苯乙烯树脂、异戊二烯树脂、烷基酚树脂、萘烯树脂和苯并呋喃-茛树脂。这些增粘剂可以独立使用或两种或多种组合使用。

混合比

本发明的粘合剂树脂组合物含有接枝改性的 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物无规共聚物作为主要组分，以改性共聚物和软质聚合物的总量为 100 重量份计，该组合物包括 1-100 重量份接枝改性的 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物无规共聚物，优选 1-80 重量份，更优选 10-80 重量份，0-99 重量份软质聚合物，优选 20-99 重量份，更优选 20-90 重量份。

软质聚合物是，如乙烯/ α -烯烃共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或它们的混合物。

本发明的粘合剂树脂组合物一个优选实施方案为，以共聚物总量为 100 重

量份计，该组合物包括 10-80 重量份改性共聚物和 20-90 重量份乙烯/ α -烯烃共聚物和/或乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

此类组合物的具体例子包括：

以共聚物总量为 100 重量份计，一种包括 10-80 重量份，优选 30-80 重量份的改性共聚物，以及 20-90 重量份，优选 20-70 重量份的乙烯/ α -烯烃共聚物的组合物；

以共聚物总量为 100 重量份计，一种包括 10-80 重量份，优选 30-80 重量份的改性共聚物，以及 20-90 重量份，优选 20-70 重量份的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的组合物；和

以共聚物总量为 100 重量份计，一种包括 10-80 重量份，优选 30-80 重量份的改性共聚物，5-60 重量份，优选 10-50 重量份的乙烯/ α -烯烃共聚物、以及 5-40 重量份，优选 10-30 重量份的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的组合物。

本发明的粘合剂树脂组合物中，除了改性共聚物、乙烯/ α -烯烃共聚物和乙烯/乙酸乙烯酯共聚物外，可以加入乙烯聚合物、丙烯聚合物、这些聚合物的改性产物、增粘剂等。

当使用乙烯聚合物或其改性产物时，以改性共聚物、乙烯/ α -烯烃共聚物和乙烯/乙酸乙烯酯的总量为 100 重量份计，乙烯聚合物或其改性产物的用量在 0.1-50 重量份的范围，优选 1-30 重量份。

当使用丙烯聚合物或其改性产物时，以改性共聚物、乙烯/ α -烯烃共聚物和乙烯/乙酸乙烯酯的总量为 100 重量份计，丙烯聚合物或其改性产物的用量在 0.1-50 重量份的范围，优选 1-30 重量份。

当使用增粘剂时，以改性共聚物、乙烯/ α -烯烃共聚物和乙烯/乙酸乙烯酯的总量为 100 重量份计，增粘剂的用量在 0.5-25 重量份的范围，优选 5-15 重量份。

如上所述，本发明的粘合剂树脂组合物含有接枝改性的 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物无规共聚物作为基本组分，全部粘合剂树脂组合物的接枝量(比)一般为 0.01-30 % 重量，优选 0.05-10 % 重量，MFR 为 0.1-50 克/10 分钟，优选 0.2-40 克/10 分钟，结晶度小于 35 %。

本发明的粘合剂树脂组合物包括接枝改性的 α -烯烃/芳烃乙烯基化合物无规共聚物，或还含有乙烯/ α -烯烃共聚物和/或乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。该组合物可通过各种已知的方法制备，例如一种包括由亨舍尔混合机、V 型掺混机、螺旋浆式混合机、转鼓式混合机等混合各组分的方法，以及一种包括由上述混合装置混合各组分，由单螺杆挤塑机、双螺杆挤塑机、捏合机、班伯里混炼机等熔融捏合该

混合物，以及对捏合物造粒或粉碎的方法。

本发明的粘合剂树脂组合物中，除了上述组分外，可以加入其它各种添加剂，如热稳定剂、耐天候稳定剂、抗静电剂、颜料、染料和防腐剂，限制条件是不能有损于本发明的目的。

本发明的粘合剂树脂组合物对聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、皂化烯烃/乙酸乙烯酯共聚物和聚烯烃具有优良的粘合强度。因此，该组合物适合用作这些树脂间的粘合剂。如果使用该粘合剂树脂组合物，将聚碳酸酯层或聚酯层与皂化乙烯/乙酸乙烯酯共聚物层结合在一起，制得的层压物具有优良的抗气体渗透性，该层压物即使在热填充处理或蒸处理时也没有层的分离。

