

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96102710. X

[45] 授权公告日 2001 年 12 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1076282C

[22] 申请日 1996. 3. 1

[21] 申请号 96102710. X

[30] 优先权

[32]1995. 3. 2 [33]JP [31]043284/1995

[32]1995. 3. 2 [33]JP [31]043285/1995

[73] 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 田中泰夫 杉正浩 加加美守

[56] 参考文献

EP0180478A1 1986. 5. 7 \_

EP146968A2 1985. 7. 3 \_

JP53 - 114887A 1978. 10. 6 \_

US4252851A 1981. 2. 24 \_

审查员 吴红秀

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

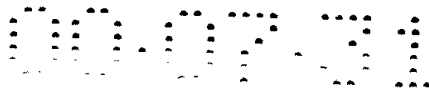
权利要求书 2 页 说明书 43 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 聚丙烯复合膜

[57] 摘要

本发明公开了一种聚丙烯复合膜,它包括:(A)结晶聚丙烯层,和(B)层压在结晶聚丙烯层(A)的至少一个表面上的丙烯/1-丁烯无规共聚物层;该丙烯/1-丁烯无规共聚物(B)具有下述性能:(1)共聚物含 50 - 95mol% 来自丙烯的构成单元和 50 - 5mol% 来自 1-丁烯的构成单元;(2)在 135℃ 的苯烷中测得特性粘度为 0.1 - 5dl/g;(3)由 GPC 测定分子量分布不大于 3,和(4)显示无规度的参数 B 值为 1.0 - 1.5。该复合膜具有出色的热封性能和其他性能。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



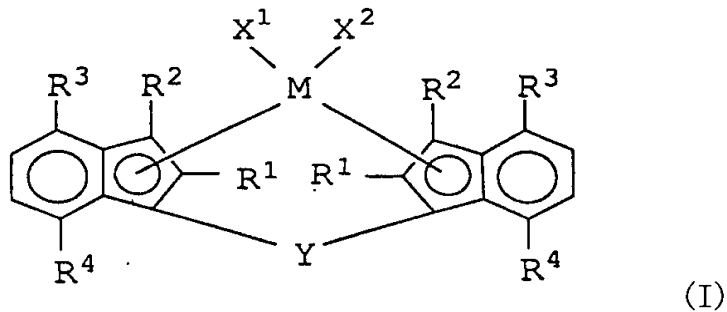
## 权 利 要 求 书

---

1. 一种聚丙烯复合膜，其特征在于，它包括：
  - (A) 结晶聚丙烯层，和
  - (B) 层压在结晶聚丙烯层(A)的至少一个表面上的丙烯/1-丁烯无规共聚物层；所述的丙烯/1-丁烯无规共聚物(B)具有下述性能：
  - (1) 共聚物含 50-95mol%来自丙烯的构成单元和 50-5mol%来自 1-丁烯的构成单元；
  - (2) 在 135 °C 的萘烷中测得的特性粘度为 0.1-5dl/g；
  - (3) 由凝胶渗透色谱法(GPC)测定的分子量分布(Mw/Mn)不大于 3；
  - (4) 显示共聚单体序列分布的无规度的参数 B 值为 1.0-1.5；
  - (5) 由差示扫描量热法测得的熔点 T<sub>m</sub> 为 60-140 °C；和
  - (6) 由 X-射线衍射法测得的结晶度 C 为 15-65 %。
2. 如权利要求 1 所述的聚丙烯复合膜，其特征在于，结晶聚丙烯层(A)是未经拉伸的、经单轴拉伸或双轴拉伸的结晶聚丙烯层。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的聚丙烯复合膜，其特征在于，对于丙烯/1-丁烯无规共聚物(B)，显示共聚单体序列分布的无规度的参数 B 值为 1.0-1.3，而且共聚物(B)还具有下列性能：
  - (7) 熔点 T<sub>m</sub> 与 1-丁烯构成单元的含量 M(mol %) 满足下述关系：
$$-2.6M+130 \leq T_m \leq -2.3M+155$$
；和
  - (8) 由 X-射线衍射法测得的结晶度 C 与 1-丁烯构成单元的含量 M(mol %) 满足下述关系：
$$C \geq -1.5M + 75$$
。
4. 如权利要求 1 或 2 所述的聚丙烯复合膜，其特征在于，丙烯/1-丁烯无规共聚物(B)是在含有下述组分的烯烃聚合催化剂存在

下，通过共聚合丙烯和 1-丁烯而制得：

(a) 由下述结构式(I)表示的过渡金属化合物：



其中 M 为周期表 IVb, Vb, 或 VIb 族的过渡金属，

R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 各可为氢原子，卤原子，1-20 个碳原子的烷基，1-20 个碳原子的卤代烷基，含硅基，含氧基，含硫基，含氨基或含磷基，

R<sup>3</sup> 为 3-20 个碳原子的仲或叔烷基或芳基，

R<sup>4</sup> 为氢原子或 1-20 个碳原子的烷基，

X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 各可为氢原子，卤原子，1-20 个碳原子的烷基，1-20 个碳原子的卤代烷基，含氧基或含硫基，和

Y 为 1-20 个碳原子的二价烷基，1-20 个碳原子的二价卤代烷基，二价含硅基，二价含锆基，二价含锡基，-O-，-CO-，-S-，-SO-，-SO<sub>2</sub>-，-NR<sup>5</sup>-，-P(R<sup>5</sup>)-，-P(O)(R<sup>5</sup>)-，-BR<sup>5</sup>-或-ALR<sup>5</sup>- (R<sup>5</sup> 为氢原子，卤原子，1-20 个碳原子的烷基或 1-20 个碳原子的卤代烷基)；

(b) (b-1) 有机铝氧化物，和/或 (b-2) 与过渡金属化合物 (a) 反应形成离子对的化合物；和任选地，

(c) 有机铝化合物。

5. 如权利要求 4 所述的聚丙烯复合膜，其特征在于，在表示过渡金属化合物 (a) 的式 (I) 中的 R<sup>1</sup> 是甲基。

# 说明书

---

## 聚丙烯复合膜

### 发明领域

本发明涉及具有优异热封性能,例如低温热封性能和热封强度和热粘合性能,以及具有优异滑爽性和抗粘连性的聚丙烯复合膜。

### 背景技术

结晶聚丙烯膜具有优异的机械性能例如拉伸强度,刚度,表面硬度,耐冲击性和耐低温性,光学性能例如光泽度和透明度,和食品卫生性能例如无毒和无味性能,因此它们被广泛地用于食品包装领域。

但是,结晶聚丙烯膜的热封温度较高,而且当加热至其热封温度时结晶聚丙烯膜会发生收缩。因此结晶聚丙烯膜通常都需有热封层。

热封层需具有下述性能:

(1)该层可在低于基层(结晶聚丙烯膜)相当大的某一温度下进行热封;

(2)该层具有优异的热封强度且热封温度几乎不随时间而改变;

(3)该层具有优异的与基材的粘合强度;

(4)该层具有几乎等同于或高于基材的透明度;

(5)该层在储存时不自行粘着;

(6)该层不会粘附在制袋机或阻塞在包装机上;和

(7)该层具有高的耐擦伤性。

为了形成符合要求的热封层,已经开发了各种不同的聚合物。然而,常规的热封材料不是总能满足所有这些性能的。例如,高密度或低密度聚乙烯的透明度差,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物或乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的抗粘连性和抗擦伤性差。

作为抗粘连性和抗擦伤性有所改进的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物,在日本专利出版物 No. 31478/1971 和 No. 14343/1974 中公开了一些乙烯-丙烯共聚物。这些乙烯-丙烯共聚物当然具有出色的抗粘连性和抗擦伤性以及较好的热封性能。在这些共聚物中,有一种乙烯-丙烯无规共聚物的透明度特别好而且具有较好的热封性能。但是,在上述的日本专利出版物 No. 31478/1971 中提出的乙烯-丙烯无规共聚物的合适热封温度比中密度或高密度聚乙烯高  $10^{\circ}\text{C}$  以上。因此,降低共聚物的合适热封温度就有必要了。

