

公告本

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92134257 ※IPC分類： C08G 61/06, 61/08

※ 申請日期： 92.12.4 Logk 19/38

壹、發明名稱

(中文) 用於聚合包含有極性官能團之環烯烴聚合物的方法以及使用該聚合環烯烴的電子裝置

(英文) METHOD FOR POLYMERIZING CYCLOOLEFIN POLYMER CONTAINING POLAR FUNCTIONAL GROUPS AND ELECTRONIC DEVICES EMPLOYING THE POLYMERIZED CYCLOOLEFINS

貳、發明人 (共 6 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 尹 性 澈

(英文) YOON, Sung-Cheol

住居所地址：(中文) 大韓民國 305-729 大田廣域市 儒城區 田民洞 清弄岡愛瑞公寓 106-1103

(英文) 106-1103 Cheonggunarae apt., Jeonmin-dong, Yuseong-gu, 305-729 Daejeon-city, Korea

國籍：(中文) 大韓民國 (英文) Korea

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) LG 化學股份有限公司

(英文) LG CHEM, LTD.

住居所地址：(中文) 大韓民國 150-721 漢城市 永登浦區 汝矣島洞 20 番地 LG 雙塔

(英文) LG Twin Tower, Yoido-dong 20, Youngdungpo-ku, Seoul 150-721, Korea

國籍：(中文) 大韓民國 (英文) - Korea

代表人：(中文) 盧 岐 鎬

(英文) NO, Ki-Ho

續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 全 成 浩

(英文) CHUN, Sung-Ho

住居所地址：(中文) 大韓民國 305-340 大田廣域市 儒城區 道龍洞 LG
社宅 8-505(英文) 8-505 LG Sataek, Doryong-dong, Yuseong-gu, 305-340
Daejeon-city, Korea

國籍：(中文) 大韓民國 (英文) Korea

發明人 3

姓名：(中文) 金 源 國

(英文) KIM, Won-Kook

住居所地址：(中文) 大韓民國 302-280 大田廣域市 西區 月坪洞 黃希爾
唐公寓 115-1203(英文) 115-1203 Hwangsiltown apt., Wolpyeong-dong,
Seo-gu, 302-280 Daejeon-city, Korea

國籍：(中文) 大韓民國 (英文) Korea

發明人 4

姓名：(中文) 林 兌 宣

(英文) LIM, Tae-Sun

住居所地址：(中文) 大韓民國 305-340 大田廣域市 儒城區 道龍洞 LG
化學社宅 3-410(英文) 3-410 LG Chemical Sataek, Doryong-dong,
Yuseong-gu, 305-340 Daejeon-city, Korea

國籍：(中文) 大韓民國 (英文) Korea

發明人 5

姓名：(中文) 金 憲

(英文) KIM, Heon

住居所地址：(中文) 大韓民國 305-340 大田廣域市 儒城區 道龍洞 LG
化學社員公寓 2-308(英文) 2-308 LG Chemical Employee's apt., Doryong-dong,
Yuseong-gu, 305-340 Daejeon-city, Korea

國籍：(中文) 大韓民國 (英文) Korea

發明人 6

姓名：(中文) 李 貞 旻

(英文) LEE, Jung-Min

住居所地址：(中文) 大韓民國 305-340 大田廣域市 儒城區 道龍洞 LG
化學社宅 7-204(英文) 7-204 LG Chemical Sataek, Doryong-dong,
Yuseong-gu, 305-340 Daejeon-city, Korea

國籍：(中文) 大韓民國 (英文) Korea

發明人 7

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

捌、聲明事項

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為：_____

本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 韓國：2002/12/05；2002-0076925
2. 韓國：2003/12/02；2003-0086705
3. _____
4. _____
5. _____
6. _____
7. _____
8. _____
9. _____
10. _____

主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

【發明所屬之技術領域】

本發明係與一種環烯烴聚合物有關，尤指一種以高產率而使含有極性官能基之高分子量環烯烴聚合物聚合的方法，以及使用該環烯烴聚合物的電子裝置。

5

【先前技術】

諸如氧化矽或氮化物之類的無機材料，已經被廣泛用於資訊及電子工業。然而，近來有關精密與高效能裝置的技術發展以及需求，造成對新型高性能材料的需要。就此而言，已有人密切注意到聚合物具有所需的物理化學性質，例如低介電常數和吸濕率，對金屬的高黏合性，高強度，高度熱穩定性和透明性，以及高玻璃化轉變溫度($T_g > 250^\circ\text{C}$)。

該等聚合物可供當作半導體及 TFT 液晶顯示器的絕緣膜，偏光板、多晶片模組、積體電路(ICs)、印刷電路板、電子組件之模塑料，和諸如平板顯示器等之光學材料的護膜。作為新型高性能材料之一，環烯烴聚合物展現出較之習用烯烴聚合物大幅改良的性質，其中它們具有透明性、耐熱性和耐化學性，以及低雙折射及吸濕率。是以，環烯烴聚合物可供應用於種種的應用用途，例如像 CDs、DVDs 和 POFs (塑膠光纖)的光學組件，諸如電容薄膜與低電介質之類的資訊與電子組件，以及諸如低吸收性注射器和泡罩包裝等的醫療組件。

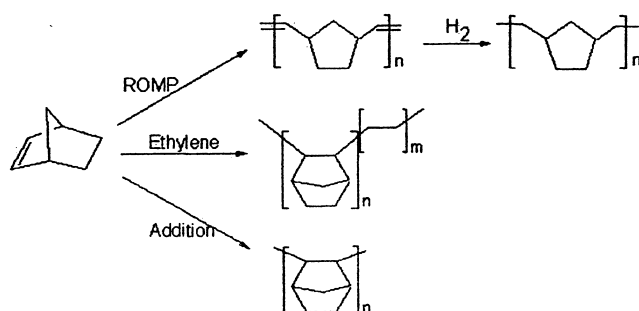
15
20

環烯烴聚合物已知係由下列三種方法的其中一種製

續次頁 (發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁)

備：開環交換聚合 (ROMP, ring opening metathesis polymerization), 與乙烯(ethylene)的共聚合, 以及使用含有像鎳和鈀這類過渡金屬之觸媒的加成聚合 (addition polymerization)。該等方法在下列的反應示意圖 1 中有所說明。取決於聚合反應所用的主金屬、配位基與觸媒的共觸媒, 可改變聚合特性以及所欲獲得之聚合物的結構與特性。

反應示意圖 1



以 ROMP 方法製備的聚合物, 每一單體重複單元具有一個雙鍵, 是以, 該聚合物的熱及氧化穩定性不佳, 主要是用於作為熱固性樹脂。頒給 Tenny 等人的美國第 5,011,730 號專利曾揭示該等熱固性樹脂係以反應注塑方式製成印刷電路板。

為改良 ROMP 方法所製備之聚合物的物理化學性質, 曾有人提出一種在存有鈀或雷尼鎳 (Raney-nickel) 觸媒時將 ROMP-聚合物氫化的方法。氫化的聚合物的氧化穩定性有所改良, 但在熱穩定性上卻仍需改進。另外, 因製程增加而隨之增加的成本則不利於商業應用。

乙烯 - 降冰片烯共聚合物 (ethylene-norbornene copolymers) 已知最先是由 Leuna 公司利用一種鈦基齊格勒-

- 納塔(Ziegler-Natta)觸媒予以合成(頒給 Koinzer P.等人的德國第 109,224 號專利)。然而，留存在這共聚物中的雜質卻會減損其透明性的品質，而且它的玻璃化轉變溫度(Tg)也低，即在 140 °C 或以下。雖然鋁基茂金屬觸媒能合成分子
- 5 量分布窄的高分子量聚合物(塑膠簡訊，1995 年 2 月 27 日，第 24 頁)，但因反應媒質中之環烯烴單體的濃度會增加，以致催化活動性減低，使獲得之共聚物的玻璃化轉變溫度變低(Tg < 200 °C)。此外，該共聚物的機械強度及耐化學性不佳，尤其是對鹵化烴溶劑。
- 10 美國第 3,330,815 號專利曾揭示一種在存有鈀基觸媒時製備環烯烴聚合物的方法，然而，該環烯烴聚合物的分子量在 10,000 以下。Gaylord 等人曾報導一種採用二-[二氯
- 15 苯基膦鈀] ([Pd(C₆H₅CN)Cl₂]₂)作為觸媒的降冰片烯的聚合(Gaylord N.G.; Deshpande A.B.; Mandal B.M.; Martan, M.J. Macromol. Sci.-Chem. 1977, A11(5), 1053-1070)。另外，
- Kaminsky 等人曾報導一種使用鋁基茂金屬觸媒的降冰片烯的均聚合(Kaminsky, W.; Bark, A.; Drake, I. Stud. Surf. Catal. 1990, 56, 425)。這些聚合物具有高結晶性，高溫時會在熔融前先熱分解，而且實質上不溶於一般的有機溶劑中。
- 20 聚合物對諸如矽、氧化矽、氮化矽、氧化鋁、銅、鋁、金、銀、鉑、鎳、鈹、和鉻之類無機表面的黏合性，往往是聚合物作為電子材料之可靠性的一項重要因素。美國第 4,831,172 號專利曾揭示一種經過苯並環丁烯(BCB)作用化的有機矽烷黏合助劑，據以增加無機表面與聚合物之間的

黏合性。

把官能基導入降冰片烯單體，即能控制所獲得之降冰片烯聚合物的化學及物理性質。美國第 3,330,815 號專利曾揭示一種從含有極性官能基之降冰片烯單體產製聚降冰片烯的方法。然而，觸媒並未被降冰片烯單體的極性官能基活化，以致聚合反應提早結束，結果只產製出分子量在 10,000 或以下的降冰片烯聚合物。

為求克服這些問題，Fink G. 等人曾建議先用矽烷、烷基鋁或硼烷化合物對含有官能基的降冰片烯衍生物預處理，其後再將該等降冰片烯衍生物聚合的方法 (Macromol. Chem. Phys. 1999, 200, 881)。然而，這方法僅限於把預處理的降冰片烯導入一聚合物的鏈中和增加聚合活動。此外，這方法另需一道去除矽烷、鋁或硼烷化合物的後處理步驟。

美國第 5,179,171 號專利曾揭示一種包括從乙烯來的聚合單元以及從至少一環烯烴來的聚合單元的共聚物，其中該環烯烴係在存有一種從可溶性鈳化合物及有機鋁化合物所形成的觸媒時，結合到無開環的聚合物鏈中。然而，因而製備的聚合物遇熱時不穩定，且其物理和化學性質，以及對金屬的黏合性質並未大幅改良。

有人也曾研究過採用含有酯、乙醯或矽烷基的降冰片烯，與導入極性官能基二者結合的方式從事聚合 (Risse 等人, Macromolecules, 1996, Vol. 29, 2755-2763; Risse 等人, Makromol. Chem. 1992, Vol. 193, 2915-2927; Sen 等人,

Organometallics 2001, vol. 20, 2802-2812 ; Goodall 等人，美國第 5,705,503 號專利；Lipian 等人，美國第 6,455,650 號專利)。

Sen 等人曾報導一種在存有四甲基鎘鈣-二-(氟化硼) 5 ([Pd(CH₃CN)₄] [BF₄]₂)這觸媒時，使各種酯降冰片烯單體聚合的方法，其中外異構體(exo isomers)係被選擇性聚合，且聚合產率低(Sen 等人，J. Am. Chem. Soc. 1981, Vol. 103, 4627-4629)。

10 頒給 Risse 和 Goodall 等人的美國第 5,705,503 號專利曾揭示一種從含有極性官能基之降冰片烯所製備的聚合物，其中單體大部份是由環內橋接異構體(endo-isomers)組成。然而，在只含有酯基之極性降冰片烯衍生物被聚合的聚合反應中，觸媒對單體的莫耳比約為 1/100，以致不符合經濟效益。

15 在含有酯基或乙醯基之極性官能式降冰片烯的聚合反應中，已報導需用過量的觸媒(相對於單體，為 1/100 到 1/400)，且在聚合後難以去除觸媒殘留物。頒給 Lipian 等人的美國第 6,455,650 號專利曾揭示一種在存有少量觸媒時，使降冰片烯衍生物聚合的方法。然而，在聚合諸如酯- 20 降冰片烯這類極性單體時，其產率卻只有 5%。

Sen 等人曾報導一種在存有包括 1,5-環辛二烯甲基氯化鈣([(1,5-Cyclooctadiene) (CH₃) Pd (Cl)])，PPh₃，和 Na⁺[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄B⁻之觸媒系統時使一種酯-降冰片烯聚合的方法，其中酯-降冰片烯的聚合產率在 40%或以下，聚

合物的分子量為 6,500 或以下，而以單體為準，所用觸媒的莫耳量約為 1/400 (Sen 等人，Organometallics 2001, Vol. 20, 2802-2812)。

- Risse 等人曾報導一種在存有二-(η^3 -丙烯基氯化鈀)
- 5 $([(\eta^3\text{-allyl})\text{PdCl}]_2)$ 和氟硼化銀(AgBF_4)或氟銻化銀(AgSbF_6)作為觸媒時使甲酯-降冰片烯聚合的方法(Risse 等人，Macromolecules, 1996, Vol. 29, 2755-2763)。聚合產率約為 60%，而獲得之聚合物的分子量則約為 12,000。此外，以單體為準，按莫耳(mole)計算卻用了約 1/50 的超量觸媒。
- 10 使用超量觸媒的原因在於單體的極性官能基，例如酯或乙醯基會跟觸媒的活性位置配位，以致造成降冰片烯衍生物無法接近該等活性位置的位阻作用，或者陽離子活性位置被極性官能基予以電中和，致使其與降冰片烯之雙鍵的相互作用變弱(Risse 等人，Macromolecules, 1996, Vol. 29,
- 15 2755-2763；Risse 等人，Makromol. Chem. 1992, Vol. 193, 2915-2927)。