下面描述本发明的层压物。

本发明的层压物包括(I)聚酯层或聚碳酸酯层、(II)由上述粘合剂树脂组合物形成的粘合剂层和(III)皂化烯烃/乙酸乙烯酯共聚物层。

本发明的层压物的层(I)是由选自聚酯树脂或聚碳酸酯树脂形成的层。

聚酯树脂是由源自二羟基化合物的二羟基化合物单元和源自二羧酸的二羧酸单元组成。二羟基化合物选自脂族二醇类，如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇；脂环族二醇，如环己烷二甲醇；芳烃二羟基化合物，如双酚；以及它们的混合物。二羧酸选自芳烃二羧酸，如对苯二甲酸，间苯二甲酸和2,6-萘二羧酸；脂族二羧酸，如草酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸和十一碳二羧酸；脂环族二羧酸，如环己烷邻二甲酸；以及它们的混合物。可以用少量三或更高价的多羟基化合物或多羧酸(如三醇或三羧酸)改性聚酯树脂，只要改性后产品具有热塑性。热塑性聚酯树脂的例子包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚间苯二甲酸乙二醇酯/对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物。

聚碳酸酯树脂包括各种按常规方式使二羟基化合物与光气或碳酸二苯酯反应获得的聚碳酸酯和共聚碳酸酯。二羟基化合物的例子包括氢醌、间苯二酚、4,4'-二羟基二苯基甲烷、4,4'-二羟基二苯基乙烷、4,4'-二羟基二苯基正丁烷、4,4'-二羟基二苯基庚烷、4,4'-二羟基二苯基-2,2-丙烷(双酚 A)、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基苯基-2,2-丙烷、4,4'-二羟基二苯基-3,3'-二苯基二苯基-2,2-丙烷、4,4'-二羟基二氯二苯基-2,2-丙烷、4,4'-二羟基二苯基-1,1-环戊烷、4,4'-二羟基二苯基-1,1-环己烷、4,4'-二羟基二苯基甲基苯基甲烷、4,4'-二羟基二苯基-2,2,2-三氯-1,1-乙烷、4,4'-二羟基二苯基醚、4,4'-二羟基-3,3'-二氯二苯基醚和4,4'-二羟基二苯基-2,5-二乙氧基苯基醚。优选其中的4,4'-二羟基二苯基-2,2-丙烷(双酚 A)，因为由此获得的聚碳酸酯具有优良的机械性能和透明度。

为形成本发明的层压物的粘合剂层(II)，采用上述的粘合剂树脂组合物。

本发明的层压物的层(III)是由皂化烯烃/乙酸乙烯酯共聚物形成的层。在此使用的皂化烯烃/乙酸乙烯酯共聚物是通过皂化烯烃含量为 15-60 % 摩尔，优选 25-50 % 摩尔的烯烃/乙酸乙烯酯共聚物获得的皂化共聚物，该共聚物的皂化度不小于 50 %，优选不小于 90 %。当烯烃含量在上述范围时，皂化后共聚物几乎没有热分解，显示易于熔融模塑，并具有优良的伸缩性、耐水性和抗气体渗透性。当皂化度不小于 50 % 时，共聚物具有优良的抗气体渗透性。

与乙酸乙烯酯共聚的烯烃的例子包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十四碳烯和 1-十八碳烯。从机械强度和可模塑性考虑，优选其中的乙烯。

制备本发明的层压物的方法有：包括下列步骤即用各个挤塑机熔融聚酯树脂或聚碳酸酯树脂、粘合剂树脂组合物和皂化烯烃/乙酸乙烯酯共聚物，将它们送入三层结构的模头中，并按粘合剂树脂组合物成为中间层的方式共挤塑的方法(共挤塑法)，或包括先形成聚酯树脂或聚碳酸酯树脂层和皂化烯烃/乙酸乙烯酯共聚物层，然后熔融挤塑在这些层之间的粘合剂树脂组合物(三明治层压法)。从层间强度考虑，优选其中的共挤塑法。共挤塑法包括采用平模的 T 模头法和采用环形模的充气法。作为平模，可用单歧管型或每个都使用黑盒子的多歧管型的。对充气法，任何已知的模头都可使用