当共聚物中的乙烯组份含量上升时,该乙烯-丙烯无规共聚物的热封温度(即熔点)就下降。因此,通过提高共聚物中的乙烯组份含量,可以改进低温热封性能。但是,当乙烯组份含量超过 10 摩尔%时,乙烯的无规共聚性就会下降,从而破坏了透明度。此外,抗粘连性和抗擦伤性也明显下降。

作为热封层的材料,还提出使用丙烯和 4 个或更多碳原子的  $\alpha$ -烯烃的共聚物以替换乙烯-丙烯无规共聚物。例如,日本专利公开出版物 No. 128781/1975 提出了一种丙烯和 4—10 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的共聚物,它是在三氯化钛催化剂下制备的,且含丙烯组份为 80—95 重量%(当  $\alpha$ -烯烃是 1-丁烯时,为 84.2—96.2 摩尔%)。但是,在该出版物中描述的丙烯-1-丁烯共聚物的合适热封温度仍然较高,即为  $130^{\circ}\text{C}$  或更高。因此,与上述的乙烯-丙烯无规共聚物相比,不能说低温热封性能有所提高,也不能说因储藏等因素造成的热封性能随时间的变化是较小的。

如日本专利出版物 No. 25546/1986 和 114887/1978 所述,通过提高 1-丁烯组份的含量,丙烯/1-丁烯共聚物的热封温度(即熔点)会下降。在这些出版物中,公开了具有良好的热封性能的使用丙烯/1-丁烯共聚物的复合膜,和具有良好的热封性能的使用丙烯/1-丁烯共聚物的双轴取向膜。

这些丙烯/1-丁烯共聚物可以通过增加 1-丁烯组份的含量来提高低温热封性能。但是,用这种共聚物制得的薄膜易粘而且在高温下滑爽性和抗粘连性会下降。

因此,需要改进丙烯/1-丁烯共聚物的热粘合性能。此外,需要使这些共聚物的低温热封性能改进到使之能够适应高速包装。

因此,需要开发一种聚丙烯复合膜,它不仅具有优异热封性能,例如低温热封性能和热封强度,和热粘合性能,而且具有优异的透明度、抗擦伤性、抗粘连性和滑爽性。

#### 发明目的

本发明是在所述背景下完成的,因此本发明的目的是提供具有优异的热封性能和热粘合性能,以及透明度、抗擦伤性、抗粘连性和滑爽性的聚丙烯复合膜。

#### 发明概述

本发明聚丙烯复合膜含有:

(A)结晶聚丙烯层,和

(B)层压在结晶聚丙烯层(A)的至少一个表面上的丙烯/1-丁烯无规共聚物层;

所述的丙烯/1-丁烯无规共聚物具有下述性能:

(1)共聚物含 50—95mol% 来自丙烯的构成单元和 50—5mol% 来自 1-丁烯的构成单元;

(2)在 135°C 的萘烷中测得的特性粘度为 0.1—5dl/g;

(3)由凝胶渗透色谱法(GPC)测定的分子量分布( $M_w/M_n$ )不大于 3;和

(4)显示共聚单体序列分布的无规度的参数 B 值为 1.0—1.5。

较好地,丙烯/1-丁烯无规共聚物(B)的参数 B 为 1.0—1.3,而且共混物(B)除了具有上述的性能(1)—(4)之外,还具有下列性能:

(5)由差示扫描量热法测得的熔点  $T_m$  为 60—140°C,且熔点

$T_m$  与 1-丁烯构成单元的含量  $M(\text{mol}\%)$  满足下述关系:

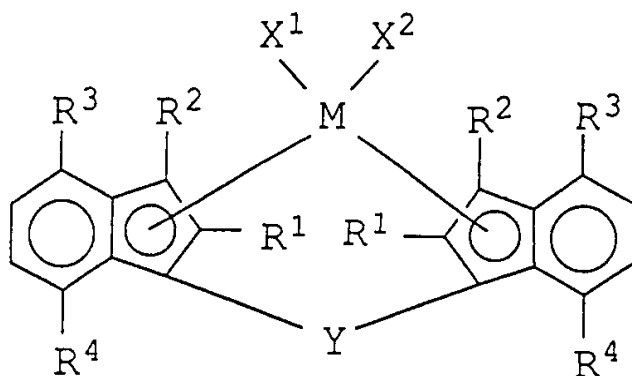
$$-2.6M + 130 \leq T_m \leq -2.3M + 155; \text{ 和}$$

(6) 由 X-射线衍射法测得的结晶度  $C$  与 1-丁烯构成单元的含量  $M(\text{mol}\%)$  满足下述关系:

$$C \geq -1.5M + 75$$

丙烯/1-丁烯无规共聚物(B)可在含有下述组分的烯烃聚合催化剂存在下,通过共聚合丙烯和 1-丁烯而制得。该催化剂含有:

(a) 由下述结构式(I)表示的过渡金属化合物:



(I)

其中  $M$  为周期表 IVb, Vb, 或 VIb 族的过渡金属,

$R^1$  和  $R^2$  分别为氢原子, 卤原子, 1—20 个碳原子的烃基, 1—20 个碳原子的卤代烃基, 含硅基, 含氧基, 含硫基, 含氨基或含磷基,

$R^3$  为 3—20 个碳原子的伯或叔烷基或芳基,

$R^4$  为氢原子或 1—20 个碳原子的烷基,

$X^1$  和  $X^2$  分别为氢原子, 卤原子, 1—20 个碳原子的烃基, 1—20 个碳原子的卤代烃基, 含氧基或含硫基, 和

$Y$  为 1—20 个碳原子的二价烃基, 1—20 个碳原子的二价卤代烃基, 二价含硅基, 二价含锗基, 二价含锡基,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{NR}^5-$ ,  $-\text{P}(\text{R}^5)-$ ,  $-\text{P}(\text{O})(\text{R}^5)-$ ,  $-\text{BR}^5$

—或— $\text{AlR}^5$ —( $\text{R}^5$ 为氢原子, 卤原子, 1—20个碳原子的烃基或1—20个碳原子的卤代烃基);

(b)(b-1)有机铝氧化物, 和/或(b-2)与过渡金属化合物(a)反应形成离子对的化合物; 和任选的,

(c)有机铝化合物。

在表示过渡金属化合物(a)的式(I)中,  $\text{R}^1$  较佳为甲基。

本发明的聚丙烯复合膜的结晶聚丙烯层(A)可未经拉伸或者经单轴或双轴拉伸。

### 发明详述

本发明聚丙烯复合膜是用下列材料制成的:

(A)结晶聚丙烯层, 和

(B)层压在结晶聚丙烯层(A)的至少一个表面上的丙烯/1-丁烯无规共聚物层。

各层的组份在下面进行描述。

#### (A)结晶聚丙烯层

结晶聚丙烯成(A)是本发明的聚丙烯复合膜的基层, 而且该层(A)可以是未经拉伸的、单轴拉伸或双轴拉伸的层。

在本发明中, 任何常规已知用于生产薄膜的聚丙烯都可用作聚丙烯, 但优选使用全同立构系数 I. I. (沸腾正庚烷-不溶组份) 不小于 75%, 更佳为 75—99% 的聚丙烯。

较佳地, 结晶聚丙烯的密度为  $0.89\text{—}0.92\text{g/cm}^3$  且熔体指数 ( $230^\circ\text{C}$ ) 为 0.1—10。

尽管丙烯均聚物通常被用作结晶聚丙烯, 但是, 可以在一定限度内采用含有少量(例如, 不超过 5mol%) 来自除丙烯之外的其他烯烃的构成单元的丙烯无规共聚物, 而不会损害本发明的目的。这些烯烃的例子包括 2-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃, 例如乙烯, 1-丁烯, 1-戊烯, 1-己烯, 1-庚烯, 1-辛烯, 1-癸烯, 1-十二碳烯, 1-十六碳烯和 4-甲基-1-



戊烯。

可以用使用已知固体钛催化剂或已知金属茂催化剂的常规过程制备用于本发明的结晶聚丙烯。

较佳地,用于本发明的结晶聚丙烯的熔点高于下述丙烯/1-丁烯无规共聚物的熔点。

在结晶聚丙烯中,可以添加各种添加剂,例如热稳定剂、紫外线吸收剂、抗粘连剂、滑爽剂和抗静电剂。

#### (B)丙烯/1-丁烯无规共聚物层

本发明的丙烯/1-丁烯无规共聚物层(B)是本发明的聚丙烯复合膜的热封层,该层是由具有下列性能的丙烯/1-丁烯无规共聚物制成的:

(1)丙烯/1-丁烯无规共聚物包含:

50—95mol%,较好的为 55—93mol%,更好的为 60—90mol%的衍生自丙烯的构成单元,和

50—5mol%,较好的为 45—7mol%,更好的为 40—10mol%的衍生自 1-丁烯的构成单元。

这种丙烯/1—丁烯无规共聚物还可含少量(例如,不大于 10mol%,更佳不大于 5mol%)衍生自除了丙烯和 1-丁烯外的烯烃的构成单元。

(2)特性粘度( $\eta$ )

在 135°C 的萘烷中测得的丙烯/1-丁烯无规共聚物的特性粘度( $\eta$ )为 0.1—5dl/g,较好的为 0.5—4dl/g,更好的为 1—3dl/g。

(3)分子量分布

由凝胶渗透色谱法(GPC)测量的丙烯/1—丁烯无规共聚物的分子量分布( $M_w/M_n$ )为不大于 3,较好的为不大于 2.5。

(4)无规度

指示共聚单体序列分布的丙烯/1-丁烯无规共聚物的参数 B 值

为 1.0—1.5,较好的为 1.0—1.3,更好的为 1.0—1.2。

参数 B 值由 B. D. Coleman 和 T. G. Fox 在 J. Polym. Sci., A1, 3188 (1963) 中提出过,该参数的定义如下:

$$B = P_{12} / (2P_1 \cdot P_2)$$

其中  $P_1$  为第一单体含量分数,  $P_2$  为第二单体含量分数,  $P_{12}$  为第一单体-第二单体序列与总的二元序列的比例。

在  $B=1$  时,将伯努利统计学用于共聚物;在  $B<1$  时,共聚物趋于嵌段;在  $B>1$  时,共聚物趋于交替。

丙烯/1-丁烯无规共聚物(B)除了具有上述性能(1)至(4)外,最好还具有下述性能(5)和(6)。

#### (5)熔点 $T_m$

由差示扫描量热法测定的熔点  $T_m$  为 60—140°C,较好的为 80—130°C。此外,熔点  $T_m$  和 1-丁烯构成单元含量  $M(\text{mol}\%)$  满足下述关系:

$$-2.6M + 130 \leq T_m \leq -2.3M + 155。$$

#### (6)结晶度 C

由 X-射线衍射法测得的结晶度 C 和 1-丁烯构成单元含量  $M(\text{mol}\%)$  满足下述关系:

$$C \geq -1.5M + 75。$$

当本发明的聚丙烯复合膜的基层是未经拉伸的结晶聚丙烯层时,要求丙烯/1-丁烯无规共聚物的结晶度为 15—65%,更佳为 30—60%。

当聚丙烯复合膜的基层是双轴取向的结晶聚丙烯层时,要求丙烯/1-丁烯无规共聚物的结晶度为 15—65%,较佳为 15—60%,更佳为 20—60%。

丙烯/1-丁烯无规共聚物可以含有基于丙烯单体 2,1-插入的区域不规则单元,该区域不规则单元是通过共聚物的  $^{13}\text{C-NMR}$  谱而

确定的。在所有丙烯构成单元中基于丙烯单体 2,1-插入的区域不规则单元不小于 0.05%。

在聚合反应中,丙烯单体通常是被 1,2-插入(将亚甲基端键合至催化剂上)的,但在少数情况下丙烯是被 2,1-插入的。被 2,1-插入的丙烯单体在聚合物中形成区域不规则单元。

在聚合物的所有丙烯构成单元中 2,1-插入的比例可使用参考“Polymer”, 30,1350(1989)的<sup>13</sup>C-NMR 光谱,由下述公式确定。

$$\text{基于 2,1-插入的} \\ \text{区域不规则单元的比例} = \frac{(0.5I_{\alpha\beta}(\text{结构 (iii)}, (\nu)) + 0.25I_{\alpha\beta}(\text{结构 (iv)}))}{I_{\alpha\alpha} + I_{\alpha\beta}(\text{结构 (iii)}, (\nu)) + 0.5(I_{\alpha\gamma} + I_{\alpha\beta}(\text{结构 (iv)}) + I_{\alpha\delta})} \times 100$$

各峰的命名根据 Carman, et al. 的方法(Rubber Chem. Technol., 44, 781(1971))。在上述等式中符号  $I_{\alpha\beta}$  表示  $\alpha\beta$  峰的峰面积,其余类推。

当难以直接由光谱确定  $I_{\alpha\beta}$  等的面积时,例如因为峰重叠,可使用具有相应面积的碳峰进行修正。

在用于本发明的丙烯/1-丁烯无规共聚物中,可含基于丙烯单体 1,3-插入的其余不规则单元的量不大于 0.05%。

基于丙烯 1,3-插入的三元序列的数量可由  $\beta\gamma$  峰(在 27.4ppm 或附近共振)确定。

用于制成本发明的聚丙烯复合膜的丙烯/1-丁烯无规共聚物层(B)具有上述特性,因此它具有优异的热封性能。

当丙烯/1-丁烯无规共聚物的特性粘度( $\eta$ )(特性(2))超过 5dl/g 时,共聚物的模制性差,而且不能形成用于热封层的、具有所需厚度尤其不超过 10 微米厚的薄层。另一方面,当特性粘度( $\eta$ )小于 0.1dl/g 是,有时共聚物的模制性和热封强度很差。

当丙烯/1-丁烯无规共聚物的熔点(特性(5))超过 140°C 时,合适的薄膜热封温度变得高达 130°C 或更高。另一方面,当熔点低于

60℃时,低温热封性能得到改进,但是抗擦伤性下降了,而且储藏时会发生膜的粘连,从而造成实际使用中的困难。

丙烯/1-丁烯无规共聚物的结晶度为 15—65%,因为此时它具有优良的低温热封性能和良好的抗粘连性。当结晶度低于 15%时,共聚物的抗擦伤性下降,容易发生粘连而且变得较粘。当结晶度大于 65%时,低温热封性能不能明显提高。用于本发明的丙烯/1-丁烯无规共聚物可在包含下述组分的烯烃聚合催化剂存在下,通过共聚合丙烯和 1-丁烯而制备:

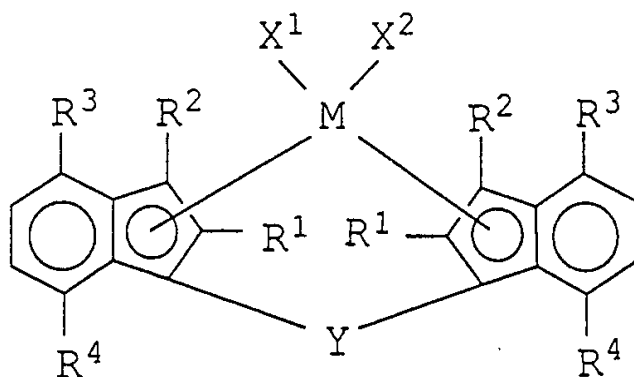
(a)特定的如下所述的过渡金属化合物;

(b)(b-1)有机铝氧化合物,和/或(b-2)与过渡金属化合物(a)反应生成离子对的化合物;和任选的,

(c)有机铝化合物。

下面,详细描述用于本发明的烯烃聚合催化剂。

用于本发明形成烯烃聚合催化剂的过渡金属化合物(a)(下面有时称为“组分(a)”)可由下述结构式(1)表示:



在式(I)中,M为周期表IVb, Vb或VIb族的过渡金属原子,尤其是钛,锆,钪,钒,铌,钽,铬,钼和钨,其中较好的是钛,锆和钪,特别好的是锆。

## 取代基 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup>

R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 分别独立地为氢, 卤原子, 1—20 个碳原子的烃基, 1—20 个碳原子的卤代烃基, 含硅基, 含氧基, 含硫基, 含氮基或含磷基。

卤原子的例子包括氟, 氯, 溴和碘。

1—20 个碳原子的烃基的例子包括烷基, 例如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 己基, 环己基, 辛基, 壬基, 十二烷基, 二十烷基, 降冰片基和金剛烷基; 链烯基, 例如乙烯基, 丙烯基和环己烯基; 芳烷基, 例如苄基, 苯乙基和苯丙基; 和芳基, 例如苯基, 甲苯基, 二甲苯基, 三甲苯基, 乙苯基, 丙苯基, 联苯基, 萘基, 甲萘基, 蒽基和菲基。