因此，使含有極性官能基之環烯烴聚合的習用方法，就聚合產率、獲得之聚合物的分子量，以及觸媒對單體的莫耳比等方面而言，均無法達到特定需求的水準。

20

【發明內容】

本發明一方面之目的在於提供一種以高產率製備含有極性官能基之高分子量環烯烴聚合物的方法。

本發明的另一方面是提供一種極性環烯烴均聚物、或

者一種包含有相同或不同極性官能環烯烴單體單元的共聚物，或者一種具有極性與非極性環烯烴單體的極性官能共聚物的製備方法。

5 本發明的再一方面是提供一種製備含有極性官能基之環烯烴聚合物的方法，該聚合物具有低介電常數，低吸濕率，高玻璃化轉變溫度，所需的熱及氧化穩定性，所需的耐化學性，韌性和對金屬的黏合性。

10 本發明的又一方面是提供一種製備含有極性官能基之環烯烴聚合物的方法，該聚合物對諸如銅、銀、金等之類的金屬基板具有充分的黏合性。

本發明的另一方面是提供一種製備含有極性官能基之環烯烴聚合物的方法，該聚合物具有可供作為光學薄膜，偏光板護膜等的所需光學性質。

15 本發明的再一方面是提供一種製備含有極性官能基之環烯烴聚合物的方法，該聚合物可供作為諸如積體電路(ICs)、印刷電路板和多晶片模組之類電子組件的材料。

本發明的又一方面是提供一種製備含有極性官能基之環烯烴聚合物的方法，該聚合物在無聯結劑時，仍對電子組件的基板具有充分的黏合性。

20 本發明的另一方面是提供一種以本發明製成的含有極性官能基之環烯烴聚合物所製造的光學薄膜。

在本發明一方面的目的中，係提供一種製備含有極性官能基之環烯烴聚合物的方法，該方法包括：

製備一觸媒混合物，其包括：

芳香基；含有至少一個雜原子的 C₆₋₄₀ 芳香基；未以或以烴基取代的 C₇₋₁₅ 芳香烷基；或 C₃₋₂₀ 炔基。

在本發明的另一方面，是提供一種光學異向性薄膜，其包括一種含有極性官能基和分子量在 100,000 或以上的環烯烴聚合物。

在本發明的再一方面，是提供一種由一光學異向性薄膜構成的顯示裝置，該薄膜則包括一種含有極性官能基和分子量在 100,000 以上的環烯烴聚合物。

現將本發明詳予說明於後。

10 依據本發明，係在一特定條件下採用一特定的觸媒系統，據以從一種單體混合物製備一種高分子量的環烯烴聚合物，該單體混合物則包括一種含有極性官能基的降冰片烯基化合物(norbornene-based compound)。

15 依據本發明，係以該單體混合物中所含的單體總重量為準的 50 wt%或以上的高產率，而用少量的觸媒製備分子量至少有 100,000 的環烯烴聚合物，而且縱使在高反應溫度下，仍能保持觸媒的活動。

20 根據光譜分析，可確認本發明所用的觸媒系統在 80 °C 或以上的溫度時具熱穩定性。雖然不受特定理論的約束，但據信觸媒系統的觸媒位置係因環烯烴單體極性官能基之間的相互作用受抑制而活化，陽離子觸媒在高溫時受阻擾，以及環烯烴單體的雙鍵是被插置於觸媒的活化觸媒位置內。因此，聚合反應在形成高分子量的聚合物之前不會結束。

的 C₆₋₄₀ 芳香基；未以或以烷基、烯基、炔基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基、或鹵炔基取代的 C₇₋₁₅ 芳香烷基；或烷氧基、鹵烷氧基、碳氧基、鹵碳氧基；和

p 是個 1 到 10 的整數。

- 5 該單體溶液可以另包括一種未含極性功能基的環烯烴化合物。以單體溶液中所含的總單體為準，未含極性官能基之環烯烴化合物的莫耳比為 30%。

依據本發明的方法，係藉由將一種含有極性官能基的相同降冰片烯基單體予以聚合而製備一均聚物，或將含有
10 不同極性官能基的降冰片烯基單體予以聚合而製備一種包括二，三和多共聚物的共聚物，或將一種含有極性官能基的降冰片烯基單體和一種未含極性官能基的環烯烴單體予以聚合而製備一種包括二，三和多共聚物的共聚物。

依據本發明的方法，可用 50% 或以上的產率來製備
15 含有極性官能基且分子量為 100,000 以上的環烯烴聚合物。為使用該環烯烴聚合物來製造一種光學薄膜，宜將該環烯烴聚合物的分子量(molecular weight)控制到 100,000 至 1,000,000 的程度。

在習用的聚合系統中，僅能以極低的產率來製備具有
20 低分子量且含有極性官能基的環烯烴聚合物，反之本發明卻可用高產率來產製含有極性官能基的高分子量環烯烴聚合物。

另外，依據本發明的方法，可避免發生含有極性功能基之環內橋接異構體(endo-isomers)減損催化活動性的情形

。此外，以少量觸媒就可達到高產率的環烯烴聚合物。再者，依本發明方法所製備的含有極性官能基之降冰片烯基聚合物係透明狀，對含有不同極性官能基的金屬或聚合物具有充分的黏合性，也具有熱穩定性及強度，並展現出可供當作絕緣電子材料的低介電常數。以本發明所產製的環烯烴聚合物不需聯結劑即對電子組件的基板具有所需的黏合性，同時亦對諸如銅、銀和金之類的金屬基板具有充分的黏合性。另外，本發明的環烯烴聚合物展現出所需的光學性質，以致可供當作偏光板之護膜，以及諸如積體電路 (ICs)、印刷電路板和多晶片模組之類電子組件的材料。

依本發明之方法所製備的一種含有極性官能基的環烯烴聚合物，係以習知技藝的一般製程而製成一種光學異向性薄膜(optical anisotropic film)。按此所製備的光學異向性薄膜具有 70 到 1000 nm 的如下列方程式 1 所定義之阻滯值(R_{th})。

(方程式 1)

$$R_{th} = \dot{C}(n_y - n_z) \times d$$

在方程式 1 中， n_y 是以 550 nm 波長所量測的平面之快軸向的折射率；

n_z 是以 550 nm 波長所量測的厚度方向的折射率；和 d 是薄膜厚度。

該光學異向性薄膜的折射率滿足下列方程式 2：

(方程式 2)

$$n_x \cong n_y > n_z$$

在方程式 2 中， n_x 是平面之慢軸向的折射率， n_y 是平面之快軸向的折射率，而 n_z 則是厚度方向的折射率。

該光學異向性薄膜還可當作液晶顯示器的負 C-板 (negative C-plate) 式光學補償薄膜。

5

【實施方式】

茲舉下列各範例將本發明詳予說明於後。然而，該等範例僅供例舉說明而已，不得據以解釋成限制本發明的範圍。

10 在下列各範例中，所有對空氣或水敏感的化合物處理作業，均是依據標準的施冷克 (Schlenk) 技術或乾箱技術進行。核磁共振光譜則是採用 Bruker 400 及 600 光譜儀取得。各聚合物的分子量及分子量分布係採用標準的聚苯乙烯樣本而利用 GPC (凝膠滲透色譜法) 予以確定。熱分析，例如
15 TGA (熱重分析) 和 DSC (差示掃描量熱法) 則是採用一種 TA (熱分析) 儀器 (TGA 2050；加熱速率為 10 K/分鐘) 來進行。

甲苯係在鈉/苯酮中蒸餾及純化，而二氯甲烷及氯苯則是在氫化鈣 (CaH_2) 中蒸餾及純化。

20 預製範例 1：5-降冰片烯-2-羧酸甲酯的製備

將 DCPD (雙環戊二烯，Aldrich 公司製售，256.5 mL，1.9 mol)，丙烯酸甲酯 (Aldrich 公司製售，405 mL，4.5 mol) 和對苯二酚 (hydroquinone，3.2 g，0.03 mol) 裝入一個 2 公升的高壓鍋，並將溫度提升至 200 °C。再以 300 rpm 的轉

速攪拌，使獲得的混合物進行 5 小時的反應。完成反應後，讓反應混合物冷卻及移送到一蒸餾裝置處。利用一真空泵浦在減壓壓力(reduced pressure)(1 torr)下將反應混合物蒸餾，據以在 50 °C 的溫度產出如標題所述的化合物(產率：5 57.6%，環外/環內橋接=58/42)。

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3), *endo*: L 6.17 (dd, 1H), 5.91 (dd, 1H), 3.60 (s, 3H), 3.17 (b, 1H), 2.91 (m, 1H), 2.88 (b, 1H), 1.90 (m, 1H), 1.42 (m, 2H), 1.28 (m, 1H); *exo*: L 6.09 (m, 2H), 3.67 (s, 3H), 3.01 (b, 1H), 2.88 (b, 1H), 2.20 (m, 10 1H), 1.88 (m, 1H), 1.51 (d, 1H), 1.34 (m, 2H)。

預製範例 2：富於環內橋接(endo-rich)之 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯的製備

將 DCPD (雙環戊二烯，Aldrich 公司製售，256.5 mL，1.9 mol)，丙烯酸甲酯(Aldrich 公司製售，405 mL，4.5 mol) 15 和對苯二酚(3.2 g，0.03 mol)裝入一個 2 公升的高壓鍋，並將溫度提升至 180 °C。再以 300 rpm 的轉速攪拌，使獲得的混合物進行 5 小時的反應。完成反應後，讓反應混合物冷卻及移送到一蒸餾裝置處。利用一真空泵浦在減壓壓力(1 torr)下將反應混合物蒸餾，據以在 50 °C 的溫度產出如 20 標題所述的化合物(產率：85%，環外/環內橋接=41/59)。

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3), *endo*: L 6.17 (dd, 1H), 5.91 (dd, 1H), 3.60 (s, 3H), 3.17 (b, 1H), 2.91 (m, 1H), 2.88 (b, 1H), 1.90 (m, 1H), 1.42 (m, 2H), 1.28 (m, 1H); *exo*: L 6.09 (m, 2H), 3.67 (s, 3H), 3.01 (b, 1H), 2.88 (b, 1H), 2.20 (m, 25 1H), 1.88 (m, 1H), 1.51 (d, 1H), 1.34 (m, 2H)。

預製範例 3：5-降冰片烯-2-羧酸丁酯的製備

將 DCPD (雙環戊二烯, Aldrich 公司製售, 180 mL, 1.34 mol), 丙烯酸丁酯 (Junsei 公司製售, 500 mL, 3.49 mol) 和對苯二酚 (2.7 g, 0.025 mol) 裝入一個 2 公升的高壓鍋, 5 並將溫度提升至 190 °C。再以 300 rpm 的轉速攪拌, 使獲得的混合物進行 5 小時的反應。完成反應後, 讓反應混合物冷卻及移送到一蒸餾裝置處。利用一真空泵浦在減壓壓力 (1 torr) 下將反應混合物蒸餾, 據以在 80 °C 的溫度產出標題所述的化合物 (產率: 78%, 環外/環內橋接=55/45)。

10 $^1\text{H-NMR}$ (600MHz in CDCl_3): 6.12(m,2H), 4.09(t,2H), 3.17(s,1H), 3.04(s,1H), 2.92(m,1H), 2.20(m,1H), 1.90(m,1H), 1.60(m,2H), 1.40(m,4H), 0.94(t,3H)。

預製範例 4：5-降冰片烯-2-羧酸苄酯的製備

將 DCPD (雙環戊二烯, Aldrich 公司製售, 67.32 mL, 15 0.5 mol), 丙烯酸苄酯 (Lancaster 公司製售, 163 g, 1.0 mol) 和對苯二酚 (0.23 g, 2.1 mmol) 裝入一個 2 公升的高壓鍋, 並將溫度提升至 200 °C。再以 300 rpm 的轉速攪拌, 使獲得的混合物進行 5 小時的反應。完成反應後, 讓反應混合物冷卻及移送到一蒸餾裝置處。利用一真空泵浦在減壓壓力 (1 torr) 下將反應混合物蒸餾二次, 據以在 190 °C 的溫度 20 產出標題所述的化合物 (產率: 65%, 環外/環內橋接=56/44)。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): L 7.32 (m, 5H), 6.15~6.07 (m, 2H), 5.11~5.04 (m, 2H), 3.02~2.88 (m, 2H), 2.96 & 2.20 (m, 1H), 1.92 (m, 2H), 1.52~1.22 (m, 1H), 1.38 (m, 1H)。

預製範例 5：5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯的製備

將 DCPD (雙環戊二烯, Aldrich 公司製售, 248 mL, 1.852 mol), 醋酸丙烯酯 (Aldrich 公司製售, 500 mL, 4.63 mol) 和對苯二酚 (0.7 g, 0.006 mol) 裝入一個 2 公升的高壓鍋, 並將溫度提升至 190 °C。再以 300 rpm 的轉速攪拌, 使獲得的混合物進行 5 小時的反應。完成反應後, 讓反應混合物冷卻及移送到一蒸餾裝置處。利用一真空泵浦在減壓壓力 (1 torr) 下將反應混合物蒸餾二次, 據以在 56 °C 的溫度產出標題所述的化合物 (產率: 30%, 環外/環內橋接 = 57/43)。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 6.17~5.91 (m, 2H), 4.15~3.63 (m, 2H), 2.91~2.88 (m, 2H), 2.38 (m, 1H), 2.05 (s, 3H), 1.83 (m, 1H), 1.60~1.25 (m, 2H), 0.57 (m, 1H)。

