

89年9月27日 修正
補充

公告	本	7.16
案	號	87109263
類	別	C08F4/00, 32/08

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

457253

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	以鎳觸媒製造乙烯／原冰片烯型單體之共聚物之製法
	英 文	Method for the Preparation of Copolymers of Ethylene/Norbornene-type Monomers with Nickel Catalysis
二、發明 人	姓 名	1. 基里爾伯維契馬寇貝特斯基 Kiryll Lvovich Makovetsky 2. 尤格尼史米羅維契芬克爾西坦 Eugeny Shmerovich Finkelshtein 3. 維克托艾瓦諾維契拜寇夫 Viktor Ivanovich Bykov
	國 籍	1. 俄國 2. 俄國 3. 俄國
	住、居所	1. 俄國莫斯科117321第24公寓第4棟 布羅夫俊優納亞爾142號 2. 俄國莫斯科121059第324公寓伯瑞茲寇夫 史卡雅納比12號 3. 俄國莫斯科105043第59公寓3-巴寇瓦亞爾26/2號
三、申請人	姓 名 (名稱)	固特里茲公司 The B.F. Goodrich Company
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國北卡羅萊納州28217-4578夏樂蒂帝柏拉西路寇里思姆 廣場4號
	代 表 人 姓 名	布萊恩 M. 寇爾高斯基 Brian M. Kolkowski

裝

訂

線

457253

申請日期	
案 號	
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	4. 安德烈克里斯托夫羅維契 Andrey Khristoforovich Bagdasaryan 5. 布萊恩李斯萊固達爾 (Brian Leslie Goodall) 6. 賴利芳德爾布克羅德斯 Larry Funderburk Rhodes
	國 籍	4. 俄 國 5. 英 國 6. 美 國
	住、居所	4. 俄國莫斯科117421第52公寓第4棟諾瓦托羅夫爾40號 5. 美國俄亥俄州44333亞克朗克羅伯山路3959號 6. 美國俄亥俄州44224銀湖文生路3036號
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

457253

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

美國 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權

1997年6月9日08/871,245 (主張優先權)

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明()

發明背景

本發明係提供一種將乙烯與環烯烴單體(經常是指原冰片烯型或NB型)共聚合之方法。更特定言之,該方法是採用中性鎳觸媒且藉由本發明方法所獲得之聚合物是其特性可為無規或交替之非晶形加成共聚物。

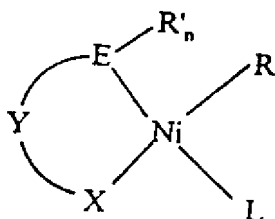
乙烯和原冰片烯型單體之加成共聚物是眾所皆知的,且可使用在先前技藝所揭露之各種觸媒來製得。此共聚物之泛用型是可藉由揭露於美國專利第3,494,897號(Reding等人)之游離基觸媒來製得;如在東德專利第109,224號和第222,317號(VEB Leuna)中所揭露之四氯化鈦和氯化二乙基鋁;或如揭露於歐洲專利申請案第156464號(Kajiura等人)之各種鈮化合物(通常是與有機鋁化物組合併用)。以此等觸媒所獲得之共聚物是無規共聚物。頒予Minchak等人(B.F. Goodrich)之美國專利第4,948,856號揭露藉由使用可溶解於原冰片烯型單體之鈮觸媒和一種可為烷基鋁鹵化物或烷基烷氧基鋁鹵化物之輔觸媒來製造一般為交替共聚物。歐洲專利申請案第0 504 418 A1號(Matsumoto等人)揭露該等單體在觸媒(例如過渡金屬化合物包括鎳化合物,和一種會與過渡金屬化合物形成離子性錯合物之化合物)或一種包含該兩種化合物與有機鋁化物之觸媒的存在下之共聚合作用。近年來金屬雙環戊二烯(metallocene)觸媒是用於製造環烯烴與 α -烯烴之共聚物,例如揭露於歐洲專利第283,164(1987)號(頒予Mitsui Petrochemicals)和歐

五、發明說明(>)

洲專利第407,870(1989)號、歐洲專利第485,893(1990)號和歐洲專利第503,422(1991)號(頒予Hoechst AG)者。最近PCT公開申請案W096/23010描述將乙烯、 α -烯烴和/或選用之環烯烴聚合之製法,其係藉由所選用之過渡金屬化合物(包含二亞胺配位體之鎳錯合物)及有時也包括輔觸媒加以催化。然而此揭示內容是假設當使用原冰片烯或取代之原冰片烯時,其他烯烴不能存在。

發明摘述

本發明之一般目的是提供一種製造乙烯和至少一種原冰片烯(NB)型共單體之非晶形共聚物的新穎方法。此等聚合物視所選用之觸媒環戊二烯和/或所使用單體之相對比率而可為無規或交替型。此方法係包含將該單體在稀釋劑或在本體(bulk)中,在一種如下式所代表之中性鎳觸媒的存在下進行聚合:



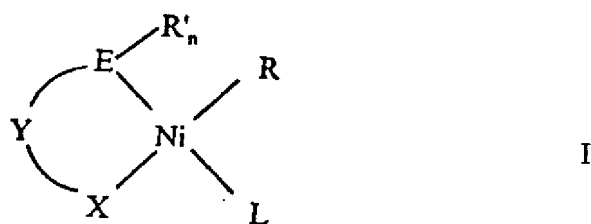
其中Y可為飽和或不飽和烴基(hydrocarbyl)鏈, X可為氧或硫, E可為磷、砷、銻、氧或氮, R和R'是各自獨立地為氫或烴基, L為含有雜原子P、N或O或L, 且R連同L一起可以形成一種螯合(chelating)結構之一部分, 其中L為乙烯系雙鍵。

本發明之詳細敘述

五、發明說明 (>)

本發明係包含將該等單體在觸媒之存在下進行共聚合作用，該觸媒是一種鎳化合物攜帶二配位基 (bidentate) 配位體，其係經由兩個雜原子 (其可為相同或不同) 和烴基 (R) 或氫化物螯合鎳。

採用於本發明方法之觸媒可以下式來代表：



其中 Y 為含有 1 至 3 個碳原子之飽和或不飽和烴基鏈，其可為未經取代或以具有最高為 20 個碳原子之烴基團或官能基團或該烴基鏈之兩個毗連碳原子可形成環狀結構之一部分，或該烴基可含有雜原子；

X 為 O 或 S；

E 為 P、As、Sb、N 或 O；

R 和 R' 是各自獨立地為 H 或 C₁₋₂₀ 烴基；

n 為 0、1 或 2，且

L 為一種攜帶雜原子 P、N 或 O 之配位體，或另一可行的是 L 連同 R 一起形成一種含有鎳-碳鍵和一種中性兩個電子予體部份 (moiety) 之螯合結構的一部分。此螯合結構將包括例如其中 L 是一種 C=C 雙鍵、酮、醛 (aldehyde)、醯胺及其類似物。

L 較佳為一種弱配位配位體例如吡啶 (pyridine) 或 C=C 雙鍵，E 為磷 (P)、X 為氧 (O) 且 Y 為含有 2 或 3 個

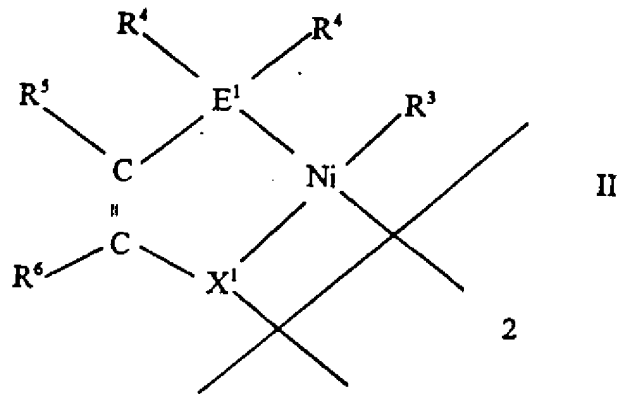
五、發明說明(4)

碳原子之烴基鏈。

此等觸媒可預先製備，或就地藉由將配位體與適當的鎳錯合物(例如雙(環辛二烯)鎳)混合來產生。

廣泛地代表適用於本發明方法之上述化學式 I 是包括於下所認明之此等觸媒的次類別(sub-categories)。此等中性含鎳觸媒主要是由下列之一種或多種所組成：

1(a) 一種如下式之二鎳化合物：



其中

R^3 和各 R^4 是各自獨立地為 H 或 C_{1-20} 烴基；

X^1 為 O 或 S；

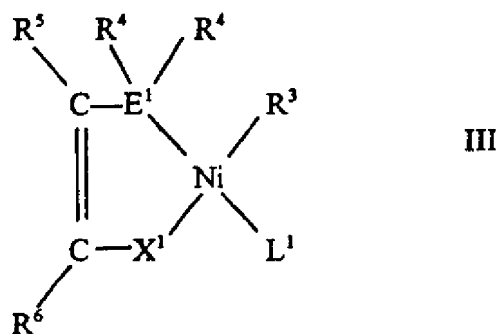
E^1 為 P、As 或 Sb；且

R^5 和 R^6 是各自獨立地為 H， C_{1-20} 烴基或一種官能基
選自由：
 $-OR^2$, $-Cl$, $-CO_2R^2$, $-CO_2M$, $-C(O)N(R^1)_2$, $-C(O)R^2$, $-SR^2$, $-SO_2R^2$, $-SOR^2$, $-O-SO_2R^2$, $-P(O)(OR^2)_{2-y}(R^1)_y$, $-CN$, $-NHR^2$, $-N(R^2)_2$, $-\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}_2}}$,
 $-\text{Si}(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$, $-\text{OSi}(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3M$, $-\text{PO}_3M_2$ 和 $-P(O)(OR^2)_2M$,

五、發明說明(5)

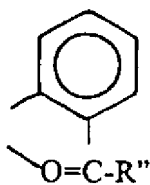
所組成者，其中 M 為鹼金屬或鹼土金屬、銨、第四級銨、磷(phosphonium)或鉀(arsonium)，y 為 0、1 或 2，各 R^1 是各自獨立地為 H 或 C_{1-20} 烴基，各 R^2 是各自獨立地為 C_{1-20} 烴基，且 x 為 0 或 1 至 3 之整數，或 R^5 和 R^6 連同與彼等所連接之碳原子一起為一種取代或未經取代之 C_{5-8} 脂環族、 C_{5-8} 雜環或 C_{6-14} 芳環，雜環之雜原子是選自 O、N 和 S。