卤代烃基的例子包括那些在上述作为例子的烃基中用卤原子进行取代而得到的基团。

含硅基的例子包括单烃取代的甲硅烷基, 例如甲基甲硅烷基和苯基甲硅烷基; 二烃取代的甲硅烷基, 例如二甲基甲硅烷基和二苯基甲硅烷基; 三烃取代的甲硅烷基, 例如三甲基甲硅烷基, 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; 烃取代甲硅烷基的甲硅烷基醚, 例如三甲基甲硅烷基醚; 硅取代的烷基, 例如三甲基甲硅烷基甲基; 和硅取代的芳基, 例如三甲基甲硅烷基苯基。

含氧基的例子包括羟基; 烷氧基, 例如甲氧基, 乙氧基, 丙氧基和丁氧基; 芳氧基, 例如苯氧基, 甲基苯氧基, 二甲基苯氧基和萘氧基; 和芳烷氧基, 例如苯基甲氧基和苯基乙氧基。

含硫基的例子包括在上述举例的含氧基中的氧被硫取代的基团。

含氮基的例子包括氨基; 烷氨基, 例如甲氨基, 二甲氨基, 二乙氨基, 二丙氨基, 二丁氨基和二环己氨基; 和芳氨基或烷芳氨基, 例如苯氨基, 二苯氨基, 二甲苯基氨基, 二萘基氨基和甲基苯基氨基。

含磷基的例子包括二甲基磷基和二苯基磷基。

其中,  $R^1$  较好地为氢, 甲基, 2—6 个碳原子的烃基或芳基, 特别好的为甲基和 2—6 个碳原子的烃基。

$R^2$  较好地为氢和烃基, 以氢为特佳。

### 取代基 $R^3$

$R^3$  为 1—20 个碳原子的烃基或其被卤原子或含硅基取代而得的基团, 其中较好地为 3—20 个碳原子的仲或叔烷基或芳基。

仲或叔烷基的例子包括异丙基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 1,2-二甲基丙基, 2,3-二甲基丙基, 异戊基, 叔戊基, 新戊基, 环戊基, 环己基, 4-甲基环己基, 异己基, 降冰片基和金刚烷基。

芳香基的例子包括芳基, 例如苯基, 甲苯基, 二甲基苯基, 三甲基苯基, 乙苯基, 丙苯基, 联苯基,  $\alpha$ -或  $\beta$ -萘基, 甲萘基, 蒽基, 菲基, 苝苯基, 茈基, 茛基, phenalenyl, 醋蒽烯基, 四氢萘基, 茛基和联苯基; 和芳烷基, 例如苜基, 苯乙基, 苯丙基和甲苯甲基。

这些基团可含双键或三键。而且, 这些基团可被如  $R^1$  中所述的卤原子和含硅基取代。

### 取代基 $R^4$

$R^4$  为氢原子或 1—20 个碳原子的烷基。

烷基的例子包括链状和环状烷基, 例如甲基, 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。

这些基团可被如  $R^1$  中所述的卤原子和含硅基取代。

### $X^1$ 和 $X^2$

$X^1$  和  $X^2$  分别为氢原子, 卤原子, 1—20 个碳原子的烃基, 1—20 个碳原子的卤代烃基, 含氧基或含硫基。

这些原子和基团的例子包括上面对  $R^1$  进行描述中的相同的卤原子, 1—20 个碳原子的烃基, 1—20 个碳原子的卤代烃基, 含氧基和

含硫基。

还可以作为含硫基使用的是磺酰氧基,例如甲基磺酰氧基,三氟甲磺酰氧基,苯基磺酰氧基,苄基磺酰氧基,对甲苯磺酰氧基,三甲基苯磺酰氧基,三异丁基苯磺酰氧基,对氯苯磺酰氧基和五氟苯磺酰氧基;和亚磺酰氧基,例如甲基亚磺酰氧基,苯基亚磺酰氧基,苯亚磺酰氧基,对甲苯亚磺酰氧基,三甲基苯亚磺酰氧基,五氟苯亚磺酰氧基和三氟甲烷亚磺酰氧基。

## Y

Y 为 1—20 个碳原子的二价烃基,1—20 个碳原子的二价卤代烃基,二价含硅基,二价含锆基,二价含锡基, $-O-$ , $-CO-$ , $-S-$ , $-SO-$ , $-SO_2-$ , $-NR^5-$ , $-P(R^5)-$ , $-P(O)(R^5)-$ , $-BR^5-$ 或 $-AlR^5-$ ( $R^5$  为氢原子,卤原子,1—20 个碳原子的烃基或 1—20 个碳原子的卤代烃基)。

1—20 个碳原子的二价烃基的例子包括亚烷基,例如亚甲基,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-环亚己基和 1,4-环亚己基,和芳亚烷基,例如二苯基亚甲基和二苯基-1,2-亚乙基。

1—20 个碳原子的二价卤代烃基的例子包括在上述举例的 1-20 个碳原子的二价烃基中通过卤代而得的基团,例如氯亚甲基。

二价含硅基的例子包括烷基亚甲硅烷基,烷芳基亚甲硅烷基和芳基亚甲硅烷基,例如甲基亚甲硅烷基,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,甲苯基亚甲硅烷基,联苯基亚甲硅烷基,二(对甲苯基)亚甲硅烷基和二(对氯苯基)亚甲硅烷基,和烷基乙硅烷基,烷芳基乙硅烷基和芳基乙硅烷基,例如四甲基-1,2-乙硅烷基和四苯基-1,2-乙硅烷基。

二价含锆基的例子包括那些在上述举例的二价含硅基中硅被锆代替的基团。

二价含锡基的例子包括那些在上述举例的二价含硅基中硅被锡代替的基团。

$R^5$  为如  $R^1$  中所述的相同卤原子, 1-20 个碳原子的烃基和 1-20 个碳原子的卤代烃基。

在上述基团中, 较好的是二价含硅基, 二价含锆基和二价含锡基, 更好的是二价含硅基。其中特别好的是烷基亚甲硅烷基, 烷芳基亚甲硅烷基和芳基亚甲硅烷基。

下面列出的是式(1)表示的过渡金属化合物的例子。

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-乙基茛苳基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-正丙基茛苳基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛苳基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-正丁基茛苳基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-仲丁基茛苳基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-叔丁基茛苳基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-正戊基茛苳基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-正己基茛苳基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-环己基茛苳基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-甲基环



己基苄基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-苯乙基苄基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-苯基二氯甲基苄基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-氯甲基苄基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-三甲基甲硅烷基甲基苄基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-三甲基甲硅烷基氧基甲基苄基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二乙基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基苄基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(异丙基)亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基苄基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(正丁基)亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基苄基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(环己基)亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基苄基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化甲苯基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基苄基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化甲苯基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-叔丁基苄基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-叔丁基苄基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基苄基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-乙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(对甲苯基)亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(对氯苯基)亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二溴化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-异丙基-7-乙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合二甲基锆(IV),

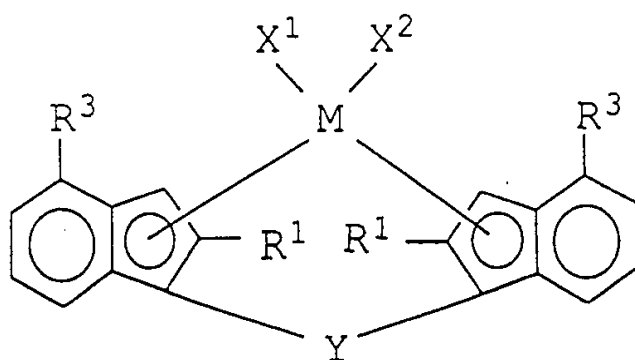
外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合甲基氯化锆(IV),

外消旋-双(三氟甲磺酸)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),

外消旋-双(对苯基亚磺酸)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),和

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-苯基-4-异丙基-7-甲基茛基)}合锆(IV)。

在式(1)表示的过渡金属化合物中,那些被下述结构式(I-a)表示的化合物是特别优选使用的。



(I-a)