預製範例 6：(Allyl)Pd(acac)的合成

按照 Imamura 等人 (日本化學會社公報, 1969 年, 42 卷, 805 頁) 和 Jackson 等人 (澳洲化學期刊, 1978 年, 31 卷, 1073 頁) 的作法來合成 (Allyl)Pd(acac) ((烯丙基)鈀(乙醯基丙酮酸鹽))。

將二-(烯丙基氯化鈀) ($[(\text{Allyl})\text{PdCl}]_2$) (1.83 g, 5.0 mmol) 和乙醯丙酮酸鈉 (1.22 g, 10 mmol) 裝入一個 250 mL 的施冷克燒瓶中, 並對其添加苯 (50 ml)。接著在室溫條件下使獲得的混合物進行 1 小時的反應。完成反應後, 去除溶劑便獲得純 (Allyl)Pd(acac) (產率: 85%, 1.04 g)。

範例 1：溶於二氯甲烷之 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯的聚

合(觸媒：Pd(acac)₂，觸媒對硼酸鹽共觸媒的莫耳比為 1：

2)

將作為觸媒的 Pd(acetylacetonate)₂(二-(乙醯基丙酮酸鹽)鈹)(乙醯丙酮酸鹽= acac, 3.5 mg, 11 μmol)，二甲基四
5 苯胺(五氟苯基)硼酸鹽(17.6 mg, 22 μmol)和三環己基磷化
氫(3.0 mg, 11 μmol) 裝入乾箱裡的一個 250 mL 的施冷克燒
瓶中，再對其添加 5 ml 的二氯甲烷。接著在室溫條件下將
預製範例 1 所製備的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯(MENB, 10
10 mL, 55.6 mmol)添加到燒瓶。於反應溫度提升到 90 °C 之
際，將二氯甲烷在半真空條件下去除。其後，以 90 °C 的
溫度使反應混合物進行 18 小時的反應。隨著時間的經過，
反應混合物變有黏性，並在 10 小時後終於硬化。完成反應
後，把 50 ml 的甲苯添加到這黏性溶液，使其稀釋。接著
將溶液倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種白色聚合物。
15 利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清洗，再在 80 °C
溫度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出 7.06 g 的 5-降冰
片烯-2-羧酸甲酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百
分比為 67.5)。

範例 2 到 4：溶於二氯甲烷之 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯
20 於種種聚合溫度下的聚合(觸媒：Pd(acac)₂，觸媒對硼酸鹽
共觸媒的莫耳比為 1：2)

除了作為觸媒之 Pd(acac)₂ 對單體的數量莫耳比改為如
表 1 所示的 1:5,000 和 1:10,000，以及聚合溫度改為 100 和
110 °C 外，其餘均以如同範例 1 的方式來製備 5-降冰片烯

-2-羧酸甲酯的聚合物。下列表 1 所示者即為結果。

表 1

範例 編號	單體 (mL)	單體/鈹 (mol)	溫度 (°C)	時間 (小時)	產率		Mw	Mw/Mn
					[g]	[%]		
範例 1	MENB(10)	5000/1	90	18	7.06	67.5	185,100	2.16
範例 2	MENB(10)	5000/1	100	10	7.98	76.3	166,300	2.15
範例 3	MENB(10)	5000/1	110	10	8.30	79.4	149,400	2.45
範例 4	MENB(17)	10000/1	110	10	13.57	76.3	155,800	2.13

範例 5：溶於二氯甲烷之 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯的聚
 5 合(觸媒： $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ，觸媒對硼酸鹽共觸媒的莫耳比為 1：
 2)

將作為觸媒的 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (4 mg)，二甲基四苯胺(五氟苯
 基)硼酸鹽(dimethyl aniliniumtetrakis (pentafluorophenyl)
 borate) (21.1 mg)和三環己基磷化氫(3.7 mg)裝入乾箱裡的一
 10 個 250 mL 的施冷克(Schlenk)燒瓶中，再對其添加 5 ml
 的二氯甲烷。接著在室溫條件下將預製範例 1 所製備的 5-
 降冰片烯-2-羧酸甲酯(10 mL)添加到燒瓶。接著將溫度提升
 到 80 °C，並以 80 °C 的溫度使反應混合物進行 18 小時的
 反應。完成反應後，把 50 ml 的甲苯添加到硬化的聚合物，
 15 使其溶解。接著將溶液倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一
 種白色聚合物。利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清
 洗，再在 80 °C 溫度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出
 6.75 g 的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯的聚合物(以該單體的總重
 量為準，重量百分比為 66.8)。該聚合物的分子量(Mw)為
 20 100,400，而 Mw/Mn 則為 1.93。

範例 6：溶於二氯甲烷之 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯的聚合(觸媒： $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ，觸媒對硼酸鹽共觸媒的莫耳比為 1：1)

除了使用 8.8 mg (11 μmol)的二甲基四苯胺(五氟苯基)硼酸鹽(21.1 mg)外，其餘均以如同範例 1 所述的方式而製備出 7.43 g 的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 71.0)。該聚合物的分子量(Mw)為 184,500，而 Mw/Mn 則為 2.08。

範例 7：溶於二氯甲烷之 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯的聚合(觸媒： $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ，觸媒對硼酸鹽共觸媒的莫耳比為 1：1)

除了聚合溫度改為 100 °C 外，其餘均以如同範例 6 所述的方式而製備出 7.95 g 的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 76.0)。該聚合物的分子量(Mw)為 181,800，而 Mw/Mn 則為 2.13。

範例 8：溶於二氯甲烷之 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯的聚合(觸媒： $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ ，觸媒對硼酸鹽共觸媒的莫耳比為 1:2)

除了改用二乙酸鈮($\text{Pd}(\text{acetate})_2$) (2.5 mg, 11 μmol)取代 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 外，其餘均以如同範例 1 所述的方式而製備出 8.95 g 的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 85.6)。該聚合物的分子量(Mw)為 195,300，而 Mw/Mn 則為 2.3。

範例 9：溶於二氯甲烷之 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯的聚合(觸媒： $(\text{allyl})\text{Pd}(\text{acac})$ ，觸媒對硼酸鹽共觸媒的莫耳比為

1:2)

除了改用 (ally)Pd(acac) (2.7 mg, 11 μ mol) 取代 Pd(acac)₂ 外，其餘均以如同範例 1 所述的方式而製備出 8.5 g 的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 81.3)。該聚合物的分子量(Mw)為 185,000，而 Mw/Mn 則為 2.2。

範例 10：溶於二氯甲烷之富於環內橋接之 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯於 90 °C 溫度下的聚合(觸媒：Pd(acac)₂，觸媒對硼酸鹽共觸媒的莫耳比為 1：2)

10 將作為觸媒的 Pd(acac)₂ (3.4 mg, 11 μ mol)，二甲基四苯胺(五氟苯基) 硼酸鹽(17.6 mg, 22 μ mol)和三環己基磷化氫(3.0 mg, 11 μ mol) 裝入乾箱裡的一個 250 mL 的施冷克(Schlenk)燒瓶中，再對其添加 3 ml 的二氯甲烷。接著在室溫條件下將預製範例 2 所製備的富於環內橋接(Endo-rich)

15 之 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯(10 mL, 55.6 mmol)添加到燒瓶。等反應溫度提升到 90 °C 之後，以 90 °C 的溫度使反應混合物進行 18 小時的反應。完成反應後，把 50 ml 的甲苯添加到這黏性溶液，使其稀釋。接著將溶液倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種白色聚合物。利用一玻璃漏斗過濾

20 這聚合物，以乙醇清洗，再在 80 °C 溫度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出 7.03 g 的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 67. 2)。該聚合物的分子量(Mw)為 167,898，而 Mw/Mn 則為 2.3。

範例 11：溶於二氯甲烷之富於環內橋接 5-降冰片烯-2-

羧酸甲酯於 100 °C 溫度下的聚合(觸媒：Pd(acac)₂，觸媒對硼酸鹽共觸媒的莫耳比為 1：2)

除了聚合溫度改為 100 °C 外，其餘均以如同範例 10 所述的方式而製備出 6.9 g 的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 66.0)。該聚合物的分子量(Mw)為 157,033，而 Mw/Mn 則為 2.4。

範例 12 到 14：溶於二氯甲烷之 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯於種種聚合溫度下的聚合(觸媒：Pd(acac)₂，觸媒對硼酸鹽共觸媒的莫耳比為 1：2)

10 除了改用 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯當作單體，以及聚合溫度改為如表 2 所示的 90，100 和 120 °C 外，其餘均以如同範例 1 的方式來製備 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯的聚合物。下列表 2 所示者即為結果。

表 2

範例編號	單體 (mL)	溫度 (°C)	時間 (小時)	產率		Mw	Mw/Mn
範例 12	BENB(20)	90	18	14.02	72.1	186,200	2.07
範例 13	BENB(20)	100	10	18.43	95.0	157,100	1.88
範例 14	BENB(20)	120	4	16.30	84.0	130,000	1.85

15

範例 15 到 17：溶於氯苯之 5-降冰片烯-羧酸丁酯於種種聚合溫度下的聚合(觸媒：Pd(acac)₂，觸媒對硼酸鹽共觸媒的莫耳比為 1：2)

20 除了改用氯苯取代二氯甲烷當作溶劑，以及聚合溫度改為如表 3 所示的 90，100 和 110 °C 外，其餘均以如同範例 12 的方式來製備 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯的聚合物。下

列表 3 所示者即為結果。

表 3

範例編號	單體 (mL)	溫度 (°C)	時間 (小時)	產率		Mw	Mw/Mn
範例 15	BENB(20)	90	18	12.86	66.1	149,400	2.02
範例 16	BENB(20)	100	18	14.37	73.9	138,700	2.00
範例 17	BENB(20)	110	18	17.28	88.9	13,800	1.96

範例 18 和 19：溶於甲苯之 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯於
5 種種聚合溫度下的聚合(觸媒： $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ，觸媒對硼酸鹽共
觸媒的莫耳比為 1：2)

除了改用甲苯取代二氯甲烷當作溶劑，以及聚合溫度
改為如表 4 所示的 90 和 100 °C 外，其餘均以如同範例 12
的方式來製備 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯的聚合物。下列表 4
10 所示者即為結果。

表 4

範例編號	單體 (mL)	單體/ 甲苯	溫度 (°C)	時間 (小時)	產率		Mw	Mw/Mn
範例 18	BENB(20)	2/1	90	18	11.66	60.0	128,100	1.94
範例 19	BENB(20)	2/1	100	18	15.69	80.7	120,300	1.93

範例 20：溶於二氯甲烷之 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯於 90
°C 溫度下的聚合(觸媒： $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ ，觸媒對硼酸鹽共觸媒
15 的莫耳比為 1：2)

將作為觸媒的 $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ (4.5 mg, 20 μmol)，二甲基
四苯胺(五氟苯基)硼酸鹽(32.0 mg, 40 μmol)和三環己基磷
化氫(5.6 mg, 20 μmol) 裝入乾箱裡的一個 250 mL 的施冷

克(Schlenk)燒瓶中，再對其添加 5 ml 的二氯甲烷。接著在室溫條件下將預製範例 3 所製備的 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯 (20 mL, 100 mmol) 添加到燒瓶。等反應溫度提升到 90 °C 之際，將二氯甲烷在半真空條件下去除。其後，以 90 °C 的溫度使反應混合物進行 18 小時的反應。隨著時間的經過，反應混合物變有黏性，並在 10 小時後終於硬化。完成反應後，把 50 ml 的甲苯添加到這黏性溶液，使其稀釋。接著將溶液倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種白色聚合物。利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清洗，再在 80 °C 溫度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出 10.02 g 的 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 51.5)。該聚合物的分子量(Mw)為 153,033，而 Mw/Mn 則為 2.4。

範例 21：溶於二氯甲烷之 5-降冰片烯-羧酸丁酯於 100 °C 溫度下的聚合(觸媒： $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ ，觸媒對硼酸鹽共觸媒的莫耳比為 1：2)

除了聚合溫度改為 100 °C 外，其餘均以如同範例 20 所述的方式而製備出 18.4 g 的 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 92.8)。該聚合物的分子量(Mw)為 148,200，而 Mw/Mn 則為 2.2。

範例 22：溶於二氯甲烷之 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯於 100 °C 溫度下的聚合(觸媒： $(\text{allyl})\text{Pd}(\text{acac})$ ，觸媒對硼酸鹽共觸媒的莫耳比為 1：2)

除了改用 $(\text{allyl})\text{Pd}(\text{acac})$ (2.7 mg, 11 μmol) 取代

Pd(acetate)₂ 外，其餘均以如同範例 20 所述的方式而製備出 12.06 g 的 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 62.0)。該聚合物的分子量(Mw) 為 142,000，而 Mw/Mn 則為 2.5。

5 範例 23：溶於二氯甲烷之 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯及 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯的共聚(觸媒：Pd(acac)₂，大量生產)