根据用途，按比例决定层压物的每层厚度。当层压物用作片或膜时，优选聚酯树脂层(I)或聚碳酸酯树脂层(I)的厚度约为 0.02-5 毫米，粘合剂层约为 0.01-1 毫米，皂化乙烯/乙酸乙烯酯共聚物层(III)厚度约为 0.01-1 毫米。

本发明的层压物可以是每面有层(I)，如(I)/(II)/(III)/(II)/(I)的结构层压物，或还提供了聚烯烃层，如聚丙烯层/(II)/(III)/(II)/(I)结构或聚乙烯层/(II)/(III)/(II)/(I)的结构层压物。

本发明的效果

本发明的粘合剂树脂组合物具有优良的粘合性能和耐热性。因此，当该组合物用作结合聚酯树脂层(I)或聚碳酸酯树脂层(I)与皂化烯烃/乙酸乙烯酯共聚物层(III)的粘合剂时，可以牢固地粘合层(I)和层(III)，即使在高温条件下，如在热填充处理或蒸处理中可以抑制层(I)和层(III)间的分离。而且，甚至经高温处理后，在室温下仍能保持在实际应用中的足够的粘合强度。

本发明包括层(I)、层(II)和层(III)的层压物的最大的优点是可作为蒸包装材料

或热填充包装材料，因为它对如氧之类的气体的渗透性低。

实施例

参考下面的实施例进一步说明本发明，但应理解本发明不受这些实施例的限制。

在下面的实施例中，按下述方法测定结晶度和密度。

制备样品

用热压机在 180 °C 加热组合物 10 分钟，然后用冷却压机(水冷)迅速冷却，制备样品。

结晶度

由 X 射线衍射仪测定上面制备的样品的结晶度。

密度

由梯度管密度测定法在 23 °C 测定上面制备的样品的密度。

制备 1

制备乙烯/苯乙烯无规共聚物

在配备了冷凝管和搅拌器的 1 升玻璃反应器中通入氮气充分吹扫，然后加入 645 毫升甲苯和 35 毫升苯乙烯。随后，搅拌下加入乙烯得到一饱和溶液。之后系统被加热至 35 °C，加入 4.5 毫摩尔甲基铝氧烷(从 Tosoh Akzo 购得，10 % (重量) 的甲苯溶液)和 0.045 毫摩尔二氯化(叔丁基氨基)二甲基(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷合钛。然后以 100N-L/hr 的进料速度连续输入乙烯，在 40 °C 进行 60 分钟聚合反应。聚合反应完成后，加入 250 毫升异丁醇和 10 毫升盐酸，并在 80 °C 搅拌该混合物 30 分钟。将此含异丁醇的反应溶液移入分液漏斗，用 250 毫升水清洗两次，分离为油相和水相。将油相倒入 3 升甲醇中沉淀出聚合物。将沉淀的聚合物在 130 °C 真空干燥 12 小时，获得乙烯/苯乙烯无规共聚物(以后称作“ESC1”)。所获得的 ESC1 中，乙烯与苯乙烯的摩尔比(乙烯/苯乙烯)为 90/10。该 ESC1 在 135 °C 萘烷中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为 2.1 dl/g。

ESC1 的接枝改性

用氮气充分吹扫 1 升玻璃高压釜，然后加入 190 毫升甲苯和 30 克 ESC1。搅拌下加热该混合物至 140 °C。在另一个容器中，将 5.3 克马来酐和 6.9 克二枯基过氧化物溶于 40 毫升甲苯，制备溶液。以均匀的速度将该溶液滴加到高压釜中，滴加时间为 3.5 小时，搅拌高压釜中的混合物 30 分钟。在滴加期间，系统温度缓慢升至 160 °C。反应完成后，将系统冷却到 70 °C。然后将反应溶液加到 1 升甲醇中沉淀出聚合物。沉淀的聚合物用 1 升丙酮洗涤，并在 130 °C 真空干燥 12 小时，获得 ESC1 接枝改性的产品(以后称作“MAH-ESC1”)。所获得的 MAH-ESC1 中，马来酐的接枝量(接枝比)为 2.2 % 重量。MAH-ESC1 在 135 °C 萘烷中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为 2.0 dl/g。