1(b) 一種如下式之鎳化合物：



其中

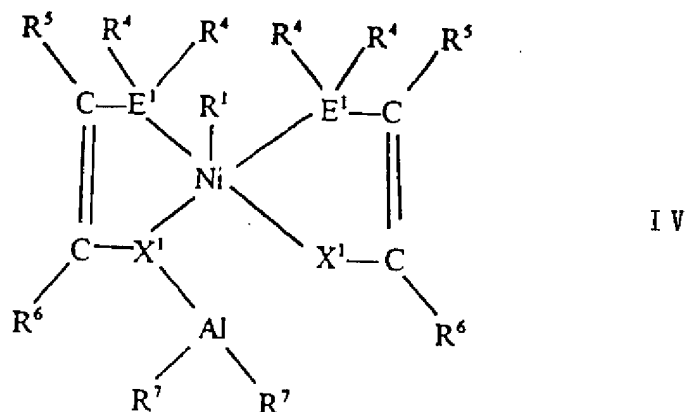
R^3 、 R^4 、 R^5 、 X^1 和 E^1 是定義如上，且 L^1 為一種弱配位配位體，或 R^3 與 L^1 在一起形成具有下列結構之基：



其中 R'' 為 H、 C_{1-20} 烴基或氧烴基或 $N(R^2)_2$ ，其中各 R^2 是各自獨立地為 C_{1-20} 烴基；

1(c) 一種如下式之鎳化合物：

五、發明說明(6)



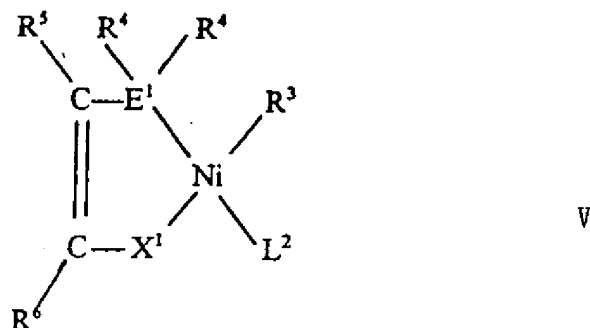
其中

R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X^1 和 E^1 是定義如上，各 R^7 是各自獨立地為 H、 $-OSi(R''')_3$ 、 C_{1-20} 烷基或氧烷基、 C_{6-20} 芳基、烷芳基、芳烷基或氧芳基、 $-N(R^2)_2$ ，其中 R^2 是定義如上，或為鹵素，或兩個 R^7 基在一起形成 5 至 8-元醇環，其中雜原子是選自 O、N、和 S；且

各 R''' 是各自獨立地為 C_{1-20} 烷基或氧烷基、 C_{6-20} 芳基、烷芳基、芳烷基或氧芳基；

(2) 一種混合物係包含：

(i) 一種如下式之鎳化合物：



其中 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X^1 和 E^1 是定義如上，且 L^2

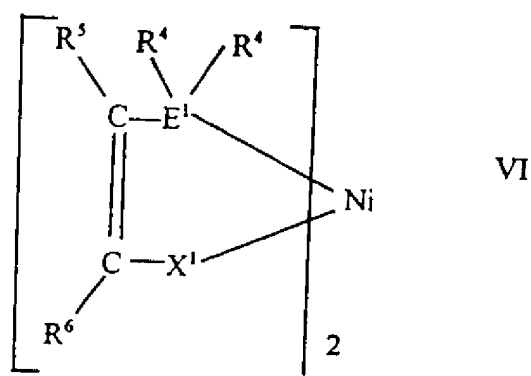
五、發明說明(7)

為一種強配位配位體；和

(ii)一種能與 L^2 反應之受體化合物；及

(3)混合物係包含：

(i)一種如下式之鎳化合物：

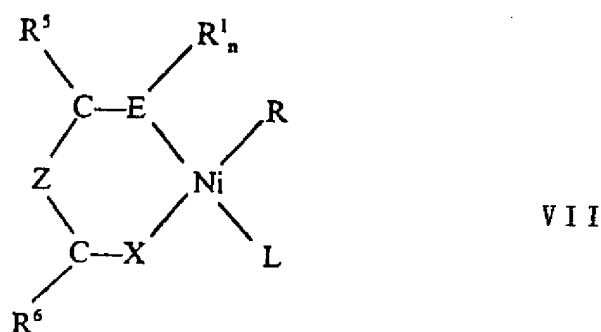


其中 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X^1 和 R^1 是定義如上；和

(ii)一種適當的烷化或芳化化合物。

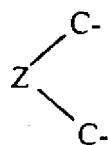
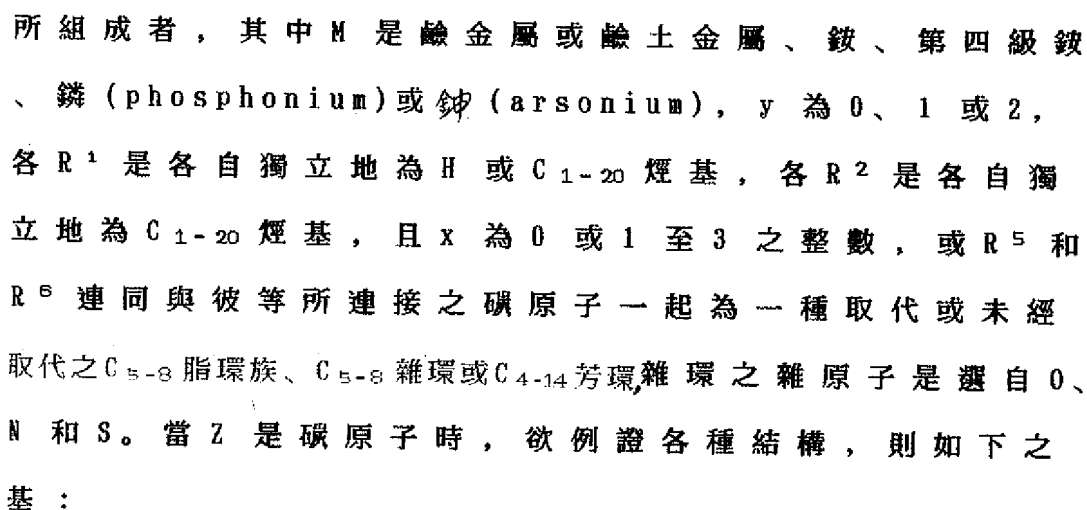
(4)一種如下式之鎳化合物：

(i)一種如下式之鎳化合物。

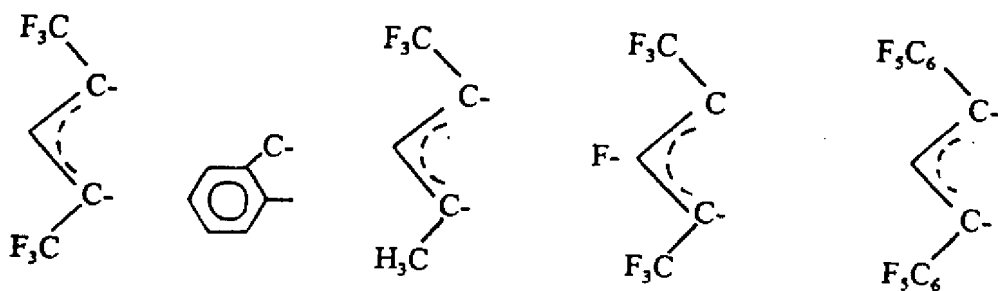


其中 E 、 X 、 R 、 L 和 n 是定義如上， Z 為雙鍵或一種含有一氫或氟或一種或多種 C_{1-20} 烴基之碳原子，其條件為一種或多種烴基可形成具有碳原子毗連 Z 之環狀結構，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

$$\text{C(O,N(R}^1)_2\text{), -C(O)R}^2\text{, -SR}^2\text{, -SO}_2\text{R}^2\text{, -OSO}_2\text{R}^2\text{, -SOR}^2\text{, -P(O)(OR}^2\text{)}_{2,y}\text{(R}^1\text{)}_y\text{, -CN, -}$$
$$\text{NHR}^2\text{, -N(R}^2\text{)}_2\text{, } \begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2 \\ | \\ \text{O} \end{array}$$


可具有下列結構：



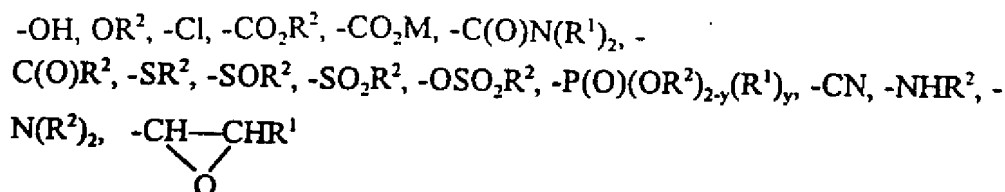
在定義存在於代表觸媒之不同的化學式上之各種基團

五、發明說明(9)

時，所謂烴基是意謂一種脂族、脂環族、芳族或混合之脂族-芳族單價游離基，可選擇性地含有一種或多種「極性取代基」和／或一種或多種在聚合條件下為惰性之在鍵上(in-chain)之雜原子。因此，此等烴基可含有一種或多種具有1至12個碳，且更佳為1至6個碳之直鏈或分支型烷基取代基；或一種或多種鹵素取代基，更實用者是氯和氟；或一種或多種其他類型之取代基例如-CN、 $-CO_2R^2$ 、 $-R^2OR^2$ 、 $-OR^2$ 、 $-CON(R^2)_2$ 、及其類似物。雜環基團也可含有一種或多種如上所述之取代基。烴基基團之例證實例為各種簡單的直鏈和分支型烷基及以如上所述所舉例說明之氯乙基、氟甲基、過氟乙基、6-氟己基、五氟苯基、參(三氟甲基)苯基及其類似物的取代基取代之烷基團；呋喃基(furanyl)、吡咯基(pyrrolyl)、硫代苯基(thiophenyl)、二氫呋喃基、吡咯啉基(pyrrolinyl)、四氫呋喃基、吡咯啉基(pyrrolidinyl)、單或二甲基吡咯基及此等或類似的能以上述取代基取代之雜環基團。重要的是記得關於可存在於本發明所使用之觸媒中的各種基團，鍵之準確的長度並不是重要，其特定的組態或存在之取代基，其條件為此等取代基在聚合條件下為非反應性。

關於「極性取代基」是意謂極性游離基或在聚合條件下為非反應性之基團。官能取代基包括(但是並不限於此)例如基團：

五、發明說明 (10)



$-\text{CF}_3$, $-\text{Si}(\text{OR}^1)_{3-x}(\text{R}^1)_x$, $-\text{OSi}(\text{OR}^1)_{3-x}(\text{R}^1)_x$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^2)_2\text{M}$, $-\text{CO}_2-\text{Si}(\text{OR}^1)_{3-x}(\text{R}^1)_x$ 和 $(\text{R}^1)_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ 其中 M 為鹼金屬、銦或第四級銦，且 R^1 、 R^2 、x 和 y 是定義如上。

