

公告本

申請日期	87. 1. 26
案 號	87101029
類 別	

A4
C4

490475

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	接著性樹脂組成物及使用該組成物作為接著層之積層體
	英 文	ADHESIVE RESIN COMPOSITION, AND LAMINATE HAVING AN ADHESIVE LAYER USING SUCH COMPOSITION
二、發明 人	姓 名	1. 森園賢一 2. 岡田圭司 3. 重本博美 4. 河內秀史
	國 籍	日本國
	住、居所	1. 2. 日本國山口縣玖珂郡和木町和木6丁目1番2號 三井化学株式会社內 3. 4. 日本國千葉縣市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	三井化學股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區霞が関3丁目2番5號
	代 表 人 姓 名	佐藤彰夫

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權
 日本 1997年1月27日 特願平9-12925(主張優先權)
 1997年12月9日 特願平9-338346(主張優先權)

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明領域

本發明係關於接著性樹脂組成物及使用該組成物之積層體，更詳言之，係關於當與高溫水接觸時其接著力不會降低之接著性樹脂組成物及使用該接著性樹脂組成物所得之具優異阻氣性且可供蒸煮處理之積層體。

技術背景

以聚乙烯對苯二甲酸酯樹脂為代表之聚酯樹脂，其機械強度，剛性，耐熱性，耐藥品性，耐油性，透明性等優良，而廣泛應用於薄膜，薄片及容器等包裝材料。但是，此種聚酯樹脂，由於其氧氣等氣體透過性大，不適用於食品，藥品，化粧品等對耐透氣性要求標準高之包裝材料。

同樣地，聚碳酸樹脂亦具有優良之透明性，耐熱性，保香性等，也因其氧氣等氣體透過性大而不適用於特別是對耐透氣性要求高之食品等之包裝材料。

為提高聚酯樹脂或聚碳酸酯樹脂之耐透氣性，而提出對聚酯樹脂或聚碳酸樹脂以較該類樹脂耐透氣性更優異之樹脂例如乙烯·乙酸乙烯酯共聚物鹼化物等加以積層之方法。但是，聚酯樹脂或聚碳酸酯樹脂與乙烯·乙酸乙烯酯共聚物鹼化物之接著性不符需求，積層時或使用時一部分剝離，而產生耐透氣性降低，製品外觀或機械強度降低等問題。

為解決此問題，例如於特開昭61-270155號公報及特開昭62-158043號公報中揭示以不飽和羧酸或其衍生物將接枝變性之接枝變性乙烯· α -烯烴無規共聚物作為中間

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

接著層，由聚碳酸酯層或聚酯層與乙烯·乙酸乙烯酯共聚物鹼化物層接著所形成之積層體。此積層體具有優良之耐透氣性，常溫時亦具備優良之接著性，但此積層體在製造時進行高壓充填(熱充填)或蒸煮處理等之加熱處理時，因加熱而降低接著力，因此發生層剝離而產生耐透氣性降低之問題。

又，於有關本發明申請人之特開昭64-45445號公報(對應於USP-5055526、EP-315418B號公報)中揭示一種經高溫充填或蒸煮處理等高溫處理之後，其積層體各層間接著力不會降低之接著用樹脂組成物，係由下列所構成(a)熔體流速為0.1~50g/10分，密度為0.850~0.900g/cm³，乙烯含量為75~95莫耳%，X射線測定之結晶化度為30%以下之乙烯· α -烯烴共聚物：95~50重量%，

(b)熔體流速為0.1~50g/10分，乙酸乙烯酯之含量為5~40重量%之乙烯·乙酸乙烯酯共聚物：5~50重量%，以及

(c)不飽和羧酸或其衍生物之接枝量為0.05~15重量%，熔體流速為0.1~50g/10分，密度為0.900~0.980g/cm³，X射線測定之結晶化度為30%以上之部分或全部接枝變性之接枝變性乙烯·芳香族乙烯化合物共聚物：以上述(a)+(b)之總重為100重量%計，為1.0~30重量%；

其以組成物整體計，接枝率為0.01~3重量%，熔體流速(MFR)為0.1~50g/10分，且結晶化度為35%以下，以及揭示一種由聚酯層或聚碳酸酯層與上述接著用樹脂組成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

物所形成之中間層與烯烴·乙酸乙烯酯共聚物鹼化物層所構成之積層體。

但是，上述之接著用樹脂組成物，在高溫處理後之常溫下，為接著性優良之物，而在溫充填時或蒸煮處理時則會產生上述積層體層間剝離之現象。

因此，期望能發現一種在高溫充填時或蒸煮處理時，亦能防止積層體層間剝離之接著性樹脂組成物。

本發明之目的係提供一種經高溫處理後之常溫中亦能維持實用之接著強度，在進行高溫充填或蒸煮處理等嚴苛之處理時，能防止積層體之層間剝離，於高溫下其耐熱接著性亦優異之接著性樹脂組成物。

又本發明之另一目的係提供一種積層體，係使用上述接著性樹脂組成物，與聚碳酸酯層或聚酯樹脂層與，烯烴·乙酸乙烯酯鹼化物層接著而成，而具優異耐透氣性且在高溫充填或蒸煮處理時不引起層間剝離之積層體。

發明之揭示

本發明係關於一種接著性樹脂組成物，其特徵為：至少含有一種不飽和羧酸或其衍生物之接枝量為0.001~30重量%範圍內之部分或全部變性之接枝變性 α -烯烴·芳香族烯烴化合物無規共聚物為成分者。

本發明係關於一種接著性樹脂組成物，例如由(A)不飽和羧酸或其衍生物之接枝量為0.01~30重量%範圍內之部分或全部變性之接枝變性 α -烯烴·芳香族烯烴化合物無規共聚物；1~80重量，與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

(B)至少一種選自由乙烯衍生而得之構成單位與由碳數3~20之 α -烯烴衍生之構成單位，其莫耳比(乙烯/ α -烯烴)為45/55~95/5範圍內之乙烯· α -烯烴共聚物，以及乙酸乙烯酯含量為5~40重量%範圍內之乙烯·乙酸乙烯酯共聚物之軟質聚合物；20~99重量份所組成之組成物(但，(A)~(B)之合計量為100重量份)

本發明有關之接著性樹脂組成物，以上述(A)部分或全部變性之接枝變性 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物與上述(B)軟質聚合物之合計量為100重量份計算，乙烯系聚合物或其變性物及/或丙烯系聚合物或其變性物之含量可為0.1~50重量份。

本發明有關之接著性樹脂組成物，在製造蒸煮包裝材料用或熱充填包裝材料用之積層體時，適於做為接著劑使用。

本發明有關之第1種積層體其特徵為：係由

- (I)聚酯樹脂層與，
- (II)由前述接著性樹脂組成物所形成之接著層與，
- (III)烯烴·乙酸乙烯酯共聚物鹼化物層所構成。

本發明有關之第2種積層體其特徵為：係由

- (I)聚碳酸酯樹脂層與，
- (II)由前述接著性樹脂組成物所形成之接著層與
- (III)烯烴·乙酸乙烯酯共聚物鹼化物層所構成。

本發明有關之蒸煮包裝材料或熱充填包裝材料，其特徵為係由上述積層體所形成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

實施本發明之最佳形態

以下，具體說明關於本發明之接著性樹脂組成物及使用該組成物作為接著層之積體層。

首先說明關於本發明之接著性樹脂組成物。

關於本發明之接著性組成物，係以接枝變性之 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物為主體，此接枝變性 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物以外之成分可列舉如乙烯· α -烯烴共聚物、乙烯·乙酸乙烯酯共聚物等軟質聚合物。以下詳述各成分。

接枝變性 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物

本發明所用之接枝變性 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物(以下簡稱為「變性共聚物」)係， α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物以不飽和羧酸或其衍生物將部分或全部接枝加以變性者。

本發明中用以作為接枝變性 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物原料之 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物，可為乙烯與芳香族乙烯化合物之無規共聚物(乙烯·芳香族乙烯化合物共聚物)或乙烯與碳數3~20之 α -烯烴與芳香族乙烯化合物之無規共聚物(乙烯· α -烯烴·芳香族乙烯化合物共聚物)。

乙烯·芳香族乙烯化合物共聚物中，由乙烯衍生之構成單位為99.95~70莫耳%，較好為99.90~80莫耳%，更好為99.00~88莫耳%之範圍，由芳香族乙烯化合物衍生之構成單位為0.05~30莫耳%，較好為0.10~20莫耳%，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

更好為 1.00~12 莫耳 % 之範圍。

由芳香族乙烯化合物衍生之構成單位其含有比率少於上述範圍時，其耐熱性及接著性低劣，由芳香族乙烯化合物衍生之構成單位其含有比率高於上述範圍時，其耐熱性及接著性亦低劣。

此處之芳香族乙烯化合物可例舉如，苯乙烯；鄰-甲基苯乙烯，間-甲基苯乙烯，對-甲基苯乙烯，鄰，對-二甲基苯乙烯，鄰-乙基苯乙烯，間-乙基苯乙烯，對乙基苯乙烯等之單或多烷基苯乙烯；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，乙烯基苯甲醛，羥基苯乙烯，鄰-氯苯乙烯，對-氯苯乙烯，二乙烯基苯等含官能基之苯乙烯衍生物；3-苯基丙烯，4-苯基丁烯， α -甲基苯乙烯等。其中以苯乙烯或4-甲氧基苯乙烯為佳。

於乙烯·芳香族乙烯化合物共聚物中，亦可與乙烯及芳香族乙烯化合物以外之 α -烯烴共聚，該 α -烯烴可例舉如，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，1-二十碳烯等碳數3~20之 α -烯烴。其中，以1-丁烯，1-戊烯，1-己烯或1-辛烯為佳。上述之 α -烯烴可1種單獨或2種以上組合使用。

此類乙烯· α -烯烴·芳香族乙烯化合物共聚物，其中由乙烯衍生之構成單位與由碳數3~20之 α -烯烴衍生之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

構成單位其莫耳比(乙烯/ α -烯烴)為99/1~70/30,較好為99/1~80/20,更好為99/1~90/10之範圍。

由乙烯衍生之構成單位與,由碳數3~20之 α -烯烴衍生之構成單位合計為,99.95~70莫耳%,較好為99.90~80莫耳%,更好為99.00~88莫耳之範圍。

由芳香族乙烯化合物衍生之構成單位,宜為0.05~30莫耳%,較好為0.10~20莫耳%,更好為0.10~12莫耳之範圍。

由乙烯衍生之構成單位與,碳數3~20之 α -烯烴衍生之構成單位與,由芳香族乙烯化合物衍生之構成單位,在上述範圍之構成量者,其耐熱性及接著性優異。

又, α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物,亦可與其他單體例如非共軛二烯共聚,非共軛二烯可列舉如1,4-戊二烯,1,4-己二烯,4-甲基-1,5-庚二烯,5-亞甲基-2-原冰片烯,5-亞乙基-2-原冰片烯,5-異丙烯基-2-原冰片烯,2,5-原冰片二烯,1,6-環辛二烯,2-乙炔-~,5-原冰片二烯,2-異丙烯-2,5-原冰片二烯,二環戊二烯,1,6-辛二烯,1,7-辛二烯,三環戊二烯以及二氫二環戊二烯基氧化乙炔與丙烯酸,甲基丙烯酸,衣康酸,馬來酸、富馬酸等不飽和羧酸之酯類等。其中可1種單獨亦可2種以上組合使用。

上述 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物於135℃下、苯烷中測定之極限粘度 $[\eta]$ 為0.1~10dl/g,較好為0.5~8dl/g,更好為1~5dl/g之範圍為宜。又,以示差掃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

描型熱量計測定之吸熱曲線，其最大峰處之溫度(T_m)宜為60~125℃，以70~110℃範圍內者更佳。此種情況下可得耐熱性優良之接著性樹脂組成物。

本發明所用之 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物，其中以2個以上之芳香族乙烯化合物衍生之構成單位連續而成之連鎖構造為構成單位之比率為，對由芳香族乙烯化合物衍生之構成單位而言，宜為1%以下，較好為0.1%以下。又，以2個以上之芳香族乙烯化合物衍生之構成單位連續而成之連鎖構造其含有比率，可由 ^{13}C -NMR求得。

又 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物為乙烯·芳香族乙烯化合物共聚物時，由 ^{13}C -NMR譜及下列式所求得之B值宜為0.80~2.00，較好為0.90~1.50，更好為0.95~1.45，特佳者為1.00~1.40。

