

公告本

申請日期	83.2.18
案 號	83101323
類 別	Int. Cl. (6) 5/18, (05F 2/12) 67

(以上各欄由本局填註)

307782

A4
C4

307782

(83101323)

發明 專利 說明 書

新型

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明 名稱	中 文	具撓性的環烯共聚物薄膜
	英 文	Flexible Cycloolefin Copolymer Film
二、發明 人	姓 名	1. 班 辛 瑟 (Cynthia Bennett) 2. 貝 麥 可 (Michael-Joachim Brekner) 3. 史 歐 特 (Otto Herrmann-Schoenherr) 4. 歐 法 蘭 (Frank Osan)
	籍 貫 (國籍)	1. - 4. 皆德國
	住、居所	1. 德國歐賽區威森路9號 Am Wiesenweg 9, D-55232 Alzey, Federal Republic of Germany 2. 德國法蘭克福區傑森街90號 Geisenheimerstrasse 90, D-60529 Frankfurt, Federal Republic of Germany 3. 德國班森區葛芬街15號 Grafenstrasse 15 D-64625 Bensheim.
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商赫斯脫化工廠股份有限公司 Hoechst Aktiengesellschaft
	籍 貫 (國籍)	德國
	住、居所 (事務所)	德國法蘭克福城6230號 6230 Frankfurt an Main 80, Federal Republic of Germany
	代 表 人 姓 名	安哈德·亞伯特 (Albrecht Engelhardt) 烏利希·特高 (Ulrich Tergau)

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

公告本

申請日期	83.2.18
案 號	83101323
類 別	Int. Cl. 6 5/18, (05F 21/00)

A4
C4

307782

307782

(以上各欄由本局填註)

(83101323)

發明 專利 說明 書

新型

一、發明名稱	中 文	具撓性的環烯共聚物薄膜
	英 文	Flexible Cycloolefin Copolymer Film
二、發明人	姓 名	1. 班辛瑟 (Cynthia Bennett) 2. 貝麥可 (Michael-Joachim Brekner) 3. 史歐特 (Otto Herrmann-Schoenherr) 4. 歐法蘭 (Frank Osan)
	籍 貫 (國籍)	1. - 4. 皆德國
	住、居所	1. 德國歐賽區威森路9號 Am Wiesenweg 9, D-55232 Alzey, Federal Republic of Germany 2. 德國法蘭克福區傑森街90號 Geisenheimerstrasse 90, D-60529 Frankfurt, Federal Republic of Germany 3. 德國班森區葛芬街15號 Grafenstrasse 15, D-64625 Bensheim, Federal Republic of Germany
	姓 名 (名稱)	4. 德凱海區哈特街27-29號 Hattersheimerstrasse 27-29, D-65779 Kelkheim i.T., Federal Republic of Germany
三、申請人	籍 貫 (國籍)	德國
	住、居所 (事務所)	德國法蘭克福城6230號 6230 Frankfurt an Main 80, Federal Republic of Germany
	代 表 人 姓 名	安哈德·亞伯特 (Albrecht Engelhardt) 烏利希·特高 (Ulrich Tergau)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明()¹

本發明係關於環烯烴共聚物之可撓性薄膜，此種薄膜之製法及其用途。

環烯烴共聚物具有下列對薄膜特別有利之性質：

- 高透明性(供光學應用)
- 良好介電性質(作為電容器電介質)
- 高軟化點，特別是在高環烯烴含量下(供高溫應用)及
- 良好氣體障壁(供包裝業上之應用)。

環烯烴共聚物之薄膜係為已知者。DD-A 224 538與DD-A 241 971係描述乙烯原冰片烯共聚物之澆鑄膜。

EP-A 0 384 694亦描述環狀共聚物之薄膜。但是，除了該原冰片烯共聚物之外，其中所指之其他環烯烴起始物質，是比較昂貴的，因而是具經濟價值的。

所有迄今已知之環烯烴共聚物之一項嚴重缺點，是其高脆性，其為薄膜處理上之問題，因為在捲繞及退繞作業期間，此種薄膜易於破裂。此種現象特別是顯示在供電容器電介質用之異常薄的薄膜上，其中該電容器之電容，係與薄膜厚度之平方成反比。一般環烯烴共聚物之此種極端薄的薄膜，不再能夠被處理。

因此，仍需要獲致一種可撓性環烯烴共聚物薄膜，其易於以薄膜進行處理，且其適合作為例如電容器電介質使用。同樣地，仍需要一種供較不易碎熱成形配件用之環烯烴共聚物薄膜，例如供包裝材料之製造，該包裝材料可趁熱時裝填物品，或被製成電絕緣物品。

目前已發現，具有特殊微結構之環烯烴共聚物，允許

五、發明說明² ()

製造具有特別高可撓性之經定向延伸環烯烴共聚物薄膜。根據核磁共振分析，此微結構為關於聚合物鏈中團塊微結構之排向性。其排向性之型式為未知。此特殊微結構之特徵是關於該環烯烴之相當高同排性。這會導致相對較高纏結密度，並允許機械鬆弛，其在巨觀上顯示脆性降低 (= 較高延展性)。機械能量可分佈於較大體積上；此材料不會太迅速地撕裂。

適合用以製造根據本發明薄膜之一些環烯烴共聚物，已經描述於EP-A-0 407 870，EP-A-0 503 422及DE-A 4036264中。此等專利說明書亦指出薄膜可製自此等原料。但是，此等專利說明書亦包括不適合用以製造根據本發明薄膜之環烯烴共聚物，因其太易碎，且因而未具有適當可撓性。關於製造具有特殊微結構之環烯烴共聚物之適當措施，並未描述於此等專利說明書中。

於下文中之適當可撓性，應明瞭係意謂該薄膜抵抗撓曲應力，特別是重複之撓曲應力，而不會破裂。根據本發明具有約100微米厚度之薄膜，會抵抗彎曲作用至少50次，較佳為至少100至200次。

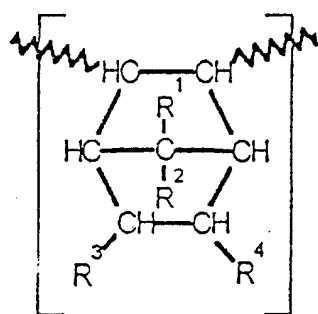
關於根據先前技藝薄膜之此種改良的可撓性，係由於該環烯烴共聚物及因而是其薄膜之經改良的延展性。只有在環烯烴共聚物在低於其玻璃轉移溫度(T_g)下顯示二次軟化，以致使該薄膜之機械 $\tan \delta$ ，在低於其玻璃轉移溫度50°C下為至少0.015時，此等聚合物才適合用以製造根據本發明之薄膜。此 $\tan \delta$ 值係允作根據本發明聚合物所需要