術語「在鏈上 ("in-chain")」(雜原子)是意調包括主(主鏈)鏈和任何側鏈。較佳的在鏈上之雜原子為 -O-、-N- 和 -S-。

關於弱配位配位體 (L^1) 是意謂一種可鍵結到鎳之化合物，但是可容易地以將被聚合之烯烴加以置換。弱配位 P 配位體 (L^1) 包括 (但是並不限於此) 吡啶 (pyridine)、六氫吡啶 (piperidine)、二烷基醚類、四氫呋喃、烷基和芳基腈類與二腈類、醇類、醯胺類、脂族酯類和第三級胺類。烷基之鏈長度並不是重要關鍵且通常為具有 1 至 20 個原子，及芳基通常是具有 6 至 14 個原子。

關於強配位配位體 (L^2) 是意謂一種可足夠強地鍵結到鎳之化合物，以將被聚合之烯烴之部份或全部加以置換。強配位配位體 (L^2) 包括 (但是並不限於此) 如化學式 $E^1(R^1)$ 之化合物，其中 E^1 和 R^1 之定義如上。

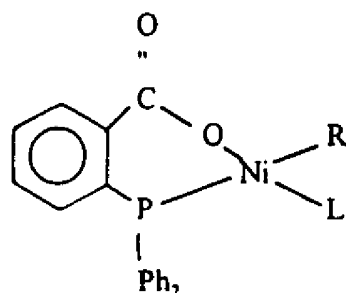
關於受體 (acceptor) 化合物是意謂一種與配位體 L^1 和 L^2 反應或競爭性地與配位體 L^1 或 L^2 鍵結 (錯合物) 之化合物。受體化合物包括但是並不限於有機氧化劑，例如胺氧化物、過氧化物、氫過氧化物，和可將配位

五、發明說明(一)

體氧化致使其提供錯合催化金屬較少效應的烷化化合物。此等氧化劑可有效地與例如磷(phosphines)使用，其被氧化成較少效應之錯合物的相對應之氧化磷(phosphine oxides)。進一步的受體化合物包括第VIII族金屬錯合物和路易士酸。此等化合物能可逆地不可逆地與配位體鍵結。氧化劑之例證實例包括氧化三甲基胺、過氧化二第三丁基、氫過氧化環己基(cyclohexylhydroperoxide)、甲基碘(methyl iodide)及其類似物。第VIII族金屬錯合物和路易士酸之例證實例為二氯化雙(苯并膺)鈹、雙(1,5-環辛二烯)鎳(0)、四羰基鎳、2,4-戊二酮雙(乙烯)銻(2,4-pentanedionatobis(ethylene)rhodium(I)、甲基鋁雙(2,6-二第三丁基-4-甲基芳氧化物)和乙烯五羰基鎳(0)。

關於烷化或芳化化合物是意謂一種如個別能化學性轉移烷基和/或芳基到鎳之化合物。烷化和芳化化合物包括(但是並不限於此)烷基和芳基碘化物、烷基和芳基鋁、含烷基和芳基過渡金屬化合物，例如二甲基(1,5-環辛二烯)-鈹(II)和二甲基雙(膺)鎳，及其他能轉移烷基和/或芳基之傳統慣用試劑。

在本發明方法中能用作為觸媒之額外的含鎳化合物是如下式所代表者：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

其中 L 和 R 之定義如上所述，Ph 是一種未經取代或以最高為 3 個具有 1 至 8 個碳原子之烷基取代之苯基。此類別之化合物是揭述於英國專利第 1,364,870 號，其在此併於本文以供參考。

也適用之化合物是含有攜帶氮和氧之螯合配位體的鎳化合物，此等配位體之例證實例為 8-羥基喹啉 (8-hydroxyquinoline)、鄰-胺基酚和鄰-胺基苯甲酸。

輔助配位體 L 之例證實例為：三苯基膦、三苯基膦亞甲基二價 (triphenylphosphine methylene ylid)、三苯基亞磷酸鹽、參 (2,4-二-第三丁基苯基) 亞磷酸鹽、吡啶 (pyridine)、氧化三苯基膦、參 (鄰-甲苯基) 膦、及其類似物。

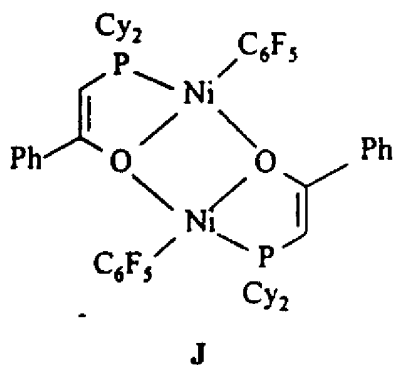
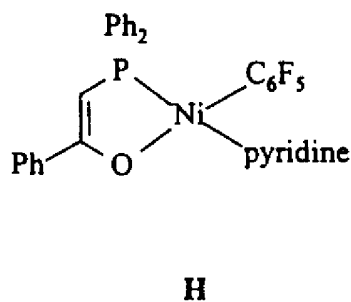
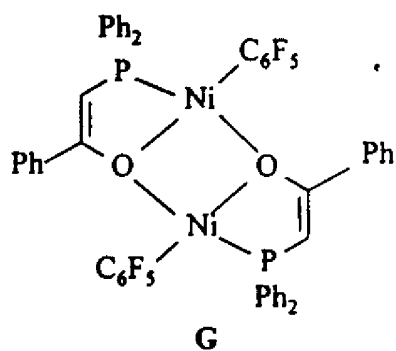
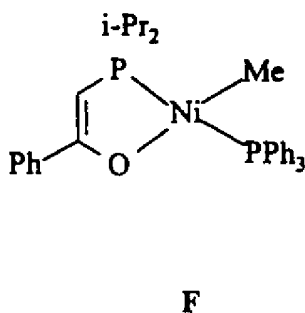
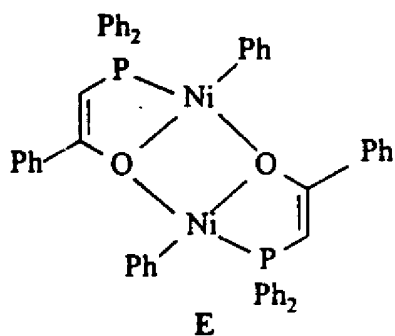
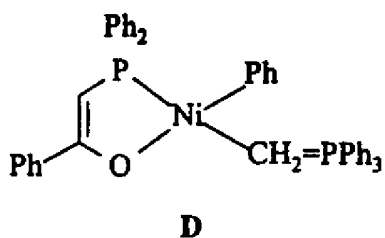
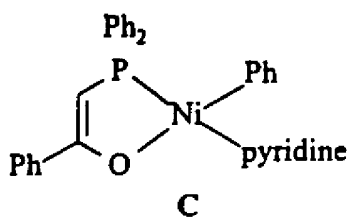
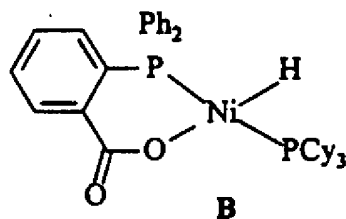
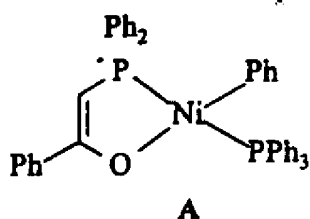
關於化學式 I，L 也可為「本身錯合物 ("complex itself")」，其中 X 作用如同雜原子 (亦即二聚體)。

鎳觸媒之例證實例可以下列化學式來代表：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(13)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

66

五、發明說明(14)

本發明之觸媒是可方便地藉由文獻中所充分記錄的方法來製備。另一可行辦法是觸媒可就地藉由將一種適當的鎳化合物與吾所欲之配位體，選擇性地在金屬烷基（譬如三乙基鎳及其類似物）或金屬氫化物（譬如硼氫化鈉及其類似物）之存在下進行反應來製得。就地產生活性觸媒之較佳的方法是將雙（環辛二烯）鎳與含有螯合配位體之活性氫（例如六氟乙醯基丙酮或（ o -C₆H₄COOH）二苯基膦）反應。

觸媒 G 和 J 是可藉由將含有膦和酮官能基之螯合配位體添加到一種穩定的雙（五氟苯基）鎳錯合物，可為甲苯、雙（四氫呋喃），或雙（二乙基醚）錯合物二者之一。中間物雙（五氟苯基）鎳螯合錯合物進行將質子從螯合配位體轉移（可為分子內或分子間（inter-or intramolecular））非五氟苯基配位體，藉此形成五氟苯和預期的二聚體 G 與 J。

鎳觸媒是適用於作為一種未經支撐之材料。在某些改質中，鎳觸媒可支撐在反應條件下為固體且為非均質（heterogeneous）（亦即在反應介質中為實質的不溶性）之無機固體觸媒載體上。適當的無機固體觸媒載體之例證是無機酸性氧化物（例如已知的耐火（refractory）氧化物之鋁和無機材料）。適當的耐火氧化物包括合成成份和經酸處理過之黏土與類似的材料例如矽藻土（kieselguhr）或結晶性巨網狀（macroreticular）結構矽酸鋁如在分子篩（molecular sieves）技藝所習知者。通常合成觸媒載

五、發明說明(15)

體是比天然發生之材料或分子篩更佳。合成觸媒載體之實例包括：氧化鋁(alumina)、氧化矽-氧化鋁、氧化矽-氧化鎂、氧化矽-氧化鋁-氧化鈦、氧化矽-氧化鋁-二氧化鈦、氧化矽-二氧化鈦-二氧化鈦、氧化矽-氧化鎂-氧化鋁及其類似物。特佳的觸媒載體是含有高至90重量%之氧化鋁之含矽耐火氧化物，尤其是氧化矽和氧化矽-氧化鋁。

當觸媒組成物是加以支撐時，觸媒組成物對載體之比例並不是重要關鍵。通常觸媒組成物對載體之比例為從0.01至70重量%(以觸媒載體為基準)是令人滿意的，較佳的數量為從0.1至20重量%(以相同之基準所計算得)。觸媒組成物是以任何適當的方法引介到載體上。在一改質個例中，支撐型觸媒組成物是藉由將預形成之觸媒組成物和載體在惰性稀釋劑中，較佳為在與用於製備觸媒組成物相同之惰性稀釋劑中，密切地相接觸來製得。在另一改質個例中，觸媒組成物可藉由將觸媒組成物先驅體在觸媒載體之存在下在適當的惰性稀釋劑中相接觸而直接在觸媒載體支撐表面上製得。