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

(式中， $[P_E]$ 為乙烯·芳香族乙烯化合物共聚物中，所含由乙烯衍生之構成單位(乙烯單位)之莫耳分率， $[P_S]$ 為乙烯·芳香族乙烯化合物共聚物中，所含由芳香族乙烯化合物衍生之構成單位(芳香族乙烯化合物單位)之莫耳分率， $[P_{SE}]$ 為乙烯·芳香族乙烯化合物共聚物中，芳香族乙烯化合物單位·乙烯單位連鎖數對全部二價連鎖數之比率)。

上式所求得之B值，為共聚物中乙烯單位與芳香族乙烯化合物單位分佈狀態之指標，亦可藉J.C. Randall(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

Macromolecules, 15,353(1982)), J.Ray(

Macromolecules, 10,773(1977))等人之報告為基準而求得。

上述B值大時，乙烯單位及芳香族乙烯化合物單位之嵌段連鎖變短，而乙烯單位及芳香族乙烯化合物單位之分佈相同。又當B值小於1.00時，乙烯·芳香族乙烯化合物共聚物之分佈相同，顯示嵌段之連鎖變長。

其次，說明 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物之製造方法。

本發明所用之 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物，例如可於二茂金屬(metallocene)觸媒(a)之存在下，使乙烯與芳香族乙烯化合物，及必要時與碳數3~20之 α -烯烴共聚合而製得。

上述二茂金屬觸媒(a)可為一般常用之二茂金屬系觸媒之單一部位觸媒，且其中對類似之二茂金屬系觸媒並無特殊使用限制，以由過渡金屬之二茂金屬化合物(過渡金屬化合物)(b)與，有機鋁氧化合物(c)及/或離子化離子性化合物(d)所成之觸媒特別適用。

二茂金屬化合物(b)可為，由依IUPAC無機化合物學命名法修定版(1989)以編號1~18族表示各元素之週期表(長週期形)之第4族中所選出之過渡金屬之二茂金屬化合物，可具體例舉下列一般式(1)所示之二茂金屬化合物。



式(1)中，M為由週期表之第4族所選出之過渡金屬，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

具體例為銦，鈦或鉛， x 為過渡金屬之原子價。

L 為過渡金屬中配位之配位體，其中至少有1個配位體
 L 為具環戊二烯結構之配位體，該具有環戊二烯結構之配位體亦可具有取代基。

具環戊二烯結構之配位體可例舉如，例如，環戊二烯基，甲基環戊二烯基，乙基環戊二烯基，正-，或異-，丙基，環戊二烯基正-，異-，第二-或第三-丁基環戊二烯基，己基環戊二烯基，辛基環戊二烯基，二甲基環戊二烯基，三甲基環戊二烯基，四甲基環戊二烯基，五甲基環戊二烯基，甲基乙基環戊二烯基，甲基丙基環戊二烯基，甲基丁基環戊二烯基，甲基己基環戊二烯基，甲基苯甲基環戊二烯基，乙基丁基環戊二烯基，乙基己基環戊二烯基，甲基環正基環戊二烯基等烷基或環烷基取代之環戊二烯基，另外舉例如蒽基，4,5,6,7-四氫蒽基，芴基等。

上述基可被鹵原子，三烷基矽烷基等取代。

其中，以烷基取代之環戊二烯基特別適當。

式(1)所示二茂金屬化合物(b)其配位體 L 含有二個以上具有環戊二烯結構之基時，其中2個具環戊二烯結構之基可經由伸乙基，伸丙基等伸烷基，異亞丙基，二苯基亞甲基等經取代伸烷基，亞矽烷基或二甲基亞矽烷基，二苯基亞矽烷基，甲基苯基亞矽烷基等取代亞矽烷基等而結合在一起。

具有環戊二烯結構之配位體以外之 L ，可例舉如碳數1~12之烴基，烷氧基，芳氧基，含磺酸之基($-SO_3R^1$)，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

鹵原子或氫原子 (其中, R^1 為烷基, 鹵原子取代之烷基, 芳基或鹵原子或烷基取代之芳基)。

碳數 1~12 之烴基可例舉如, 烷基, 環烷基, 芳基, 芳烷基等, 其具體例舉如, 甲基, 乙基, 正丙基, 異丙基, 正丁基, 異丁基, 第二丁基, 第三丁基, 戊基, 己基, 辛基, 癸基, 十二烷基等烷基, 環戊基, 環己基等環烷基, 苯基, 甲苯基等芳基, 苯甲基, 2-甲基-2-苯基丙基等芳烷基。

又, 烷氧基可例舉如, 甲氧基, 乙氧基, 正丙氧基, 異丙氧基, 正丁氧基, 異丁氧基, 第二丁氧基, 第三丁氧基, 戊氧基, 己氧基, 辛氧基等。

芳氧基可例舉如, 苯氧基等。

含磺酸之基 ($-SO_3R^1$) 可例舉如, 甲烷磺酸基, 對-甲苯磺酸基, 三氟甲烷磺酸基, 對-氯苯磺酸基等。

鹵原子可例舉如, 氟, 氯, 溴, 碘。

上述式 (1) 所示之二茂金屬化合物 (b) 為, 例如原子價為 4 之過渡金屬時, 其具體例如下列一般式 (2) 所示。



式 (2) 中, M 為與式 (1) 之過渡金屬相同之過渡金屬, 較好為銦或鈦, R^2 為具環戊二烯結構之基 (配位體), R^3 , R^4 及 R^5 可相同或相異, 可與具環戊二烯結構之基或上述一般式 (1) 中不具環戊二烯結構之配位體 L 相同。k 為不於 1 之整數, $k+l+m+n=4$ 。

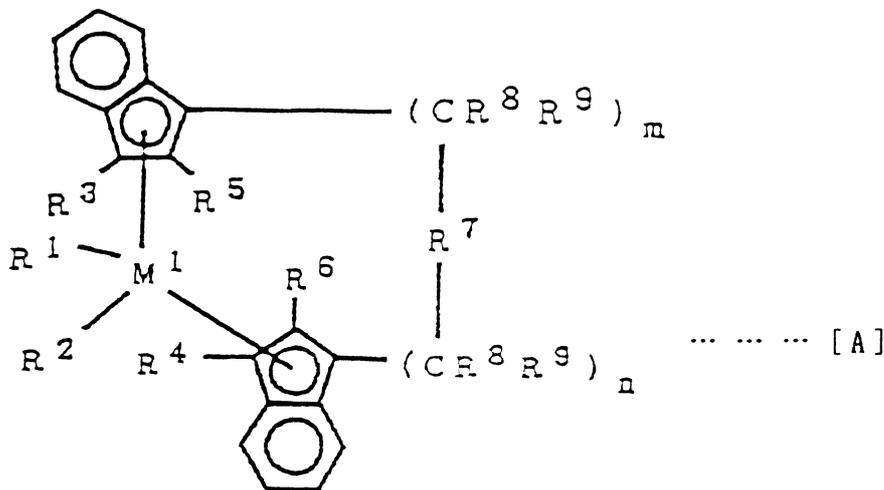
又, 二茂金屬化合物可例舉如下列式 [A] 所示之橋鍵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

型二茂金屬化合物。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

式 [A] 中， M^1 為週期表第 IVB 族之金屬，可具體例舉如，鈦，鋯，鉛。

R^1 及 R^2 可相同或相異，為氫原子，碳數 1~10 較好為 1~3 之烷基，碳數 1~10 較好為 1~3 之烷氧基，碳數 6~10 較好為 6~8 之芳基，碳數 6~10 較好為 6~8 之芳氧基，碳數 2~10 較好為 2~4 之烯基，碳數 7~40 較好為 7~10 之芳烷基，碳數 7~40 較好為 7~12 之烷芳基，碳數 8~40 較好為 8~12 之芳烯基，或鹵原子較好為氯原子。

R^3 及 R^4 可相同或相異，為氫原子，鹵原子較好為氟原子，氯原子或溴原子，可鹵化之碳數 1~10 較好為 1~4 之烷基，碳數 6~10 較好為 6~8 之芳基、 $-NR^{10}_2$ ， $-SR^{10}$ ， $-OSiR^{10}_3$ ， $-SiR^{10}_3$ 或 $-PR^{10}_2$ 基，上式中 R^{10} 為鹵原子較好為氯原子，或碳數 1~10 較好為 1~3 之烷基，或碳數 6~10 較好為 6~8 之芳基。

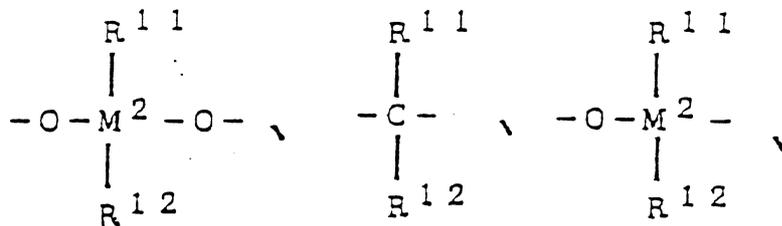
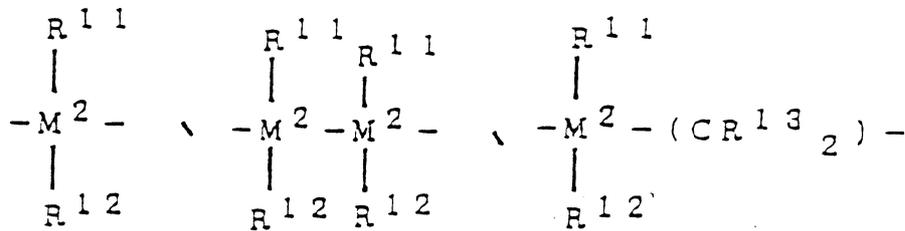
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(13)

R^3 及 R^4 最好為氫原子。

R^5 及 R^6 可相同或相異，較好為相同， R^5 及 R^6 不為氫原子，其他條件則與 R^3 及 R^4 中所述者意義相同。 R^5 及 R^6 較好為可鹵化之碳數1~4之烷基，可例舉如甲基，乙基，丙基，異丙基，丁基，異丁基或三氟甲基等，以甲基為佳。

R^7 為



$=BR^{11}$, $=AlR^{11}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$,
 $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$ 或 $=P(O)R^{11}$, 此時 R^{11} , R^{12} 及 R^{13} 可相同或相異，為氫原子，鹵原子，碳數1~10較好為1~4之烷基，更好為甲基，碳數1~10之氟烷基較好為 CF_3 基，碳數6~10較好為6~8之芳基，碳數6~10之氟芳基較好為五氟苯基，碳數1~10較好為1~4之烷氧基最好為甲氧基，碳數2~10較好為2~4之烯基，碳數7~40較好為7~10之芳烷基，碳數8~40較好為8~12之芳烯基，或碳數7~40較好為7~12之烷芳基，又「 R^{11} 與 R^{12} 」或「 R^{11} 與 R^{13} 」

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

可分別與其相結合之原子共同形成環。

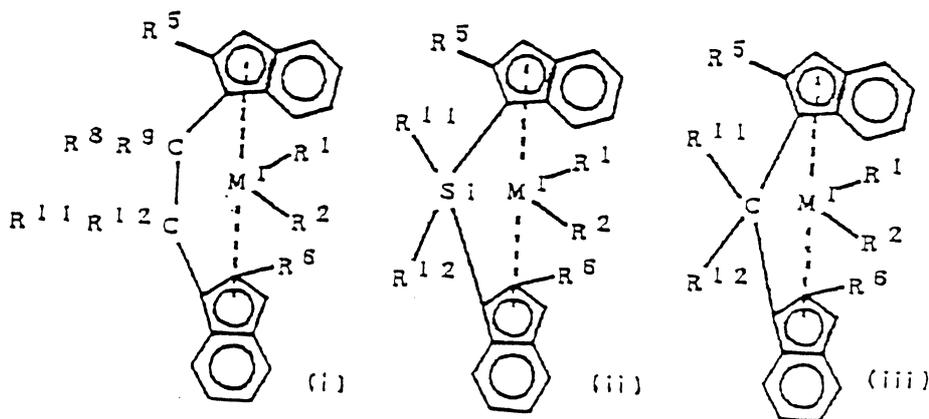
M^2 為矽，銻或錫，較好為矽或銻。

R^7 為 $=CR^{11}R^{12}$ ， $=SiR^{11}R^{12}$ ， $=GeR^{11}R^{12}$ ， $-O-$ ， $-S-$ ， $=SO$ ， $=PR^{11}$ 或 $=P(O)R^{11}$ 時較佳。