五、發明說明 (3)

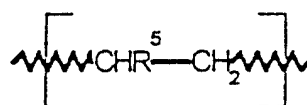
的微結構之可能證據。

此微結構之另一證據為其 ^{13}C -NMR 光譜。構成至少一層根據本發明薄膜之環烯烴共聚物，其 ^{13}C -NMR 光譜，除了其他差異以外，係在 42.2 ppm 處具有一個特徵吸收峰。

根據本發明之薄膜，其包括至少一層下述材料，此層主要係由一種環烯烴共聚物所構成，所謂“主要”意即達至少 90 重量%之程度，較佳為至少 95 重量%(以此層之重量為基準)，該共聚物包括重複單位(I)與(II)

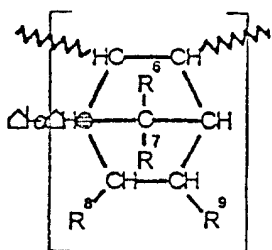


(I)

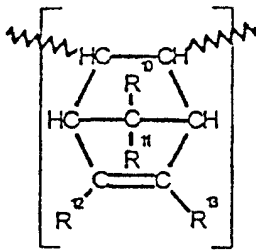


(II)

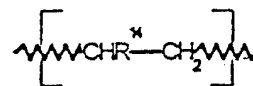
及若適當則包括(III)及/或(IV)及/或(V)



(III)



(IV)



(V)

其中(III)係不同於(I)，

R^1 至 R^5 為相同或不同，且為 H，芳基， C_1 - C_{10} -烷基，或

五、發明說明()⁴

C_3-C_{10} -環烷基，且
其中

R^6 至 R^{14} 為相同或不同，並具有 R^1 至 R^5 之意義，或為 C_2-C_{10} -次烷基或 C_3-C_{10} -環烯基，且其中基團配對 R^6/R^7 ， R^8/R^9 ， R^{10}/R^{11} 及/或 R^{12}/R^{13} ，於各情況中，係互相結合，且與彼等所結合之碳原子一起，成為 C_4-C_{10} -環烷基或 C_4-C_{10} -環烯基，其接著可被 $-C(R^1, R^2)-$ 基團橋接，其中 R^1 與 R^2 具有上文對於 R^1 至 R^5 所予之意義。

R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 及 R^5 較佳為氫。

於本發明之一項較佳具體實施例中，係使用含有至少兩個雙鍵之單體，意即 R^6 至 R^{14} 基團中至少一個為未飽和。長鏈分枝作用（經由此二烯單體之第二個雙鍵，併入一個側鏈）可經由聚合反應條件之適當選擇而達成（例如，足夠長之反應時間，以達成高轉化率）。此種聚合物適於製造吹膜。另一方面，若此聚合反應條件係經選擇，以致使未經反應之雙鍵留在聚合物中，意即 R^6 至 R^{14} 基團中有一個或多個為未飽和，此等雙鍵可用於隨後之分枝作用或用於交聯作用，例如用以固定薄膜或熱成形配件之尺寸，或者用於化學改質。

式(I)重複單位於環烯烴共聚物中之含量，為5-95莫耳%，較佳為20-70莫耳%。式(II)重複單位於環烯烴共聚物中之含量，為95-5莫耳%，較佳為30-80莫耳%。式(III)重複單位並非必須存在，因此，包含在此聚合物中之量為0-5莫

五、發明說明 (5)

耳%，較佳為0-3莫耳%。式(IV)重複單位同樣並非必須存在，因此，包含在此聚合物中之量為0-5莫耳%，較佳為0-3莫耳%。式(V)重複單位同樣並非必須存在，因此，包含在此聚合物中之量為0-5莫耳%，較佳為0-3莫耳%。所有上述莫耳%數據，均與所採用之環烯烴共聚物之重量有關。重複單位(I)、(II)、(III)、(IV)及(V)之全部莫耳%含量之總和為100莫耳%。

結構(I)、(II)、(III)、(IV)及(V)之莫耳含量，會影響所形成環烯烴共聚物之玻璃轉移溫度(T_g)。於僅包含式(I)與(II)重複單位之共聚物中，其中(II)為乙烯，(I)之莫耳含量為25莫耳%，會導致 T_g 為約50°C；(I)之莫耳含量為65重量%，會導致 T_g 為約200°C。其他單體組成具有類似性質，意即較高莫耳含量之式(I)重複單位，會導致較高玻璃轉移溫度。

對於根據本發明之可撓性薄膜而言，玻璃轉移溫度為50-250°C，特別是80-200°C，係為轉佳者。

一些經選擇的經架橋金屬雙伍圓觸媒系統，例如描述於DE-A 40 36 264及EP-A 0 407 870中者，均可用於此聚合物之製備。觸媒及聚合反應條件之選擇，對於達成根據本發明之微結構，是很重要的。甲基鋁氧烷/消旋-二甲基矽烷基-雙-(1-茚基)-二氯化鋇或甲基鋁氧烷/異次丙基-(環戊二烯基)-(1-茚基)-二氯化鋇系統，已經證實是合適的。但是，其他觸媒亦適合用以製備此聚合物，只要能獲得根據本發明之微結構即可。未能導致所期望微結構之觸媒，其

五、發明說明 (6)

中一種實例為二苯基亞甲基-(環戊二烯基)-(9-蒽基)-二氯化銨。此環烯烴共聚物最好是以 DE-A 40 36 264 中所述之方法製備。此處較佳係按照一種程序，其中係先將環烯烴及烯烴引進聚合反應器中，添加已溶解或經懸浮之觸媒系統，並使混合物升至反應溫度。單體於此聚合物中之摻入比例，及因而是此聚合物之玻璃轉移溫度，均可經由反應溫度之適當選擇，而加以控制。最好在聚合反應期間，將經常為氣態之烯烴之壓力保持恒定，以達成均勻摻入速率。當反應已結束時，使觸媒失活，例如藉添加一種醇，再與聚合體分離。