本發明之共聚物視所選擇之觸媒和/或所使用單體之比率或相對濃度而定，主要為非晶形且可為交替型或無規型。可併用到聚合物之單體的數量為從約1莫耳%至約80莫耳%之至少一種NB型單體，較佳為從約4莫耳%至約65莫耳%，且更佳為從約40莫耳%至約60莫耳%之NB型單體。欲補充至100%，單體之相對應的其餘差額

五、發明說明 (16)

(balance)是乙烯。各共單體之數量可視吾所欲所獲得之共聚物的性質而加以選擇。例如，若想要一種具有較高玻璃轉移溫度(例如介於 120°C 至 160°C 之間)之聚合物時，則其需要併用較高莫耳%數量之原冰片烯(例如介於40%與60%之間)。類似於此，若想要一種較低玻璃轉移溫度(T_g)(例如介於 120°C 至 160°C 之間)之聚合物時，則其需要併用較低莫耳%數量之原冰片烯(例如介於20%與30%之間)，以提供 T_g 為介於 30°C 至 70°C 之間。不同的原冰片烯單體關於彼等對 T_g 之效應提供不同的行為。例如烷基原冰片烯類全部是比原冰片烯本身在一特定併用水準下提供較低的 T_g ，具有較長烷基鏈可提供顯著較低的 T_g 。在另一方面，多環原冰片烯型單體是比原冰片烯在一特定併用水準下提供較高的 T_g 。例如四環十二烷在僅25至35莫耳%併用量可提供 T_g 範圍為 120 至 160°C (與原冰片烯個例之40至莫耳%相比較)。此外，藉由使用不同NB型單體之混合物，其能控制玻璃轉移溫度。更特定言之，藉由以一種經取代之原冰片烯(例如烷基原冰片烯)取代某些原冰片烯，可導致較低 T_g 之聚合物(與若僅使用原冰片烯之共聚物相比較)。

化學式 I 之觸媒(其中 E 是磷且 X 是氧)已經發現可優先選擇產生主要為原冰片烯與乙烯之交替共聚物。雖然如此，從此交替組成物可觀察到極高比率之任何一單體超過其他偏差。當採用經取代之原冰片烯時，需要較高濃度之原冰片烯以獲得交替組成物。

五、發明說明(17)

本發明之聚合作用是可在本體或在稀釋劑中進行。若觸媒可溶解於將被共聚合之NB型單體中，則其可方便地在本體中進行聚合作用。然而更通常的是其較佳為在稀釋劑中進行聚合作用。可採用任何不會不利地干擾觸媒之有機稀釋劑或溶劑且對單體而言是一種溶劑。有機溶劑之實例為：脂族(非極性)碳氫化合物(例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷及其類似物)，脂環族碳氫化合物(例如環戊烷和環己烷)，芳族碳氫化合物(例如苯、甲苯、二甲苯及其類似物)，鹵化(極性)碳氫化合物(例如二氯甲烷、氯化乙基、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯乙烯、1-氯丙烷、2-氯丙烷、1-氯丁烷、2-氯丁烷、1-氯-2-甲基丙烷、1-氯戊烷、氯苯、鄰-二氯苯、間-二氯苯、對-二氯苯)。較佳的稀釋劑為脂族和芳族碳氫化合物例如異辛烷、環己烷或甲苯，且最佳為芳族碳氫化合物。

本方法是獨特的，理由是其使得製造乙烯與官能性取代基(例如酯類、醚類或矽烷基)之NB型單體的共聚物變得可能，如下所詳細敘述者。若此等單體含有官能性取代基，則將在先前技藝在環狀烯烴之聚合作用中所採用之觸媒加以去活化。

共聚物可從0至100%之官能性NB型單體或NB型可含有1至99%之非官能性與1至99%之官能性NB型單體來製得。三聚物之實用類別是含有1至10%之官能性NB型單體者或含有20至50%之官能性NB型單體者。另一實用

五、發明說明(18)

類別是含有100%之一種或多種官能性NB型單體的共聚物。由於官能性之存在下，此等共聚物具有特別優良的黏著性和可塗覆性。

如上所述，本發明之共聚物主要為非晶形且包括實質的交替型之該等及大量的無規之該等。含有接近50:50莫耳比率之各類型的單體之該等共聚物將會有具有大量交替型的傾向。此等共聚物主要為非晶形特性，及顯示玻璃轉移溫度範圍為約0°C至200°C，較佳為約80°C至180°C，且最佳為約100°C至150°C。共聚物之分子量(MW)範圍為從約1,000至約250,000，通常為從約2,000至約150,000，且較佳為從約5,000至約125,000。此外，基本上每一個共聚物鏈是以最終的乙烯單元之 β -氫化物脫除的乙烯基末端加以封端。

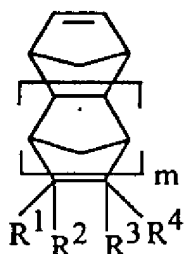
根據本發明方法所製得之共聚物通常為非晶形具有低結晶度。因為彼等為透明。除此之外，此等共聚物具有較低之密度、低複折射率和低吸水率。此外，彼等具有非常想要之蒸氣障壁性和優良的耐水解、酸和鹼性與耐候性，非常優良的電氣絕緣性、熱塑性加工特性、高硬挺性、模數、硬度與熔流性。有鑑於此，此等共聚物可用於光學貯存媒體應用(例如CD和CD-ROM)，在例如鏡片與照明物品之光學用途，在需要gamma或蒸氣滅菌之醫療應用中作為薄膜，和在電子與電氣應用中。

NB型單體

此類別之單體是NB型單體，其為多環狀且含有至少一

五、發明說明(19)

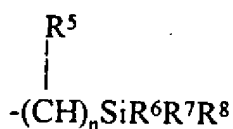
原冰片烯部份，且可選自如下式所代表之該等：



其中 R^1 至 R^4 是各自獨立地代表氫、線型或分支型 (C_1 至 C_{10}) 烷基、芳族或飽和或不飽和環狀基團；一種官能性取代基選自由： $-(CH_2)_n-C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n-OR$ 、-

$(CH_2)_n-OC(O)R$ 、 $-(CH_2)_n-C(O)R$ 和 $-(CH_2)_n-OC(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n-O(R)_2CH(R)(C(O)OR)$ 、-

$(CH_2)_nC(R)_2CH(C(O)OR)_2$ 所組成者，其中 R 代表氫、或線型和分支型 (C_1 至 C_{10}) 烷基；或一種如下式所代表之矽烷基取代基：

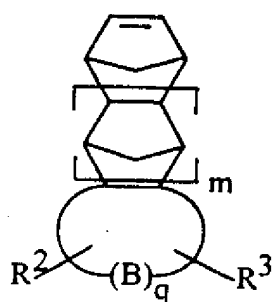


其中 R^5 是各自獨立地代表氫、甲基或乙基， R^6 、 R^7 和 R^8 是各自獨立地代表選自溴、氯、氟和碘之鹵素，線型和分支型 (C_1 至 C_{20}) 烷基，線型和分支型 (C_1 至 C_{20}) 烷氧基，線型和分支型 (C_1 至 C_{20}) 烷基碳醯基 (alkyl carbonyloxy) (譬如乙醯氧基)，線型和分支型 (C_1 至 C_{20}) 烷基過氧基 (譬如第三丁基過氧基)，經取代或未經取代 (C_6 至 C_{20}) 芳氧基；可取 R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 之任何一種在一起形成 (C_1 至 C_{20}) alkylidenyl 基； m

五、發明說明(20)

是從 0 至 5 之整數；且 n 是從 0 至 10 之整數， n 較佳為 0。矽烷基取代基也可為 $-(CH_2)_n-O-SiR^6R^7R^8$ ，其中 n 和 R 基團之定義如上。 R^1 和 R^4 連同彼等所連接之兩個環碳原子在一起代表一種 4 至 8 個碳原子之飽和環狀基。藉由 R^1 和 R^4 所形成之環狀基可以 R^2 和 R^3 之至少一種加以取代，其定義如上所述。含有一種或多種官能性取代基之 NB 型單體是稱為官能性 NB 型單體。

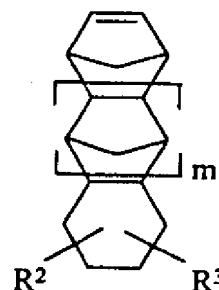
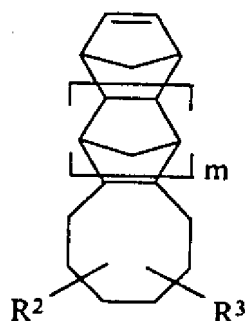
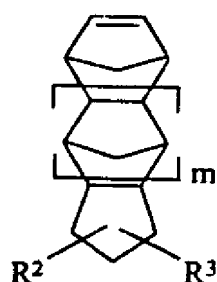
如上所討論之取代基 R^1 和 R^4 連同彼等所連接之兩個環碳原子在一起可形成一種 4 至 8 個碳原子之飽和環狀基。通常此等單體是以下列結構來代表：



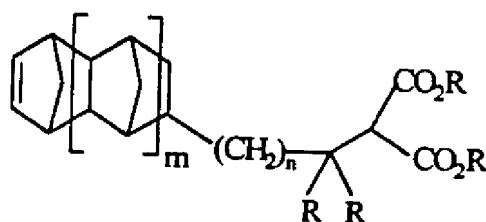
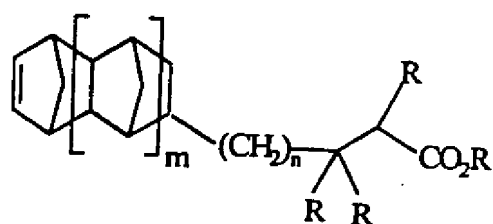
其中 B 為 $-CH_2-$ 基且 q 為從 2 至 6 之數目。其明顯的是當在以 B 所代表之 $-CH_2-$ 基中之碳原子是以 R^2 或 R^3 (亦即 R^2 和 R^3 為除了氫以外者) 加以取代時，則 $-CH_2-$ 基將減少一個氫原子連接在其上。

代表性的結構如下所示：

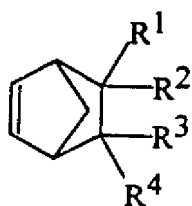
五、發明說明 (21)



上述化學式之多環狀單體具有一取代基選自
 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(R)(C(O)OR)$ 或 $(CH_2)_n C(R)_2 CH(C(O)OR)_2$ 之基如
 下所代表：