R^8 及 R^9 可相同或相異，與 R^{11} 中所述之意義相同。

m 及 n 可相同或相異， m 為 0、1 或 2，較好為 0 或 1， $m+n$ 為 0、1 或 2，較好為 0 或 1。

滿足上述條件，特別佳之二茂金屬如下列 (i) ~ (iii) 所示。



[上述式 (i)、(ii) 及 (iii) 中， M^1 為 Zr 或 Hf，

R^1 及 R^2 為甲基或氫原子，

R^5 及 R^6 為甲基，乙基或三氟甲基，

R^8 ， R^9 ， R^{10} 及 R^{12} 之意義同上。]

如式 (i)、(ii) 及 (iii) 所示化合物中，以下列化合物為特佳。

rac-二甲基亞甲基-雙(茚基)鋯二氧化物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

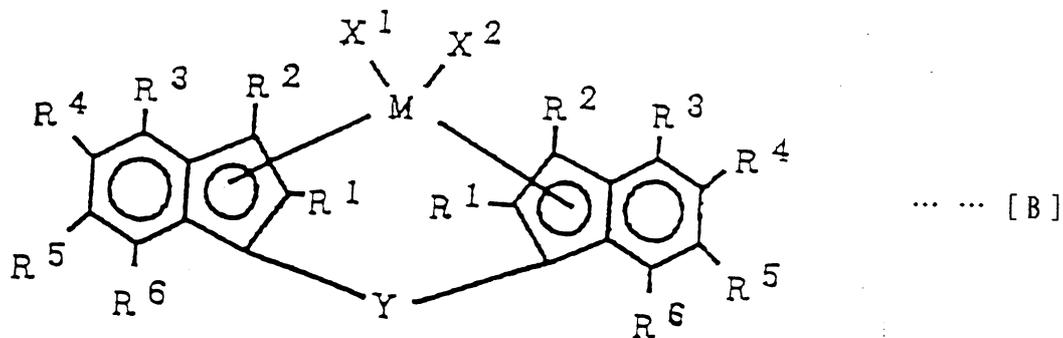
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (15)

rac-二甲基亞甲基-雙(2-甲基-1-節基)鋅二氯化物，
 rac-二苯基亞甲基-雙(2-甲基-1-節基)鋅二氯化物，
 rac-伸乙基-雙(2-甲基-1-節基)鋅二氯化物，
 rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-1-節基)鋅二氯化物，
 rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-1-節基)鋅二甲基，
 rac-伸乙基-雙(2-甲基-1-節基)鋅二甲基，
 rac-苯基(甲基)亞矽烷基-雙(2-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

rac-二苯基亞矽烷基-雙(2-甲基-1-節基)鋅二氯化物，
 rac-甲基伸乙基-雙(2-甲基-1-節基)鋅二氯化物，
 rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-乙基-1-節基)鋅二氯化物，
 上述二茂金屬之製造方法，可依熟知方法製造(例如，
 參閱特開平4-268307號公報(對應於EP-485822號公報))。

本發明中，可使用之橋鍵型二茂金屬化合物為下列式
 [B]所示之過渡金屬化合物(二茂金屬化合物)。



式[B]中，M示週期表第IVB族之過渡金屬原子，具體
 例為鈦，鋯，鉛。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (16)

R^1 及 R^2 各自獨立示氫原子，鹵原子，碳數1~20之烴基，碳數1~20之鹵化烴基，含矽基，含氧基，含硫基，含氮基或含磷基，具體而言為，

氟原子，氯原子，溴原子，碘原子等鹵原子；

甲基，乙基，丙基，丁基，己基，環己基，辛基，壬基，癸基，二十烷基，原冰片基，金剛烷基等烷基，乙烯基，丙烯基，環己烯基等烯基，苯甲基，苯乙基，苯丙基等芳烷基，苯基，甲苯基，二甲基苯基，三甲基苯基，乙基苯基，丙基苯基，聯苯基，萘基，甲基萘基，蒽基，菲基等芳基等碳數1~20之烴基；

上述烴基中具鹵原子取代基之鹵化烴基；

甲基矽烷基，苯基矽烷基等單烴基取代之矽烷基，二甲基矽烷基，二苯基矽烷基等二烴基取代之矽烷基，三甲基矽烷基，三乙基矽烷基，三丙基矽烷基，三環己基矽烷基，三苯基矽烷基，二甲基苯基矽烷基，甲基二苯基矽烷基，三甲苯基矽烷基，三萘基矽烷基等三烴基取代之矽烷基，

三甲基矽烷醚等烴基取代之矽烷之矽烷醚，

三甲基矽烷基甲基等矽取代之烷基，

三甲基矽烷基苯基等矽取代之芳基等含矽基；

烴基，甲氧基，乙氧基，丙氧基，丁氧基等烴氧基，苯氧基，甲基苯氧基，二甲基苯氧基，萘氧基等芳氧基，苯甲氧基，苯乙氧基等芳基烴氧基等含氧基；

上述含氧基之氧原子被硫原子取代之含硫基；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

胺基，甲胺基，二甲胺基，二乙胺基，二丙胺基，二丁胺基，二環己胺基等烷胺基，苯胺基，二苯胺基，二甲基苯胺基，二萘基胺基，甲基苯胺基等芳胺基或烷芳胺基等含氮基；

二甲基磷基，二苯基磷基等磷基等含磷基。

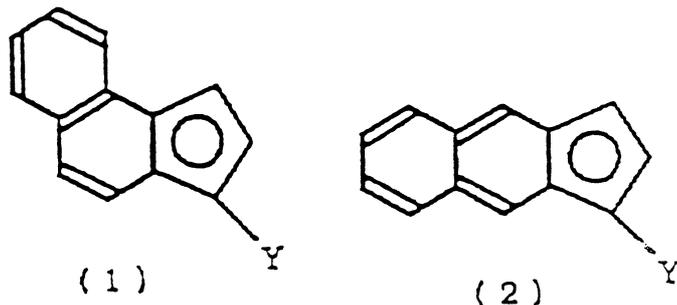
上述化合物中， R^1 較好為烴基，最好為甲基，乙基，丙基等碳數1~3之烴基。或 R^2 較好為氫原子、烴基，最好為氫原子，或甲基，乙基，丙基等碳數1~3之烴基。

R^3 ， R^4 ， R^5 及 R^6 各自獨立，示氫原子，鹵原子，碳數1~20之烴基，碳數1~20之鹵化烴基，其中以氫原子，烴基或鹵化烴基為佳。 R^3 與 R^4 ， R^4 與 R^5 ， R^5 與 R^6 中至少一組，可與其結合之碳原子共同形成單環之芳香族環。

又形成芳香族環以外之基為2種以上之烴基或鹵化烴基時，其間亦可互相結合而形成環狀。又， R^6 為芳香族基以外之取代基時，以氫原子為佳。

鹵原子，碳數1~20之烴基，碳數1~20之鹵化烴基，具體而言，可為上述 R^1 及 R^2 所示相同之基。

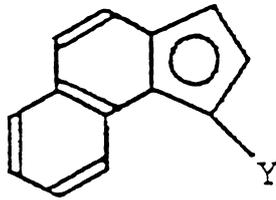
R^3 與 R^4 ， R^4 與 R^5 ， R^5 與 R^6 之中至少一組可互相結合而形成含單環之芳香族環，與M配位之配位體可例舉如下所示者。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)



(3)

其中以述式 (I) 所示者為佳。

上述芳香族環可被鹵原子，碳數 1~20 之烴基，碳數 1~20 之鹵化烴基取代。

上述芳香族環中之取代基鹵原子，碳數 1~20 之烴基，碳素 1~20 之鹵化烴基可為，例如上述 R^1 與 R^2 所示相同之基。

X^1 及 X^2 ，各自獨立示氫原子、鹵原子、碳數 1~20 之烴基，碳數 1~20 之鹵化烴基，含氧基或含硫基，具體而言，可為與上述 R^1 及 R^2 所示相同之鹵原子，碳數 1~20 之烴基，碳數 1~20 之鹵化烴基，含氧基。

含硫基可為與上述 R^1 ， R^2 相同之基，以及甲烷磺酸基，三氟甲烷磺酸基，苯基磺酸基，苯甲基磺酸基，對-甲苯磺酸基，三甲基苯磺酸基，三異丁基苯磺酸基，對-氯苯磺酸基，五氟苯磺酸基等磺酸基，甲基亞磺酸基，苯基亞磺酸基，苯基亞磺酸基，苯甲基亞磺酸基，對-甲苯基亞磺酸基，三甲基苯亞磺酸基，五氟苯亞磺酸基等亞磺酸基。

Y 示碳數 1~20 之 2 價烴基，碳數 1~20 之 2 價鹵化烴基，2 價之含矽基，2 價之含鍺基，2 價之含錫基，-O-，-CO-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(19)

-S-, -SO-, -SO₂-, NR⁷, -P(R⁷)-, -P(O)(R⁷)-, -BR⁷-
或 -AlR⁷-[但, R⁷為氫原子, 鹵原子, 碳數1~20之烴基,
碳數1~20之鹵化烴基], 具體而言, 可為,

亞甲基, 二甲基亞甲基, 1,2-伸乙基, 二甲基-1,2-伸
乙基, 1,3-伸丙基, 1,4-伸丁基, 1,2-伸環己基, 1,4-伸
環己基等伸烷基, 二苯基亞甲基, 二苯基-1,2-伸乙基等
芳基伸基等碳數1~20之2價烴基;

氯亞甲基等上述碳數1~20之2價烴基被鹵化之鹵化烴基
;

甲基亞矽烷基, 二甲基亞矽烷基, 二乙基亞矽烷基, 二
(正丙基)亞矽烷基, 二(異丙基)亞矽烷基, 二(環己基)亞
矽烷基, 甲基苯基亞矽烷基, 二苯基亞矽烷基, 二(對-甲
苯基)亞矽烷基, 二(對-氯苯基)亞矽烷基等烷基亞矽烷基
, 烷芳基亞矽烷基, 芳基亞矽烷基, 四甲基-1,2-二亞矽
烷基, 四苯基-1,2-二亞矽烷基等烷基二亞矽烷基, 烷基
芳基二亞矽烷基, 芳基二亞矽烷基等之2價含矽基;

上述2價含矽基之矽被鍺取代之2價含鍺基;

上述2價含矽基之矽被錫取代之2價含錫基等,

R⁷為與上述R¹, R²相同之鹵原子, 碳數1~20之烴基,
碳數1~20之鹵化烴基。

上述基中以2價含矽基, 2價含鍺基, 2價含錫基為佳,
以2價含矽基為更佳, 其中最佳者為烷基亞矽烷基, 烷基
芳基亞矽烷基, 芳基亞矽烷基。

以下表示上述[B]所示過渡金屬化合物之具體例。

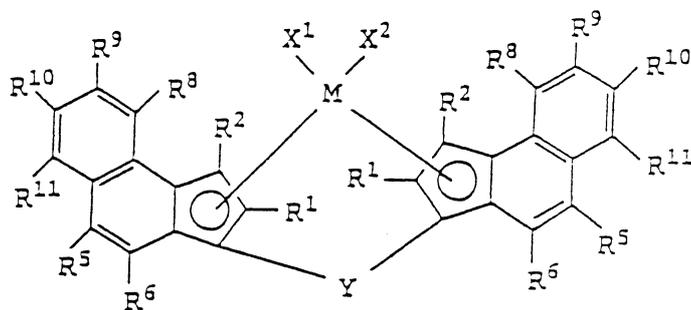
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)



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: R⁵與R¹¹可互相結合形成5員環。

Me: 甲基、Et: 乙基、Ph: 苯基。

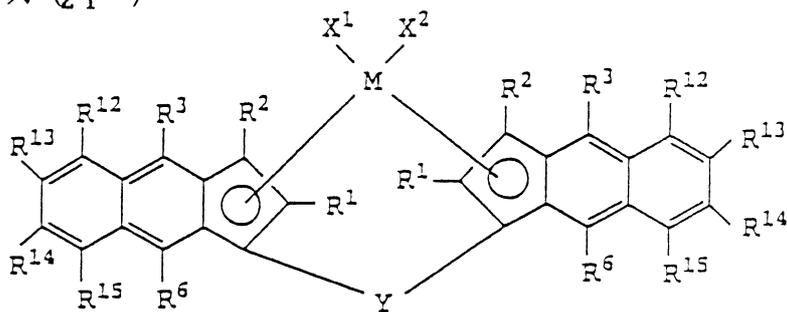
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