根據本發明之微結構，可經由機械 $\tan \delta$ 之溫度過程或藉其 ^{13}C -NMR 光譜證實。此機械 $\tan \delta$ (亦稱為機械損耗因子) 之溫度過程，可提供關於機械鬆弛程序之訊息，意即主要軟化點(玻璃轉移)及二次軟化點。此機械 $\tan \delta$ 可藉許多振盪方法測定，例如扭擺或交替式負載研究(參閱 Ch. Firitzsche, “於塑膠上之扭力振動度量”，於 Kunststoffe(塑膠)期刊中，第 21 卷，第 2 期(1974)，第 17-24 頁)。介電損耗因子之度量，較不能夠在關於測定聚烯烴之機械鬆弛上獲致結論，因其極性太低。此振盪研究必須在未經定向延伸之試樣上進行。若此試樣已被定向延伸，則必須在究之前，使其各向同性化，意即必須消除其定向延伸。此各向同性化作用，可在高於其 T_g 約 20°C 之溫度下，藉熱處理至少 30 分鐘而達成。亦可以未經定向延伸之射出成型棒，作為薄膜試樣之熱處理之替代物，該射出成型棒亦可製自此

五、發明說明()⁷

聚合物，並可作為度量試樣使用。若一薄膜試樣包含其他層或添加劑，其量大於2重量%，則應度量其 ^{13}C -NMR光譜，而非其機械 $\tan \delta$ 。

具有及未具有本發明必須的特殊微結構之聚合物，其機械 $\tan \delta$ 之溫度過程，係示於圖1、2及3中。具有此特殊微結構之聚合物，在其玻璃轉移溫度至低於 0°C 間之範圍內，具有較高值，意即具有此特殊微結構之試樣，在此溫度範圍內，具有經改良之延展性。具有本發明必須的特殊微結構之聚合物，其特徵是，在低於其玻璃轉移溫度 50°C 之溫度下，具有機械 $\tan \delta$ 值大於0.15，較佳係大於0.018。大於0.1之數值，不再是可實用的。

由於根據本發明薄膜增加之延展性，故其具有增加之可撓性及/或斷裂伸長率。事實上已知薄膜之可撓性及斷裂伸長率，亦可藉定向延伸而增加。因此，一種未根據本發明之經定向延伸薄膜，與一種根據本發明之經較少定向延伸之薄膜作比較，前者可具有較高可撓性及/或斷裂伸長率。但是，在將具有相同厚度、相同定向延伸程度，相同莫耳組成及相同 T_g 之薄膜，互相作比較時，根據本發明之薄膜與未根據本發明之環烯烴共聚物薄膜比較，將總是具有較高可撓性及斷裂伸長率。

根據本發明之微結構，會在其 ^{13}C -NMR光譜上，造成一些特徵吸收峰。圖4顯示一種具有根據本發明微結構之原冰片烯與乙烯之環烯烴共聚物之典型光譜；為比較起見，圖5係顯示一種未具有根據本發明微結構之環烯烴共聚

五、發明說明(⁸)

物之光譜。此光譜顯示一些共同吸收峰及其差異，此差異可能是歸因於此等聚合物之不同立體組織(“排向性”)。此特殊微結構會造成一些特徵吸收峰：

共同吸收峰	特徵吸收峰
(ppm)	(ppm)
47.5	48.8
46.8	47.7
41.7	42.2
	41.3
32.8	33.1
30.1	31.5
	28.0

由於個別吸收峰之位置，會以光譜記錄條件為函數而稍微改變，故在所有光譜中共同之吸收峰，可充作參考點。特定吸收峰之高度，係根據其單體組成而改變，但其位置則為其特徵。於28.0，31.5，33.1，41.3，42.2，47.7及48.8ppm處之吸收峰，對於根據本發明之微結構而言，係為不含糊的。(所指之吸收峰，係為該特殊微結構之特徵，但此光譜通常亦含有其他吸收峰)。添加劑或雜質，會在光譜中導致額外吸收峰。因此，根據本發明所採用之聚合物，其光譜亦可能含有額外吸收峰。

對於某一特定的定向延伸程度而言，與相應的具有不

五、發明說明 (9)

同微結構或無微結構之環烯烴共聚物之薄膜比較下，本發明之優點在於上述微結構會賦予較具可撓性之薄膜。

於一項較佳具體實施例中，此薄膜係包含微細惰性粒子，此粒子會改良其滑動及捲繞性質。此種粒子（其可包含 0-1% 之量），例如： SiO_2 ， Al_2O_3 ，具有至少 30 重量 % SiO_2 含量之矽酸鹽，非晶質與結晶性氧化鋁礦物，鋁矽酸鹽，Mg、Zn、Zr 及 Ti 之氧化物，Ca、Mg 及 Ba 之硫酸鹽，Li、Na 及 Ca 之磷酸鹽（包括單氫鹽類及二氫鹽類），Li、Na 及 K 之苯甲酸鹽，Ca、Ba、Zn 及 Mn 之對苯二甲酸鹽，Mg、Ca、Ba、Zn、Cd、Pb、Sr、Mn、Fe、Co 及 Ni 之鈦酸鹽，Ba 與 Pb 之鉻酸鹽，碳（例如碳黑或石墨），玻璃（玻璃粉與玻璃珠），Ca 與 Mg 之碳酸鹽，螢石，Zn 與 Mo 之硫化物，有機聚合體物質，例如聚四氟乙烯 / 聚乙烯，滑石，氟化鋰及有機酸之 Ca、Ba、Zn 及 Mn 鹽。

此薄膜亦可包含適當添加劑，例如，安定劑、潤滑劑或抗氧化劑。供聚烯烴（例如聚乙烯或聚丙烯）使用之添加劑，原則上亦適用於此環烯烴共聚物薄膜。可採用之 UV 安定劑為例如吸收劑，譬如羥基苯基苯并三唑類、羥基二苯甲酮類、甲脒或苯亞甲基 - 樟腦；中止劑，例如桂皮酸酯或鎳螯合劑；自由基捕集劑，例如立體阻礙酚類；過氧化氫 - 破壞劑，例如含硫化化合物之鎳錯合物或鋅錯合物，或 HALS 型式之光安定劑，及其混合物。可使用之潤滑劑為例如：脂肪酸與酯類、醯胺類及其鹽類，矽酮類或蠟類，例如 PP 蠟或 PE 蠟。可添加之抗氧化劑為例如自由基捕集

五、發明說明 (10)

劑，例如經取代酚類與芳香胺類，及/或過氧化物-破壞劑，例如亞磷酸鹽、麟酸鹽及硫基化合物。

根據本發明之薄膜，可為單層或多層薄膜。至少一層主要係包括上述環烯烴共聚物，所謂“主要”，意即達至少85重量%之程度，較佳係達90-100重量%之程度。單層膜為較佳具體實施例。