 將作為觸媒的 Pd(acac)₂ (1.39 g)，二甲基四苯胺(五氟
 苯基)硼酸鹽(1.28 g)和三環己基磷化氫(1.28 g) 裝入乾箱
 裡的一個 500 mL 的施冷克(Schlenk)燒瓶中，再對其添加
10 300 ml 的二氯甲烷。接著在室溫條件下將預製範例 1 所製
 備的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯(1046 g)，預製範例 3 所製備
 的 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯(3082 g)，和甲苯(8300 g)裝入一
 質量反應器(mass reactor)中，並將混合物的溫度提升到 90
 °C。於這溫度，把觸媒混合物添加到質量反應器，再持續
15 進行 90 小時的聚合反應，其間反應混合物的黏性會增加。
 完成聚合反應後，把 10 kg 的甲苯添加到這黏性溶液，使
 其稀釋。接著將溶液倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種
 白色聚合物。利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清洗，
 再在 80 °C 溫度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出 2.2 kg
20 的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯及 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯的共
 聚物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 53.8)。該共
 聚物的分子量(Mw)為 115,000，而 Mw/Mn 則為 1.6。

範例 24：溶於二氯甲烷之 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯及 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯的共聚合(觸媒：Pd(acac)₂，觸媒對硼

酸鹽共觸媒的莫耳比為 1 : 2)

將作為觸媒的 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (6.0 mg, 20 μmol)，二甲基四苯胺(五氟苯基)硼酸鹽(32.0 mg, 40 μmol)和三環己基磷化氫(5.6 mg, 20 μmol) 裝入乾箱裡的一個 250 mL 的施冷克 (Schlenk) 燒瓶中，再對其添加 5 ml 的二氯甲烷。接著在室溫條件下將預製範例 1 所製備的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯(9 ml, 50 mmol)，預製範例 3 所製備的 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯(10 ml, 50 mmol) 添加到燒杯，並將溫度提升到 100 °C，其間將二氯甲烷在半真空條件下去除。以該溫度進行 18 小時的聚合之際，反應混合物的黏性會增加。完成聚合反應後，把 50 ml 的甲苯添加到這黏性溶液，使其稀釋。接著將溶液倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種白色聚合物。利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清洗，再在 80 °C 溫度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出 16.02 g 的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯及 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯的共聚物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 83.7)。該共聚物的分子量(Mw)為 182,300，而 Mw/Mn 則為 2.13。

範例 25：溶於二氯甲烷之 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯及 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯於 110 °C 溫度下的共聚合(觸媒： $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ，觸媒對硼酸鹽共觸媒的莫耳比為 1 : 2)

除了聚合溫度改為 110 °C 外，其餘均以如同範例 24 所述的方式而製備出 17.8 g 的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯及 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 92.8)。該聚合物的分子量(Mw)為 164,600，而

Mw/Mn 則為 2.43。

範例 26：溶於甲苯之 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯的聚合
(觸媒： $\text{Pd}(\text{acac})_2$)

將預製範例 5 所製備的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯(5.0 g, 30.1 mmol)和甲苯(10 ml)裝入一個 250 mL 的施冷克 (Schlenk)燒瓶中，再將一種含有 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (1.83 mg, 6.0 μmol)，三環己基磷化氫(1.69 mg, 6.0 μmol)，和二甲基四苯胺(五氟苯基)硼酸鹽(9.64 mg, 12.0 μmol)的觸媒溶液(二氯甲烷：3 ml)添加到燒瓶。於 90 °C 的溫度下，一邊攪拌一邊對該反應混合物進行 18 小時的反應。完成聚合反應後，把 50 ml 的甲苯添加到這黏性溶液，使其稀釋。接著，將溶液倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種白色聚合物。利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清洗，再在 80 °C 溫度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出 4.79 g 的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 95.8)。該聚合物的分子量(Mw)為 203,000，而 Mw/Mn 則為 2.6。

範例 27：溶於甲苯之 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯的聚合
(觸媒： $\text{Pd}(\text{acetate})_2$)

將預製範例 5 所製備的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯(5.0 ml, 30.9 mmol)和甲苯(10 ml)添加到一個 250 mL 的施冷克 (Schlenk)燒瓶中，再將一種含有 $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ (1.4 mg, 6.2 μmol)，三環己基磷化氫(1.9 mg, 6.8 μmol)，和二甲基四苯胺(五氟苯基)硼酸鹽(10.0 mg, 13.6 μmol)的觸媒溶液(二氯

甲烷：1 ml)添加到燒瓶。於 90 °C 的溫度下，一邊攪拌一邊對該反應混合物進行 4 小時的反應。完成聚合反應後，將反應混合物倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種白色聚合物。利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清洗，再在 5 65 °C 溫度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出 4.45 g 的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 86.7)。該聚合物的分子量(Mw)為 279,618，而 Mw/Mn 則為 3.23。

範例 28：溶於甲苯之 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯的聚合
10 (觸媒： $\text{Pd}(\text{acetate})_2$)

將預製範例 5 所製備的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯(5.0 ml, 30.9 mmol)和甲苯(15 ml)添加到一個 250 mL 的施冷克 (Schlenk)燒瓶中，再將一種含有 $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ (0.7 mg, 3.1 μmol)，三環己基磷化氫(1.0 mg, 3.4 μmol)，和二甲基四苯 15 胺(五氟苯基)硼酸鹽(5.4 mg, 6.8 μmol)的觸媒溶液(二氯甲烷：1 ml)添加到燒瓶。於 90 °C 的溫度下，一邊攪拌一邊對該反應混合物進行 6 小時的反應。完成聚合反應後，將反應混合物倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種白色聚合物。利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清洗，再在 65 20 °C 溫度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出 4.70 g 的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 91.6)。該聚合物的分子量(Mw)為 484,033，而 Mw/Mn 則為 3.11。

範例 29：溶於甲苯之 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯的聚合

(觸媒： $\text{Pd}(\text{acetate})_2$)

將預製範例 5 所製備的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯(5.0 ml, 30.9 mmol)和甲苯(15 ml)添加到一個 250 mL 的施冷克 (Schlenk)燒瓶中，再將一種含有 $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ (0.46 mg, 2.1 μmol)，三環己基磷化氫(0.64 mg, 2.3 μmol)，和二甲基四苯胺(五氟苯基)硼酸鹽(3.6 mg, 4.5 μmol)的觸媒溶液(二氯甲烷：1 ml)添加到燒瓶。於 80 °C 的溫度下，一邊攪拌一邊對該反應混合物進行 8 小時的反應。完成聚合反應後，將反應混合物倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種白色聚合物。利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清洗，再在 65 °C 溫度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出 4.44 g 的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 86.5)。該聚合物的分子量(Mw)為 472,666，而 Mw/Mn 則為 3.03。

15 範例 30：5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯在高壓反應器內的聚合(觸媒： $\text{Pd}(\text{acetate})_2$)

20 將預製範例 5 所製備的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯(5.0 ml, 30.9 mmol)和甲苯(15 ml)裝入一個具有攪拌器的高壓反應器中，再將一種含有 $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ (0.7 mg, 3.1 μmol)，三環己基磷化氫(1.0 mg, 3.4 μmol)，和二甲基四苯胺(五氟苯基)硼酸鹽(5.4 mg, 6.8 μmol)的觸媒溶液(二氯甲烷：1 ml)添加到反應器。於 130 °C 的溫度下，一邊攪拌一邊對該反應混合物進行 6 小時的反應。完成聚合反應後，將反應混合物倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種白色聚合物。

利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清洗，再在 65 °C 溫度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出 4.51 g 的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 87.9)。該聚合物的分子量(Mw)為 368,200，而
5 Mw/Mn 則為 3.11。

範例 31：5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯在高壓反應器內的聚合(觸媒：Pd(acetate)₂)

將預製範例 5 所製備的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯(5.0 ml, 30.9 mmol)和甲苯(15 ml)裝入一個具有攪拌器的高壓
10 反應器中，再將一種含有 Pd(acetate)₂ (0.7 mg, 3.1 μmol)，三環己基磷化氫(1.0 mg, 3.4 μmol)，和二甲基四苯胺(五氟苯基)硼酸鹽(5.4 mg, 6.8 μmol)的觸媒溶液(二氯甲烷：1 ml)添加到反應器。於 150 °C 的溫度下，一邊攪拌一邊對該反應混合物進行 6 小時的反應。完成聚合反應後，將反應
15 混合物倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種白色聚合物。利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清洗，再在 65 °C 溫度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出 4.17 g 的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 81.2)。該聚合物的分子量(Mw)為 273,500，而
20 Mw/Mn 則為 3.42。

範例 32：5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯在高壓反應器內的聚合(觸媒：Pd(acetate)₂)

將預製範例 5 所製備的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯(5.0 ml, 30.9 mmol)和甲苯(15 ml)裝入一個具有攪拌器的高壓

反應器中，再將一種含有 $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ (0.7 mg, 3.1 μmol)，三環己基磷化氫(1.0 mg, 3.4 μmol)，和二甲基四苯胺(五氟苯基) 硼酸鹽(5.4 mg, 6.8 μmol)的觸媒溶液(二氯甲烷：1 ml)添加到反應器。於 170 °C 的溫度下，一邊攪拌一邊對該

5 反應混合物進行 6 小時的反應。完成聚合反應後，將反應混合物倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種白色聚合物。利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清洗，再在 65 °C 溫度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出 3.82 g 的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量

10 百分比為 74.4)。該聚合物的分子量(M_w)為 175,400，而 M_w/M_n 則為 3.52。

範例 33：溶於二氯甲烷之 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯於 90 °C 溫度下的聚合(觸媒： $(\text{allyl})\text{Pd}(\text{acac})$)

除了改用 $(\text{allyl})\text{Pd}(\text{acac})$ 取代 $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ 外，其餘均以

15 如同範例 28 所述的方式而製備出 5.6 g 的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 56.0)。該聚合物的分子量(M_w)為 141,000，而 M_w/M_n 則為 2.3。

範例 34：溶於甲苯之 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯及 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯的共聚合(觸媒： $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ ，5-降冰片烯-2-羧酸甲酯/5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯=1/2)

20

將預製範例 1 所製備的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯(5.89 g, 38.7 mmol)，預製範例 5 所製備的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯(15.0 g, 90.2 mmol)，和甲苯(41 mL)添加到一個 250 mL

的施冷克(Schlenk)燒瓶中。接著將一種含有 $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ (2.89 mg, 13.0 μmol)，三環己基磷化氫(3.62 mg, 13.0 μmol)，和二甲基四苯胺(五氟苯基)硼酸鹽(20.66 mg, 26.0 μmol)的觸媒溶液(二氯甲烷：5 ml)添加到這燒瓶。於 90 °C 的溫度下，一邊攪拌一邊對該反應混合物進行 18 小時的反應。完成聚合反應後，將反應混合物倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種白色聚合物。利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清洗，再在 65 °C 溫度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出 10.48 g 的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯及 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯的共聚物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 50.2)。該聚合物的分子量(M_w)為 144,000，而 M_w/M_n 則為 2.4。

範例 35：5-降冰片烯-2-羧酸甲酯及降冰片烯的共聚合
(觸媒： $\text{Pd}(\text{acac})_2$)

15 將預製範例 1 所製備的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯(16.74 g)，降冰片烯(4.44 g)，和甲苯(37 mL)添加到一個 250 mL 的施冷克(Schlenk)燒瓶中。接著將溶於甲苯(5 mL)的 $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ (4.79 mg)和三環己基磷化氫(4.41 mg)，以及溶於二氯甲烷(2 mL)的二甲基四苯胺(五氟苯基)硼酸鹽(25.2
20 mg)添加到這燒瓶。於 90 °C 的溫度下，一邊攪拌一邊對該反應混合物進行 18 小時的反應。完成聚合反應後，將反應混合物倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種白色聚合物。利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清洗，再在 65 °C 溫度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出 12.96 g 的 5-降

冰片烯-2-羧酸甲酯及降冰片烯的共聚物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 61.2)。該聚合物的分子量(Mw)為 164,000，而 Mw/Mn 則為 2.02。

5 範例 36：5-降冰片烯-2-羧酸甲酯及丁基降冰片烯的共聚合(觸媒：Pd(acac)₂)

將預製範例 1 所製備的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯(14.64 g)，丁基降冰片烯(6.14 g)，和甲苯(37 mL)添加到一個 250 mL 的施冷克(Schlenk)燒瓶中。接著將溶於甲苯(5 mL)的 Pd(acac)₂ (4.19 mg)和三環己基磷化氫(4.41 mg)，以及溶於
10 二氯甲烷(2 mL)的二甲基四苯胺(五氟苯基)硼酸鹽(25.2 mg)添加到這燒瓶。於 90 °C 的溫度下，一邊攪拌一邊對該反應混合物進行 18 小時的反應。完成聚合反應後，將反應混合物倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種白色聚合物。利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清洗，再在 65 °C 溫
15 度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出 12.08 g 的 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯及丁基降冰片烯的共聚物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 58.1)。該聚合物的分子量(Mw)為 116,000，而 Mw/Mn 則為 1.97。

20 範例 37：5-降冰片烯-2-醋酸酯及己基降冰片烯的共聚合(觸媒：Pd(acac)₂)

將 5-降冰片烯-2-醋酸酯(13.57 g)，己基降冰片烯(6.82 g)，和甲苯(42 mL)添加到一個 250 mL 的施冷克(Schlenk)燒瓶中。接著將溶於甲苯(5 mL)的 Pd(acac)₂ (3.9 mg)和三環己基磷化氫(3.6 mg)，以及溶於二氯甲烷(2 mL)的二甲基

四苯胺(五氟苯基)硼酸鹽(20.4 mg)添加到這燒瓶。於 90 °C 的溫度下，一邊攪拌一邊對該反應混合物進行 18 小時的反應。完成聚合反應後，將反應混合物倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種白色聚合物。利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清洗，再在 65 °C 溫度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出 10.4 g 的 5-降冰片烯-2-醋酸酯及已基降冰片烯的共聚物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 51.0)。該聚合物的分子量(Mw)為 231,000，而 Mw/Mn 則為 2.11。