泉

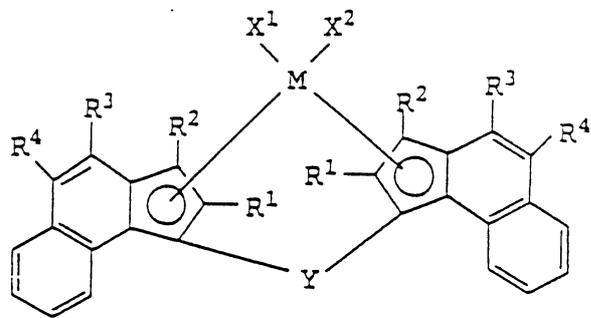
五、發明說明 (21)



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: R³與R¹²、及R⁶與可互相結合而形成5員環。

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。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

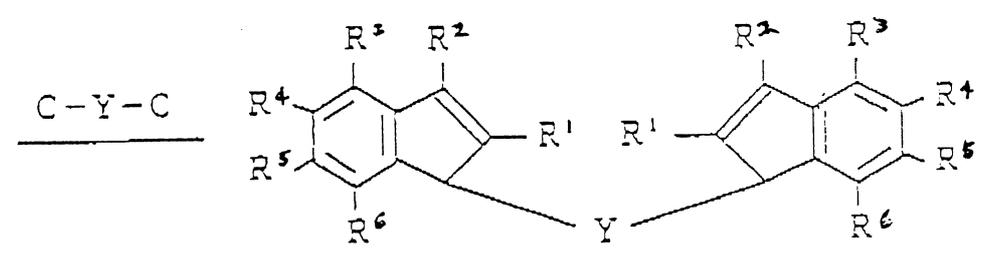
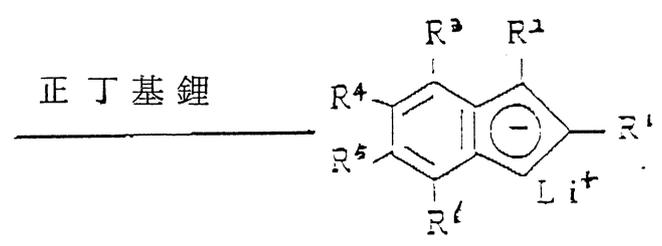
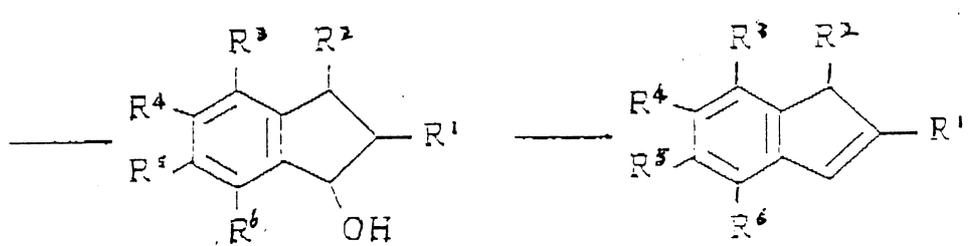
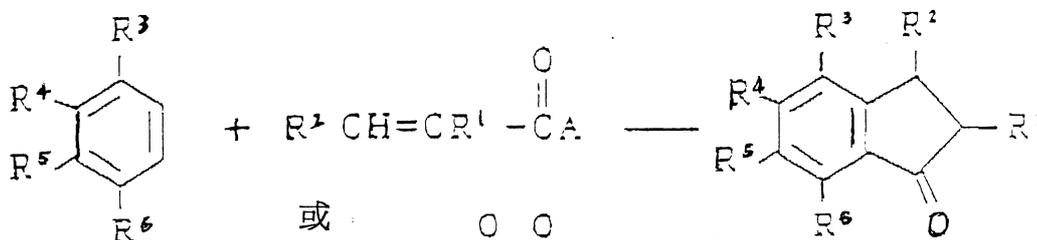
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (22)

本發明中，亦可使用上述化合物中銻金屬被鈦金屬，鉛金屬取代而成之過渡金屬化合物。

上述過渡金屬化合物，作為烯烴聚合用觸媒時，通常使用其消旋體，亦可使用R型或S型。

此類過渡金屬衍生物配位體，例如可依下列反應途徑，以一般有機合成法合成。



經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

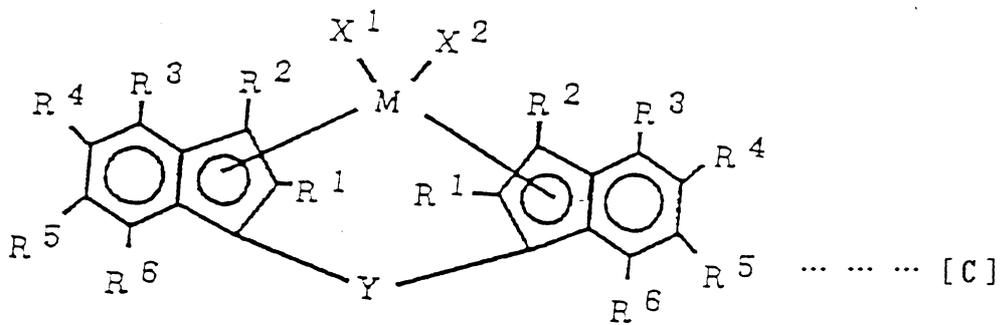
線

五、發明說明 (23)

(但， A、 B、 C為 鹵 原 子)

本發明所用之過渡金屬化合物，可由上述節衍生物依已知方法，例如特開平 4-268307 號公報 (對應於 EP-485822 號公報) 所記載之方法合成。

本發明中，橋鍵型之二茂金屬化合物亦可使用下列式 [C] 所示之過渡金屬化合物 (二茂金屬化合物)。



式 [C] 中， M， R¹， R²， R³， R⁴， R⁵ 及 R⁶ 與上述 [B] 中所列舉者相同。

R³， R⁴， R⁵ 及 R⁶ 之中，所含之 2 個 R³ 基較好為烷基，R³ 與 R⁵，或 R³ 與 R⁶ 較好為烷基。該烷基較好為第二或第三烷基。又，該烷基可被鹵原子及含矽基取代，此鹵原子及含矽基可例舉如 R¹， R² 所示之取代基。

R³， R⁴， R⁵ 及 R⁶ 所示基中，烷基以外之基以氫原子為佳。

碳數 1~20 之烴基可為甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，第二丁基，第三丁基，戊基，己基，環己基，庚基，辛基，壬基，癸基，二十烷基，原冰片基，金剛烷基等鏈狀烷基及環狀烷基；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (24)

苯甲基，苯乙基，苯丙基，甲苯基甲基等芳烷基等，亦可含有雙鍵或三鍵。

又，亦可由選自 R^3 ， R^4 ， R^5 及 R^6 之 2 種基互相結合而形成芳香族環以外之單環或多環。

鹵原子之具體例與上述 R^1 及 R^2 中所例示之基相同。

X^1 ， X^2 ， Y 及 R^7 與上述式 [B] 所列舉者相同。

以下為上述式 [C] 所示之二茂金屬化合物 (過渡金屬化合物) 之具體例。

rac-二甲基亞矽烷基-雙(4,7-三甲基-1-節基)鋇二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2,4,7-三甲基-1-節基)鋇二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2,4,6-三甲基-1-節基)鋇二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2,5,6-三甲基-1-節基)鋇二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2,4,5,6-四甲基-1-節基)鋇二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2,4,5,6,7-五甲基-1-節基)鋇二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-正丙基-7-甲基-1-節基)鋇二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(4-異丙-7-甲基-1-節基)鋇二氯化物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(25)

rac-二甲基亞砂烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞砂烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-6-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞砂烷基-雙(2-甲基-4-甲基-6-異丙基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞砂烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-5-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞砂烷基-雙(2-甲基-4,6-二(異丙基)-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞砂烷基-雙(2-甲基-4,6-(異丙基)-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞砂烷基-雙(2-甲基-4-異丁基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞砂烷基-雙(2-甲基-4-第二丁基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞砂烷基-雙(2-甲基-4,6-二(第二丁基)-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞砂烷基-雙(2-甲基-4-第三丁基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞砂烷基-雙(2-甲基-4-環己基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞砂烷基-雙(2-甲基-4-苯甲基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(26)

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-苯乙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基二氯甲基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-氯甲基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-三甲基矽烷基甲基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-三甲基矽烷氧甲基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二乙基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二(異丙基)亞矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二(正丁基)亞矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二(環己基)亞矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-甲基苯基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二苯基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二苯基亞矽烷基-雙(2-甲基-4,6-二(異丙基)-1-節基)鋅二氯化物,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (27)

rac-二(對-甲苯基)亞矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

rac-二(對-氯苯基)亞矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二甲基，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅甲基氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅-雙(甲烷磺酸基)，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅-雙(對苯磺酸基)，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-3-甲基-4-異丙基-7-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-乙基-4-異丙基-6-甲基-1-節基)鋅二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-苯基-4-異丙基-6-甲基-1-節基)鋅二氯化物。

本發明亦可使用上述化合物中其鋅金屬被鈦金屬，鉛金屬取代之過渡金屬化合物。

上述過渡金屬化合物，通常使用其消旋體，亦可使用 R 型或 S 型。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

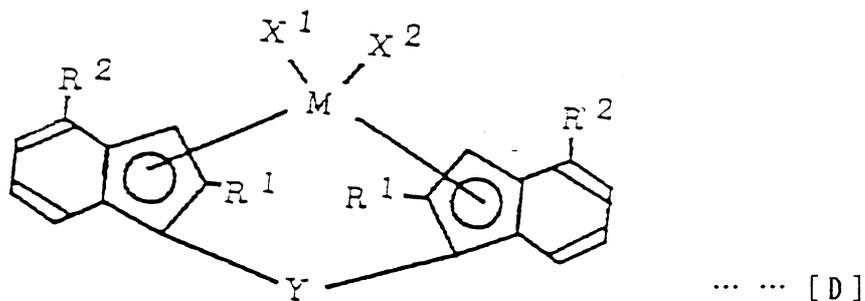
訂

五、發明說明 (28)

此類過渡金屬化合物之衍生物配位體，例如可依上述之相同反應途徑，以常用之有機合成法合成。

又上述式 [C] 所示之過渡金屬化合物 (二茂金屬化合物)，可由其衍生物依已知方法，例如特開平 4-268307 號公報所記載之方法合成。

本發明所使用之橋鍵型二茂金屬化合物，亦可為下列式 [D] 所示之過渡金屬化合物 (二茂金屬化合物)。



式 [D] 中，M，R¹，X¹，X² 及 Y，與上述式 [B] 或上述式 [C] 中所列舉者相同。

其中，R¹ 較好為烴基，最好為甲基，乙基，丙基，丁基等碳數 1~4 之烴基。

又，X¹，X² 較好為鹵原子，碳數 1~20 之烴基。

R² 示碳數 6~16 之芳基，具體而言為：苯基，α-萘基，β-萘基，蒽基，菲基，芘基，蒹萘基，苯嵌萘基 (萘嵌萘基)，醯蒽烯基等。其中以苯基，萘基為佳。此芳基可被與上述 R¹ 相同之鹵原子，碳數 1~20 之烴基，碳數 1~20 之鹵化烴基所取代。

以下係上述式 [D] 所示過渡金屬化合物 (二茂金屬化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(29)

物)之具體例。

rac-二甲基亞矽烷基-雙(4-苯基-1-節基)鋅二氯化物

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(α -萘基)-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(β -萘基)-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(1-萘基)-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(2-萘基)-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(9-萘基)-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(9-菲基)-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4(對-氟苯基)-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(五氟苯基)-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(對氯苯基)-1-節基)鋅二氯化物,

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(間-氯苯基)-1-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(30)

節基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(鄰-氯苯基)-1-

節基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(鄰,對-二氯苯基

)苯基-1-節基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4(對-溴苯基)-1-節

基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(對-甲苯基)-1-

節基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(間-甲苯基)-1-

節基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(鄰-甲苯基)-1-

節基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(鄰,鄰'-二甲基

苯基)-1-節基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(對-乙基苯基)-1-

-節基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(對-異丙基苯基)

-1-節基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(對-苯甲基苯基)

-1-節基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(對-聯苯基)-1-

節基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(間-聯苯基)-1-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (31)

節基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(對-三甲基矽烷基苯基)-1-節基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-(間-三甲基矽烷基苯基)-1-節基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-乙基-4-苯基-1-節基)鋳二氯化物，

rac-二苯基亞矽烷基-雙(2-乙基-4-苯基-1-節基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-苯基-4-苯基-1-節基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-正丙基-4-苯基-1-節基)鋳二氯化物，

rac-二乙基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-節基)鋳二氯化物，

rac-二(異丙基)亞矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-節基)鋳二氯化物，

rac-二(正丁基)亞矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-節基)鋳二氯化物，

rac-二環己基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-節基)鋳二氯化物，

rac-甲基苯基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-節基)鋳二氯化物，

rac-二苯基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-節基)鋳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (32)