於另一種較佳具體實施例中，根據本發明之主層係帶有一或兩個薄聚合物頂層，此頂層比主層具有較低玻璃轉移溫度，較佳為較低至少20°。環烯烴共聚物為作為頂層之特佳材料，但此等頂層不必具有該特殊微結構。

此薄膜可經塗佈，以修改其性質。

根據本發明之薄膜，可包含其他可相容或不可相容之聚合物，以改良其性質。此等聚合物可形成個別層或與環烯烴共聚物混合。此種聚合物之實例為：聚乙烯，聚丙烯，聚甲基丁-1-烯，聚(4-甲基戊-1-烯)，聚丁-1-烯與聚苯乙烯，聚氯乙烯，聚二氯亞乙烯，聚氯乙烯，聚四氯乙烯，聚氯丁二烯，聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸酯，聚丙烯醯胺，聚丙烯腈，丙烯腈/丁二烯/苯乙烯基聚物，丙烯腈/苯乙烯共聚物及丙烯腈/苯乙烯/丙烯酸酯共聚物，聚乙烯醇，聚醋酸乙烯酯，聚硬脂酸乙烯酯，聚苯甲酸乙烯酯，聚馬來酸乙烯酯，聚乙烯基縮丁醛，聚烯丙基苯二甲酸酯，聚烯丙基三聚氰胺，上述單體之共聚物，例如乙烯/醋酸乙烯酯共聚物，聚氧化乙烯，及雙-縮水甘油醚之聚合物，聚甲醛，聚氧化乙烯，及聚甲醛/氧化乙烯共單體，聚

五、發明說明 (11)

苯醚聚合物，聚碳酸酯，聚砜類，聚胺基甲酸酯，尼龍 6，尼龍 66，尼龍 11 及尼龍 12，聚對苯二甲酸乙二酯，聚對苯二甲酸丁二酯與聚對苯二甲酸 1,4-二羥甲基環己烷酯，聚萘酸乙二酯(PEN)，聚萘酸二苯甲酸乙二酯(PENBB)，酚-甲醛樹脂與三聚氰胺-甲醛樹脂，纖維素，丙酸酯纖維素與纖維素醚及蛋白質。

此薄膜可藉各種方法製成。自溶液進行澆鑄是可行的，但熱塑性加工一般而言是較有利的。薄片之壓製，特別適於實驗使用，但連續程序，例如壓出或壓延，對工業生產而則更具經濟性。

經壓出之薄膜，可被製成管或平坦薄膜。共壓出可適當地用以製造多層薄膜。

此薄膜常被定向延伸，以進一步改良其機械性質。其係藉延伸作業達成。延伸溫度應權宜地在下述溫度範圍中，從低於其玻璃轉移溫度 40°C ($T_g - 40^{\circ}\text{C}$)，至高其玻璃轉移溫度 50°C ($T_g + 50^{\circ}\text{C}$)。此定向延伸石為單軸或雙軸。

高於 T_g 之延伸溫度，適於工業生產，因可達成較高延伸速度，故其允許較快生產作業。溫度、延伸速率及延伸比，必須互相調整，以致使薄膜不會撕裂。延伸速度較佳為 1-500,000%/分鐘。於縱向與橫向上之延伸比，在各情況中為 1.1:1-10:1，較佳為 1.5:1-4:1。面積延伸比，較佳應為 3-20。

若延伸作業係在高於 T_g 下進行，則最好在已進行延伸後，使薄膜快速冷卻至低於 T_g 。否則，會有該定向延伸因

五、發明說明 (¹²)

鬆弛作用而損失之危險。與具可撓性之聚合物比較，此處理措施對非晶形聚合物是較重要的。

於雙軸定向延伸之情況中，此延伸作業可同時或連續進行。拉幅機方法，以及同時延伸機，均適用於平坦薄膜。管型薄膜係藉充氣及同時縱向抽取，進行雙軸定向延伸。

經定向延伸之非晶形薄膜，可作為收縮膜使用。

未經定向延伸或僅稍微經定向延伸之薄膜，可用以製造熱成形配件。

此薄膜之表面可經改質，以達成例如黏著促進或可印刷能力或抗靜電或抗黏著性質。此種改質作用，可藉處理方法(例如電暈、火焰、電漿或氧化處理)，或藉由塗敷得自溶液或分散液之塗料而達成。

於下文中藉助於實例，更詳細地說明本發明。

實例

於下述實例中，使用丁列分析方法。

玻璃轉移溫度(T_g)係以DSC圖中熱容量上之突然增加測得。此DSC圖係使用Perkin-Elmer DSC 7記錄。

黏度數(VN)係根據DIN 53 728，在十氫萘中，於135°C下測定。

彎曲反轉數係使用一種得自Frank GmbH之交替彎曲試驗機，於500次交替彎曲/分鐘及150克荷重下，對170毫米×15毫米子之試樣進行測定。所示之數值為5次度量之平均值

五、發明說明 (¹³)

。

薄膜之機械性質，係於100毫米夾持長度下，對15毫米寬試樣，使用得自Zwick公司之拉力試驗機1445進行研究。拉伸E模數係於0.3至0.5%伸長率範圍中，於10毫米/分鐘之伸長速度下測定。撕裂強度與斷裂伸長率，係於100毫米/分鐘下測定。

實例1

一種具有本發明必須的特殊微結構之聚合物之製備：

在一個具有攪拌器之乾淨且乾燥的75 dm³聚合反應器中，充填氮氣，然後充填乙烯，及在70℃下引進25,000克原冰片烯熔融物。於攪拌時，將反應器保持在70℃溫度下，並強制15巴之乙烯(增加之壓力)進入其中。

接著，將580 cm³甲基鋁氧烷之甲苯溶液(MAO溶液，10.1重量%甲基鋁氧烷，分子量1300克/莫耳，根據低溫測定法)計量加入反應器中，並將混合物在70℃下攪拌15分鐘，藉裝滿方式，使乙烯壓力保持在15巴下。與此平行進行的是，將3000毫克消旋-二甲基矽烷基-雙-(1-茚基)-二氯化鋯(金屬雙伍圓觸媒)溶於1000毫升MAO溶液(濃度與品質如上)中，並藉由留置15分鐘而預活化。然後使聚合反應在70℃下進行220分鐘，同時攪拌(750 rpm)，藉裝滿方式，使乙烯壓力保持在15巴下。然後將反應器之內容物迅速排至一個經攪拌容器中，於該容器中已預先引進200 cm³異丙醇。將此混合物分散在500 dm³丙酮中，並攪拌10分鐘，然