在上述化學式中 m 較佳為 0 或 1， n 更佳為 0。當 m 為
 0 時，較佳的結構如下所示：



其中 R^1 和 R^4 如前所定義。

適用之單體的例證實例包括：2-原冰片烯、5-丁基-2-
 原冰片烯、5-甲基-2-原冰片烯、5-己基-2-原冰片烯、
 5-癸基-2-原冰片烯、5-苯基-2-原冰片烯、5-萘基-2-
 原冰片烯、5-亞乙基 (ethyldiene)-2-原冰片烯、乙烯

五、發明說明(一)

基原冰片烯、二環戊二烯、二氫二環戊二烯、四環十二烯、甲基四環十二烯、四環十二碳二烯、二甲基四環十二烯、乙基四環十二烯、亞乙基四環十二烯、苯基四環十二烯、環戊二烯之三聚物(譬如對稱性和不對稱性三聚物)、5-羟基-2-原冰片烯、5-羟基甲基-2-原冰片烯、5-甲氧基-2-原冰片烯、5-第三丁氧基-2-原冰片烯、5-羧基-2-原冰片烯、5-羧基甲基-2-原冰片烯、5-原冰片烯-2-甲醇之癸酸酯、5-原冰片烯-2-甲醇之辛酸酯、5-原冰片烯-2-甲醇之丁酸酯、5-三乙氧基矽烷基-原冰片烯、5-三氯矽烷基-原冰片烯、5-三甲基矽烷基-原冰片烯、5-氯二甲基矽烷基-原冰片烯、5-三甲氧基矽烷基-原冰片烯、5-甲基二甲氧基-原冰片烯、和5-二甲基甲氧基-原冰片烯。

實施例觸媒之製備觸媒 A 之合成 $\text{Ni}(\text{PhC}(\text{O})\text{CHPPh}_2)(\text{Ph})(\text{PPh}_3)$

此製法是根據在 J. Polym. Sci., 25, 1989 (1987) 所發表之報告。將含有 PPh_3 (5.00克、19.1毫莫耳) 和 $\text{ylid PhC}(\text{O})\text{CHPPh}_3$ (7.3克、19.1毫莫耳) 之甲苯料漿 (150毫升) 添加到冷卻 (0°C) 之 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (5.30克、19.1毫莫耳) 之甲苯料漿 (80毫升) 中。在添加完畢後，混合物變成紅-棕色料漿。讓此混合物溫熱至室溫並攪拌為期 21 小時。然後將混合物加熱至 50°C 為期 2 小時。將混合物冷卻至室溫且額外地攪拌為期 16 小時。將混合物過濾獲得紅-

五、發明說明(→)

棕色濾液，其在真空下移除溶劑後產生棕色殘餘物。將殘餘物溶解於甲苯(50毫升)中，其添加入50毫升己烷後形成棕黃色(tan)沈澱物。將混合物貯存在冷凍室過夜加以過濾獲得金-棕黃色固體、以己烷清洗並乾燥。產量10.5克(79%)。

觸媒 B 之合成 $\text{Ni}(\text{OC}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2)(\text{H})(\text{PCy}_3)$

將 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (2.00克、7.27毫莫耳)溶解於100毫升甲苯並冷卻至 -30°C 。在此溶液中添加一種含有2-(二苯基膦)苯甲酸(2.22克、7.27毫莫耳)之甲苯溶液(50毫升)。將混合物在 -30°C 下攪拌30分鐘，然後溫熱至 -10°C 且攪拌為期1小時。在此混合物中添加三苯基膦(2.03克、7.27毫莫耳)於50毫升之甲苯。將混合物在室溫下攪拌為期1小時。將溶劑在真空下加以移除以獲得淡黃-棕色固體。未加工產品之產量為2.87克(61%)。

觸媒 C 之合成

此觸媒是使用先前發表於 J. Polym. Sci. 25, 1989 (1987) 之步驟所合成。

觸媒 D 之合成

此觸媒是使用先前發表於 Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 599 (1985) 之步驟所合成。

觸媒 E 之合成

此觸媒是藉由將觸媒 I (0.76克) 與鉍(丙酮酸乙酸鹽) $(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (0.14克) 於最小量之甲苯(約25毫升)。將混合物攪拌為期4小時，將沈澱之固體加以過濾並在真空

五、發明說明 (54)

下乾燥過夜以獲得一種黃棕色固體。

觸媒 F 之合成

$\text{Ni}(\text{PhC}(\text{O})\text{CHP}(\text{I-Ph})_2)(\text{Cl})(\text{PPh}_3)(0.50\text{克}, 0.85\text{毫莫耳})$ 溶解於約 50 毫升乾燥脫氧醚中並冷卻至 -78°C 。在此紅棕色料漿中添加入 MeLi (0.53 毫升之 1.4M 於醚之溶液)。讓混合物溫熱至室溫。料漿變成橙-棕色。將混合物攪拌數小時，然後在真空下過夜將溶劑移除。將所獲得之殘餘物溶解於 20 毫升乾燥脫氧之甲苯並加以過濾。在真空下將溶劑從濾液移除獲得紅棕色黏性固體。

觸媒 G 之合成

將 (η^6 -甲苯) $\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (0.10 克、0.21 毫莫耳) 溶解於 10 毫升之甲苯中。將 $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ (0.063 克、0.21 毫莫耳) 於 10 毫升之甲苯逐滴加入。在 10 分鐘後溶液之顏色轉成黃棕色，且一種黃色粉末開始從溶液中沈澱出。在室溫下攪拌為期 1 小時後，在真空下將溶劑移除結果產生一種黃色固體。將此溶解於 10 毫升 CH_2Cl_2 中，加以過濾且貯存於 -20°C 。在 2 天後獲得某量之明亮黃色結晶 $(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 。將化合物 $(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (0.39 克、0.56 毫莫耳) 溶解於約 50 毫升之 1,2-二氯乙烷中。將黃色溶液回流為期 42 小時，在此期間發展出一種橙色顏色。將溶液冷卻至室溫獲得一種橙色粉末。在真空下將溶劑移除產生一種橙色固體。產量 0.28 克 (93%)。

觸媒 H 之合成

五、發明說明 (25)

將吡啶 (5 毫升) 添加到一種觸媒 VII (0.2 克) 之甲苯料漿中並加以攪拌為期 15 分鐘。然後在真空下將溶劑移除以產生一種黃色粉末。

觸媒 I 之合成

將 (7⁶-甲苯) Ni(C₆F₅)₂ (1.0 克、2.0 毫莫耳) 溶解於 20 毫升之 1,2-二氯乙烷中。將 PCY₂CH₂C(O)Ph (0.63 克、2.0 毫莫耳) 於 20 毫升之 1,2-二氯乙烷添加到此溶液中。將溶液攪拌為期 15 分鐘並在真空下將揮發物移除。將油性固體再溶解於 1,2-二氯乙烷 (25 毫升) 且溫熱至 65°C 過夜。將所獲得之溶液冷卻至室溫，然後冷卻至 -20°C 過夜。藉由過濾收集橙色結晶並加以乾燥。產量 0.65 克。

雙 (2,6-二第三丁基-4-甲基苯氧基) 甲基鋁之合成

此材料是根據在 Macromolecules 27, 2820 (1994) 中所敘述者所製得。

聚合作用聚合實施例 1

將 40.0 克 (425 毫莫耳) 原冰片烯於 150 毫升之乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到一清潔乾燥 500 毫升之不銹鋼反應器中，接著添加入三乙氧基矽烷基原冰片烯 (5.0 毫升、19.1 毫莫耳)。讓反應器溫度維持在室溫下且將攪拌之溶液以乙烯加以飽和。然後將於少量甲苯中之觸媒 C (0.11 克、0.212 毫莫耳) 添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 350 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力

五、發明說明 (> b)

排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇添加到溶液中。三聚物產物從溶液沈澱出，並加以過濾且以過量甲醇加以清洗。在乾燥至恆重量（在真空烘箱室溫下過夜）後，三聚物之產量為24.0克。凝膠透層析術（GPC）顯示三聚物之重量平均分子量 M_w 為41,500且數量平均分子量 M_n 為18,600。NMR揭露其組成物為：乙烯57.6莫耳%、原冰片烯40.6莫耳%且三乙氧基矽烷基原冰片烯1.8莫耳%。

聚合實施例 2

將20.0克5-丁基原冰片烯（133毫莫耳）於150毫升之乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到一清潔乾燥之不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下且以乙烯加以飽和。將觸媒C（0.0346克、0.067毫莫耳）於甲苯（5毫升）中添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至350psig。讓反應進行2小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將溶液倒入過量甲醇（MeOH）中而將聚合物沈澱出，接著加以過濾並在真空烘箱中乾燥（80℃）過夜。產量10.5克。 $M_w = 65,520$ 和 $M_n = 29,520$ 。NMR光譜圖證實產物為一種乙烯和丁基原冰片烯之共聚物。

聚合實施例 3

將16.0克原冰片烯和10.9克5-三乙氧基矽烷基原冰片烯於150毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之500毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將觸媒D（0.076克、0.11毫莫耳）於少量甲苯中添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至100psig。讓

五、發明說明 (>7)

反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將溶液倒入過量丙酮中而將聚合物沈澱出，接著加以過濾並在真空烘箱中乾燥過夜。產量 0.81 克。

$M_w = 19,600$ 和 $M_n = 9,930$ 。藉由 NMR 光譜術所測得乙烯之併入量為 55 莫耳 % 且 5-三乙氧基矽烷基原冰片烯之併入量為 10 莫耳 %。

聚合實施例 4

將 20.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將觸媒 D (0.075 克、0.11 毫莫耳) 於少量甲苯中添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 50 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將溶液倒入過量甲醇 (MeOH) 中而將聚合物沈澱出，接著加以過濾並在真空烘箱中乾燥過夜。產量 1.5 克。 $M_w = 32,500$ 和 $M_n = 14,300$ 。藉由 NMR 光譜術所測得之乙烯之併入量為 51 莫耳 %。藉由微分掃描卡計 (DSC) 所測得之玻璃轉移溫度為 123°C 。

聚合實施例 5

將 20.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將觸媒 A (0.074 克、0.11 毫莫耳) 於少量甲苯中添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將溶液倒入過量甲醇 (MeOH) 中

五、發明說明 (28)

- 。讓溶液蒸發過夜。產量 7.0 克。Mw = 2,500 和 Mn = 1,400
- 。藉由 NMR 光譜術所測得之乙烯之併入量為 46 莫耳 %。

聚合實施例 6

將 20.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度溫熱至 150°C。將一種 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0.029 克、0.11 毫莫耳) 和 $\text{PPh}_3 = \text{CHC}(\text{O})\text{Ph}$ (0.041 克、0.11 毫莫耳) 於少量甲苯之溶液添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 倒入溶液中且讓其蒸發。產量 2.0 克。Mw = 34,700 和 Mn = 14,800。藉由 NMR 光譜術所測得之乙烯之併入量為 51 莫耳 %。藉由微分掃描卡計 (DSC) 所測得之玻璃轉移溫度為 111°C。