其中  $M, X^1, X^2, R^1, R^3$ , 和  $Y$  与结构式(I)中的定义相同, 且  $R^1$  较好地为氢, 甲基或芳香基。

下面列出的是上述结构式(I-a)表示的过渡金属化合物的例子。

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-( $\beta$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(1-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(2-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(9-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(五氟苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(间氯苯基)

茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(邻氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(邻,对二氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对溴苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(间甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(邻甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(邻,邻'二甲基苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对乙苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对异丙基苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对苄基苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对联苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(间联苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对三甲基甲硅烷基苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(间三甲基甲硅烷基苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-苯基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二乙基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(异丙基)亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(正丁基)亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二环己基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化甲基苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(对甲苯基)亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二(对氯苯基)亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化亚甲基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化亚乙基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲锆烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化二甲基亚甲锡烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二溴化二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}

合锆(IV),

外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合二甲基锆(IV),

外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合甲基氯化锆(IV),

外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合SO<sub>2</sub>Me 氯化锆(IV),

外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合OSO<sub>2</sub>Me 氯化锆(IV),

外消旋-一氯化一(三氟甲磺酸)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二(三氟甲磺酸)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二(对甲苯磺酸)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二(甲磺酸)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二(三氟甲磺酸)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二(三氟乙酸)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-一氯化一(正丁氧基)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二(正丁氧基)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-一氯化一(苯氧基)-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

在上述化合物中,特别好的是其中  $R^1$  为甲基的化合物。

同样较好的是其中  $R^1$  为 2~6 个碳原子的烃基而  $R^3$  为 6~16 个碳原子的芳基的结构式(I-a)的过渡金属化合物。这些优选化合物的例子如下所列:

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-( $\beta$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2-甲基-1-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(5-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(邻甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(间甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(对甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,3-二甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,4-二甲

苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,5-二甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,4,6-三甲苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(邻氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(间氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(对氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,3-二氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,6-二氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(3,5-二氯苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2-溴苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(3-溴苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(4-溴苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(4-联苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(4-三甲基甲硅烷基苯基)茛基)}合锆(IV),



外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-( $\beta$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(2-甲基-1-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(5-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(9-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丙基-4-( $\beta$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丙基-4-(2-甲基-1-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丙基-4-(5-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丙基-4-(9-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丙基-4-(9-菲

基)蒽基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-仲丁基-4-苯基蒽基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-仲丁基-4-( $\alpha$ -萘基)蒽基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-仲丁基-4-( $\beta$ -萘基)蒽基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-仲丁基-4-(8-甲基-9-萘基)蒽基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-仲丁基-4-(5-萘基)蒽基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-仲丁基-4-(9-蒎基)蒽基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-仲丁基-4-(9-菲基)蒽基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正戊基-4-苯基蒽基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正戊基-4-( $\alpha$ -萘基)蒽基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丁基-4-苯基蒽基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丁基-4-( $\alpha$ -萘基)蒽基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丁基-4-( $\beta$ -萘基)蒽基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丁基-4-(2-甲基-1-萘基)蒽基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丁基-4-(5-苊基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丁基-4-(9-蒽基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丁基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-( $\beta$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-(2-甲基-1-萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-(5-苊基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-(9-蒽基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-新戊基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-新戊基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正己基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正己基-4-( $\alpha$ -萘

基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-甲基苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-甲基苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-甲基苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-甲基苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(4-联苯基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-亚甲基-双{1-(2-乙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-亚甲基-双{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-亚乙基-双{1-(2-乙基-4-苯基茛基)}合锆(IV)

外消旋-二氯化-亚乙基-双{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-亚乙基-双{1-(2-正丙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲锆烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲锆烷基-双{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲锆烷基-双{1-(2-正丙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲锡烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲锡烷基-双{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲锡烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋-二氯化-二甲基亚甲锡烷基-双{1-(2-正丙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

也可采用的过渡金属化合物是在上述列举的化合物中用钛、铅、钒、铈、钽、铬、钼或钨取代锆而得的过渡金属化合物。

在本发明中,通常将过渡金属化合物的外消旋体形式用作烯烃聚合催化剂组份,但也可以使用R型或S形式的形式。

本发明所用的过渡金属化合物可以根据“Journal of Organometallic Chem.”,288(1985),pp63-67和欧洲专利出版物No.0320762(说明书和实施例)进行制备。

本发明中所用的生成烯烃聚合催化剂的有机铝氧化物(b-1)(下文中有时称作“组份(b-1)”)可以是通常所知的铝氧烷或苯不溶性的有机铝氧化物,后者在日本专利公开No78687/1990中有叙述。

通常所知的铝氧烷可以通过,例如,下面的程序制备。

(1)将有机铝化合物,例如,三烷基铝加入至含有吸附的水或含

结晶水的盐类(例如水合氯化镁、水合硫酸铜、水合硫酸铝、水合硫酸镍和水合三氯化铈)的化合物的烃介质分散体中,以使有机铝化合物与吸附的水或结晶水反应。

(2)使水、冰或水蒸气直接与有机铝化合物(例如,三烷基铝)在介质(例如苯、甲苯、乙醚或四氢呋喃)中作用。

(3)使有机锡氧化物如二甲基锡氧化物或二丁基锡氧化物与有机铝化合物(例如,三烷基铝)在介质(例如癸烷、苯或甲苯)中反应。

铝氧烷可以含有少量有机金属组份。此外,可以从铝氧烷的回收溶液中蒸去溶剂或未反应的有机铝化合物,然后将残余物再溶解或分散在铝氧烷的不良溶剂中。

用于制备铝氧烷的有机铝化合物的实例包括:

三烷基铝类,例如,三甲基铝,三乙基铝,三异丙基铝,三正丁基铝、三异丁基铝,三仲丁基铝、三叔丁基铝、三戊基铝、三己基铝、三辛基铝,和三癸基铝;

三环烷基铝类,例如,三环己基铝和三环辛基铝;

二烷基铝卤化物类,如氯化二甲基铝,氯化二乙基铝,溴化二乙基铝和氯化二异丁基铝;

二烷基铝氢化物类,如氢化二乙基铝和氢化二异丁基铝;

二烷基铝烷氧化物,如二甲基甲氧基铝和二乙基乙氧基铝;以及二烷基铝芳氧化物,如二乙基苯氧基铝。

其中,较好的是三烷基铝和三环烷基铝,特别好的是三甲基铝。

也可用于制备铝氧烷的有机铝化合物有由下式(II)所表示的异戊二烯基铝(isoprenylaluminum):



其中  $x$ 、 $y$  和  $z$  各为正数,且  $z \geq 2x$ 。

上面提到的有机铝化合物可以单独使用或结合使用。

用于制备铝氧烷的溶剂的例子包括芳烃,如苯、甲苯、二甲苯、枯

烯、繖花烃；脂肪烃，如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷和十八烷；脂环烃，如环戊烷、环己烷、环辛烷和甲基环戊烷；石油馏分，如汽油、煤油和瓦斯油；以及这些芳烃、脂肪烃和脂环烃的卤代物，尤其是其氯代物或溴代物。也可使用醚，如乙醚和四氢呋喃。在这些溶剂中，特佳的是芳烃和脂肪烃。

用于本发明的、与过渡金属化合物(a)反应形成离子对的化合物(b-2)(下文中有时称作“组份(b-2)”)包括 Lewis 酸、离子化合物和碳硼烷化合物，这些已在日本专利公告 No. 501950/1989、No. 502036/1989、No. 179005/1991、No. 179006/1991、No. 207703/1991 和 207704/1991 以及美国专利 547,718 中有阐述。

Lewis 酸实例包括三苯基硼、三(4-氟苯基)硼、三(对甲苯基)硼、三(邻甲苯基)硼、三(3,5-二甲苯基)硼、三(五氟苯基)硼、Mg-Cl<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

离子化合物的实例包括四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓、四(五氟苯基)硼酸三正丁基铵、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。