五、發明說明 (¹⁴)

後濾出懸浮之聚合物固體。

然後將已濾出之聚合物，加至2份3N鹽酸與1份乙醇之200 dm³混合物中，並將此懸浮液攪拌2小時。然後再一次濾出聚合物，以水洗滌至中性，於80°C及0.2巴下乾燥15分鐘。獲得產物量為5100克。於此產物上度量出90 cm³/g之黏度數及147°C之玻璃轉移溫度(T_g)。

使用400 MHz NMR儀器(Bruker AM 400)，記錄此聚合物在六氯丁二烯與四氯乙烷-D2中之溶液之¹³C-NMR光譜。如由圖4可見及者，此光譜在28.0，31.5，33.1，41.3，42.2，47.7及48.8ppm處，具有特徵吸收峰。

實例2，3及4

具有本發明必須的特殊微結構之其他聚合物之製備：

以類似實例1之方法，製備聚合物，使用異次丙基-(環戊二烯基)-(1-茚基)-二氯化鋇，替代消旋-二甲基矽烷基基-雙-(1-茚基)-二氯化鋇，作為實例2中之金屬雙伍園觸媒。於實例3中使用消旋-二甲基矽烷基-雙-(1-茚基)-二氯化鋇，並於實例4中使用雙(1-茚基)-二氯化鋇。

表1摘錄所改變之反應條件。

於其¹³C-NMR光譜中，表現該微結構特徵之位於28.0，31.5，33.1，41.3，42.2 47.7及48.8 ppm處之吸收峰，亦存在於此處。

15
五、發明說明 ()

表1

實例	原冰片 烯之量	溫度	乙烯 壓力	金屬雙 伍圓 之量	觸媒 溶液	時間	產量	T _g	VN
	(g)	(°C)	(bar)	(mg)	(ml)	(min)	(g)	(°C)	(cm ³ /g)
2	22000	70	6	150	1000	60	4700	179	75
3	22000	70	5	1000	1000	120	6200	178	89
4	22000	70	6	280	1000	60	3400	119	53

實例5與6(比較實例)

一種未具有本發明必須的特殊微結構之聚合物之製備：

類似實例1，製備未具有特殊微結構之聚合物。替代消旋-二甲基矽烷基-雙-(1-茚基)-二氯化鋇，使用二苯基亞甲基-(環戊二烯基)-(9-蒈基)-二氯化鋇(實例5)與異次丙基-(環戊二烯基)-(9-蒈基)-二氯化鋇(實例6)，作為金屬雙伍圓觸媒。

表2摘述其反應條件。根據實例5聚合物之¹³C-NMR光譜，係示於圖5中。表現該特殊微結構特徵之位於28.0，31.5，33.1，41.3，42.2，47.7及48.8ppm處，之吸收峰，係不存在。

表2

實例	原冰片 烯之量	溫度	乙烯 壓力	金屬雙 伍圓 之量	觸媒 溶液	時間	產量	T _g	VN
	(g)	(°C)	(bar)	(mg)	(ml)	(min)	(g)	(°C)	(cm ³ /g)
5	22000	50	15	1000	1000	80	5500	144	163
6	22000	70	2.5	38	1000	120	4100	181	142

五、發明說明 (16)

實例7

將得自實例1至5之聚合物，在薄片壓製機中，於250°C下壓製成1毫米厚薄片。自此等薄片切割50毫米×10毫米大小之試樣。使用扭擲裝置(Ziwick；參考圖1、2及3)測定其機械 $\tan \delta$ 之溫度依存性。其結果摘錄於表3中。

表3

實例	T _g	特殊微結構	T _g -50°C	於T _g -50°C下 之 $\tan \delta$
	(°C)		(°C)	
1	147	yes	97	0.022
2	179	yes	129	0.024
3	178	yes	128	0.021
5	145	no	95	0.010
6	181	no	131	0.011

實例8

一種具有本發明必須的特殊微結構之未經定向延伸薄膜之製造：

將得自實例1之聚合物，在薄片壓製機中，於250°C下壓製成350微米厚薄膜。此薄膜為透明且無色的，並於捲曲一次時破裂。此薄膜之機械性質為：

E模數 2.6 GPa

撕裂強度 50 MPa

斷裂伸長率 3 %

五、發明說明(17)

實例9(比較實例)

一種未具有本發明必須的特殊微結構之未經定向延伸薄膜之製造：

得自實例5之聚合物，在薄片壓製機中，於250°C下壓製成320微米厚之薄膜。此薄膜為透明且為無色的，並於捲曲一次時破裂。此薄膜之機械性質為：

E模數	2.6 GPa
撕裂強度	30 MPa
斷裂伸長率	2 %

實例10

一種具有本發明必須的特殊微結構之經定向延伸薄膜之製造：

將得自實例8之未經定向延伸薄膜，於一種薄膜延伸裝置(得自Brückner, Siegsdorf之Karo III)中，在180°C下，於各情況中，以1.8之因數，進行縱向與橫向延伸。此薄膜之機械性質為：

E模數	3.2 GPa
撕裂強度	60 MPa
斷裂伸長率	2 %
彎曲反轉數	206

實例11

一種具有本發明必須的特殊微結構之相對較高度定向延伸

五、發明說明 (18)

薄膜之製造：

首先將得自實例 8 之未經定向延伸薄膜，於實例 10 中所述之薄膜延伸裝置中，在 180℃ 下，於約 100%/分鐘之延伸速率下，以縱間及橫向進行延伸，於各情況中之因數為 1.1。然後在 125℃ 下，於 25%/分鐘之延伸速率下，以縱向及橫向進行進一步延伸，於各情況中之因數為 2.0。此薄膜之機械性質為：

E模數	3.2 GPa
撕裂強度	89 MPa
斷裂伸長率	26 %
彎曲反轉數	4000

實例 12 與 13 (比較實例)

未具本發明有必須的特殊微結構之經定向延伸薄膜之製造：

將得自實例 9 之未經定向延伸薄膜，以類似實例 10 之方法，於縱向與橫向進行延伸，於各情況中係以各種不同延伸因數進行(實例 12 與 13)。其機械性質為：

	實例 12	實例 13
延伸因數		
(縱向與橫向；各別)	1.8	2.3
E模數	3.6 GPa	3.6 GPa
撕裂強度	37 MPa	47 MPa
斷裂伸長率	2 %	2 %