聚合實施例 7

將 20.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將一種 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0.029 克、0.11 毫莫耳) 和 $\text{PPh}_3 = \text{CHC}(\text{O})\text{Ph}$ (0.041 克、0.11 毫莫耳) 於少量甲苯之溶液添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 倒入溶液中以將聚合物沈澱出，接著加以過濾且在真空烘箱過夜。在溶劑蒸發後，將額外的聚合物從濾液分離出。產量 1.3 克。Mw = 60,000 和 Mn = 27,500。藉由 NMR 光譜術所

五、發明說明 (29)

測得之乙烯之併入量為 54 莫耳 %。藉由微分掃描卡計 (DSC) 所測得之玻璃轉移溫度為 110°C。

聚合實施例 8

將 20.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將一種觸媒 E (0.047 克、0.053 毫莫耳) 於少量甲苯之溶液添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 倒入溶液中以將聚合物沈澱出，將聚合物加以過濾出且在真空烘箱中乾燥過夜。產量 10.1 克。MW = 59,600 和 Mn = 28,900。藉由 NMR 光譜術所測得乙烯之併入量為 55 莫耳 %。

聚合實施例 9

將 20.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將一種觸媒 D (0.075 克、0.105 毫莫耳) 於少量甲苯之溶液添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 倒入溶液中以將聚合物沈澱出，將聚合物加以過濾出且在真空烘箱中乾燥過夜。產量 2.1 克。MW = 44,300 和 Mn = 28,900。藉由 NMR 光譜術所測得乙烯之併入量為 59 莫耳 %。

五、發明說明(20)

聚合實施例 10

將 20.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將一種觸媒 D (0.054 克、0.11 毫莫耳) 於少量甲苯之溶液中添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 倒入溶液中而將聚合物沈澱出，將聚合物加以過濾且在真空烘箱過夜。產量 8.43 克。Mw = 75,900 和 Mn = 37,200。藉由 NMR 光譜術所測得乙烯之併入量為 57 莫耳 %。藉由微分掃描卡計 (DSC) 所測得之玻璃轉移溫度為 106°C。

聚合實施例 11

將 20.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將一種觸媒 E (0.047 克、0.053 毫莫耳) 和雙 (2,6-二-第三丁基-4-甲基苯氧基) 甲基鋁 (0.051 克、0.11 毫莫耳) 於少量甲苯之溶液添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 倒入溶液中以將聚合物沈澱出，在將溶劑蒸發後，將額外的聚合物從濾液撤出。產量 7.4 克。Mw = 81,500 和 Mn = 34,800。藉由 NMR 光譜術所測得之乙烯之併入量為 58 莫耳 %。

聚合實施例 12

五、發明說明(21)

將 20.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將一種觸媒 C (0.054 克、0.11 毫莫耳) 和雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯氧化)甲基鋁(0.051 克、0.11 毫莫耳)於少量甲苯之溶液添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇(MeOH)倒入溶液中以將聚合物沈澱出，將固體再溶解於甲苯中且從甲醇(MeOH)再沈澱出。將聚合物加以過濾且在真空烘箱過夜。在將溶劑蒸發後，將額外的聚合物從濾液撤出。產量 12.7 克。Mw = 74,600 和 Mn = 38,900。藉由 NMR 光譜術所測得乙烯之併入量為 57 莫耳 %。

聚合實施例 13

將 20.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將一種觸媒 E (0.047 克、0.053 毫莫耳) 和雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯氧化)甲基鋁(0.26 克、0.53 毫莫耳)於少量甲苯之溶液添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇(MeOH)倒入溶液中以將聚合物沈澱出，將聚合物加以過濾且在真空烘箱過夜。產量 0.32 克。Mw = 52,900 和 Mn = 25,000。藉由 NMR 光譜術所測得乙烯之併入量為 56 莫耳 %。

五、發明說明 (32)

聚合實施例 14

將 40.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將一種觸媒 E (0.047 克、0.053 毫莫耳) 和雙 (2,6-二-第三丁基-4-甲基苯氧化) 甲基鋁 (0.047 克、0.11 毫莫耳) 於少量甲苯之溶液添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 50 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 倒入溶液中以將聚合物沈澱出，將聚合物加以過濾且在真空烘箱過夜。在將溶劑蒸發後，將額外的聚合物從濾液撤出。產量 1.0 克。MW = 89,000 和 Mn = 28,100。藉由 NMR 光譜術所測得乙烯之併入量為 42 莫耳 %。藉由微分掃描卡計 (DSC) 所測得之玻璃轉移溫度為 140°C。

聚合實施例 15

將 20.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將一種觸媒 E (0.047 克、0.053 毫莫耳) 和三乙基鋁 (0.11 毫升之 1M 於環己烷之溶液) 於少量甲苯之溶液添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 倒入溶液中以將聚合物沈澱出，將聚合物加以過濾且在真空烘箱過夜。在將溶劑蒸發後，將額外的聚合物從濾液撤出。

五、發明說明(々)

產量 5.2 克。Mw = 67,700 和 Mn = 33,100。藉由 NMR 光譜術所測得乙烯之併入量為 42 莫耳 %。所測得此共聚物之伸度為 7 %。

聚合實施例 16

將 40.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氬氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將一種觸媒 C (0.055 克、0.11 毫莫耳) 和三乙基鋁 (0.048 毫升之於環己烷之 25 重量 % 溶液、0.11 毫莫耳) 於少量甲苯之溶液添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 50 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將溶液加以蒸發。產量 0.8 克。Mw = 41,800 和 Mn = 17,600。藉由 NMR 光譜術所測得之乙烯之併入量為 53 莫耳 %。

聚合實施例 17

將 20.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氬氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將一種觸媒 C (0.054 克、0.11 毫莫耳) 和雙 (2,6-二-第三丁基-4-甲基苯氧化) 甲基鋁 (0.26 克、0.53 毫莫耳) 於少量甲苯之溶液添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 倒入溶液中。讓混合物蒸發。產量 1.4 克。Mw = 46,300 和 Mn = 7,900。

聚合實施例 18

五、發明說明 (34)

將 20.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將一種觸媒 E (0.047 克、0.053 毫莫耳) 和三乙基鋁 (0.55 毫升之 1M 於環己烷之溶液) 於少量甲苯之溶液添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 倒入溶液中而將聚合物沈澱出，讓混合物蒸發。產量 0.22 克。

聚合實施例 19

將 34.0 克原冰片烯於 200 毫升乾燥脫氧異辛烷在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫熱至 60°C。將觸媒 A (0.25 克) 於少量甲苯添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 200psig。讓反應進行 1 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 倒入溶液中。所獲得為油性微滴。讓溶劑蒸發以產生黏性固體。產量 12.0 克。Mw = 960 且 Mn = 840。

聚合實施例 20

將 20.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫熱至 60°C。將觸媒 G (0.049 克、0.049 毫莫耳) 於少量甲苯之溶液添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 200psig。讓反應進行 3 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 倒入溶液中。

五、發明說明 (35)

讓溶劑蒸發。產量 0.1 克。藉由 NMR 光譜術所測得乙烯之併入量為 58 莫耳 %。

聚合實施例 21

將 10.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將觸媒 F (0.035 克) 於少量甲苯添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並讓溶劑蒸發過夜。產量 0.1 克。

聚合實施例 22

將 3.34 克 5-甲基酯-2-原冰片烯及 18.05 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將一種觸媒 C (0.054 克、0.11 毫莫耳) 和雙 (2,6-二-第三丁基-4-甲基苯氧化) 甲基鋁 (0.051 克、0.11 毫莫耳) 於少量甲苯之溶液添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 倒入溶液中以將聚合物沈澱出，將聚合物加以過濾且在真空烘箱過夜。產量 5.3 克。MW = 64,000 和 Mn = 26,100。藉由 NMR 光譜術所測得乙烯之併入量為 59 莫耳 % 且 5-甲基酯-2-原冰片烯之併入量為 2 莫耳 %。原冰片烯之併入量為 39 莫耳 % (100 莫耳 % - 59 莫耳 % 乙烯 + 2 莫耳 % 5-甲基酯-2-原冰片烯 = 39 莫耳 % 原冰片烯)。藉由微分掃描卡計 (DSC) 所測得之玻璃轉移溫度為 115°C。所測得此共聚物之伸度為 8 ~ 9 %。

聚合實施例 23

五、發明說明 (26)

將 20.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將觸媒 F (0.061 克) 和 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0.030 克) 於少量甲苯中加以混合，然後添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 添加到溶液中，然後讓其蒸發過夜。產量 2.2 克。

聚合實施例 24

將 36.0 克 (383 毫莫耳) 原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中，接著添加入三乙氧基矽烷基原冰片烯 (11.1 毫升、43 毫莫耳)。讓反應器溫度維持在室溫下。且以乙烯將攪拌之溶液加以飽和。然後將觸媒 C (0.11 克、0.212 毫莫耳) 於甲苯添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100 psig。讓反應進行 4 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 添加到溶液中。讓三聚物產物從溶液沈澱出，並加以過濾且以過量甲醇加以清洗。在乾燥至恆重後 (在真空烘箱在室溫下過夜)，三聚物之產量為 5.0 克。質子 NMR 顯示三聚物是包含 52 毫莫耳 % 乙烯、44 毫莫耳 % 原冰片烯和 4 毫莫耳 % 三乙氧基矽烷基原冰片烯。

聚合實施例 25

將 5 毫升 (19.1 毫莫耳) 三乙氧基矽烷基原冰片烯於 150

五、發明說明(22)

毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之500毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。且以乙烯將攪拌之溶液加以飽和。然後將觸媒C(0.11克、0.212毫莫耳)於甲苯添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至350psig。讓反應進行2小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇(MeOH)添加到溶液中。讓共聚物從溶液沈澱出，並加以過濾且以過量甲醇加以清洗。在乾燥至恆重後(在真空烘箱在室溫下過夜)，共聚物之產量為4.5克。質子NMR顯示共聚物是包含95莫耳%乙烯和5莫耳%三乙氧基矽烷基原冰片烯。GPC顯示共聚物Mw為18,900且Mn為9,100。

聚合實施例 26

將5-三乙氧基矽烷基原冰片烯(50毫升、191毫莫耳)於100毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之500毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。且以乙烯將攪拌之溶液加以飽和。然後將觸媒C(0.11克、0.212毫莫耳)於甲苯添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至350psig。讓反應進行2小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇(MeOH)添加到溶液中以將聚合物沈澱出，接著加以過濾且在真空烘箱(25℃)中乾燥過夜。產量12.3克。NMR光譜術證實產物為一種乙烯和三乙氧基矽烷基原冰片烯之共聚物。