碳硼烷化合物的实例包括十二硼烷、1-碳代十一硼烷、1-碳代十二硼酸二(正丁基)铵、7,8-二碳代十一硼酸三(正丁基)铵和十三氢-7-碳代十一硼酸三(正丁基)铵。

与过渡金属化合物(a)反应形成离子对的化合物(b-2)可以两种或多种联合使用。

在本发明中用于生成烯烃聚合催化剂的有机铝化合物(c)(下文中有时称作“组份(c)”)是，例如，用下式(III)表示的有机铝化合物：



其中 R<sup>9</sup> 为含 1 至 12 个碳原子的烃基，X 为卤原子或氢原子，n 为 1 至 3。

在上述式(III)中，R<sup>9</sup> 为含 1 至 12 个碳原子的烃基，例如烷基、

环烷基或芳基。其具体实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、戊基、己基、辛基、环戊基、环己基、苯基和甲苯基。

这种有机铝化合物(c)的实例包括：

三烷基铝类，例如，三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、三(2-乙基己基)铝和三癸基铝；

链烯基铝，例如，异戊二烯基铝；

二烷基铝卤化物类，如氯化二甲基铝，氯化二乙基铝，氯化二异丙基铝，氯化二异丁基铝和溴化二甲基铝；

烷基铝倍半卤化物类，如倍半氯化甲基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化异丙基铝、倍半氯化丁基铝和倍半溴化乙基铝；

烷基铝二卤化物，如二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、二氯化异丙基铝和二溴化乙基铝；以及

二烷基铝氢化物，如二乙基氢化铝和二异丁基氢化铝。

作为有机铝化合物(c)也可使用由下式(IV)表示的化合物：



其中  $R^9$  与上面相同；L 为  $-OR^{10}$  基、 $-OSiR_3^{11}$  基、 $-OAlR_2^{12}$  基、 $-NR_2^{13}$  基、 $-SiR_3^{14}$  基或  $-N(R^{15})AlR_2^{16}$  基；n 为 1 至 2； $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  和  $R^{16}$  各为甲基、乙基、异丙基、异丁基、环己基、苯基等等， $R^{13}$  为氢、甲基、乙基、异丙基、苯基、三甲基甲硅烷基等等； $R^{14}$  和  $R^{15}$  各为甲基、乙基等等。

这些由上述结构式表示的有机铝化合物中，较好的是  $R_n^9 Al(OAlR_2^{10})_{3-n}$ ，例如， $Et_2 AlOAlEt_2$  和  $(iso-Bu)_2 AlOAl(iso-Bu)_2$ 。

由式(III)和(IV)表示的有机铝化合物中，较好的是式  $R_3^9 Al$  化合物，其中特别好的是 R 为异烷基的该式化合物。

本发明中所用的烯炔聚合催化剂是用组份(a)、组份(b-1)和/或组份(b-2)(即组份(b))、以及必要时再加上组份(c)制成的。烯炔聚合催化剂可以通过在惰性烃溶剂或烯炔溶剂中混合组份(a)和



组份(b),以及,如果需要,组份(c)而制备。

用于制备烯烃聚合催化剂的惰性烃溶剂的实例包括脂族烃类,例如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷和煤油;脂环烃,例如环戊烷、环己烷和甲基环戊烷;芳香烃例如苯、甲苯和二甲苯;卤代烃,例如氯化乙烯、氯苯和二氯甲烷;以及这些溶剂的混合物。

用于制备烯烃聚合催化剂的组份可以以任何次序混合,但较好的是:

组份(a)与组份(b)混合;

组份(b)首先与组份(c)混合,然后与组份(a)混合;

组份(a)首先与组份(b)混合,然后与组份(c)混合;或者

组份(a)首先与组份(c)混合,然后与组份(b)混合。

在溶剂中混合这些组份时,组份(a)的浓度可以为  $10^{-8}$  至  $10^{-1}$  mol/l,较好的为  $10^{-7}$  至  $5 \times 10^{-2}$  mol/l。

当组份(b-1)用作组份(b)时,组份(b-1)的用量应达到使组份(b-1)中的铝对过渡金属化合物(a)中的过渡金属的原子比(Al/过渡金属)通常为 10 至 10,000,较好的为 20 至 5,000。当使用组份(b-2)作为组份(b)时,组份(b-2)的用量应达到使组份(a)对组份(b-2)的摩尔比(组份(a)/组份(b-2))通常为 0.01 至 10,较好的为 0.1 至 5。

如果需要,可以使用组份(c),其用量应达到使组份(c)中的铝原子( $Al_c$ )对组份(b-1)中的铝原子( $Al_{B-1}$ )的原子比( $Al_c/Al_{B-1}$ )通常为 0.02 至 20,较好的为 0.2 至 10。

上述组份可以在聚合反应器中混合,或者可以将预制的组份混合物加入反应器中。

若组份是预混合的,混合温度通常可为  $-50^{\circ}\text{C}$  至  $150^{\circ}\text{C}$ ,较好的为  $-20^{\circ}\text{C}$  至  $120^{\circ}\text{C}$ ;接触时间通常是 1 至 1,000 分钟,较好的为 5 至

600 分钟。在混合过程中混合温度可以变化。

本发明中所用的烯烃聚合催化剂可以是固体烯烃聚合催化剂，其中组份(a)、(b)和(c)中的至少一种承载在无机或有机，粒状或细颗粒固体载体上。

无机载体较好的是多孔氧化物，例如  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

粒状或细颗粒固体有机化合物是，例如，用  $\alpha$ -烯烃（例如乙烯、丙烯和 1-丁烯）或苯乙烯作为主要组份制备的聚合物和共聚物。

在本发明中，烯烃可以和形成烯烃聚合催化剂的组份进行预聚合。

用于预聚合的烯烃最好是丙烯、乙烯和 1-丁烯，但也可以使用含有这些烯烃中的任一种烯烃与其它烯烃的混合物。

除了上述组份之外，本发明所用的烯烃聚合催化剂还可以含有对烯烃聚合有用的其它组份例如水作为催化剂组份。

本发明中所用的丙烯/1-丁烯无规共聚物可以在上述烯烃聚合催化剂的存在下由丙烯和 1-丁烯共聚制备，通过这样的方法，即最终能得到上述的单体比例。

聚合可以用任何液相聚合方法（例如悬浮聚合方法或溶液聚合方法）或气相聚合方法进行。

在溶液聚合方法中，可以使用用于制备催化剂的相同惰性烃溶剂，也可使用丙烯本身作为溶剂。

在悬浮聚合方法中，有利的聚合温度为  $-50^\circ\text{C}$  至  $100^\circ\text{C}$ ，较好为  $0$  至  $90^\circ\text{C}$ ；在溶液聚合方法中，通常为  $0$  至  $250^\circ\text{C}$ ，较好为  $20$  至  $200^\circ\text{C}$ ；在气相聚合方法中，通常为  $0$  至  $120^\circ\text{C}$ ，较好为  $20$  至  $100^\circ\text{C}$ 。

聚合压力通常可为大气压力至  $100\text{kg}/\text{cm}^2$ ，较好为大气压力至  $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 。聚合反应可以分批、半连续或连续进行。

聚合可在不同的反应条件下分两步或多步进行。

得到的丙烯/1-丁烯无规共聚物的分子量可以通过允许聚合体

系中存在氢或改变聚合温度或聚合压力而进行控制。

在本发明中,丙烯/1-丁烯无规共聚物可以是已用不饱和羧酸或其酸酐作部分或完全改性的产物。丙烯/1-丁烯无规共聚物的改性产物具有优良的重叠包装性能以及良好的对金属的粘合强度。

在丙烯/1-丁烯无规共聚物中,可以添加各种不同添加剂,例如热稳定剂、紫外线吸收剂、抗粘连剂、滑爽剂和抗静电剂。

### 聚丙烯复合膜

本发明的聚丙烯复合膜包括:

(A)结晶聚丙烯层,以及

(B)丙烯/1-丁烯无规共聚物层。丙烯/1-丁烯无规共聚物层(B)是热封层,它位于作为基层的结晶聚丙烯层(A)的一个或两个表面上。

如上所述,在本发明的聚丙烯复合膜中,作为基层的结晶聚丙烯层(A)可以是未经拉伸的或经单轴或双轴拉伸的。基层的一个或两个表面可以用已知方法进行电晕放电处理。

复合膜可以用各种不同方法用结晶聚丙烯和丙烯/1-丁烯无规共聚物制成。例如,含有未拉伸过的聚丙烯层(A)和丙烯/1-丁烯无规共聚物层(B)的聚丙烯复合膜可以用下列方法制得。