制备 2

制备乙烯/苯乙烯无规共聚物

按与制备 1 相同的方式获得乙烯/苯乙烯无规共聚物(以后称作“ESC2”)，不同之处是，以二氯化异亚丙基-二(茛基)合锆取代二氯化(叔丁基氨基)二甲基(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷合钛。所获 ESC2 中，乙烯与苯乙烯的摩尔比(乙烯/苯乙烯)为 88/12。ESC2 在 135 °C 萘烷中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为 1.8 dl/g。

ESC2 的接枝改性

按与制备 1 同样的方式进行接枝改性，不同之处是，用上面制备的共聚物(ESC2)代替 ESC1，获得 ESC2 的接枝改性的产品(以后称作“MAH-ESC2”)。所获得的 MAH-ESC2 中，马来酐的接枝量(接枝比)为 2.0 % 重量。MAH-ESC2 在 135 °C 萘烷中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为 1.8 dl/g。

实施例 1

使用在制备 1 中制备的 MAH-ESC1、聚碳酸酯(商品名：Teijin Panlite L-1250，可从 Teijin Kasei K.K. 获得，以后称作“PC”)、皂化乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(MFR：1.3 克/10 分钟，密度：1.19 克/厘米³，乙烯含量：32 % 摩尔，商品名：Kuraray Eval EP-F，可从 Kuraray Co., Ltd 购得，以后称作“EVOH”)和聚乙烯(商品名：Ultozex 2021L，Mitsui Chemicals, Inc.，以后称作“PE”)，在下述条件下制备五层片。

片结构: PC/MAH-ESC1/EVOH/MAH-ESC1/PE
每层厚度(微米): 80/50/50/50/80
挤塑机:
直径 40 毫米的挤塑机: 280 °C (对 PC)
直径 30 毫米的挤塑机: 250 °C (对 MAH-ESC1)
直径 30 毫米的挤塑机: 210 °C (对 EVOH)
直径 40 毫米的挤塑机: 230 °C (对 PE)

上面所获的五层片进行 T 剥离试验, 在 23 °C 或 80 °C, 300 毫米/分钟剥离速度的条件下, 测定 PC 层与 MAH-ESC1 之间的层间强度(FPC, 克/15 毫米)以及 EVOH 层与 MAH-ESC1 层之间的层间强度(FEVOH, 1 克/15 毫米)。在 131 °C, 再对片进行 30 分钟的蒸处理, 然后在与上面相同的条件下进行 T 剥离试验。结果列于表 1。

随后, 使用 MAH-ESC1、EVOH、聚对苯二甲酸乙二醇酯(通过在 Mitsui Pet K.K.的 J35 中加入结晶促进剂获得, 以后称作“PET”)和 PE, 在下述条件下制备五层片。

片结构: PET/MAH-ESC1/EVOH/MAH-ESC1/PE
每层厚度(微米): 80/50/50/50/80
挤塑机:
直径 40 毫米的挤塑机: 280 °C (对 PET)
直径 30 毫米的挤塑机: 250 °C (对 MAH-ESC1)
直径 30 毫米的挤塑机: 210 °C (对 EVOH)
直径 40 毫米的挤塑机: 230 °C (对 PE)

用与以上相同的的条件测定上面所获的五层片的层间强度, 即测定 PET 层与 MAH-ESC1 之间的层间强度(EPET, 克/15 毫米)以及 EVOH 层与 MAH-ESC1 层之间的层间强度(FEVOH, 克/15 毫米)。结果列于表 2。

实施例 2

按照与实施例 1 相同的方式获得五层片, 不同之处是, 使用 40 重量份 MAH-ESC1 和 60 重量份乙烯/1-丁烯无规共聚物的混合物(MFR: 3.6 克/10 分钟, 密度: 0.89 克/厘米³, 结晶度: 15 %, 以后称作“EBR”)代替 MAH-ESC1。然后五层片进行与实施例 1 相同的 T 剥离试验。试验结果列于表 1 和 2。

实施例 3

按照与实施例 1 相同的方式获得五层片，不同之处是，使用 70 重量份 MAH-ESC1 和 30 重量份乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的混合物(MFR: 2.5 克/10 分钟, 乙酸乙烯酯含量: 25 % 摩尔, 以后称作“EVA”)代替 MAH-ESC1。然后五层片进行与实施例 1 相同的 T 剥离试验。试验结果列于表 1 和 2。