二氯化物，

rac-二(對-甲苯基)亞矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-茚基)鋳二氯化物，

rac-二(對-氯苯基)亞矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-茚基)鋳二氯化物，

rac-亞甲基-雙(2-甲基-4-苯基-1-茚基)鋳二氯化物，

rac-伸乙-雙(2-甲基-4-苯基-1-茚基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞鍺烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-茚基)鋳二氯化物，

rac-二甲基錫-雙(2-甲基-4-苯基-1-茚基)鋳二氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-茚基)鋳二溴化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-茚基)鋳二甲基，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-茚基)鋳甲基氯化物，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-茚基)鋳氯化SO₂Me，

rac-二甲基亞矽烷基-雙(2-甲基-4-苯基-1-茚基)鋳氯化OSO₂Me等。

本發明中，亦可使用上述化合物中鋳金屬以鈦金屬、鉛金屬取代之過渡金屬化合物。

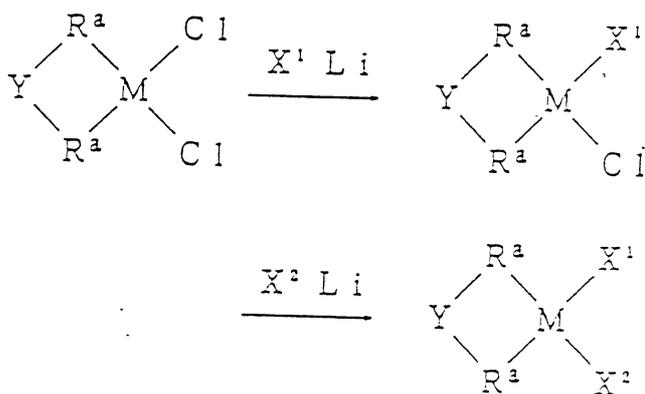
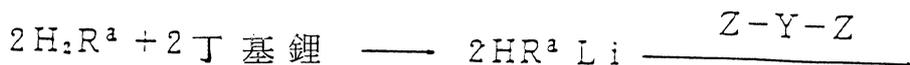
此類式[D]所示之過渡金屬化合物，可依據 Journal

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

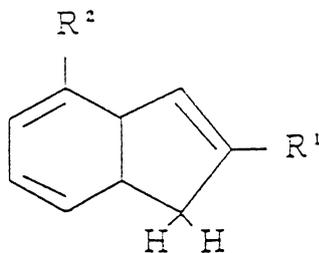
五、發明說明 (33)

of Organometallic Chem. 288(1985), 第 63~67頁, 歐洲專利申請公報第 0,320,762號說明書及實施例, 例如下式之途徑而製造之。



但, 當 Z 示 Cl, Br, I, 鄰-甲苯磺醯基時,

H₂R^a 示



此類過渡金屬化合物 [D], 通尚吊使用其消施體, 亦可使用 R 體或 S 體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (34)

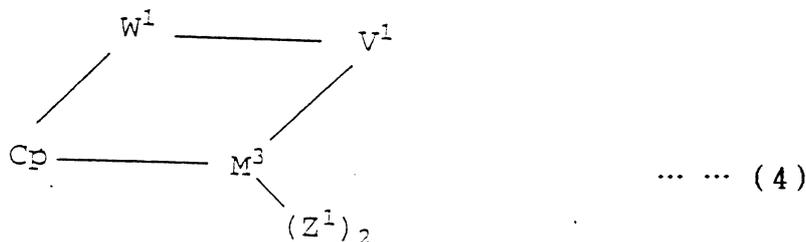
又本發明所使用之二茂金屬化合物 (b)，可為下列一般式 (3) 所示之二茂金屬化合物。



(式中， M^2 為週期表第 4 族或鑷系之金屬， L^1 為非定域化作用之 π 結合基之衍生物，賦與金屬 M^2 活性部位限定之幾何形狀，

Z^1 可相同或相異，為氫原子，鹵原子或含碳數 20 以下，矽原子或鍺原子之烴基，矽烷基或鍺烷基。)

此種式 (3) 所示二茂金屬化合物 (b) 之中，以下列一般式 (4) 所示之二茂金屬化合物為佳。



式 (4) 中， M^3 為鈦，鋯或鉛， Z^1 如同前述。

Cp 為與 M^3 以 η^5 結合方式形成 π 結合之環戊二烯基，經取代之環戊二烯基或其衍生物。

W^1 為氧，硫，硼或週期表 14 族之元素，或含有上述元素之基，

V^1 為含氮、磷、氧或硫之配位體。

W^1 與 V^1 可形成縮合環、或 Cp 與 W^1 亦可形成縮合環。

一般式 (4) 中 Cp 所示之基較好者可列舉如，環戊二烯基，茚基，芴基以及此類基之飽和衍生物等，上述基與金屬原子 (M^3) 形成環。環戊二烯基中之各碳原子，可被選自

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (35)

烴基，取代之烴基（其中1個以上之氫原子被鹵原子取代）
 烴基取代之非金屬基（非金屬係選自週期表第14族之元素）
 以及鹵基之相同或不同基所取代，或亦可不被取代。又，
 2種或2種以上之取代基亦可一起形成縮合環。環戊二烯基
 中至少有一個氫原子被取代，取代基較好為含有碳數1~
 20個之烴基及經取代之烴基，且包括直鏈或分枝鏈之烷基
 ，環狀烴基，烷基取代之環狀烴基，芳香族基以及烷基取
 代之芳香族基。較佳之有機非金屬基包括14族元素之單-，
 雙-及三-取代之有機非金屬基，烴基分別含有1~20個碳
 原子。較佳之有機非金屬基可具體列舉如三甲基矽烷基，
 三乙基矽烷基，乙基二甲基矽烷基，甲基二乙基矽烷基，
 苯基二甲基矽烷基，甲基二苯基矽烷基，三苯基矽烷基，
 三苯基鍺烷基，三甲基鍺烷基等。

一般式(4)之 Z^1 可具體例舉如氫化物，鹵素，烷基，
 矽烷基，鍺烷基，芳基，醯胺基，芳氧基，烷氧基，磷酸
 基，硫酸基，醯基，擬鹵化物例如氰化物，疊氮化物等，
 乙醯基乙酸酮基或其混合物等，上述基可列舉如相同或相
 異之混合物等，上述2個 Z^1 基可相同或相異。

二茂金屬化合物(b)，如上述一般式(3)所示之二茂金
 屬化合物就其特殊之聚合活性以及成形體之透明性、剛性
 、耐熱性及衝擊性而言頗佳。迄今所述及之二茂金屬化
 物(b)可單獨使用，亦可2種以上組合使用。

本發明所使用之二茂金屬化合物(b)，亦可以烴類或
 鹵化烴類稀釋後使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (36)

繼之，對形成二茂金屬觸媒 (a) 時所使用之有機鋁氧化合物 (c) 以及離子化用離子性化合物 (ionizing ionic compounds, 使其他化合物離子化之離子性化合物，本文中簡稱為離子化用離子性化合物) (d) 加以說明。

本發明所使用之有機鋁氧化物 (c)，可為熟知之鋁氧烷，或特開平 2-78687 號公報 (對應於 USP-4990640, EP-360492B 號公報) 所示苯不溶之有機鋁氧化合物 (c)。

鋁氧烷可依下列方法製造，並以一般烴類溶劑之溶液回收之。

(1) 於懸浮有含吸附水之化合物或含結晶水之塩類，例如氯化鎂水合物，硫酸酮水合物，硫酸鋁水合物，硫酸鎳水合物，氯化亞鉀水合物等之芳香族烴類溶劑中，添加三烷基鋁等有機鋁化合物，進行反應，並以芳香族烴類溶劑之溶液回收之方法。

(2) 將含於苯、甲苯、乙醚、四氫呋喃等溶劑中之三烷基鋁等有機鋁之化合物，直接與水 (水，冰或水蒸汽) 進行反應，並以芳香族烴類溶劑之溶液回收之方法。

(3) 將含於癸烷，苯，甲苯等烴類溶劑中之三烷基鋁等有機鋁化合物，以二甲基錫氧化物二丁基錫氧化物等有機錫氧化物反應之方法。

離子化用離子性化合物 (ionizing ionic compound) (d) 可為，例如路易士酸，離子性化合物，硼烷化合物，以及碳硼烷化合物。上述離子化用離子性化合物 (d) 記載於特表平 1-501950 號公報，特表平 1-502036 號公報，特開

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (37)

平 3-179005 號公報，特開平 3-179006 號公報，特開平 3-207703 號公報，特開平 3-207704 號公報，USP-5321106 號公報等之中。

作為離子化用離子化合物 (d) 使用之路易士酸可列舉如 BR_3 (式中，R 可相同或相異，為可具有氟原子，甲基，三氟甲基等取代基之苯基或氟原子。) 所示之化合物，可列舉如三氟化硼，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，三 (五氟苯基) 硼等。

作為離子化離子性化合物 (d) 使用之離子性化合物，為由陽離子性化合物及陰離子性化合物所成之塩。陰離子化合物，可藉與上述二茂金屬化合物 (b) 反應而將二茂金屬化合物 (b) 陽離子化，藉形成離子對而使過渡金屬陽離子安定化。此類陰離子可為有機硼化合物陰離子，有機砷化合物陰離子，有機鋁化合物陰離子等，以位階較高能使過渡金屬陽離子穩定者為佳。陽離子可列舉如，金屬陽離子，有機金屬陽離子，碳鎗陽離子，環庚三烯鎗 (tropylium) 陽離子，氧鎗陽離子，銻陽離子，磷陽離子，銨陽離子等。更詳細而言，係為三苯基碳鎗陽離子，三丁基銨陽子，N,N-二甲基銨陽離子，二茂鐵鎗陽離子等。

其中，陰離子性化合物較好為含有硼化合物之離子性化合物，離子性化合物可具體列舉如，三烷基取代之銨塩，N,N-二烷基苯銨塩，二烷基銨塩，三芳基磷塩等。

上述三烷基取代之銨塩可例舉如三乙基銨四 (苯基) 硼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (38)

，三丙基銨四(苯基)硼，三(正丁基)銨四(苯基)硼，三甲基銨四(對-甲苯基)硼等。

上述N,N-二烷基苯銨鹽可例舉如，N,N-二甲基苯銨四(苯基)硼等。

上述二烷基銨鹽可例舉如，二(正丙基)銨四(五氟苯基)硼，二環己基銨四(苯基)硼等。

上述三芳基鎂鹽可例舉如，三苯基鎂四(苯基)硼，三(甲基苯基)鎂四(苯基)硼，三(二甲基苯基)鎂四(苯基)硼等。

又上述離子性化合物可例舉如，三苯基陰碳離子肆(五氟苯基)硼酸鹽，N,N-二甲基銨肆(五氟苯基)硼酸鹽，二茂鐵鎂四(五氟苯基)硼酸鹽等。

作為離子化離子性化合物(d)使用之硼烷化合物可例舉如下列之化合物。

十硼烷(14)；

雙[三(正丁基)銨]九硼酸鹽，雙[三(正丁基)銨]十硼酸鹽等陰離子之鹽；

以及

三(正丁基)銨雙(十二氫十二硼酸基)鈷酸鹽(III)，雙[三(正丁基)銨]雙(十二氫十二硼酸基)鎳酸鹽(III)等之金屬硼烷陰離子之鹽。

作為離子化用離子性化合物(d)使用之碳硼烷化合物可例舉如，

[4-碳化九硼烷(14)、1,3-二碳化九硼烷(13)等陰離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(39)

子之塩；以及

三(正丁基)鋁雙(九氫-1,3-二碳化九硼酸基)鈷酸塩(III), 三(正丁基)鋁雙(十一氫-7,8-二碳化十一硼酸基)鐵酸塩(III)等之金屬碳硼烷陰離子之塩等。

上述之離子化離子性化合物(d)可組合二種以上使用。

本發明所用之二茂金屬觸媒(a), 必要時除添加上述各成分外, 亦可含有下列有機鋁化合物(e)。

必要時所使用之有機鋁化合物(e)可例舉如下列一般式(5)所示之有機鋁化合物。



式(5)中, R^6 為碳數1~15, 較好為1~4之烴基, X為鹵原子或氫原子, n為1~3。

此種碳數1~15之烴基, 可例舉如烷基, 環烷基或芳基, 其具體例如甲基, 乙基, 正丙基, 異丙基, 異丁基等。

此種有機鋁化合物, 可具體例舉如下列之化合物。

三甲基鋁, 三乙基鋁, 三異丙基鋁, 三正丁基鋁, 三異丁基鋁, 三(第二丁基)鋁等二烷基鋁,

一般式 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (式中, x, y, z為正數, $z \geq 2x$ 。)所示之異戊二烯鋁等烯基鋁,