(1)将结晶聚丙烯和丙烯/1-丁烯无规共聚物共挤塑成层压片材。

(2)在结晶聚丙烯薄膜上,将丙烯/1-丁烯无规共聚物熔融挤塑在其表面形成层压片材。

(3)结晶聚丙烯膜和丙烯/1-丁烯无规共聚物膜用粘合剂粘合在一起。

在上述方法中,方法(1)和(2)是优选的,因为可以方便地进行模制而且可以获得质量稳定的复合膜。

含有双轴拉伸过的聚丙烯层(A)和丙烯/1-丁烯无规共聚物层

(B)的聚丙烯复合膜可以用例如下列方法制得。

(1)将结晶聚丙烯和聚丙烯组合物共挤塑成层压片材。该层压片材可先后或同时在纵向或侧向进行拉伸。

(2)将结晶聚丙烯熔融挤塑成薄膜,然后在纵向或侧向进行拉伸形成单轴向拉伸过的基层。在单轴向拉伸过的基层上,熔融挤塑丙烯/1-丁烯无规共聚物或层压预先制备的丙烯/1-丁烯无规共聚物膜,从而形成层压片材。接着将该层压片材在未拉伸过的方向进行拉伸。

(3)将结晶聚丙烯熔融挤塑,并先后或同时作纵向和侧向双轴向拉伸,形成双轴取向的基层。在双轴向拉伸过的基层上,熔融挤塑丙烯/1-丁烯无规共聚物或将预先形成的丙烯/1-丁烯无规共聚物膜进行层压。

(4)用粘合剂将结晶聚丙烯的双轴取向膜和丙烯/1-丁烯无规共聚物膜粘在一起。

在上述方法中,方法(2)是优选的,因为可以方便地进行模制而且可以获得质量稳定的复合膜。

在本发明中,希望使作为基层的双轴取向的结晶聚丙烯层(A)的纵向拉伸比为3-7倍,较好地为4—6倍,侧向拉伸比为3—12倍,较好地为6—10倍。

在本发明聚丙烯复合膜中,结晶聚丙烯(A)层的厚度为5-200微米,较好地为10-60微米,丙烯/1-丁烯无规共聚物层(B)的厚度为0.1-50微米,较好地为0.5-20微米。

#### 发明效果

本发明得到的聚丙烯复合膜的热封性是极好的。特别是,膜甚至可在低温下热封,而且可以在较宽的温度范围内热封。此外,该膜并具有高的热封强度。另外,即使将聚丙烯复合膜储存一段时间,其热封温度也不会随时间而变,因此可确保稳定的热封操作。

以本发明的未经拉伸的、经单轴或双轴拉伸的结晶聚丙烯层作

为基层的聚丙烯复合膜具有出色的透明度、抗擦伤性和热粘合性。此外,该膜在高温下几乎是表面不粘的,具有出色的滑爽性和抗粘连性,从而适用于高速包装。

本发明的具有上述出色性能的聚丙烯复合膜适用于食品包装、填充包装和纤维包装。

### 实施例

本发明将参照如下实施例进一步加以描述,但不应认为,本发明局限于这些实施例。

#### 丙烯/1-丁烯无规共聚物性质的测量

(1)丙烯含量,1-丁烯含量:丙烯含量和1-丁烯含量用<sup>13</sup>C-NMR测量。

(2)特性粘度( $\eta$ ):

特性粘度( $\eta$ )在135°C的十氢萘中测量并用dl/g表示。

(3):分子量分布(Mw/Mn)

分子量分布(Mw/Mn)按如下方法用Millipore Co.生产的GPC-150 C测量。

使用直径为27毫米和长度为600毫米的TSK-GNH-HT分离柱。柱温设定在140°C。样品(0.1%(重量),500微升)在柱中以1.0 ml/min的流动速度移动,流动相为邻二氯苯(购自Wako Junyaku Kogyo K. K.),0.025%(重量)BHT(购自Takeda Chemical Industries, Ltd)作为抗氧化剂。用差示折光计作为检测计。

购自Toso Co., Ltd.的标准聚苯乙烯用作 $M_w < 1,000$ 和 $M_w > 4 \times 10^6$ 的分子量标准,购自Pressure Chemical Co.的聚苯乙烯用作 $1,000 < M_w < 4 \times 10^6$ 的分子量标准。

(4)B值(单体分布)

单体分布B值是用下列方法测定的。将200毫克共聚物均匀溶解于样品管中的1毫升六氯丁二烯中,形成试样溶液,然后测定其<sup>13</sup>

C NMR 光谱,所用试样管的直径为 10 毫米,所用测量条件通常为:温度为 120℃,频率为 25.05MHz,谱宽为 1,500 Hz,过滤器宽度为 1,500Hz,脉冲重现时间为 4.2 秒、积分倍数为 2,000—5,000。从谱中可找出  $P_E$ ,  $P_O$  和  $P_{O_E}$ ,用  $P_E$ ,  $P_O$  和  $P_{O_E}$  计算出 B 值。

(5)熔点( $T_m$ ):

熔点( $T_m$ )用下列方法测定:用 Perkin Elmer Co. 生产的 DSC-7 型测量仪(差示扫描量热仪,DSC)测量。将约 5 毫克装在铝盘中的试样加热到 200℃,在 200℃保持 5 分钟,然后以 10℃/分钟的速率冷却到-40℃,在-40℃保持 5 分钟,最后以 10℃/分钟的速率加热,以获得试样的放热曲线。由放热曲线确定熔点( $T_m$ )。

(6)结晶度:

结晶度用厚度为 1.0 毫米的压片的 X-衍射谱确定,压片在压制后储存至少 24 小时。

复合膜性能的测定

(1)光雾度

按 ASTM D1003 测量。

(2)光雾度随时间的变化

复合膜在 80℃下保持 3 天,并让其放置冷却。然后按测试(1)相同的方法测量光雾度。

(3)光泽度

按 ASTM D523 测量。

(4)撕裂强度(Elmendorf 撕裂强度)

按 ASTM D1922 测量。

(5)滑爽性

按 ASTM D1894 测量。

(6)滑爽性随时间的变化

复合膜在 40℃下保持一周,并让其放置冷却。然后按测试(5)相

同的方法测量滑爽性。

#### (7) 抗粘连性

按 ASTM D1893 测量。

#### (8) 抗粘连性随时间的变化

复合膜在 50℃ 下保持一周, 并让其放置冷却。然后按测试(7)相同的方法测量粘连性。

#### (9) 热封强度

将两张复合膜以丙烯/1-丁烯无规共聚物层(B)面对面方式叠合在一起, 并将其用宽度为 5 毫米的热合辊在 2 公斤/平方厘米的压力, 并且在 80℃、90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃和 150℃各温度下热压 1 秒钟, 然后让热封膜放置冷却。

将每个温度下热封的试样切成宽度为 15 毫米的试样, 以 300 毫米/分钟的十字向速度剥离试样的热封部分, 以测量剥离强度。

#### (10) 热粘性

##### (a) 实施例 1-4 和对比实施例 1 中的热粘性

将两张复合膜以丙烯/1-丁烯无规共聚物层(B)面对面的方式叠合在一起, 并将其在 2 公斤/平方厘米的压力并且在 70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、120℃和 130℃各温度下热压 1 秒钟, 然后用 500mm/min 的十字向速度剥离样品的热封部分, 以测量剥离强度。

##### (b) 实施例 5-8 和对比实施例 2 中的热粘性

将两张复合膜以丙烯/1-丁烯无规共聚物层(B)面对面的方式叠合在一起, 并将其在 2 公斤/平方厘米的压力并且在 90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃和 150℃各温度下热压 1 秒钟, 然后在 45 克的负载下测量热封部分的剥离距离。

#### 制备实施例 1

##### 丙烯/1-丁烯无规共聚物的制备

在用氮气彻底吹洗过的 2 升高压釜中加入 900 毫升己烷和 60

克 1-丁烯,再加入 1 毫摩尔三异丁基铝。将体系的温度升高至 70°C,通入丙烯,使总压力达到 7kg/cm<sup>2</sup>-G,再加入 0.30 毫摩尔甲基铝氧烷和 0.001 毫摩尔(以锆原子计)外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双[1-(2-甲基-4-苯基茛基)]合锆。当不断通入丙烯使总压力保持在 7kg/cm<sup>2</sup>-G 下,进行 30 分钟聚合反应。聚合反应完成后,将高压釜放空,用大量甲醇回收聚合物。并在 110°C 真空干燥 12 小时。