19

800

實例 14

一種熱成形配件之製造：

將得自實例 7 之薄膜，於一種真空熱成形機器中，加熱至約 180 °C，然後在一個冷的熱成形模具中，製成圓錐形尺寸安定之杯狀物。

實例 15(比較實例)

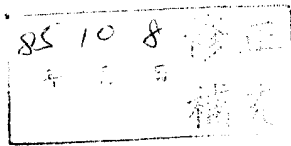
以類似實例 14 之方法，將得自實例 9 之薄膜熱成形。當使此杯狀物站立時，於扭結點撕裂。

裝

訂

線

五、發明說明 ()



專利申請案第83101323號

ROC Patent Appln. No.83101323

中文圖式簡要說明 - 附件(一)

Brief Description of Drawings in Chinese - Encl.(I)

(民國 85 年 10 月 8 日送呈)

(Submitted on October 8, 1996)

圖式之簡要說明

圖 1 係顯示具有及未具有本發明特殊微結構聚合物之機械損耗因子($\tan \delta$)的溫度過程，其中橫座標係表溫度($^{\circ}\text{C}$)，縱座標係表機械損耗因子($\tan \delta$)。

圖 2 係顯示具有及未具有本發明特殊微結構聚合物之機械損耗因子($\tan \delta$)的溫度過程，其中橫座標係表溫度($^{\circ}\text{C}$)，縱座標係表機械損耗因子($\tan \delta$)。

圖 3 係顯示具有及未具有本發明特殊微結構聚合物之機械損耗因子($\tan \delta$)的溫度過程，其中橫座標係表溫度($^{\circ}\text{C}$)，縱座標係表機械損耗因子($\tan \delta$)。

圖 4 係顯示具有本發明微結構之原冰片烯與乙烯的環烯烴共聚物的 ^{13}C -NMR 光譜。

圖 5 係顯示不具本發明微結構之環烯烴共聚物的 ^{13}C -NMR 光譜。

(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：具撓性的環烯共聚物薄膜)

本發明係關於一種可撓性單層或多層未經定向延伸或經單軸或雙軸定向延伸之薄膜，其中至少一層係包括一種環烯烴共聚物，其中該環烯烴共聚物，在低於其玻璃轉移溫度 50°C 下，係具有大於或等於 0.015 之機械損耗因子 ($\tan \delta$)。

英文發明摘要(發明之名稱：Flexible Cycloolefin Copolymer Film)

The invention relates to a flexible single- or multilayer non-oriented or mono- or biaxially oriented film in which at least one layer comprises a cycloolefin copolymer, wherein the cycloolefin copolymer has a mechanical loss factor ($\tan \delta$) of ≥ 0.015 at 50°C below the glass transition temperature.

附註：本案已向 德國(地區)申請專利、申請日期 1993年2月12日 案號：P 43 04 309.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