聚合實施例 27

將50毫升三乙氧基矽烷基原冰片烯(191毫莫耳)於乾

五、發明說明 (38)

燥脫氧甲苯 (150毫升體積) 在氮氣下添加到清潔乾燥之 500毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。且以乙烯將攪拌之溶液加以飽和。然後將觸媒 C (0.11克、0.212毫莫耳) 於少量甲苯添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 380psig。在系統達到平衡後將乙烯槽關閉。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣 (已經降至約 340psi)，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 添加到溶液中。共聚物產物從溶液沈澱出並加以過濾且以過量甲醇加以清洗。在乾燥至恆重後 (在真空烘箱在室溫下過夜) 後，共聚物之產量為 12.3 克。

聚合實施例 28

將 18.05 克 (192 毫莫耳) 之原冰片烯於 150 毫升之乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。接著將乙酸 5-原冰片烯-2-基酯 (3.328 克、21.3 毫莫耳) 於甲苯 (10 毫升) 添加入。讓反應器溫度維持在室溫下。且以乙烯將攪拌之溶液加以飽和。然後將觸媒 C (0.0535 克、0.106 毫莫耳) 於少量甲苯添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 300psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 添加到溶液中。讓三聚物產物從溶液沈澱出並加以過濾且以過量甲醇加以清洗。在乾燥至恆重 (在真空烘箱在室溫下過夜) 後，共聚物產量為 1.41 克。質子 NMR 證實全部三種單體併入且 GPC 數據展示 M_w 為 21,580 和 M_n 為 11,270。

五、發明說明(29)

聚合實施例 29

將 18.05 克 (192 毫莫耳) 之原冰片烯於 150 毫升之乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。接著將原冰片烯-5-甲酸之第三丁基酯 (4.132 克、21.3 毫莫耳) 於甲苯 (10 毫升) 添加入。讓反應器溫度維持在室溫下。且以乙烯將攪拌之溶液加以飽和。然後將觸媒 C (0.0535 克、0.106 毫莫耳) 於少量甲苯添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 300 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 添加到溶液中。讓三聚物產物從溶液沈澱出並加以過濾且以過量甲醇加以清洗。在乾燥至恆重 (在真空烘箱在室溫下過夜) 後，三聚物產量為 5.53 克。質子 NMR 證實全部三種單體併入且 GPC 數據展示 Mw 為 40,770 和 Mn 為 21,430。

聚合實施例 30

將 18.05 克 (192 毫莫耳) 之原冰片烯於 150 毫升之乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。接著將三乙氧基矽烷基原冰片烯 (45.453 克、21.3 毫莫耳) 於甲苯 (10 毫升) 添加入。讓反應器溫度維持在室溫下。且以乙烯將攪拌之溶液加以飽和。然後將觸媒 C (0.0535 克、0.106 毫莫耳) 於少量甲苯添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 300 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 添加到溶液中。讓三聚物產物從

五、發明說明(40)

溶液沈澱出並加以過濾且以過量甲醇加以清洗。在乾燥至恆重(在真空烘箱在室溫下過夜)後，共聚物產量為4.5克。質子NMR證實全部三種單體併入且GPC數據展示Mw為43,700和Mn為23,640。

聚合實施例31

將16.0克(170毫莫耳)之原冰片烯和甲基原冰片烯(4.58克、4.25毫莫耳)於150毫升之乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之500毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。且以乙烯將攪拌之溶液加以飽和。然後將觸媒C(0.0535克、0.106毫莫耳)於少量甲苯添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至300psig。讓反應進行2小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇(MeOH)添加到溶液中。讓三聚物產物從溶液沈澱出並加以過濾且以過量甲醇加以清洗。在乾燥至恆重(在真空烘箱在室溫下過夜)後，玻璃態共聚物之產量為介於5與6克之間。質子NMR證實全部三種單體併入。

聚合實施例32

將18.05克(192毫莫耳)之原冰片烯和原冰片烯-5-甲酸之甲基酯(3.24克、21.3毫莫耳)於150毫升之乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之500毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。然後將一種含有觸媒C(0.054克、0.1毫莫耳)和雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯氧基)甲基鋁於少量甲苯之溶液添加到反應器中。

五、發明說明(41)

然後以乙烯將反應器加壓至100psig。讓反應進行2小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇(MeOH)添加到溶液中以將聚合物沈澱中。將所獲得之三聚物加以過濾且在真空烘箱在室溫下過夜，產量5.3克。Mw=64,000和Mn=26,000。藉由NMR光譜術所測得乙烯之併入量為59莫耳%、原冰片烯39莫耳%且甲基酯2莫耳%。

聚合實施例33

將40.0克原冰片烯於150毫升之乾燥脫氧甲苯在氬氣下添加到清潔乾燥之500毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。然後將觸媒D(0.15克、0.21毫莫耳)於少量甲苯添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至100psig。讓反應進行2小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇(MeOH)添加到溶液中以將聚合物沈澱中。接著將以過濾且在真空烘箱中乾燥過夜，產量9.1克。Mw=30,000和Mn=13,800。藉由NMR光譜術所測得乙烯之併入量為54莫耳%。

聚合實施例34

將 $[COD]_2Ni$ (0.16克、0.905毫莫耳)和乾燥脫氧之甲苯(9毫升)添加到以氬氣加以滌洗過之清潔乾燥之50毫升Schlenk燒瓶中。將N-環己基水楊基-醛亞胺(0.183克、0.905毫莫耳)放置於50毫升Wheaton血清瓶(serum bottle)且溶解於甲苯(9毫升)中。將此溶液在10分鐘期間逐滴添加到Schlenk燒瓶中。將此溶液在室溫和常

五、發明說明 (4>)

溫下加以攪拌為期18小時。獲得一種含有N-環己基水楊基-醛亞胺[COD]鎳之微細綠色沈澱物之暗紅色溶液。

將原冰片烯(5克)溶解於甲苯(溶液之總體積為150毫升)添加到清潔乾燥之500毫升不銹鋼反應器中。然後將反應器以乙烯沖洗且加壓至61psi為期30分鐘以將溶液加以飽和。將乙烯壓力降低至15psi,並將如上所述所製得之N-環己基水楊基-醛亞胺[COD]鎳(9.8毫克、0.0265毫莫耳)溶解於甲苯(0.5毫升)添加入,且將乙烯壓力提高至61psi。在劇烈攪拌下讓反應繼續進行1小時。將乙烯壓力釋放,打開反應器並將所獲得之溶液倒入1.5升之甲醇中,加以過濾且將所獲得之固體在80℃乾燥過夜。共聚物之產量為0.1克且質子NMR揭露組成物為約49莫耳%原冰片烯和51莫耳%乙烯。

聚合實施例 35

將10.0克(106.5毫莫耳)之原冰片烯和-5-丁基原冰片烯(15.975克、106.5毫莫耳)於150毫升之乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之500毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下並以乙烯將攪拌之溶液加以飽和。然後將有觸媒C(0.11克、0.212毫莫耳)於少量甲苯添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至100psig。讓反應進行2小時,此時讓乙烯壓力排氣,將反應器含量降低,並將過量甲醇(MeOH)添加到溶液中。將三聚物產物從溶液沈澱出並加以過濾且以過量甲醇加以清洗。在乾燥至恆重(在真空烘箱在80℃過夜)後,三聚

五、發明說明(43)

物之產量為23.3克。質子NMR證實全部三種單體併入且GPC數據揭露Mw為39,000且Mn為19,350。

聚合實施例36

將16.0克(170毫莫耳)之原冰片烯和5-丁基原冰片烯(4.58克、42.5毫莫耳)於150毫升之乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之500毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下並以乙烯將攪拌之溶液加以飽和。然後將觸媒C(0.0535克、0.106毫莫耳)於少量甲苯添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至300psig。讓反應進行2小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇(MeOH)添加到溶液中。將三聚物產物從溶液沈澱出並加以過濾且以過量甲醇加以清洗。在乾燥至恆重(在真空烘箱在80°C過夜)後，三聚物之產量為17.8克。質子NMR證實全部三種單體併入且GPC數據揭露Mw為13,100且Mn為7,900。

聚合實施例37

將40.0克(425毫莫耳)之原冰片烯於150毫升之乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之500毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下並以乙烯將攪拌之溶液加以飽和。然後將雙(環辛二烯)鎳(0)(0.244克、0.88毫莫耳)於少量甲苯(4毫升)添加到反應器中。接著將六氟乙醯基丙酮(0.14毫升、1.0毫莫耳)添加入。然後以乙烯將反應器加壓至250psig。讓反應進行1小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲

五、發明說明(44)

醇(MeOH)添加到溶液中。將共聚物產物從溶液沈澱出並加以過濾且以過量甲醇加以清洗。在乾燥至恆重(在真空烘箱在80°C過夜)後,共聚物之產量為6.5克。質子NMR證實產物為一種乙烯和原冰片烯之共聚物,且GPC數據揭露Mw為15,200且Mn為9,500。藉由DSC所測得之玻璃轉移溫度為210°C。

聚合實施例 38

將40.0克(425毫莫耳)之原冰片烯於150毫升之乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之500毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下並以乙烯將攪拌之溶液加以飽和。然後將雙(環辛二烯)鎳(0)(0.244克、0.88毫莫耳)於少量甲苯(4毫升)和六氟乙醯基丙酮(0.14毫升、1.0毫莫耳)在室溫下預混合10分鐘,然後添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至400psig。讓反應進行1小時,此時讓乙烯壓力排氣,將反應器含量降低,並將過量甲醇(MeOH)添加到溶液中。將共聚物產物從溶液沈澱出並加以過濾且以過量甲醇加以清洗。在乾燥至恆重(在真空烘箱在80°C過夜)後,共聚物之產量為2.14克。質子NMR證實產物為一種乙烯和原冰片烯之共聚物(77毫莫耳%原冰片烯和23毫莫耳%乙烯),且GPC數據揭露Mw為15,700且Mn為6,500。藉由DSC所測得之玻璃轉移溫度為192°C。

聚合實施例 39

將0.0409克(0.149毫莫耳)之雙(環辛二烯)鎳在氮氣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(45)