10 範例 38：5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯及丁基降冰片烯的
共聚合(觸媒：Pd(acac)₂)

將預製範例 5 所製備的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯(8.2 g)，丁基降冰片烯(3.2 g)，和甲苯(47 mL)添加到一個 250 mL 的施冷克(Schlenk)燒瓶中。接著將一種含有 Pd(acac)₂ (3.2 mg)，三環己基磷化氫(4.0 mg)，和二甲基四苯胺(五氟苯基) 15 硼酸鹽(40.0 mg)的觸媒溶液(甲苯：5 ml)添加到這燒瓶。於 90 °C 的溫度下，一邊攪拌一邊對該反應混合物進行 18 小時的反應。完成聚合反應後，將反應混合物倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種白色聚合物。利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清洗，再在 65 °C 溫度條件下經 24 小時 20 的真空乾燥，即產出 8.85 g 的 5-降冰片烯-2-醋酸丙烯酯及丁基降冰片烯的共聚物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 77.8)。該聚合物的分子量(Mw)為 198,300，而 Mw/Mn 則為 3.44。

範例 39：5-降冰片烯-2-羧酸丁酯及苯基降冰片烯的共

聚合(觸媒：Pd(acetate)₂)

將預製範例 3 所製備的 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯(9.19 g)，苯基降冰片烯(4.5 g)，和甲苯(30 mL)添加到一個 250 mL 的施冷克(Schlenk)燒瓶中。接著將一種含有 Pd(acac)₂ (1.98 mg)，三環己基磷化氫(2.47 mg)，和二甲基四苯胺(五氟苯基)硼酸鹽(14.1 mg)的觸媒溶液(二氯甲烷：3 ml)添加到這燒瓶。於 90 °C 的溫度下，一邊攪拌一邊對該反應混合物進行 18 小時的反應。完成聚合反應後，將反應混合物倒入過量的乙醇中，據以沉澱出一種白色聚合物。利用一玻璃漏斗過濾這聚合物，以乙醇清洗，再在 65 °C 溫度條件下經 24 小時的真空乾燥，即產出 8.28 g 的 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯及丁基降冰片烯的共聚物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 60.5)。該聚合物的分子量(Mw)為 132,000，而 Mw/Mn 則為 2.69。

15 比較範例 1：溶於二氯甲烷之 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯的聚合(觸媒：Pd(acac)₂)

除了聚合溫度改為 60 °C 外，其餘均以如同範例 11 所述的方式而製備出 1.23 g 的 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯的聚合物(以該單體的總重量為準，重量百分比為 6.4)。

20 比較範例 2 到 4：溶於二氯甲烷之 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯於種種聚合溫度下的聚合(觸媒：Pd(acac)₂)

除了聚合溫度改為如表 5 所示的 65，70 和 75 °C 外，其餘均以如同範例 11 的方式來製備 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯的聚合物。下列表 5 所示者即為結果。

表 5

比較範例 編號	單體 (mL)	溫度 (°C)	時間 (小時)	產率		Mw	Mw/Mn
				[g]	[%]		
比較範例 1	BENB(20)	60	18	1.23	6.4	124,600	1.54
比較範例 2	BENB(20)	65	18	1.30	6.7	134,200	1.67
比較範例 3	BENB(20)	70	18	1.52	7.8	137,100	1.68
比較範例 4	BENB(20)	75	18	2.15	11.1	146,100	1.88

比較範例 5：5-降冰片烯-2-羧酸甲酯的共聚合(觸媒：
[(allyl)PdCl]₂，單體對觸媒的莫耳比為 4000：1)

- 5 將作為觸媒的[(allyl)PdCl]₂ (6.0 mg)，四鋰(五氟苯基)硼酸鹽(22.5 mg)和三環己基磷化氫(12.0 mg)裝入乾箱裡的一個 100 mL 的施冷克(Schlenk)燒瓶中，再對其添加 5 ml 的甲苯。接著將 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯(10 mL)及甲苯(20 mL)添加到一個 250 mL 的施冷克(Schlenk)燒瓶內。於室溫
- 10 條件下，把觸媒混合物添加到單體溶液中，再將溫度提升到 90 °C，並以 90 °C 的溫度使反應混合物進行 18 小時的反應。然後，將溶液倒入過量的乙醇中。結果未檢測出聚合物沉澱物。

比較範例 6：5-降冰片烯-2-羧酸丁酯的聚合(單體對觸
15 媒的莫耳比為 500：1)

- 將作為觸媒的[(allyl)PdCl]₂ (18.8 mg)，四鋰(五氟苯基)硼酸鹽(70.6 mg)和三環己基磷化氫(36.1 mg)裝入乾箱裡的一個 100 mL 的施冷克(Schlenk)燒瓶中，再對其添加 5 ml 的甲苯。接著將 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯(5 mL)及甲苯(20
- 20 mL)添加到一個 250 mL 的施冷克(Schlenk)燒瓶內。於室溫

條件下，把觸媒混合物添加到單體溶液中，再將溫度提升到 90 °C，並以 90 °C 的溫度使反應混合物進行 18 小時的反應。然後，將溶液倒入過量的乙醇中。結果未檢測出聚合物沉澱物。

5 比較範例 7：5-降冰片烯-2-羧酸丁酯的聚合(單體對觸媒的莫耳比為 100：1)

將作為觸媒的[(allyl)PdCl]₂ (188 mg)，四鋰(五氟苯基)硼酸鹽(1.06 g)和三環己基磷化氫(361 mg)裝入乾箱裡的一個 100 mL 的施冷克(Schlenk)燒瓶中，再對其添加 10 ml 的
10 甲苯。接著將 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯(10 mL)及甲苯(20 mL)添加到一個 250 mL 的施冷克(Schlenk)燒瓶內。於室溫條件下，把觸媒混合物添加到單體溶液中，再將溫度提升到 90 °C，並以 90 °C 的溫度使反應混合物進行 18 小時的反應。然後，將溶液倒入過量的乙醇中。結果未檢測出聚合物沉
15 澱物。

從比較範例 1 到 4 可看出，於 80 °C 以下的溫度進行聚合反應時，即獲得分子量在 100,000 以上的聚合物，但聚合產率卻極低。另在比較範例 5 到 7 中，所用的觸媒如具有對其配位的煙基配位基，即無法從酯降冰片烯的聚合獲得
20 聚合物。據信比較範例 5 到 7 所用的該等觸媒在熱穩定性上不如範例中所用的那些具有含氧配位基者，以致它們並未在高溫時被單體的官能基活化。因此，依據本發明，具有含氧配位基的觸媒在 80 °C 以上的高溫時穩定，且不會被環烯煙單體的官能基活化，因而可生產高分子量在

100,000 或以上的環烯烴聚合物。

範例 40-42：使用含有極性官能基之環烯烴聚合物從事
薄膜的製備

將範例 4，19，和 25 所製備的聚合物分別與一溶劑混
5 合，據以形成一種如表 6 所示的塗料溶液。利用一種刮刀
塗布器或桿式塗布器讓這塗料溶液在一玻璃基板上流涎。
接著，使該基板在室溫條件下乾燥 1 小時，另在 100 °C 的
溫度下乾燥 18 小時。其後讓玻璃板在 -10 °C 溫度下置放 10
10 秒鐘，再以刀具將玻璃板上的薄膜剝離，即獲得一種厚度
變化在 2% 以下的透明薄膜。該等薄膜於 400 到 800 nm 時
的光透射率及厚度載於表 6 中。

光學異向性

各透明薄膜的折射率(n)係以一種阿貝(Abbe)折射儀予
以量測。薄膜內的相差(R_e)係以一種自動雙折射儀(Wang Ja
15 Instruments 公司製售；KOBRA-21 ADH)予以量測。薄膜內
之膜厚方向與 x 軸方向的相差(R_{th})則是在入射光與薄膜平
面之間的角度(R_θ)為 50 °時量測該相差後，以下列方程式 2
算出。

[方程式 2]

$$20 \quad R_{th} = \frac{R_\theta \times \cos \theta_f}{\sin^2 \theta_f}$$

折射率(n_x-n_y)和(n_y-n_z)的差，則是用 R_e 和 R_{th} 數值除以
膜厚而算出。各透明薄膜的(n_x-n_y)、 R_θ 、 R_{th} 和(n_y-n_z)數值
載於表六中。

表 6

類別	薄膜溶液組成		薄膜物理性質					
	聚合物 (按重量之 份數)	溶劑 (按重量 之份數)	厚度 (μm)	光透 射率 (%)	n (折 射 率)	$(n_x - n_y)$ $\times 10^3$	R_{th} ($\text{nm}/\mu\text{m}$)	$(n_y - n_z)$ $\times 10^3$
範例 40	聚合物(範 例 4) 100	THF, 560	114	92	1.52	0.008	5.78	5.78
範例 41	聚合物(範 例 19) 100	MC: 360 TL: 200	120	92	1.50	0.009	2.13	2.13
範例 42	聚合物(範 例 25) 100	TL: 560	103	91	1.51	0.012	3.29	3.29

在表 6 中，THF 表示四氫呋喃，MC 表示二氯甲烷，而 TL 則表示甲苯。

- 5 重疊三醋酸基纖維素薄膜($n_y > n_z$)以便量測 R_θ 數值時，各薄膜的所有 R_θ 數值均增加。此舉指出該等薄膜朝膜厚方向具有負的雙折射($n_y > n_z$)。

該光學異向性薄膜的折射率與下列方程式 3 相符。

[方程式 3]

$$10 \quad n_x \cong n_y > n_z$$

在方程式 3 中， n_x 是平面之慢軸向的折射率， n_y 是平面之快軸向的折射率，而 n_z 則是厚度方向的折射率。

- 以本發明之聚合物所製成的異向性光學薄膜，其厚度方向的折射率可依照該聚合物所導入官能基之類型和含量的控制而改變。是以，此種異向性光學薄膜可當作種種顯示裝置，包括液晶顯示器的光學補償薄膜。

範例 43：丁酯降冰片烯均聚物薄膜對 PVA 偏光薄膜的

此外，只要使用少量的觸媒，就可高產率地產出環烯烴聚合物。再者，依本發明之方法所製備的那種含有極性官能基的環烯烴聚合物，因為屬於透明狀，且對含有不同極性官能基的金屬或聚合物具有充分的黏合性，同時也增進熱穩定性及強度，所以可供作為一種絕緣電子材料。另外，以本發明產製之極性官能環烯烴聚合物所製成的異方性光學薄膜，因為其厚度方向的折射率可根據聚合物中所導入之官能基的類型及含量而加以控制，所以能作為種種顯示裝置的補償薄膜。

10 以上所舉實施例僅用以說明本發明而已，非用以限制本發明之範圍。舉凡不違本發明精神所從事的種種修改或變化，俱屬本發明申請專利範圍。

伍、英文發明摘要

**METHOD FOR POLYMERIZING CYCLOOLEFIN
POLYMER CONTAINING POLAR FUNCTIONAL
GROUPS AND ELECTRONIC DEVICES EMPLOYING
THE POLYMERIZED CYCLOOLEFINS**

5 Disclosed is a method for preparing a cycloolefin
polymer containing polar functional groups, comprising:
preparing a catalyst mixture including i) a precatalyst,
containing a Group 10 transition metal having a ligand
containing oxygen ions bonded to the metal; ii) a first
10 cocatalyst which is an organic compound containing a Group
15 element; and iii) a second cocatalyst which is capable of
providing an anion and weakly coordinating to the metal of
the precatalyst; and subjecting a monomer solution
comprising a norbornene-based compound containing a polar
15 functional group to an addition polymerization reaction in
the presence of an organic solvent and the catalyst mixture,
at a temperature of 80-200 °C, the total amount of the
organic solvent being 50-800 % by weight based on the total
weight of the monomer contained in the monomer solution,
20 and the product yield of the polymer being 50% by weight or
more based on the total weight of the monomer.