二甲基鋁鹵化物, 二異丁基鋁鹵化物等二烷基鋁鹵化物,

二異丁基鋁氫化物等二烷基鋁氫化物,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (40)

二甲基鋁甲氧化物等二烷基鋁烷氧化物，

二乙基鋁苯氧化物等二烷基鋁芳氧化物等。

乙烯與芳香族乙烯化合物，必要時亦可與碳數 3~20 之 α -烯烴，以分批法，連續法之任一方法進行共聚合反應。實施連續法以進行共聚合反應時，二茂金屬觸媒 (a) 可採用以下之濃度。

亦即，聚合系內之二茂金屬化合物 (b) 之濃度通常為 0.00005~1.0 毫莫耳 / 公升 (聚合體積)，較好為 0.0001~0.5 毫莫耳 / 公升。

又有機鋁氧化合物 (c) 之供給量，對聚合系內二茂金屬化合物 (b) 之過渡金屬而言，鋁原子之比 (Al / 過渡金屬) 為 0.1~10000，較好為 1~5000 之量。

離子化用離子性化合物 (d) 之供給量，對聚合系內之二茂金屬化合物 (b) 而言，離子化離子性化合物 (d) 之莫耳比 (離子化離子性化合物 (d) / 二茂金屬化合物 (b)) 為 0.1~20，較好為 1~10 之量。

又使用有機鋁化合物 (e) 時，其供給量一般為約 0~5 毫莫耳 / 公升 (聚合體積)，較好為約 0~2 毫莫耳 / 公升之量。

製造 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物時之共聚合反應，通常在溫度為 $-30\sim+250^{\circ}\text{C}$ ，較好為 $0\sim200^{\circ}\text{C}$ ，壓力為零以上 $\sim 80\text{kg}/\text{cm}^2$ (表壓力)，較好為 0 以上 $\sim 50\text{kg}/\text{cm}^2$ (表壓力) 之條件下進行。

又，反應時間 (以連續法實施共聚合時為平均滯留時間)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(41)

視觸媒濃度，聚合溫度等條件而改變，通常為5分鐘～3小時，較好為10分鐘～1.5小時。

欲製造 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物時，乙烯及芳香族乙烯化合物，以及必要時之碳數3～20之 α -烯烴，依據獲得上述特定組成之共聚物之量供應至共聚系中。又共聚時，亦可使用氫等分子量調節劑。

如上述之乙烯及芳香族乙烯化合物，以及必要時與碳數3～20之 α -烯烴共聚時，通常獲得含 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物之共聚液。依常法處理此共聚液而獲得 α -烯烴·芳香族乙烯化合物之無規共聚物。

本發明中， α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物中接枝之單體(以下稱為「接枝單體」)為不飽和羧酸或其衍生物，此不飽和羧酸具體而言可例舉如，丙烯酸，甲基丙烯酸，馬來酸，富馬酸，衣康酸等。又不飽和羧酸之衍生物可列舉如，酸酐，酯，醯胺，亞醯胺，金屬塩等，具體而言可例舉如，馬來酸酐，檸檬酸酐，衣康酸酐，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，丙烯酸縮水甘油酯，甲基丙烯酸縮水甘油酯，馬來酸單乙酯，馬來酸二乙酯，富馬酸單甲酯，富馬酸二甲酯，衣康酸單甲酯，衣康酸二乙酯，丙烯醯胺，甲基丙烯醯胺，馬來酸單醯胺，馬來酸二醯胺，馬來酸-N-單乙基醯胺 β ，馬來酸-N,N-二乙基醯胺，馬來酸-N-單丁基醯胺，馬來酸-N,N-二丁基醯胺，富馬酸單醯胺，富馬酸二醯胺，富馬酸-N-單乙基醯胺，富馬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(42)

酸-N,N-二乙基醯胺，富馬酸丁基醯胺，富馬酸-N-單丁基醯胺，富馬酸-N,N-二丁基醯胺，馬來醯亞胺，N-丁基馬來醯亞胺，N-苯基馬來醯亞胺，丙烯酸鈉，甲基丙烯酸鈉，丙烯酸鉀，甲基丙烯酸鉀等。上述接枝單體之中以使用馬來酸酐為佳。

將接枝單體於 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物中進行接枝共聚以製造變性共聚物時，可採用種種熟知方法。例如，使 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物以及接枝單體於溶劑之存在或不存在下，添加自由基起始劑或不添加之情況下，高溫加熱以進行接枝共聚之方法。反應時，亦可於如苯乙烯之其他乙烯單體共同存在下進行。

於製造接枝量(率)為0.01~30重量%之部分或全部變性之接枝變性 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物時，由工業製造上，以先製造接枝量較高之接枝變性 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物，再將未變性 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物與此接枝變性之 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物混合以調整其接枝率之方法為宜。此處，接枝量係指100g接枝變性共聚物中，所含接枝共聚單體(單體量)之比率。例如，於100g接枝變性共聚物中有1g單體接枝共聚時，即謂1重量%之接枝量。藉此方法，可適當調整組成物中接枝單體之濃度。由此方法所得之物稱為「部分變性之接枝變性 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物」。又，亦可於最初之 α -烯烴·芳香

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (43)

族乙烯化合物無規共聚物中配合以規定量之接枝單體進行接枝。由此方法所得之物稱為「全部變性之接枝變性 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物」。

本發明有關之接著性樹脂組成物，可加至上述之變性共聚物中，再者亦可含有乙烯· α -烯烴共聚物及/或乙烯·乙酸乙烯酯共聚物。

由於上述變性共聚物中含有乙烯· α -烯烴共聚物，使得本發明接著性樹脂組成物之熔融粘度下降而可改良其成形性，進一步可改良其蒸煮處理後之接著性。另外，亦可提高對聚烯烴之接著性。

又，除上述之變性共聚物，或上述之變性共聚物及乙烯· α -烯烴共聚物之外，另外含有乙烯·乙酸乙烯酯共聚物，可使本發明之接著性樹脂組成物之熔融粘度下降而改良其成形性，進一步可改良其蒸煮處理後之接著性。

又，就其他觀點而言， α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物中以接枝單體為接枝量計，對如上述之全部接著性樹脂組成物而言，接枝單體之接枝量(重量比率)以0.01~30重量%，特別是0.05~10重量%之範圍為佳。此處之接枝量，係指對接著性樹脂組成物總量100g而言，所含接枝單體(單體量)之比率(重量)。

乙烯· α -烯烴共聚物

本發明所使用之乙烯· α -烯烴共聚物，係由乙烯與 α -烯烴無規共聚而得，較好使用乙烯含量為45~95莫耳%，最好為45~90莫耳%之乙烯· α -烯烴共聚物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (44)

本發明所使用之乙烯· α -烯烴共聚物，一般而言，其熔融流速 (ASTMD1238，條件E) 為 0.1~50g/10分，較好為 0.3~30g/10分，密度通常為 0.850~0.900g/cm³，較好為 0.850~0.890g/cm³，X線測定之結晶化度，一般而言，小於 30%，較好為小於 25%。

構成此乙烯· α -烯烴共聚物之 α -烯烴，係使用碳數 3~20之 α -烯烴，具體而言，可使用丙烯，1-丁烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十四碳烯，1-十八碳烯等，此等 α -烯烴可單獨或混合2種以上使用。

此類乙烯· α -烯烴共聚物之融點 (ASTMD3418通常為 100℃ 以下。

乙烯·乙酸乙烯酯共聚物

本發明所使用之乙烯·乙酸乙烯酯共聚物，其乙酸乙烯酯之含量為 5~40 重量%，較好為 10~35 重量% 之範圍。又本發明所使用之乙烯·乙酸乙烯酯共聚物，一般而言，其熔融流速 (ASTM D 1238，條件E) 為 0.1~50g/10分，較好為 0.3~30g/10分。

再者，有關本發明之接著性樹脂組成物，除上述接枝變性 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物，乙烯· α -烯烴共聚物及乙烯·乙酸乙烯酯共聚物之外，尚可含有乙烯系聚合物，丙烯系聚合物以及其變性物及黏著性賦與劑等。

乙烯系聚合物

本發明所使用之乙烯系聚合物，為乙烯之均聚物或乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (45)

烯與少量 α -烯烴之共聚物，得乙烯含量為大於 90 莫耳 % 而小於 100 莫耳 %，較好為 95~100 莫耳 % 之範圍。

本發明所使用之乙烯系聚合物，一般而言，其熔融流速 (ASTM D 1238, 條件 E) 為 0.1~50g/10分，較好為 0.3~30g/10分，密度通常為 0.900~0.980g/cm³，較好為 0.920~0.970g/cm³。

構成此乙烯系聚合物之 α -烯烴可例舉如碳數為 3~20 之 α -烯烴，具體而言，可使用丙烯，1-丁烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十四碳烯，1-十八碳烯等，此等 α -烯烴可 1 種單獨或組合 2 種以上使用。

此種乙烯系聚合物，可藉不飽和羧酸或其衍生物加以變性，不飽和羧酸或其衍生物可例舉如上述相同之物。又於製造變性乙烯系聚合物時，可採用各種熟知方法。

於接著性樹脂中配合以乙烯系聚合物，可提昇其接著力。

丙烯系聚合物

本發明所使用之丙烯系聚合物，係丙烯之均聚物或丙烯與 α -烯烴之共聚物，其丙烯含量為大於 55 莫耳 % 小於 100 莫耳 %，較好為 80~100 莫耳 % 之範圍。

本發明所使用之丙烯系聚合物，一般而言，其熔融流速 (ASTM D 1238, 條件 E) 為 0.1~50g/10分，較好為 0.3~30g/10分，融點 (T_m) 為 110~165℃，較好為 120~165℃。

構成丙烯系聚合物之 α -烯烴，可使用乙烯及碳數 4~20 之 α -烯烴，具體而言，可例舉如 1-丁烯，1-己烯，4-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (46)

甲基-1-戊烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十四碳烯，1-十八碳烯等，此類 α -烯烴可1種單獨亦可組合2種以上使用。

此類丙烯系共聚物亦可藉不飽和羧酸或其衍生物加以變性，不飽和羧酸或其衍生物可例舉如與前述相同之物。又於製造變性丙烯系聚合物時，可採用各種熟知方法。

接著性組成物中以丙烯系聚合物加以配合，可提昇其接著力。

黏著性賦與劑

黏著性賦與劑係用於調整接著性樹脂組成物熔融時之黏度，為提昇其熱黏著性及溼潤性而配合使用之物。黏著性賦與劑具體而言，例如，加氫脂環族黏合劑，松香，變性松香或其酯化物、脂肪族系石油樹脂，脂環族系石油樹脂，芳香族系石油樹脂，脂肪族成分及芳香族成分之共聚合油樹脂，低分子量苯乙烯系樹脂，異戊二烯系樹脂，烷基酚樹脂，萸烯樹脂，香豆酮·茛樹脂等為適宜之黏著性賦與劑。此類黏著性賦與劑可1種單獨或2種以上組合使用。

配合比率

本發明有關之接著性樹脂組成物，係以上述接枝變性 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物為主體，由上述接枝變性 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物1~100重量份，較好為1~80重量份，更好為10~80重量份與，軟質聚合物99~0重量份，較好為99~20重量份，更好為90~20重量份所形成（但，變性共聚物與軟質聚合物之合

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(47)

計量為100重量份)。

此處，軟質聚合物可例舉如乙烯· α -烯烴共聚物，
 乙烯·乙酸乙烯酯共聚物以及其混合物等。

有關本發明之接著性樹脂組成物之適當形式為，由變
 性共聚物10~80重量份與，乙烯· α -烯烴共聚物及/或乙
 烯·乙酸乙烯酯共聚物90~20重量份(但，含計量為100重
 量份)所成之組成物。

具體而言，係由變性共聚物10~80重量份，較好為30
 ~80重量份與，乙烯· α -烯烴共聚物90~20重量份，較
 好為70~20重量份(但合計量為100重量份)所形成之組成
 物、

由變性共聚物10~80重量份，較好為30~80重量份與
 ，乙烯·乙酸乙烯酯共聚物90~20重量份，較好為70~20
 重量份(但，合計量為100重量份)所形成之組成物、

由變性共聚物10~80重量份，較好為30~80重量份與
 ，乙烯· α -烯烴共聚物5~60重量份，較好為10~50重量
 份與，乙烯·乙酸乙烯酯共聚物5~40重量份，較好為10
 ~30重量份(但，合計量為100重量份)所形成之組成物。