实施例 4

按照与实施例 1 相同的方式获得五层片，不同之处是，使用 35 重量份 MAH-ESC1、45 重量份 EBR 和 20 重量份 EVA 代替 MAH-ESC1。然后五层片进行与实施例 1 相同的 T 剥离试验。试验结果列于表 1 和 2。

实施例 5

按照与实施例 1 相同的方式获得五层片，不同之处是，使用 60 重量份 MAH-ESC1、15 重量份 EBR 和 20 重量份 EVA 的混合物(即以组合物重量为 100 重量份计, 为 63.2 重量份 MAH-ESC1、15.8 重量份 EBR 和 21.0 重量份 EVA)代替 MAH-ESC1。然后五层片进行与实施例 1 相同的 T 剥离试验。试验结果列于表 1。

实施例 6

按照与实施例 1 相同的方式获得五层片，不同之处是，使用制备 2 中制备的 MAH-ESC2 代替 MAH-ESC1。然后五层片进行与实施例 1 相同的 T 剥离试验。试验结果列于表 1 和 2。

比较例 1

按照与实施例 1 相同的方式获得五层片，不同之处是，使用由 5 重量份马来酐接枝改性聚丙烯获得的接枝改性聚丙烯(以后称作“MAH-PP”)(MFR: 12 克/10 分钟, 密度: 0.91 克/厘米³)代替 MAH-ESC1。然后五层片进行与实施例 1 相同的 T 剥离试验。试验结果列于表 1。

比较例 2

按照与实施例 1 相同的方式获得五层片，不同之处是，使用由 5 重量份马来酐接枝改性聚乙烯获得的接枝改性聚乙烯(以后称作“MAH-PE”)(190 °C 的熔融指数: 2 克/10 分钟, 密度: 0.92 克/厘米³, 丁烯含量: 4 % 摩尔)代替 MAH-ESC1。

然后五层片进行与实施例 1 相同的 T 剥离试验。试验结果列于表 1。

比较例 3

按照与实施例 1 相同的方式获得五层片，不同之处是，使用由 5 重量份马来酞接枝改性乙烯/苯乙烯/1-丁烯共聚物(商品名：Crayton G 1652，可从 Shell Chemicals, Co.获得，以后称作“SEBS”)获得的接枝改性共聚物(以后称作“MAH-SEBS”)代替 MAH-ESC1。然后五层片进行与实施例 1 相同的 T 剥离试验。试验结果列于表 1。

表 1

	粘合剂树脂组合物的组分比 (重量份)	PC/EVOH 多层片					
		FPC(克/15 毫米宽)			FEVOH(克/15 毫米宽)		
		23 °C	80 °C	蒸处理后 23 °C	23 °C	80 °C	蒸处理后 23 °C
实施例 1	MAH-ESC1 100	900	800	400	950	700	950
实施例 2	MAH-ESC1 40 EBR 60	1000	700	300	900	600	300
实施例 3	MAH-ESC1 70 EVA 30	1100	600	450	1000	500	430
实施例 4	MAH-ESC1 35 EBR 45 EVA 20	1200	600	350	1000	500	320
实施例 5	MAH-ESC1 63.2 EBR 15.8 EVA 21.0	900	700	450	800	600	420
实施例 6	MAH-ESC2 100	880	770	370	920	680	320
比较例 1	MAH-PP 100	200	100	80	1100	800	600
比较例 2	MAH-PE 100	300	250	30	1000	600	200
比较例 3	MAH-SEBS 100	1000	300	100	900	200	30

表 2

	粘合剂树脂组合物的组份比 (重量份)	PET/EVOH 多层片					
		FPC(克/15 毫米宽)			FEVOH(克/15 毫米宽)		
		23 ℃	80 ℃	蒸处理后 23 ℃	23 ℃	80 ℃	蒸处理后 23 ℃
实施例 1	MAH-ESC1 100	800	700	350	1000	700	330
实施例 2	MAH-ESC1 40 EBR 60	1100	800	400	900	550	320
实施例 3	MAH-ESC1 70 EVA 30	1200	650	430	1050	550	400
实施例 4	MAH-ESC1 35 EBR 45 EVA 20	850	650	400	850	650	400
实施例 6	MAH-ESC2 100	780	670	330	970	680	310