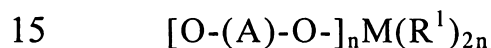
i) 一種以化學式 1 所表示，含有一種第 10 族(Group 10) 過渡金屬的預觸媒，該過渡金屬則具有一種含有鍵合到該金屬之氧離子的配位基；

ii) 一種第一共觸媒，其屬於一種含有第 15 族元素的有機化合物；

iii) 一種第二共觸媒，該共觸媒可提供一個陰離子，並能跟該預觸媒的金屬弱配位；以及

使一種由一含有極性官能基之降冰片烯基化合物構成的單體溶液，在存有一有機溶劑與該觸媒混合物時，以 80 至 200 °C 的溫度接受加成聚合反應。其中，以單體溶液中所含的單體總重量為準，有機溶劑的總數量為 50 至 800 wt% (重量百分比)，另以單體的總重量為準，聚合物的產率則為 50 wt% 以上。

化學式 1



其中

M 是個第 10 族的過渡金屬；

n 是 1 或 2；

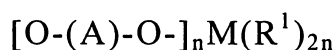
A 表示一個線性(linear)或支鏈(branched)C₁₋₂₀ 烷基、芳香基、芳香烷基、烯基，或含有一個包括矽(Si)、鍺(Ge)、硫(S)、氧(O)或氮(N)在內之雜原子的線性或支鏈 C₁₋₂₀ 烷基、芳香基、芳香烷基、或烯基；

R¹ 是個氫；線性或支鏈 C₁₋₂₀ 烷基、烯基或乙烯基；未以或以烴基取代的 C₃₋₁₂ 環烷基；未以或以烴基取代的 C₆₋₄₀

97. 4. 17

- 本發明的觸媒系統包括：i) 一種以化學式 1 表示的預觸媒，其含有一種第 10 族的過渡金屬，該過渡金屬則具有一種含有鍵合到該金屬之氧離子的配位基；ii) 一種第一共觸媒，其屬於一種含有第 15 族元素的有機化合物；和 iii) 一種第二共觸媒，該共觸媒可提供一個陰離子，並能跟預觸媒的金屬弱配位。

化學式 1



其中

- 10 M 是個第 10 族的過渡金屬；

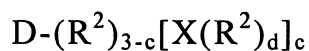
n 是 1 或 2；

- A 表示一個線性或支鏈 C₁₋₂₀ 烷基、芳香基、芳香烷基、烯基，或含有一個包括矽(Si)、鍺(Ge)、硫(S)、氧(O)或氮(N)在內之雜原子的線性或支鏈 C₁₋₂₀ 烷基、芳香基、芳香
15 烷基、或烯基；

R¹ 是個氫基；線性或支鏈 C₁₋₂₀ 烷基、烯基或乙烯基；未以或以烴基取代的 C₃₋₁₂ 環烷基；未以或以烴基取代的 C₆₋₄₀ 芳香基；被至少一個雜原子所干擾的 C₆₋₄₀ 芳香基；未以或以烴基取代的 C₇₋₁₅ 芳香烷基；或 C₃₋₂₀ 炔基。

- 20 該第一觸媒的有機化合物具有一未共享電子對，用以當作電子施體，並以下列化學式 2 或 3 所表示：

化學式 2



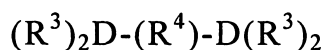
在化學式 2 中

年 月 日修(更正)換頁
97.4.17

- D 是個第 15 族的元素，
c 是個 0 到 3 的整數；
X 是個氧、硫、氮或矽；
d 在 X 是個氧或硫時為 1，在 X 是個氮原子時為 2；或
5 在 X 是個矽時為 3，

- R² 是個氫基；線性或支鏈 C₁₋₂₀ 烷基、烷氧基、烯丙基、
烯基或乙烯基；未以或以烴基取代的 C₃₋₁₂ 環烷基；未以或以
烴基取代的 C₆₋₄₀ 芳香基；未以或以烴基取代的 C₇₋₁₅ 芳
香烷基；C₃₋₂₀ 炔基；三(線性或支鏈 C₁₋₁₀ 烷基)矽烷基或三
10 (線性或支鏈 C₁₋₁₀ 烷氧基)矽烷基；三(未以或以烴基取代的
C₃₋₁₂ 環烷基)矽烷基；三(未以或以烴基取代的 C₆₋₄₀ 芳香基)
矽烷基；三(未以或以烴基取代的 C₆₋₄₀ 芳氧基)矽烷基；三(線
性或支鏈 C₁₋₁₀ 烷基)矽氧基；三(未以或以烴基取代的 C₃₋₁₂
環烷基)矽氧基；或三(未以或以烴基取代的 C₆₋₄₀ 芳香基)
15 矽氧基，其中所有這些取代基可由線性或支鏈鹵烷基或鹵
基取代。

化學式 3



在化學式 3 中

- 20 D 是個第 15 族的元素，
R³ 如化學式 2 中 R² 之定義；
R⁴ 是個線性或支鏈 C₁₋₅ 烷基、烯基或乙烯基；未以或以
烴基取代的 C₃₋₁₂ 環烷基；未以或以烴基取代的 C₆₋₂₀ 芳
香基；或未以或以烴基取代的 C₇₋₁₅ 芳香烷基。

年 月 日修(更)正替換頁

97.4.17

該第二共觸媒是個由化學式 4 表示的鹽。

化學式 4

[陽離子]_a[陰離子]_b

其中

5 陽離子係從質子；第 1 和 2 族金屬之陽離子；和含有這些陽離子之有機基構成之群組中所選用者，且第一觸媒之有機化合物的未共享電子對可鍵合到其上；

陰離子是個能跟預觸媒之金屬 M 弱配位的陰離子，且其係從下列構成之群組中所選用者：未以或以鹵原子取代的硼酸鹽、鋁酸鹽、六氟化銻([SbF₆])、六氟化磷([PF₆])、
10 六氟化砷([AsF₆])、過氟乙酸鹽([CF₃CO₂])、過氟丙酸鹽([C₂F₅CO₂])、過氟丁酸鹽([CF₃CF₂CF₂CO₂])、過氯酸鹽([ClO₄])、對-甲苯磺酸鹽([p-CH₃C₆H₄SO₃])、全氟磺酸鹽[SO₃CF₃]、苯硼酸鹽(boratabenzene)、以及碳硼烷
15 (carborane)；

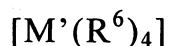
a 和 b 分別是用以確定可讓陽離子及陰離子被電中和及使電荷均衡的陽離子及陰離子數。

含有化學式 4 之陽離子的有機基係從下列構成之群組中所選用者：銨[NH(R⁵)₃]⁺、[NH₂(R⁵)₂]⁺、[NH₃(R⁵)₁]⁺、和
20 [N(R⁵)₄]⁺；磷[PH(R⁵)₃]⁺、[PH₂(R⁵)₂]⁺、[PH₃(R⁵)₁]⁺、和 [P(R⁵)₄]⁺；碳[C(R⁵)₃]⁺；[H(OEt₂)₂]⁺；[Ag]⁺；和[Cp₂Fe]⁺，其中 R⁵ 是個線性或支鏈 C₁₋₂₀ 烷基；以鹵基取代的烷基或矽烷基；未以或以烴基取代的 C₃₋₁₂ 環烷基；未以或以鹵基取代的環烷基或矽環烷基；未以或以烴基取代的 C₆₋₄₀ 芳香

基；以鹵基取代的芳香基或矽芳基；未以或以烴基取代的 C₇₋₁₅ 芳香烷基；或以鹵基取代的芳香烷基或矽芳烷基。

化學式 4 的硼酸鹽或鋁酸鹽是個由下列化學式 4a 或 4b 表示的陰離子：

5 化學式 4a



化學式 4b



在化學式 4a 和 4b 中，

10 M' 是硼或鋁；

R⁶ 是個鹵基；未以或以鹵原子取代的線性或支鏈的 C₁₋₂₀ 烷基或烯基；未以或以烴基取代的 C₃₋₁₂ 環烷基；未以或以烴基取代的 C₆₋₄₀ 芳香基；以線性或支鏈 C₃₋₂₀ 三烷矽氧基或線性或支鏈 C₁₈₋₄₈ 三芳矽氧基取代的 C₆₋₄₀ 芳香基；
15 或未以或以鹵基取代的 C₇₋₁₅ 芳香烷基。

該觸媒混合物包括一種金屬觸媒複合物，其含有一種以預觸媒和第一共觸媒製成的陽離子複合物，以及一種以第二共觸媒製成的陰離子複合物。

20 在本發明的一實施例中，若以 1 莫耳(mole)含有第 10 族過渡金屬的預觸媒為準，觸媒混合物包括 1 至 3 莫耳的第一共觸媒，該共觸媒則包含有其內含有該第 15 族元素的有機化合物；以及 1 至 2 莫耳的第二共觸媒，該共觸媒能提供陰離子和對預觸媒的金屬弱配位。

依據本發明，使用之該觸媒混合物包括一種以化學式 1

表示的預觸媒，其含有一種第 10 族的過渡金屬，該過渡金屬則具有一種含有鍵合到該金屬之氧離子的配位基；一種第一共觸媒，其屬於一種含有第 15 族元素的有機化合物；和一種第二共觸媒，該共觸媒可提供一個陰離子，並能跟預觸媒的金屬弱配位。然後，在存有一有機溶劑及該觸媒混合物時，讓一種由一含有極性官能基之降冰片烯基化合物構成的單體溶液在 80 至 200 °C 溫度條件下接受加成聚合反應。該加成聚合反應的溫度宜為 80 至 170 °C，若為 80 至 150 °C 時更佳。

10 有機溶劑宜為從二氯甲烷、二氯乙烷、甲苯、氯苯及其混合物構成之群組中所選用者。以該單體溶液內所含單體的總重量為準，反應系統內有機溶劑的總數量為 50 至 800 wt%。以單體溶液內所含單體的總重量為準，反應系統內有機溶劑的總數量可在一定範圍內改變，例如 50 至 400
15 wt%，或 50 至 200 wt%。

在這聚合反應系統中，以第 10 族過渡金屬化合物為基礎的該觸媒混合物，其對該單體溶液中所含單體的莫耳比係在 1：2,500 至 1：100,000 的範圍內。此觸媒對單體的比率遠小於製備極性環烯烴聚合物之習用聚合反應系統所用者，但其卻足以在本發明的高分子量環烯烴聚合物製備方法中展現出催化活動性。以該預觸媒的第 10 族過渡金屬化合物為準，觸媒系統對單體的莫耳比宜在 1：5,000 至 1：20,000 的範圍內。

在本發明的方法中，係以一混合物型態或一以各別觸

5 媒組成物(亦即，該第 10 族過渡金屬化合物、該含有第 15 族元素之有機化合物以及用以提供陰離子的鹽)之複合物型態所構成的預成型觸媒系統，將該觸媒添加到聚合反應系統內。另外，各觸媒組成物亦可不經預先成型而直接添加到聚合反應系統內。

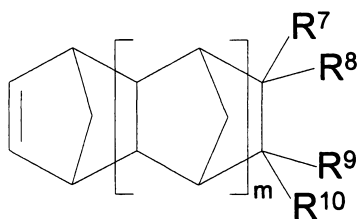
在本發明的方法中，係用一降冰片烯基化合物來製備一種極性官能式環烯烴聚合物。該降冰片烯基單體或其衍生物係指一種含有至少一個由下列化學式 5 表示之降冰片烯(bicyclo[2.2.1]hept-2-ene)單元的單體。

10 該單體溶液內所含之降冰片烯基化合物的極性官能基宜為一種酯基(ester)或乙醯基(acetyl)。

該含有極性官能基的降冰片烯基單體可以是種環內橋接(endo)和環外橋接(exo)異構體的混合物，而該等異構體之間的組成比則無特別限制。

15 在本發明的一實施例中，含有極性官能基的降冰片烯基化合物係以下列化學式 5 表示。

化學式 5



在化學式 5 中，

20 m 是個 0 到 4 的整數；

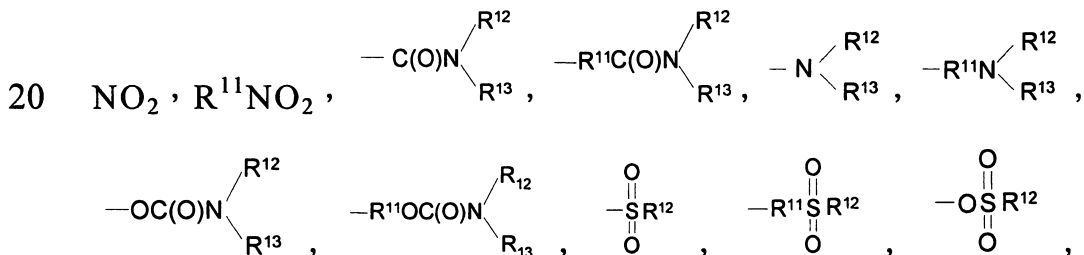
R^7 , R^8 , R^9 和 R^{10} 中至少一個是極性官能基，其餘的

97. 4. 17
年 月 日修(更)正替換頁

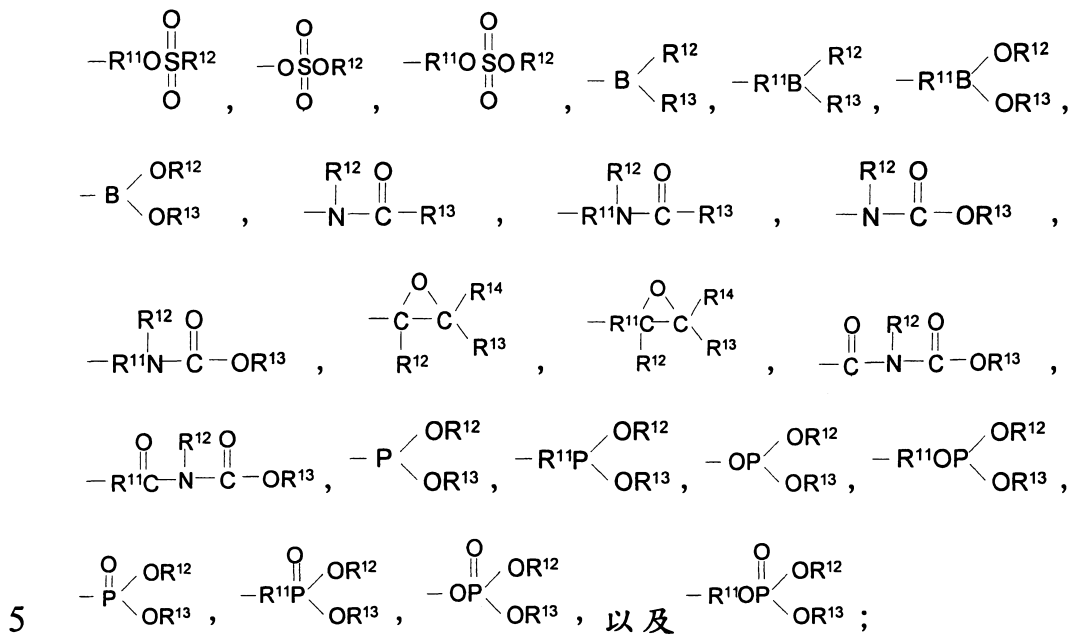
則是非極性官能基，且 R^7 ， R^8 ， R^9 和 R^{10} 可被鍵合在一起而形成一個飽和或不飽和 C_{1-20} 環基或 C_{6-24} 芳香族環；