本發明有關之接著性樹脂組成物，除上述變性共聚物
 ，乙烯· α -烯烴共聚物以及乙烯·乙酸乙烯酯共聚物之
 外，另外尚可配合以乙烯系聚合物或其變性物，丙烯系聚
 合物或其變性物，黏著性賦與劑等。

於添加乙烯系聚合物或其變性物之情況下，對變性共
 聚物、乙烯· α -烯烴共聚物以及乙烯·乙酸乙烯酯共聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (48)

物之合計重量100重量份而言，其添加量為0.1~50重量份，較好為1~30重量份。

於添加丙烯系聚合物或其變性物時，對變性共聚物、乙烯· α -烯烴共聚物以及乙烯·乙酸乙烯酯之合計重量100重量份而言，其使用量為0.1~50重量份。較好為1~30重量份。

於添加黏著性賦與劑時，對變性共聚物、乙烯· α -烯烴共聚物及乙烯·乙酸乙烯酯共聚物之合計重量100重量份而言，其添加量為0.5~25重量份，較好為5~15重量份。

如此，本發明有關之接著性樹脂組成物，含有接枝變性 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物作為必要成分，該接著性樹脂組成物整體中之接枝量(率)一般為0.01~30重量%，較好為0.05~10重量%，MFR為0.1~50g/10分，較好為0.2~40g/10分，且結晶化度低於35%。

本發明有關之樹脂組成物，係為由如上述之接枝變性 α -烯烴·芳香族乙烯化合物無規共聚物所形成，且可再配合以乙烯· α -烯烴共聚物及/或乙烯·乙酸乙烯酯共聚物者，將上述之成分，依據如上述範圍內之各種熟知方法，例如使用韓蘇混煉機(henschelmixer)，V-混合機，螺旋槳式混合機，滾筒式混合機等混合機等之混合方法，或混合後，以單軸壓出機，雙軸壓出機，捏和機，班伯里混煉機(Banbury mixer)，熔融混煉後，加以造粒或粉碎之方法即可製得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(49)

有關本發明之接著性樹脂組成物中，除上述成分外，尚可配合以耐熱安定劑，耐侵安定劑，帶電防止劑，顏料，染料，防銹劑等，只要無損於本發明目的之範圍內均可。

本發明有關之接著性樹脂組成物與聚酯樹脂，聚碳酸酯樹脂，烯烴·乙酸乙烯酯共聚物鹼化物，聚烯烴等之接著性優良，適宜做為這些樹脂間之接著劑。使用此種接著性樹脂組成物，由聚碳酸酯層或聚酯樹脂層與乙烯·乙酸乙烯酯鹼化物層接著所得之積層體，具有優良之耐氣體透過性，儘管歷經高溫充填或蒸煮處理之過程亦不產生層間剝離之現象。

以下，對有關本發明之積層體加以說明。

有關本發明之積層體，係由(I)聚酯樹脂層或聚碳酸酯樹脂層與，(II)由上述接著性樹脂組成物所得之接著層與(III)烯烴·乙酸乙烯酯共聚物鹼化物層所構成。

構成本發明有關之積層體其中一層(I)係選自聚酯樹脂或聚碳酸酯樹脂。

聚酯樹脂為，由選自乙二醇，丙二醇，1,4-丁二醇，新戊二醇，己二醇等脂肪族二醇，環己烷二甲醇等脂環族二醇，雙酚等芳香族二羥化合物，或由其中選出之2種以上之二羥化合物衍生而得之二羥化合物單位與，

選自對苯二甲酸，間苯二甲酸，2,6-萘二羧酸等芳香族二羧酸，草酸，琥珀酸，己二酸，癸二酸，十一烷二羧酸等脂肪族二羧酸，六氫對苯二甲酸等之脂環族二羧酸，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (50)

或由其中選出之 2 種以上之二羧酸衍生而得之二羧酸單位所形成之聚酯，為呈現其熱可塑性，亦可用少量三醇或三羧酸類之三價以上之多羥化合物或多羧酸等加以變性。此種（熱可塑性）聚酯樹脂，具體而言，可使用聚乙烯對苯二甲酸酯，聚丁烯對苯二甲酸酯，聚乙烯間苯二甲酸酯·對苯二甲酸酯共聚物。

又聚碳酸酯樹脂係為，由二羥化合物與光氣或二苯基碳酸酯係熟知方法反應而得之種種聚碳酸酯及共聚碳酸酯。

二羥化合物具體而言可例舉如，氫醌，間苯二酚，4,4'-二羥基-二苯基甲烷，4,4'-二羥基-二苯基乙烷，4,4'-二羥基-二苯基-正丁烷，4,4'-二羥基-二苯基戊烷，4,4'-二羥基-二苯基-苯基甲烷，4,4'-二羥基-二苯基-2,2-丙烷（雙酚 A），4,4'-二羥基-3,3-二甲基-二苯基-2,2-丙烷，4,4'-二羥基-3,3'-二苯基-二苯基-2,2-丙烷，4,4'-二羥基-二氯-二苯基-2,2-丙烷，4,4'-二羥基-二苯基-1,1-環戊烷，4,4'-二羥基-二苯基-1,1-環己烷，4,4'-二羥基-二苯基-甲基-苯基-甲烷，4,4'-二羥基-二苯基-乙基-苯基-甲烷，4,4'-二羥基-二苯基-2,2,2-三氯-1,1-乙烷，2,2'-二羥基二苯基，2,6-二羥基萘，4,4'-二羥基二苯基醚，4,4'-二羥基-3,3-二氯二苯基醚以及4,4'-二羥基-2,5-二乙氧基苯基醚等。其中，以使用4,4'-二羥基-二苯基-2,2-丙烷（雙酚 A）所得之聚碳酸酯因其機械性能及透明性優良而較為適當。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(51)

又，構成本發明有關之積層體之接著層(II)，係使用上述本發明有關之接著性樹脂組成物。

再者，構成本發明有關積層體之層(III)，係由烯烴·乙酸乙烯酯共聚物鹼化物而得，該烯烴·乙酸乙烯酯共聚物鹼化物較好使用烯烴含量15~60莫耳%，較好為25~50莫耳%之烯烴·乙酸乙烯酯共聚物，其鹼化度50%以上，較好為90%以上之鹼化物者。當烯烴含量於上述範圍內時，不易熱分解，而容易熔融成形，其延伸性，耐水性優良且耐氣體透過性亦佳。又，鹼化度大於50%以上時，耐氣體透過性優良。

與乙酸乙烯酯共聚合之烯烴，具體而言可為例如，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，1-十八碳烯，其中，就機械強度，成形性之觀點以使用乙烯為佳。

欲製造本發明有關之積層體，可採用將聚酯樹脂或聚碳酸酯樹脂，接著性樹脂組成物，以及烯烴-乙酸乙烯酯共聚物鹼化物，各自分別於壓出機中熔融後，供應至三層構造之塑模中，以接著性樹脂組成物約為中間層共同擠壓成形之共同壓出成形法，或預先使聚酯樹脂或聚碳酸酯樹脂層，以及烯烴·乙酸乙烯酯共聚物鹼化物層成形，再於兩層間熔融壓出接著性樹脂組成物之三明治層壓法等。其中，就層間接著力而言，以共同壓出成形法為佳。共同壓出成形法為使用平模之T-塑模法與使用圓模之吹塑薄膜法，平模以使用黑箱之單管形式或多管形式之任一種均可。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(52)

吹塑薄膜法中所使用之模具可為任一種熟知之模具。

此類積層體中各層厚度，可視用途而適當決定之，通常，欲獲得片狀或薄膜狀之積層體時，聚酯樹脂層或聚碳酸酯樹脂層(I)為0.02~5mm，作為接著劑之接著層(II)為0.01~1mm，乙烯·乙酸乙烯酯共聚物鹼化層(III)為0.01~1mm之程度為宜。

又於關於本發明之積層體中，(I)層配合於兩側者，可為(I)/(II)/(III)/(II)/(I)之構造，亦可為另外具有聚烯烴層之構造，例如聚丙烯/(II)/(III)/(II)/(I)，聚乙烯/(II)/(III)/(II)/(I)等之積層體。

發明之效果

有關本發明之接著性樹脂組成物，其接著性及耐熱性優良，例如當用於聚酯樹脂層或聚碳酸酯樹脂層(I)與烯烴·乙酸乙烯酯共聚物鹼化物層(III)之接著時，層(I)與層(III)堅固接著，即使在高溫充填，蒸煮處理所代表之高溫條件下，亦能防止層(I)與層(III)之剝離，高溫處理後之常溫下亦具有實用上充分之接著強度。

又，層(I)與層(II)與層(III)積層而得之積層體，其氧氣等氣體透過性亦小，具有極優良之作為蒸煮用包裝材料，熱充填用包裝材料之性質。

實施例

以下，實施例係用以具體說明本發明，本發明並非限定於下列實施例。

又，於以下實施例中，結晶化度與密度之測定如下所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (53)

述。

試料之調整

於 180℃ 之熱壓機中加熱 10 分鐘後，於冷壓機（水冷）中急速冷卻，以調製樣品。

結晶化度

將於以上「試料之調製」中所調製之樣品，以 X 線繞射測定之。

密度

同樣之樣品，以密度梯度管方法於 23℃ 測定之。

製造例 1

[乙 烯 · 苯 乙 烯 無 規 共 聚 物 之 製 造]

於裝備有冷卻管及攪拌裝置之 1 公升玻璃製反應裝置中充分以氮氣置換，裝入甲苯 465ml，苯乙烯 35ml，邊攪拌邊使乙烯飽和。繼之使反應系昇溫至 35℃，添加甲基鋁氧烷（10 重量 % 甲苯溶液，東曹-阿克索公司製）4.5mmol，（第三-丁基醯胺）二甲基（四甲基- η^5 -環戊二烯）矽烷酞二氯化物 0.045mmol（0.01mmol 甲苯溶液）。同時連續供應乙烯 100 標準公升/小時，並於 40℃ 聚合 60 分鐘。聚合終了後，加入異丁醇 250ml，鹽酸水溶液 10ml，於 80℃ 下加熱攪拌 30 分鐘，將含異丁醇之反應液移至分液漏斗中，以水 250ml 洗滌 2 次並分離油及水。繼之將油層部分加至 3 公升之甲醇中使聚合物析出。析出之聚合物於 130℃ 下，真空乾燥 12 小時而獲得乙烯·苯乙烯無規共聚物（以下稱為「ESC1」）。構成所得 ESC1 之乙烯與苯乙烯之莫耳比（乙烯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (54)

/ 苯 乙 烯) 為 90/10。又，於 135℃，萘 烷 中 測 定 之 極 限 黏 度 $[\eta]$ 為 2.1 dl/g。

[ESC1之接枝變性]

於 1 公 升 之 玻 璃 製 高 壓 釜 中 以 氮 氣 充 分 置 換，裝 入 甲 苯 190 ml 與 上 述 ESC1 30 g，邊 攪 拌 邊 昇 溫 至 140℃。於 另 外 容 器 中 調 製 5.3 g 馬 來 酸 酐 與 6.9 g 二 異 丙 基 過 氧 化 物 溶 於 40 ml 甲 苯 之 溶 液。將 此 調 製 之 溶 液 以 3.5 小 時 等 速 滴 加 至 加 壓 釜 中，滴 加 完 成 後 再 攪 拌 30 分 鐘。於 此 滴 加 期 間 緩 緩 昇 溫 至 160℃。反 應 終 了 後，冷 却 至 70℃，將 反 應 液 加 至 1 公 升 甲 醇 中 使 析 出 聚 合 物。析 出 之 聚 合 物 再 以 1 公 升 丙 酮 洗 滌，並 於 130℃ 下 真 空 乾 燥 12 小 時 而 獲 得 ESC1 之 接 枝 變 性 物 (以 下 稱 為 「MAH-ESC1」)。所 得 之 MAH-ESC1 以 馬 來 酸 酐 變 性 之 部 分 為 2.0 重 量 %。又，MAH-ESC1 於 135℃ 萘 烷 中 測 得 之 極 限 黏 度 $[\eta]$ 為 2.0 dl/g。

製 造 例 2

[乙 烯 · 苯 乙 烯 無 規 共 聚 物 之 製 造]