307782

公告本

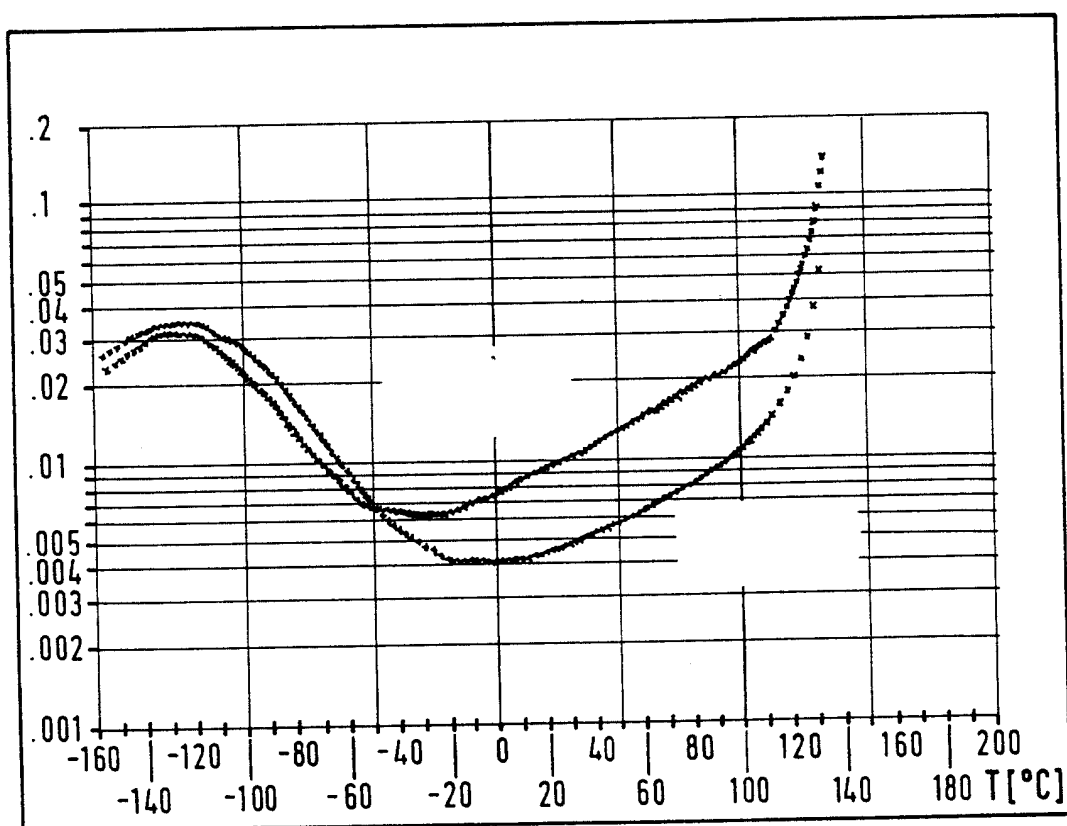


圖 1

307782

公 告 本

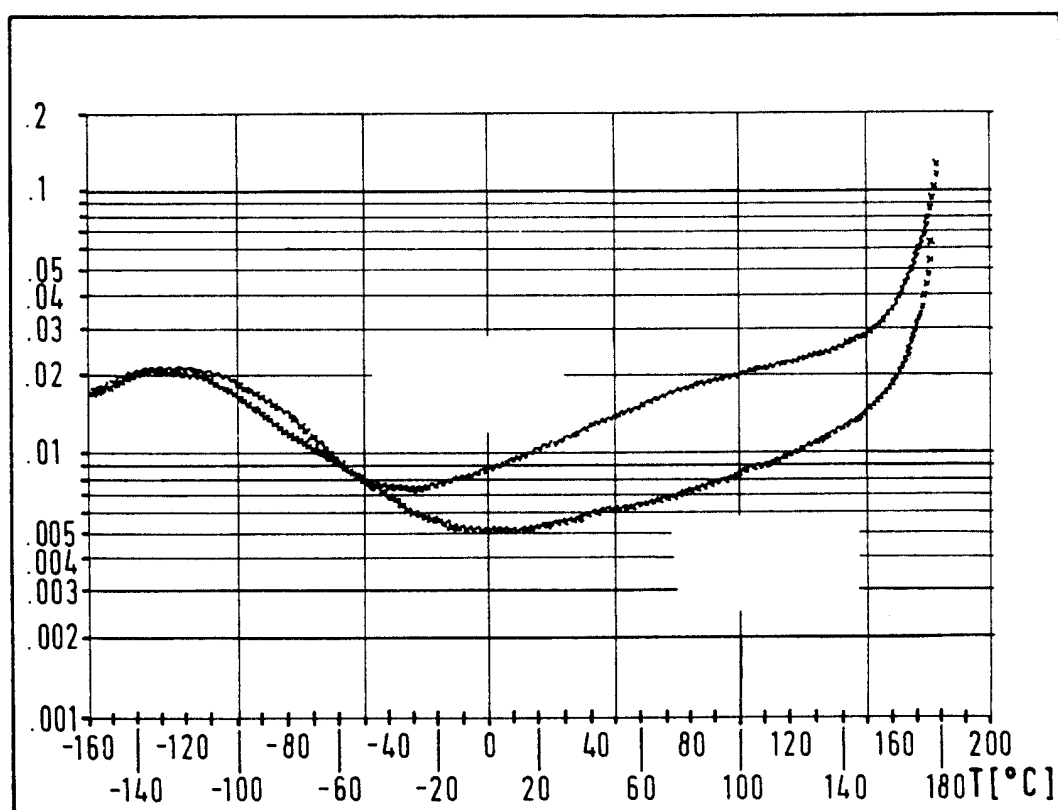


圖 2

307782

公 告 本

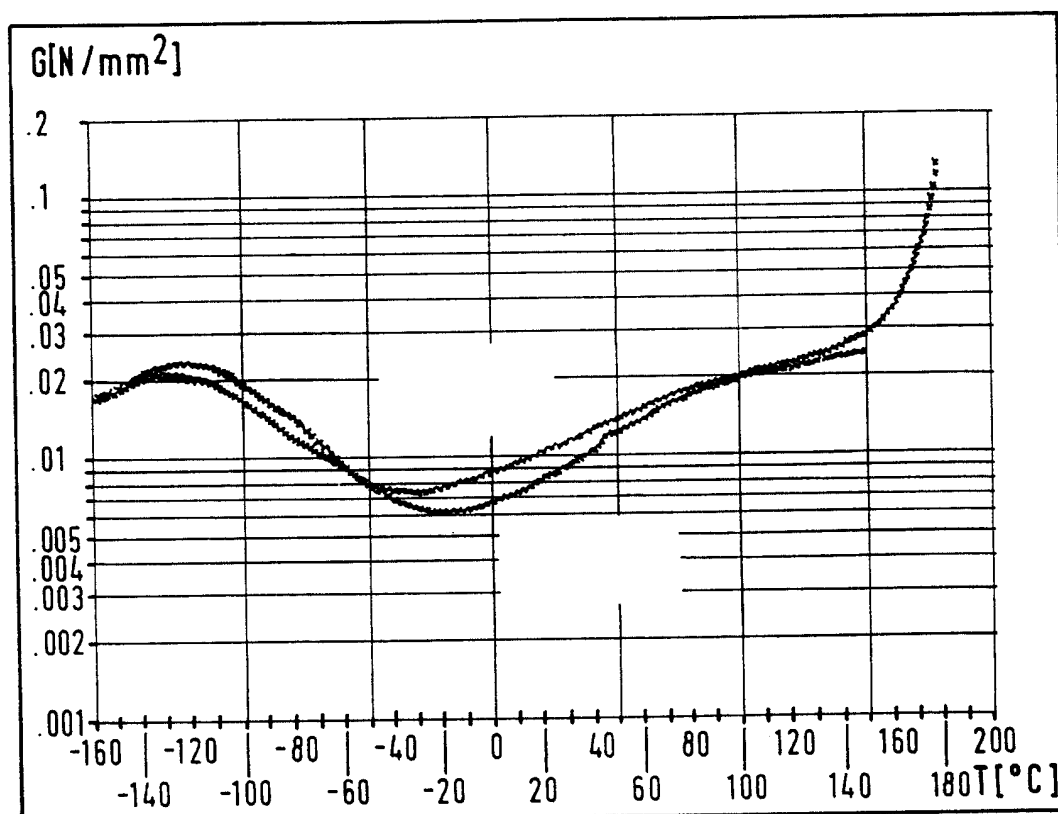
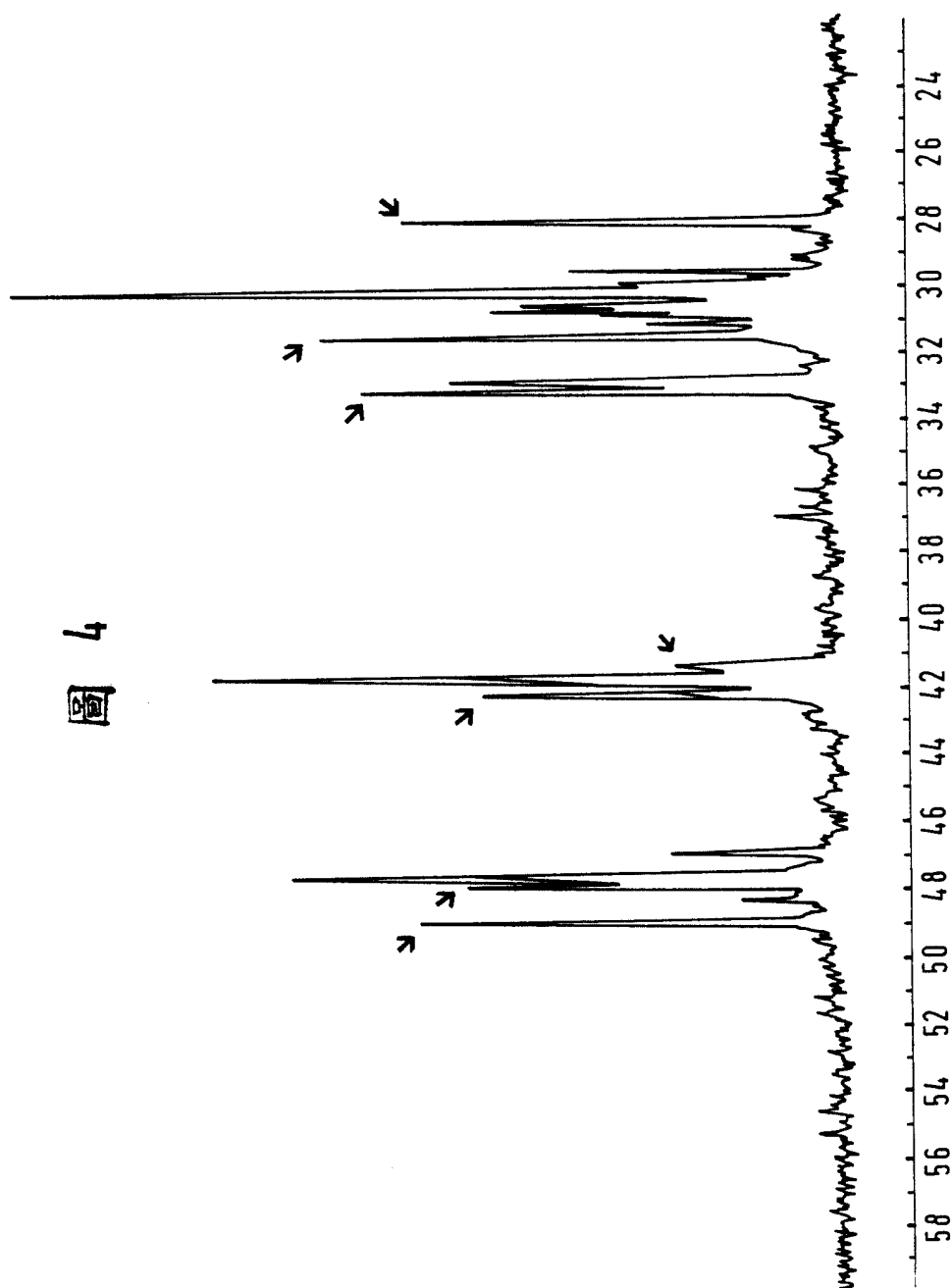