該非極性官能基包括氫基；鹵基；線性或支鏈 C_{1-20} 烷基；線性或支鏈 C_{1-20} 鹵烷基；線性或支鏈 C_{1-20} 烯基；線性或支鏈 C_{1-20} 鹵烯基；線性或支鏈 C_{3-20} 炔基；線性或支鏈 C_{3-20} 鹵炔基；未以或以烷基、烯基、炔基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基、或鹵炔基取代的 C_{3-12} 環烷基；未以或以烷基、烯基、炔基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基、或鹵炔基取代的 C_{6-40} 芳香基；和未以或以烷基、烯基、炔基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基、或鹵炔基取代的 C_{7-15} 芳香烷基；

該極性官能基是種含有氧基、氮基、磷基、硫基、矽基和硼基中至少一個的非烴極性基(non-hydrocarbonaceous polar group)，且其係由下列構成之群組中所選用者： OR^{12} ， $OC(O)OR^{12}$ ， $R^{11}OC(O)OR^{12}$ ， $C(O)R^{12}$ ， $R^{11}C(O)R^{12}$ ， $OC(O)R^{12}$ ， $R^{11}OC(O)R^{12}$ ， $(R^{11}O)_pOR^{12}$ ， $(OR^{11})_pOR^{12}$ ， $C(O)OC(O)R^{12}$ ， $R^{11}C(O)OC(O)R^{12}$ ， SR^{12} ， $R^{11}SR^{12}$ ， SSR^{12} ， $R^{11}SSR^{12}$ ， $S(=O)R^{12}$ ， $R^{11}S(=O)R^{12}$ ， $R^{11}C(=S)R^{12}$ ， $R^{11}C(=S)SR^{12}$ ， $R^{11}SO_3R^{12}$ ， SO_3R^{12} ， $R^{11}N=C=S$ ， NCO ， $R^{11}NCO$ ， CN ， $R^{11}CN$ ， $NNC(=S)R^{12}$ ， $R^{11}NNC(=S)R^{12}$ ，



年 月 日修(更)正替換頁



5 其中 R¹¹ 是個線性或支鏈 C₁₋₂₀ 烷基；線性或支鏈 C₁₋₂₀ 鹵烷基；線性或支鏈 C₁₋₂₀ 烯基；線性或支鏈 C₁₋₂₀ 鹵烯基；線性或支鏈 C₃₋₂₀ 炔基；線性或支鏈 C₃₋₂₀ 鹵炔基；未以或以烷基、烯基、炔基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基、或鹵炔基取代的 C₃₋₁₂ 環烷基；未以或以烷基、烯基、炔基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基、或鹵炔基取代的 C₆₋₄₀ 芳香基；以及未以或以烷基、烯基、炔基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基、或鹵炔基取代的 C₇₋₁₅ 芳香烷基；

15 R¹²，R¹³ 和 R¹⁴ 各是個氫基；鹵基；線性或支鏈 C₁₋₂₀ 烷基；線性或支鏈 C₁₋₂₀ 鹵烷基；線性或支鏈 C₁₋₂₀ 烯基；線性或支鏈 C₁₋₂₀ 鹵烯基；線性或支鏈 C₃₋₂₀ 炔基；線性或支鏈 C₃₋₂₀ 鹵炔基；未以或以烷基、烯基、炔基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基、或鹵炔基取代的 C₃₋₁₂ 環烷基；未以或以烷基、烯基、炔基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基、或鹵炔基取代

黏合性質

以範例 19 所製備的 5-降冰片烯-2-羧酸丁酯聚合物來製備一種聚合物薄膜。接著按照 6 m/min 的線性速率，以 80 mA 的電流對聚合物薄膜進行 3 次的電暈處理，然後量測接觸角。對水來說，接觸角為 20.7°，而對二碘甲烷來說，接觸角則為 22°。計算出的表面張力是 76.9 m·N/m。

電暈處理過後，在 30 分鐘內以 10 wt% 的 PVA 溶液輥壓已充分乾燥的 PVA 偏光薄膜(碘型，透射率：44%)。接著，在 80 °C 的溫度條件下將其乾燥 10 分鐘。結果，其上具有輥壓之丁酯降冰片烯聚合物薄膜的 PVA 偏光板顯現出極佳的黏合性質。

依據本發明，對於含有 50 mol% 以上 exo 降冰片烯 - 酯單體的富於環外橋接(exo-rich)之降冰片烯 - 酯基單體，如能控制其狄爾斯 - 阿爾德(Diels-Alder)反應的反應溫度與反應時間，即可獲得高產率。在存有具備特定配位基之第 X 族(Group X)過渡金屬觸媒系統的情況下對富於環外橋接之降冰片烯 - 酯基單體進行聚合，就可高產率地獲得具有大分子量的降冰片烯 - 酯基加成聚合物。製備的降冰片烯 - 酯基加成聚合物具有優良的光學特性，以致可用於偏光器、阻滯膜(retardation film)、或玻璃基板的保護膜。此外，它也對各式各樣的基板具有良好的黏合性。

【工業應用性】

依據本發明的方法，對於含有極性官能基的環內橋接異構體(endo-isomer)，可避免減損其催化活動性的品質。

肆、中文發明摘要

用於聚合包含有極性官能團之環烯烴聚合物的方法以及使用該聚合環烯烴的電子裝置

本發明係為一種含有極性官能基之環烯烴聚合物的製備方法，該方法包括：製備一種觸媒混合物，其包括 i) 一種預觸媒，其含有一種第 10 族的過渡金屬，該過渡金屬則具有一種含有鍵合到該金屬之氧離子的配位基；ii) 一種第一共觸媒，其屬於一種含有第 15 族元素的有機化合物；和
5 iii) 一種第二共觸媒，該共觸媒可提供一個陰離子，並能跟預觸媒的金屬弱配位；以及使一種由一含有極性官能基之降冰片烯基化合物構成的單體溶液，在存有一有機溶劑與該觸媒混合物時，以 80 至 200 °C 的溫度接受加成聚合
10 反應，而以單體溶液中所含的單體總重量為準，有機溶劑的總數量為 50 至 800 wt% (重量百分比)，另以單體的總重量為準，聚合物的產率則為 50 wt% 以上。

拾、申請專利範圍

1. 一種含有極性官能基之環烯烴聚合物的製備方法，包含有下列步驟：

製備一觸媒混合物，其包含有：

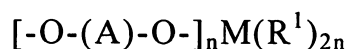
5 i) 一種以下列化學式 1 所表示，含有一第 10 族過渡金屬的預觸媒，該過渡金屬係選自鎳、鈮及鉑所構成之族群，且該過渡金屬具有一種含有鍵合到該金屬之氧離子的配位基；

ii) 一種第一共觸媒，其含有一第 15 族元素，該元素係選自氮、磷、砷、銻及鉍所構成之族群；

10 iii) 一種第二共觸媒，該共觸媒可提供一個陰離子，並能跟該預觸媒的金屬弱配位；以及

使一種包含有一具有一極性官能基之降冰片烯基化合物的單體溶液，在存有一有機溶劑與該觸媒混合物時，以 80 至 200 °C 的溫度接受加成聚合反應，該降冰片烯基化合物係以下列化學式 5 所表示者；其中，以該單體溶液中所含的單體總重量為準，該有機溶劑的重量為該單體重量的百分之 50 至百分之 800，另以該單體的總重量為準，該聚合物的產率則為該單體重量的百分之 50 或以上，其中該聚合物包含超過 20 莫耳百分比(mole%)之含有一極性官能基
20 並以下列化學式 5 表示的降冰片烯基化合物；

化學式 1



其中

M 是個第 10 族的過渡金屬；

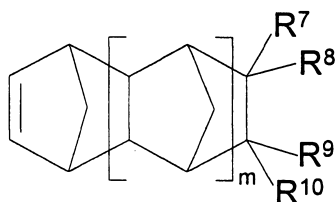
續次頁 (申請專利範圍頁不敷使用時，請註記並使用續頁)

n 是 1 或 2；

A 表示一個線性或支鏈之碳數為 1 至 20 的烷基、芳香基、芳香烷基、烯基，或含有一個包括矽(Si)、鍺(Ge)、硫(S)、氧(O)或氮(N)在內之雜原子的線性或支鏈之碳數為 1 至 20 的烷基、芳香基、芳香烷基、或烯基；

R¹ 是個氫；線性或支鏈之碳數為 1 至 20 的烷基、烯基或乙烯基；未以或以烴基取代之碳數為 3 至 12 的環烷基；未以或以烴基取代之碳數為 6 至 40 的芳香基；含有至少一個雜原子之碳數為 6 至 40 的芳香基；未以或以烴基取代之碳數為 7 至 15 的芳香烷基；或碳數為 3 至 20 的炔基；

化學式 5



其中

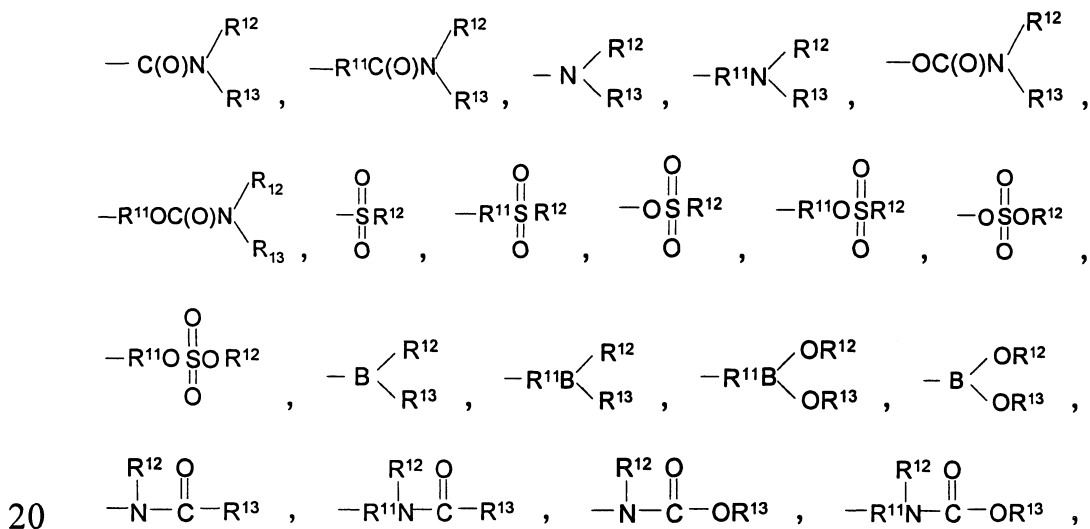
M 是 0 到 4 的整數；

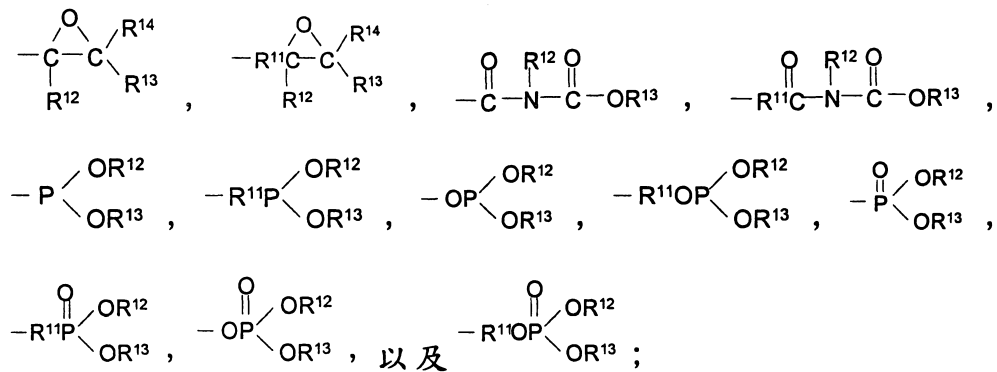
15 R⁷, R⁸, R⁹ 和 R¹⁰ 至少有一個是極性官能基，其餘的則是非極性官能基，且 R⁷, R⁸, R⁹ 和 R¹⁰ 可被鍵合在一起而形成一個飽和或不飽和之碳數為 1 至 20 的環狀基或碳數為 6 至 24 的芳香環；

20 該非極性官能基包括氫基；鹵基；線性或支鏈之碳數為 1 至 20 的烷基；線性或支鏈之碳數為 1 至 20 的鹵烷基；線性或支鏈之碳數為 1 至 20 的烯基；線性或支鏈之碳數為

- 1 至 20 的鹵烯基；線性或支鏈之碳數為 3 至 20 的炔基；
 線性或支鏈之碳數為 3 至 20 的鹵炔基；未以或以烷基、烯
 基、炔基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基或鹵炔基取代之碳數為
 3 至 12 的環烷基；未以或以烷基、烯基、炔基、鹵基、鹵
 5 烷基、鹵烯基或鹵炔基取代之碳數為 6 至 40 的芳香基；和
 未以或以烷基、烯基、炔基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基或鹵
 炔基取代之碳數為 7 至 15 的芳香烷基；