於 製 造 例 中，除 以 熟 知 方 法 合 成 之 亞 異 丙 基 - 雙 (節 基) 鎢 二 氯 化 物 取 代 (第 三 - 丁 基 醯 胺) 二 甲 基 (四 甲 基 - η^5 - 環 戊 二 烯) 矽 烷 酞 二 氯 化 物 以 外，其 餘 均 依 製 造 例 1 同 樣 進 行，而 獲 得 乙 烯 · 苯 乙 烯 無 規 共 聚 物 (以 下 稱 為 「ESC2」)。構 成 所 得 ESC2 之 乙 烯 與 苯 乙 烯 之 莫 耳 比 (乙 烯 / 苯 乙 烯) 為 88/12。又，135℃ 萘 烷 中 所 測 定 之 極 限 黏 度 $[\eta]$ 為 1.8 dl/g。

[ESC2之接枝變性]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(55)

於製造例1之ESC1之接枝變性中，除共聚物係使用製造例2所製造之共聚物(ESC2)外，其餘均依製造例1之ESC1之接枝多性相同之方法進行。所得ESC2之接枝變性物(以下稱為「MAH-ESC2」)以馬來酸酐變性之部分為2.0重量%。又，MAH-ESC2於135℃苯中測定之極限黏度 $[\eta]$ 為1.8dl/g。

實施例1

使用製造例1所製造之MAH-ESC1，聚碳酸酯(商品名：帝人朋賴特L-1250，帝人化成(公司)製，以下稱為「PC」)，乙烯·乙酸乙烯酯共聚物鹼化物(MFR：1.3g/10分，密度：1.19g/cm³、乙烯含量：32莫耳%，商品名Clalebalu EP-F(公司)Clale製，以下稱為「EVOH」以及聚乙烯(商品名：Ultzex 2021L，三井化學(公司)製，以下稱為「PE」)，於下列條件下形成5層薄片。

構成之薄片：PC/MAH-ESC1/EVOH/MAH-ESC1/PE

各層之膜厚(μm)：80/50/50/50/80

壓出機：40mmφ 壓出機 280℃(PC用)

：30mmφ 壓出機 250℃(MAH-ESC1用)

：30mmφ 壓出機 210℃(EVOH用)

：40mmφ 壓出機 230℃(PE用)

所得5層薄片之PC層與MAH-ESC1層之界面接著強度(FPC, g/15mm)以及EVOH層與MAH-ESC1層界面之接著強度(FEVOH, g/15mm)，於剝離周圍溫度23℃及80℃，剝離速度300mm/分下進行T型剝離而求得。再者，將此薄片於131℃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (56)

下蒸煮 30 分鐘後，依上述相同條件進行 T 型剝離試驗。結果示於表 1。

繼之，使用上述 MAH-ESC1，上述 EVOH，聚乙烯對苯二甲酸酯（於三井 PET(公司)製，商品名 J35 中添加工晶化促進劑之物，以下稱為「PET」），於下列條件下形成 5 層之薄片。

構成之薄片：PET/MAH-ESC1/EVOH/MAH-ESC1/PE

各層之膜厚 (μm)：80/50/50/50/80

壓出機：40mm ϕ 壓出機 280 $^{\circ}\text{C}$ (PET用)

：30mm ϕ 壓出機 250 $^{\circ}\text{C}$ (MAH-ESC1用)

：30mm ϕ 壓出機 210 $^{\circ}\text{C}$ (EVOH用)

：40mm ϕ 壓出機 230 $^{\circ}\text{C}$ (PE用)

所得薄片其 PET 層與 MAH-ESC1 層之界面接著強度 (FPET, g/15mm) 及，EVOH 層與 MAH-ESC1 層之界面接著強度 (FEVOH, g/15mm) 依上述相同之條件求得。結果示於表 2。

實施例 2

除使用 40 重量份 MAH-ESC1 與乙烯-1-丁烯無規共聚物 (MFR: 3.6g/10分, 乙烯含量: 85 莫耳%, 密度: 0.89g/cm³, 結晶化度 15%, 以下稱為「EBR」) 60 重量份混合之組成物取代實施例中之 MAH-ESC1 以外，其餘均與實施例 1 相同，而獲得 5 層薄片，進行 T 型剝離試驗。結果示於表 1 及表 2。

實施例 3

除使用 70 重量份 MAH-ESC1 與乙烯·乙酸乙烯酯共聚物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (57)

(MFR; 2.5g/10分, 乙酸乙酯含量 25 重量%, 以下稱為「EVA」) 30 重量份混合之組成物取代實施例 1 中之 MAH-ESC1 以外, 其餘均與實施例 1 相同, 而獲得 5 層薄片, 進行 T 型剝離試驗。結果示於表 1 及表 2。

實施例 4

除使用 35 重量份 MAH-ESC1 與 45 重量份 EBR 與 20 重量份 EVA 混合之組成物取代實施例 1 中之 MAH-ESC1 外, 其餘均與實施例 1 相同, 而獲得 5 層薄片, 進行 T 型剝離試驗。結果示於表 1 及表 2。

實施例 5

除使用 60 重量份 MAH-ESC1 與 15 重量份 EBR 與 20 重量份 EVA 混合之組成物 (亦即, 以組成物 100 重量份換算, MAH-ESC1 為 63.2 重量份, EBR 為 15.8 重量份, EVA 為 21.0 重量份) 取代實施例 1 中之 MAH-ESC1 以外, 其餘均與實施例 1 相同, 而獲得 5 層薄片, 進行 T 型剝離試驗。結果示於表 1。

實施例 6

除使用製造例 2 之 MAH-ESC2 取代實施例 1 中所使用之製造例 1 之 MAH-ESC1 外, 其餘均與實施例 1 相同, 而獲得 5 層薄片, 進行 T 型剝離試驗。結果示於表 1 及表 2。

比較例 1

除使用於聚丙稀 (MFR; 12g/10分, 密度; 0.91g/cm³) 中以 5 重量份馬來酸酐接枝變性之聚丙稀 (以下稱為「MAH-PP」) 取代實施例 1 中之 MAH-ESC1 以外, 其餘均與實施例 1 相同, 而獲得 5 層薄片, 進行 T 型剝離試驗。結果示於表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(58)

1。

比較例 2

除使用於聚丙稀(190℃之熔融指數; 2g/10分, 密度; 0.92g/cm³, 丁烯含量; 4莫耳%)中以5重量份馬來酸酐接枝變性之聚乙稀(以下, 稱為「MAH-PE」)取代實施例1中之MAH-ESC1外, 其餘均與實施例1相同, 而獲得5層薄片, 進行T型剝離試驗。結果示於表1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

59頁修正
補充

五、發明說明 (59)

表1

	接著性樹脂組成物之組成比率 (重量份)	PC/EVOH多層薄片					
		FPC(g/15mm幅)			FEVOH(g/15mm幅)		
		23℃ 大氣中	80℃ 大氣中	煮沸處理後 23℃大氣中	23℃ 大氣中	80℃ 大氣中	煮沸處理後 23℃大氣中
實施例1	MAH-ESC1 100	900	800	400	950	700	350
實施例2	MAH-ESC1 40 EBR 60	1000	700	300	900	600	300
實施例3	MAH-ESC1 70 EVA 30	1100	600	450	1000	500	430
實施例4	MAH-ESC1 35 EBR 45 EVA 20	1200	600	350	1000	500	320
實施例5	MAH-ESC1 63.2 EBR 15.8 EVA 21.0	900	700	450	800	600	420
實施例6	MAH-ESC2 100	880	770	370	920	680	320
比較例1	MAH-PP 100	200	100	80	1100	800	600
比較例2	MAH-PE 100	300	250	30	1000	600	200

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (60)

表2

	接著性樹脂組成物之組成比率 (重量份)	PET/EVOH多層薄片					
		FPC (g/15mm幅)			FEVOH (g/15mm幅)		
		23℃ 大氣中	80℃ 大氣中	煮沸處理後 23℃大氣中	23℃ 大氣中	80℃ 大氣中	煮沸處理後 23℃大氣中
實施例1	MAH-ESC1 100	800	700	350	1000	700	330
實施例2	MAH-ESC1 40	1100	800	400	900	550	320
	EBR 60						
實施例3	MAH-ESC1 70	1200	650	430	1050	550	400
	EVA 30						
實施例4	MAH-ESC1 35	850	650	400	850	650	400
	EBR 45						
	EVA 20						
實施例6	MAH-ESC2 100	780	670	330	970	680	310

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：接著性樹脂組成物及使用該組成物作為接著層之積層體)

本發明之目的係提供一種例如在與高溫水接觸時其接著力不至降低之接著性樹脂組成物，以及具有優良阻氣性且可供蒸煮處理用之積層體。

本發明有關之接著性樹脂組成物，含有其不飽和羧酸或其衍生物之接枝量為0.01~10重量%範圍內之部分或全部變性之接枝變性乙烯、苯基乙烯化合物無規共聚物之至少一種為成分者。

又，本發明有關之積層體係由(I)聚酯樹脂層或聚碳酸酯樹脂層與(II)前述樹脂組成物所形成之接着層與，(III)乙烯·乙酸乙烯酯共聚物鹼化物層所構成。

英文發明摘要(發明之名稱：ADHESIVE RESIN COMPOSITION, AND LAMINATE HAVING AN ADHESIVE LAYER USING SUCH COMPOSITION)

An adhesive resin composition contains at least a partially or wholly graft-modified Ethylene/phenylvinyl compound random copolymer having a graft quantity of an unsaturated carboxylic acid or its derivative ranging from 0.01 to 10% by weight. A laminate comprises(I) a polyester resin layer or a polycarbonate layer, (II) an adhesive Layer formed from the above-mentioned adhesive resin composition and (III) a saponified ethylene/vinyl acetate copolymer layer. The adhesive resin composition is free from lowering of adhesive strength even when contacted with, for example, hot water. The laminate has excellent gas barrier properties and is capable of being subjected to retorting treatment.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

第 87101029 號專利申請案

申請專利範圍修正本

(91年4月18日)

1. 一種接著性樹脂組成物，其特徵為含有：

(A) 選自丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富馬酸、衣康酸之不飽和羧酸或其酸酐、酯、醯胺、亞醯胺或金屬鹽之衍生物之接枝量為 0.01~10 重量% 範圍，部分或全部變性之接枝變性乙烯·苯基乙烯化合物無規共聚物 10~80 重量% 與

(B) 由乙烯衍生而得之構成單位與，由碳數 3~20 之 α -烯烴衍生之構成單位，其莫耳比(乙烯/ α -烯烴)為 45/55~90/10 範圍之乙烯· α -烯烴共聚物，以及乙酸乙烯酯含量為 10~35 重量% 範圍之乙烯·乙酸乙烯酯共聚物選出之至少一種軟質聚合物：20~90 重量份(但，(A)與(B)之合計量為 100 重量份)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之接著性樹脂組成物，其中對上述(A)之部分或全部變性之接枝變性乙烯·苯基乙烯化合物無規共聚物與上述(B)之軟質聚合物之合計量 100 重量份而言，所含乙烯系聚合物或其變性物及/或丙烯系聚合物或其變性物之量為 0.1~50 重量份者；

其中該乙烯系聚合物係乙烯均聚物或乙烯與少量之其他 α -烯烴之共聚物，其乙烯含量為 90 至 100 莫耳% 範圍；該丙烯系聚合物為丙烯均聚物或丙烯與少量 α -烯烴之共聚物，其丙烯含量為 90 至 100 莫耳% 範圍；而該變性物係以選自丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富

附件
1

- 馬酸、衣康酸之不飽和羧酸或其衍生物接枝變性者。
3. 如申請專利範圍第1項或第2項之接著性樹脂組成物，其係蒸煮包裝材料用或熱充填包裝材料用之接著性樹脂組成物。
 4. 一種積層體，其特徵為係由下列所構成：
 - (I) 聚酯苯二甲酸乙二醇酯(PET)樹脂層，與
 - (II)如申請專利範圍第1項或第2項之接著性樹脂組成物所形成之接著層，與
 - (III)乙烯含有量為15~60莫耳%，鹼化度為50%以上，熔融流動指數(ASTM D 1238條件E)為0.1~50g/10分鐘之乙烯·乙酸乙烯酯共聚物鹼化物層。
 5. 一種積層體，其特徵為係由下列所構成：
 - (I) 由二羥基化合物與碳醯氯或二苯基碳酸酯反應所得之聚碳酸酯或共聚碳酸酯樹脂層，與
 - (II)如申請專利範圍第1項或第2項之接著性樹脂組成物所形成之接著層，與
 - (III)乙烯含有量為15~60莫耳%，鹼化度為50%以上，熔融流動指數(ASTM D 1238條件E)為0.1~50g/10分鐘之乙烯·乙酸乙烯酯共聚物鹼化物層。
 6. 如申請專利範圍第4項或第5項之積層體，其係使用於蒸煮包裝材料或熱充填包裝材料。