圖 3

圖 4



六、申請專利範圍

85.9.9 修正
年 月 日 補充

公告本

專利申請案第83101323號

ROC Patent Appln. No. 83101323

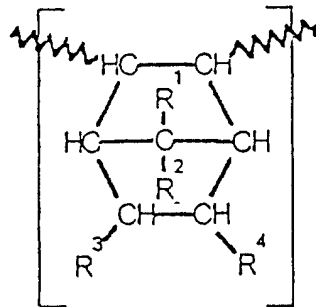
修正之申請專利範圍中文本 - 附件(-)

Amended Claims in Chinese - Encl. (I)

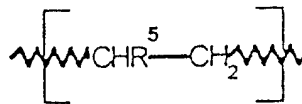
(民國85年9月9日送呈)

(Submitted on September 9, 1996)

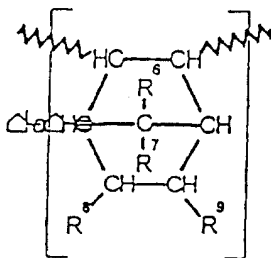
1. 一種單層或多層未經定向延伸或經單軸或雙軸定向延伸之薄膜，其中至少一層係包括一種環烯烴共聚物，其中該環烯烴共聚物，在低於其玻璃轉移溫度 50°C 下，具有大於或等於0.015之機械損耗因子($\tan \delta$)，該環烯烴共聚物之 ^{13}C -NMR光譜，於28.0，31.5，33.1，41.3，42.2，47.7及48.8ppm處具有吸收峰，且該環烯烴共聚物係包括式(I)與(II)重複單位，及若適當則包括式(III)及/或(IV)及/或(V)重複單位



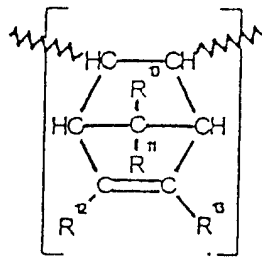
(I)



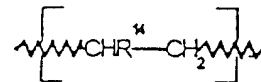
(II)



(III)



(IV)



(V)

六、申請專利範圍

其中(III)不同於(I)，

R^1 至 R^5 為相同或不同，且為H， C_6-C_{16} -芳基， C_1-C_{10} -烷基， C_2-C_{10} -烯基， C_3-C_{10} -環烷基或 C_3-C_{10} -環烯基，且

其中

R^6 至 R^{14} 為相同或不同，並具有 R^1 至 R^5 之意義，或其中基團配對 R^6/R^7 ， R^8/R^9 ， R^{10}/R^{11} 或 R^{12}/R^{13} ，於各情況中，係互相結合，且與彼等所結合之碳原子一起，成為 C_4-C_{10} -環烷基或 C_4-C_{10} -環烯基，其接著可被 $-C(R^1, R^2)-$ 基團橋接，其中 R^1 與 R^2 具有上文對於 R^1 至 R^5 所予之意義。

2. 根據申請專利範圍第1項之薄膜，其係為單層薄膜。

3. 根據申請專利範圍第1項之薄膜，其係經單軸定向延伸。

4. 根據申請專利範圍第1項之薄膜，其係經雙軸定向延伸。

5. 根據申請專利範圍第1項之薄膜，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 均為氫。

6. 根據申請專利範圍第1項之薄膜，其中該環烯烴共聚物係使用一種金屬雙伍圓觸媒系統製成。

六、申請專利範圍

7. 根據申請專利範圍第 1 項之薄膜，其中該環烯烴共聚物之玻璃轉移溫度係介於 50 與 250℃ 之間。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之薄膜，其中該環烯烴共聚物之玻璃轉移溫度係介於 80 與 200℃ 之間。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之薄膜，其中該環烯烴共聚物具有 25 至 500 毫升／克間之黏度數。
10. 根據申請專利範圍第 9 項之薄膜，其中該環烯烴共聚物具有介於 35 至 200 毫升／克間之黏度數。
11. 根據申請專利範圍第 1 項之薄膜，其包括以該薄膜之重量為基準，0 至 2% 重量計之情性粒子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