这样,所得的聚合物(丙烯/1-丁烯无规共聚物)的量为 39.7 克,聚合活性为 79 公斤聚合物/毫摩尔锆·小时。该聚合物的衍生自 1-丁烯的构成单元的含量为 24%(摩尔),特性粘度( $\eta$ )为 1.63 dl/g,熔点为 92°C。该聚合物的性质列于表 1 和 2。

#### 制备实施例 2—4

按制备实施例 1 相同的方法制备丙烯/1-丁烯无规共聚物,除了如表 1 和 2 所示改变己烷、1-丁烯和丙烯的用量。聚合物的性质列于表 1 和 2。

#### 制备实施例 5

在用氮气彻底吹洗过的 2 升高压釜中加入 830 毫升己烷和 100 克 1-丁烯,再加入 1 毫摩尔三异丁基铝。将体系的温度升高至 70°C,通入丙烯,使总压力达到 7kg/cm<sup>2</sup>-G,再加入 1 毫摩尔三乙基铝和 0.005 毫摩尔(以钛原子计)负载在氯化镁上的钛催化剂。当不断通入丙烯使总压力保持在 7kg/cm<sup>2</sup>-G 下,进行 30 分钟聚合反应。聚合反应完成后,将高压釜放空,用大量甲醇回收聚合物。并在 110°C 真空干燥 12 小时。

这样,所得聚合物的量为 33.7 克,聚合活性为 14 公斤聚合物/毫摩尔钛·小时。该聚合物的衍生自 1-丁烯的构成单元含量为 23%(摩尔),特性粘度( $\eta$ )为 1.91 dl/g,熔点为 110°C。该聚合物的性质列于表 1 和表 2。

#### 实施例 1—4



将如上制备的丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)熔融在挤塑机中,并且在 200℃的树脂温度下供应给用于形成复合膜的 T-模具。

另外,将全同立构指数(I.I)为 96%,熔体流动指数为 6.5 的均聚丙烯在 220℃的树脂温度下,用另一挤塑机供应给上述的 T-模具。

将上述两种树脂共挤出,获得由 45 微米厚度的均聚丙烯层(A)(基层)和厚度为 5 微米的丙烯/1-丁烯无规共聚物层(B)构成的复合膜。

结果列于表 1。

对比实施例 1

按与实施例 1 相同的方式制得复合膜,除了用制备实施例 5 中制备的丙烯/1-丁烯无规共聚物形成热封层。

结果列于表 1。

表 1

	实施例 1	对比 实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
(B) PBR 层	制备 实施例 1	制备 实施例 5	制备 实施例 2	制备 实施例 3	制备 实施例 4
(1) 丙烯含量%(摩尔)	76	77	81	85	91
1-丁烯含量%(摩尔)	24	23	19	15	9
(2) 特性粘度( $\eta$ ) (dl/g)	1.63	1.91	1.65	1.67	1.69
(3) Mw/Mn	2.05	4.52	2.10	2.18	2.17
(4) B 值	1.00	0.92	1.02	1.03	1.03
(5) Tm (°C)	92	110	103	110	129
(6) 结晶度(%)	40	48	49	53	62
厚度					
(A) 基层 ( $\mu\text{m}$ )	45	45	45	45	45
(B) PBR 层 ( $\mu\text{m}$ )	5	5	5	5	5
(1) 光雾度(%)	2.1	1.8	2.5	2.1	2.0
(2) 光雾度随时间的变化(%)	2.4	4.6	2.3	2.2	2.4
(3) 光泽度(%)	110	120	110	110	110

(4)撕裂强度(kg/cm)					
纵向	11	12	13	13	12
侧向	53	80	64	66	73
(5)滑爽性					
/静摩擦	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2
/动摩擦	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
(6)抗粘连性(g/cm)	1.1	5.2	0.2	0.2	0.2
(7)热封强度(g/15mm)					
80℃	320	10	210	10	
90℃	1680	40	1510	130	
100℃	1730	300	1620	1590	
110℃	1830	1620	1870	1920	40
120℃	2040	1620	1870	1760	530
130℃	1910	1820	1930	2060	2000
140℃					2460
150℃					2080
(8)热粘性(N/20mm)					
70℃	3.9	3.5	4.5	2.5	
80℃	5.7	3.8	9.1	6.5	0.6
90℃	6.4	3.8	7.1	8.4	3.6
100℃	6.0	3.9	5.8	7.2	4.3
110℃	6.4	3.9	5.4	5.9	6.1
120℃	5.7	4.6	5.4	5.0	4.8
130℃	6.7	4.2	4.6	5.2	3.6

## 实施例 5—8

将全同立构指数(I.I)为 96%，熔体流动指数为 1.5 的均聚丙烯在 240℃模塑成片材，并在 140℃按 5 倍的拉伸比率进行纵向拉伸。

将如此所得的片材用作基层。在基层的一个表面上用下列方法层压一层在各制备实施例 1—4 中制得的丙烯/1-丁烯无规共聚物(PBR)。

将 100 重量份丙烯/1-丁烯无规共聚物与 0.1 重量份防粘连剂和 0.16 重量份滑爽剂混合。将所得的混合物在挤塑机中熔融，然后在 200℃下挤压在基层上，以形成层压的片材。

该层压的片材在 170℃以 10 倍的拉伸比率进行侧向拉伸，然后让其在基本上保持拉伸状态下冷却。

结果得到由厚度为 22 微米的均聚丙烯(A)层(基层)和厚度为 3 微米的丙烯/1-丁烯无规共聚物层(B)(热封层)构成的双轴向拉伸过的复合膜。

结果列于表 2。

## 对比实施例 2

除了用制备实施例 5 中得到的丙烯/1—丁烯-无规共聚物制备热封层之外，按实施例 5 中相同的方法制得复合膜。

结果列于表 2。

表 2

	实施例 5	对比 实施例 2	实施例 6	实施例 7	实施例 8
(B) PBR 层	制备 实施例	制备 实施例	制备 实施例	制备 实施例	制备实施例
	1	5	2	3	4
(1) 丙烯含量 % (摩尔 %)	76	77	81	85	91
1-丁烯含量 (mol %)	24	23	19	15	9
(2) 特性粘度 ( $\eta$ ) (dl/g)	1.63	1.91	1.65	1.67	1.79
(3) Mw/Mn	2.05	4.52	2.10	2.18	2.17
(4) B 值	1.00	0.92	1.02	1.03	1.03
(5) T <sub>m</sub> (°C)	92	110	103	110	129
(6) 结晶度 (%)	40	48	49	53	62
厚度					
(A) 基层 ( $\mu\text{m}$ )	22	22	22	22	22
(B) PBR 层 ( $\mu\text{m}$ )	3	3	3	3	3
(1) 光雾度 (%)	0.3	1.9	0.6	0.5	0.5
(2) 光雾度随时间的 变化 (%)	0.3	2.5	0.7	0.5	0.5
(3) 光泽度 (%)	140	130	130	130	130
(4) 清爽性 /静摩擦	3.3	不清爽	0.3	0.3	0.4

/动摩擦	3.3	不滑爽	0.3	0.3	0.4
(5)滑爽性随时间变化					
/静摩擦	2.3	不滑爽	0.3	0.4	0.5
/动摩擦	2.4	不滑爽	0.3	0.3	0.3
(6)抗粘连性					
(g/cm)	4.1	>10	0.4	0.1	0.2
(7)抗粘连性					
随时间变化	6.3	>10	0.8	0.1	0.3
(8)热封强度					
(g/15mm)					
80℃	10				
90℃	700	50	20		
100℃	900	260	700	10	
110℃	750	450	700	510	
120℃	750	540		430	10
130℃		540		410	460
140℃					450
150℃					460
(8)热粘性					
(mm)					
90℃	120	300	300		
100℃	20	250	130	300	
110℃	15	40	18	150	300
120℃	7	20	10	20	120
130℃	6	18	6	11	25
140℃	6	17	7	7	5
150℃	7	20	7	5	5