- 該極性官能基是種含有氧基、氮基、磷基、硫基、矽
 基和硼基中至少一個的非烴極性基，且係由下列所構成之
 10 族群中所選用者： OR^{12} ， $OC(O)OR^{12}$ ， $R^{11}OC(O)OR^{12}$ ，
 $C(O)R^{12}$ ， $R^{11}C(O)R^{12}$ ， $OC(O)R^{12}$ ， $R^{11}OC(O)R^{12}$ ，
 $(R^{11}O)_pOR^{12}$ ， $(OR^{11})_pOR^{12}$ ， $C(O)OC(O)R^{12}$ ，
 $R^{11}C(O)OC(O)R^{12}$ ， SR^{12} ， $R^{11}SR^{12}$ ， SSR^{12} ， $R^{11}SSR^{12}$ ，
 $S(=O)R^{12}$ ， $R^{11}S(=O)R^{12}$ ， $R^{11}C(=S)R^{12}$ ， $R^{11}C(=S)SR^{12}$ ，
 15 $R^{11}SO_3R^{12}$ ， SO_3R^{12} ， $R^{11}N=C=S$ ， NCO ， $R^{11}NCO$ ， CN ，
 $R^{11}CN$ ， $NNC(=S)R^{12}$ ， $R^{11}NNC(=S)R^{12}$ ， NO_2 ， $R^{11}NO_2$ ，





其中 R¹¹ 是個線性或支鏈之碳數為 1 至 20 的烷基；線
 5 性或支鏈之碳數為 1 至 20 的鹵烷基；線性或支鏈之碳數為
 1 至 20 的烯基；線性或支鏈之碳數為 1 至 20 的鹵烯基；
 線性或支鏈之碳數為 3 至 20 的炔基；線性或支鏈之碳數為
 3 至 20 的鹵炔基；未以或以烷基、烯基、炔基、鹵基、鹵
 10 烷基、鹵烯基或鹵炔基取代之碳數為 3 至 12 的環烷基；未
 以或以烷基、烯基、炔基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基或鹵炔
 基取代之碳數為 6 至 40 的芳香基；以及未以或以烷基、烯
 基、炔基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基或鹵炔基取代之碳數為
 7 至 15 的芳香烷基；

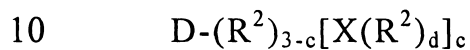
R¹²，R¹³ 和 R¹⁴ 各是個氫基；鹵基；線性或支鏈之碳數
 15 為 1 至 20 的烷基；線性或支鏈之碳數 1 至 20 的鹵烷基；
 線性或支鏈之碳數為 1 至 20 的烯基；線性或支鏈之碳數 1
 至 20 的鹵烯基；線性或支鏈之碳數為 3 至 20 的炔基；線
 性或支鏈之碳數為 3 至 20 的鹵炔基；未以或以烷基、烯基、
 炔基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基或鹵炔基取代之碳數為 3 至
 20 12 的環烷基；未以或以烷基、烯基、炔基、鹵基、鹵烷基、
 鹵烯基或鹵炔基取代之碳數為 6 至 40 的芳香基；未以或以

烷基、烯基、炔基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基或鹵炔基取代之碳數為 7 至 15 的芳香烷基；或烷氧基、鹵烷氧基、碳氧基、鹵碳氧基；和

p 是個 1 到 10 的整數。

- 5 2. 如申請專利範圍第 1 項所述之含有極性官能基之環烯烴聚合物的製備方法，其中該第一共觸媒具有一未共享電子對，用以當作電子施體，並以下列化學式 2 或化學式 3 表示：

化學式 2



其中

D 是個第 15 族的元素；

c 是個 0 到 3 的整數；

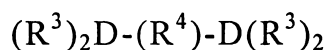
X 是個氧、硫、氮或矽；

- 15 d 在 X 是個氧或硫時為 1，在 X 是個氮原子時為 2；或在 X 是個矽時為 3；

20 R^2 是個氫；線性或支鏈之碳數為 1 至 20 的烷基、烷氧基、烯丙基、烯基或乙烯基；未以或以烴基取代之碳數為 3 至 12 的環烷基；未以或以烴基取代之碳數為 6 至 40 的芳香基；未以或以烴基取代之碳數為 7 至 15 的芳香烷基；碳數為 3 至 20 的炔基；三(線性或支鏈之碳數為 1 至 10 的烷基)矽烷基或三(線性或支鏈之碳數為 1 至 10 的烷氧基)矽烷基；三(未以或以烴基取代之碳數為 3 至 12 的環烷基)矽烷基；三(未以或以烴基取代之碳數為 6 至 40 的芳香基)

- 矽烷基；三(未以或以烴基取代之碳數為 6 至 40 的芳香氧基)矽烷基；三(線性或支鏈之碳數為 1 至 10 的烷基)矽氧基；三(未以或以烴基取代之碳數為 3 至 12 的環烷基)矽氧基；或三(未以或以烴基取代之碳數為 6 至 40 的芳香基)矽氧基，其中所有這些取代基可由一線性或支鏈鹵烷基或鹵基取代；

化學式 3



其中

- 10 D 是個第 15 族的元素；
 R^3 如化學式 2 中 R^2 之定義；

- 15 R^4 是個線性或支鏈之碳數為 1 至 5 的烷基、烯基或乙炔基；未以或以烴基取代之碳數為 3 至 12 的環烷基；未以或以烴基取代之碳數為 6 至 20 的芳香基；或未以或以烴基取代之碳數為 7 至 15 的芳香烷基。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之含有極性官能基之環烯烴聚合物的製備方法，其中該第二共觸媒是個由以下化學式 4 表示的鹽：

化學式 4

- 20 $[陽離子]_a[陰離子]_b$

其中

陽離子係從質子；第 1 和 2 族金屬之陽離子；和含有這些陽離子之有機基所構成之族群中所選用者，且第一共觸媒之有機化合物的未共享電子對可鍵合到其上；

陰離子是個能跟預觸媒之金屬 M 弱配位的陰離子，且其係從下列所構成之群組中所選用者：未以或以鹵原子取代的硼酸鹽、鋁酸鹽、六氟化銻、六氟化磷、六氟化砷、過氟乙酸鹽、過氟丙酸鹽、過氟丁酸鹽、過氟酸鹽、對-甲

5 苯亞磺酸鹽、全氟磺酸鹽、苯硼酸鹽、以及碳硼烷；

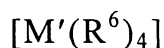
a 和 b 分別是用以確定可讓陽離子及陰離子被電中和及使電荷均衡的陽離子及陰離子數。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之含有極性官能基之環烯烴聚合物的製備方法，其中含有化學式 4 之陽離子的有機基係從下列構成之群組中所選用者：銨 $[\text{NH}(\text{R}^5)_3]^+$ 、 $[\text{NH}_2(\text{R}^5)_2]^+$ 、 $[\text{NH}_3(\text{R}^5)_1]^+$ 、和 $[\text{N}(\text{R}^5)_4]^+$ ；磷 $[\text{PH}(\text{R}^5)_3]^+$ 、 $[\text{PH}_2(\text{R}^5)_2]^+$ 、 $[\text{PH}_3(\text{R}^5)_1]^+$ 、和 $[\text{P}(\text{R}^5)_4]^+$ ；碳 $[\text{C}(\text{R}^5)_3]^+$ ； $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ ； $[\text{Ag}]^+$ ；和 $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ ，其中 R^5 是個線性或支鏈之碳數為 1 至 20 的烷基；以鹵基取代的烷基或矽烷基；未

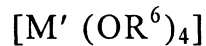
10 以或以烴基取代之碳數為 3 至 12 的環烷基；以鹵基取代的環烷基或矽環烷基；未以或以烴基取代之碳數為 6 至 40 的芳香基；以鹵基取代的芳香基或矽芳香基；未以或以烴基取代之碳數為 7 至 15 的芳香烷基；或以鹵基取代的芳香烷基或矽芳香基。

20 5. 如申請專利範圍第 3 項所述之含有極性官能基之環烯烴聚合物的製備方法，其中化學式 4 的硼酸鹽或鋁酸鹽是個由下列化學式 4a 或 4b 表示的陰離子：

化學式 4a



化學式 4b



其中

M' 是硼或鋁；

- 5 R⁶ 是個鹵基；未以或以鹵原子取代的線性或支鏈之碳數為 1 至 20 的烷基或烯基；未以或以鹵基取代之碳數為 3 至 12 的環烷基；未以或以烴基取代之碳數為 6 至 40 的芳香基；以線性或支鏈之碳數為 3 至 20 的三烷矽氧基或線性或支鏈之碳數為 18 至 48 的三芳矽氧基取代之碳數為 6 至 10 40 的芳香基；或未以或以鹵基取代之碳數為 7 至 15 的芳香烷基。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之含有極性官能基之環烯烴聚合物的製備方法，其中該有機溶劑係從二氯甲烷、二氯乙烷、甲苯、氯苯及其混合物所構成之族群中所選用者。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之含有極性官能基之環烯烴聚合物的製備方法，其中以該單體溶液中所含的單體總重量為準，該有機溶劑的重量為該單體重量的百分之 50 至百分之 400。

- 20 8. 如申請專利範圍第 1 項所述之含有極性官能基之環烯烴聚合物的製備方法，其中以該單體溶液中所含的單體總重量為準，該有機溶劑的重量為該單體重量的百分之 50 至百分之 200。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之含有極性官能基之環

烯烴聚合物的製備方法，其中係在 80 至 170 °C 溫度條件下進行聚合反應。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之含有極性官能基之環烯烴聚合物的製備方法，其中係在 8 至 150 °C 溫度條件下進行聚合反應。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述之含有極性官能基之環烯烴聚合物的製備方法，其中該觸媒混合物包含有一種金屬觸媒複合物，其含有一種以該預觸媒和該第一共觸媒製成的陽離子複合物，以及一種以該第二共觸媒製成的陰離子複合物。

12. 如申請專利範圍第 1 項所述之含有極性官能基之環烯烴聚合物的製備方法，其中以 1 莫耳含有第 10 族過渡金屬的該預觸媒為準，該觸媒混合物包含有 1 至 3 莫耳的第一共觸媒，該第一共觸媒則包含有其內含有該第 15 族元素的有機化合物；以及 1 至 2 莫耳能提供陰離子和與該預觸媒的金屬弱配位的第二共觸媒。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述之含有極性官能基之環烯烴聚合物的製備方法，其中以該第 10 族過渡金屬化合物為基礎，該觸媒混合物對該單體溶液中所含之單體的莫耳比係在 1：2,500 至 1：100,000 的範圍內。

14. 如申請專利範圍第 1 項所述之含有極性官能基之環烯烴聚合物的製備方法，其中該降冰片烯基化合物的極性官能基包括一酯基及一乙醯基。

15. 如申請專利範圍第 1 項所述之含有極性官能基之

環烯烴聚合物的製備方法，其中該單體溶液更包含有一種未含極性功能基的環烯烴化合物。

16. 如申請專利範圍第 15 項所述之含有極性官能基之環烯烴聚合物的製備方法，其中以該單體溶液中所含的總單體為準，該未含極性官能基之環烯烴化合物的莫耳比為 30%。

17. 如申請專利範圍第 1 項所述之含有極性官能基之環烯烴聚合物的製備方法，其中含有極性官能基的該環烯烴聚合物包括一種由一含有極性官能基之環烯烴單體構成的均聚物，一種由若干含有不同極性官能基之環烯烴單體構成的共聚物，一種由若干含有一極性官能基之環烯烴單體以及若干未含有極性官能基之環烯烴單體構成的共聚物。

18. 如申請專利範圍第 1 項所述之含有極性官能基之環烯烴聚合物的製備方法，其中含有極性官能基之該環烯烴聚合物的分子量係介於 100,000 至 1,000,000 之範圍內。

19. 一種光學異向性薄膜，包含有一種含有極性官能基的環烯烴聚合物，該聚合物係以申請專利範圍第 1 項所述之方法製備，且其分子量(Mw)為 100,000 至 1,000,000；

20 其中該光學異向性薄膜具有 70 到 1000 nm 的如下列方程式 1 所定義之阻滯值(R_{th})；以及該光學異向性薄膜的折射率滿足下列方程式 3：

方程式 1

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$$

方程式 3

$$n_x \cong n_y > n_z$$

其中 n_x 是以 550 nm 波長所量測的平面之慢軸向的折射率；

5 n_y 是以 550 nm 波長所量測的一平面之快軸向的折射率；

n_z 是以 550 nm 波長所量測的厚度方向的折射率；和
 d 是薄膜厚度。

20. 如申請專利範圍第 19 項所述之光學異向性薄膜，
10 其中該光學異向性薄膜係於液晶顯示器中作為一負 C 板型光學補償薄膜使用。

21. 一種顯示裝置，包含有一如申請專利範圍第 19 項所述之光學異向性薄膜。

22. 如申請專利範圍第 1 項所述之含有極性官能基之
15 環烯烴聚合物的製備方法，其中，含有極性官能基之該降冰片烯基化合物具有超過 50 莫耳百分比(mole%)含量之環外橋接異構體。

23. 一種光學異向性薄膜，包含有一種含有極性官能基的環烯烴聚合物，該聚合物係以申請專利範圍第 22 項所述之方法製備，且其分子量(Mw)為 100,000 至 1,000,000；
20

其中，該光學異向性薄膜具有 70 到 1000 nm 的如下列方程式 1 所定義之阻滯值(R_{th})；以及該光學異向性薄膜的折射率滿足下列方程式 3：

方程式 1

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$$

方程式 3

$$n_x \cong n_y > n_z$$

其中 n_x 是以 550 nm 波長所量測的平面之慢軸向的折

5 射率；

n_y 是以 550 nm 波長所量測的一平面之快軸向的折射率

；

n_z 是以 550 nm 波長所量測的厚度方向的折射率；和

d 是薄膜厚度。