下添加到清潔乾燥之80毫升不銹鋼反應器中。接著添加入2毫升乾燥脫氧甲苯。然後將0.0472克(0.148毫莫耳)之乙醯基亞甲基三苯基正膦(Fluka)和2毫升甲苯引入，並在數分鐘之攪拌後，將40毫升之0.702克/毫升原冰片烯之甲苯溶液(總量0.3莫耳；NB/Ni莫耳比率-2000)添加入。然後以乙烯將反應器加壓至10大氣壓(~ 140 psig)。讓反應進行70小時，此時讓乙烯壓力(落至 ~ 5 大氣壓)排氣，並將溶液倒入過量甲醇(MeOH)中。接著將聚合物過濾且在真空乾燥過夜。產量為14克； $M_w = 144,000$ 和 $M_n = 65,200$ 。藉由NMR光譜術所測得乙烯之併入量為57莫耳%。玻璃轉移溫度(DSC)為 138°C 。

聚合實施例40

將0.025克(0.091毫莫耳)之雙(環辛二烯)鎳在氬氣下添加到清潔乾燥之80毫升不銹鋼反應器中。接著添加入2毫升乾燥脫氧甲苯。然後將0.0289克(0.091毫莫耳)之乙醯基亞甲基三苯基正膦(Fluka)和2毫升甲苯引入，並在數分鐘之攪拌後，將36.5毫升之原冰片烯之甲苯溶液(總量0.272莫耳；NB/Ni莫耳比率-3000)添加入。然後以乙烯將反應器加壓至14大氣壓(~ 200 psig)。讓反應進行20小時，此時讓乙烯壓力(落至 ~ 9.5 大氣壓)排氣，並將溶液倒入過量甲醇中。接著將所獲得之聚合物過濾且在真空乾燥過夜。產量為13.75克； $M_w = 62,800$ 和 $M_n = 22,000$ 。藉由NMR光譜術共聚物含有59莫耳%之乙烯。藉由微分掃描卡計(DSC)所測得之玻璃轉移溫度為

五、發明說明(46)

132°C。

聚合實施例 41

將 0.182 克 (0.393 毫莫耳) 之雙(環辛二烯)鎳和 0.125 克之乙醯基亞甲基三苯基正磷在氬氣下添加到清潔乾燥之 Schlenk 管中，接著添加入 16 毫升乾燥脫氧甲苯。所獲得之溶液的濃度為 0.0246 毫莫耳 / 毫升。然後將 1.87 毫升之此溶液引介到 80 毫升反應器中，接著將 36.5 毫升之 0.702 克 / 毫升之原冰片烯之甲苯溶液 (總量 0.272 莫耳；NB/Ni 莫耳比率 -5900) 添加入。然後以乙烯將反應器加壓至 14 大氣壓 (~200 psig)。讓反應進行 40 小時，此時讓乙烯壓力排氣，並將溶液倒入過量甲醇中。接著將所獲得之聚合物過濾且在真空乾燥過夜。產量為 11.9 克； $M_w = 134,600$ 和 $M_n = 62,200$ 。藉由 NMR 光譜術所測得之乙烯併入量為約 60 莫耳 %。藉由微分掃描卡計 (DSC) 所測得之玻璃轉移溫度為 125°C。

聚合實施例 42

將 3.2 毫升之 0.702 克 / 毫升之原冰片烯之甲苯溶液添加到在實施例 41 所製得之剩餘錯合物 $\{Ni[PPh_2=CHC(O)Me](Ph)\}$ 溶液中。將透明黃色溶液在 Schlenk 管中保持 5 天。然後將 5.2 毫升之此溶液 (0.0486 毫莫耳 Ni) 引介到清潔乾燥之 80 毫升不銹鋼反應器中。且將 36.5 毫升之 0.702 克 / 毫升之原冰片烯之甲苯溶液 (總量 0.297 莫耳；NB/Ni 莫耳比率 -6100) 添加入。然後以乙烯將反應器加壓至 14 大氣壓 (~200 psig)。讓反應進行 72 小時，此時

五、發明說明(47)

讓乙烯壓力排氣，並將溶液倒入過量甲醇中。接著將所獲得之聚合物過濾且在真空乾燥過夜。產量為9.7克； $M_w = 39,250$ 和 $M_n = 21,600$ 。藉由NMR光譜術所測得之乙烯併入量為約60莫耳%。藉由微分掃描卡計(DSC)所測得之玻璃轉移溫度為 126°C 。

聚合實施例 43

將0.2569克(0.935毫莫耳)之雙(環辛二烯)鎳和9毫升之乾燥脫氧甲苯在氮氣下引介到乾燥50毫升燒瓶中，且將0.160克(0.905毫莫耳)之N-異丁基水楊基醛亞胺於9毫升甲苯從點滴漏斗逐漸地添加入。形成紅棕色溶液。在6小時後沈澱出一種豐富的淺棕色。將甲苯蒸餾出且將一部分沈澱物溶解於43毫升己烷中。所獲得綠色溶液含有約0.01毫莫耳Ni/毫升。將8毫升之此溶液和2克(21.3毫莫耳)之原冰片烯[NB/Ni=266]於2毫升己烷引介入反應器中，然後以乙烯加壓至3.7大氣壓(53psig)。然後將反應器放置於 80°C 恆溫為期4小時。在此冷卻後，讓乙烯壓力排氣，並將溶液倒入過量甲醇中以將聚合物沈澱出。然後加以過濾且在真空乾燥過夜。共聚物之產量為0.16克，且質子NMR光譜術揭露共聚物含有56莫耳%之原冰片烯和44莫耳%之乙烯單元。微分掃描卡計(DSC)揭露共聚物顯示兩個玻璃轉移點在 135°C 和 183°C 。

聚合實施例 44

將20.0克原冰片烯於150毫升之乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之500毫升不銹鋼反應器中。讓反應器

五、發明說明(48)

溫度維持在室溫下。將觸媒 A (0.034克、0.048毫莫耳) 於少量甲苯添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 倒入溶液中以沈澱出聚合物，接著加以過濾且在真空烘箱中乾燥過夜。讓濾液蒸發且將額外的聚合物加以分離。產量為 6.5 克。Mw = 4,000 和 Mn = 2,100。藉由 NMR 光譜術所測得乙烯之併入量為約 46 莫耳 %。

聚合實施例 45

將 40.0 克原冰片烯於 150 毫升之乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下且將反應器以乙烯加以飽和。將雙(環辛二烯)鎳 (0.244 克、0.80 毫莫耳) 於甲苯 (4 毫升) 添加到反應器中，接著添加入六氟乙醯基丙酮 (0.14 毫升、1.0 毫莫耳)。然後以乙烯將反應器加壓至 250psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 ((MeOH) 倒入溶液中以沈澱出聚合物，接著加以過濾且在真空烘箱中乾燥過夜。讓濾液蒸發且將額外的聚合物加以分離。產量為 6.5 克。Mw = 15,200 和 Mn = 9,500。藉由 NMR 光譜術所測得乙烯併入量為 22 莫耳 % 且原冰片烯為約 78 莫耳 %，共聚物顯示玻璃轉移溫度為 210°C

聚合實施例 46

將 40.0 克原冰片烯於 150 毫升之乾燥脫氧甲苯在氮氣下

五、發明說明 (49)

添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下且將反應器以乙烯加以飽和。將一種含有雙(環辛二烯)鎳 (0.244 克、0.88 毫莫耳) 和六氟乙醯基丙酮 (0.14 毫升、1.0 毫莫耳) 於甲苯 (2 毫升) 添加到反應器中，讓其靜置 10 分鐘。然後以乙烯將反應器加壓至 400 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 ((MeOH) 倒入溶液中以沈澱出聚合物，接著加以過濾且在真空烘箱中乾燥過夜。讓濾液蒸發且將額外的聚合物加以分離。產量為 2.14 克。Mw = 17,700 和 Mn = 8,400。藉由 NMR 光譜術所測得乙烯併入量為 26 莫耳 % 且原冰片烯為約 74 莫耳 %，共聚物顯示玻璃轉移溫度為 224°C

聚合實施例 47-69

在下表所列舉之實施例是根據實施例 4 之步驟。在每一個例中是採用觸媒 C。所使用之原冰片烯的數量是列舉出，且原冰片烯是稀釋至總體積為 150 毫升於所附註之溶劑中。原冰片烯對觸媒之莫耳比率是如反應溫度也列舉出。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (50)

表 (實施例 47-69)

實施例 #	溫度 °C	觸媒比率 (NB: Ni)	NB/Et g/psi	溶劑	產量 g	在共聚物中之 NB 莫耳 %	Mn	Mw	Tg °C
47	RT	2000:1	20/100	甲苯	6.81	44	30,179	60,883	110
48	RT	1000:1	20/100	甲苯	16.73	43			
49	RT	500:1	20/100	甲苯	23.42	44	25,193	50,488	
50	RT	4000:1	20/100	甲苯	3.3	47	33,644	66,500	
51	5	2000:1	20/100	甲苯	1.66	46	32,920	55,863	
52	10	2000:1	20/100	甲苯	3.78	44	37,478	74,834	
53	15	2000:1	20/100	甲苯	9.74	43	32,100	70,194	
54	20	2000:1	20/100	甲苯	8.1	44	41,541	80,915	
55	35	2000:1	20/100	甲苯	1.61	36	22,407	49,928	
56	45	2000:1	20/100	甲苯	1.15	51	17,677	48,878	
57	RT	2000:1	40/100	甲苯	15.74	48	29,036	74,795	
58	RT	2000:1	60/100	甲苯	20.16	49	38,965	85,755	
59	RT	2000:1	80/100	甲苯	23.25		45,145	83,939	

五、發明說明 (51)

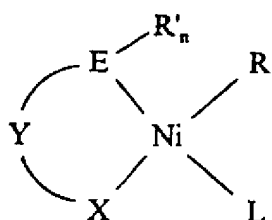
表 (實施例 47-69)

實施例 #	溫度 °C	觸媒比率 (NB: Ni)	NB/Et g/psi	溶劑	產量 g	在共聚物中之 NB 莫耳 %	Mn	Mw	Tg °C
60	RT	2000:1	100/100	甲苯	28.15		42,765	78,695	135.1
61	RT	2000:1	20/50	甲苯	3.12	52	29,108	74,337	
62	RT	2000:1	20/150	甲苯	20	40	27,425	55,133	89.3
63	RT	2000:1	20/200	甲苯	28.43	33	21,370	44,716	60.4
64	RT	2000:1	20/300	甲苯	34.02	26	21,077	39,970	83.9; 32.1
65	15	2000:1	100/150	甲苯	56.25	48	40,310	85,577	122.5
66	20	2000:1	100/150	甲苯	50.8	47	38,907	75,986	126.3
67	RT	2000:1	100/150	甲苯	35.46	48	35,910	66,735	130.4
68	RT	2000:1	20/100	二甲苯	8.8		30,956	63,806	
69	RT	2000:1	20/100	三甲基苯	5.34		41,785	85,192	

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

以鎳觸媒製造乙烯／原冰片烯型單
體之共聚物之製法

本發明係描述一種將乙烯與至少一種原冰片烯 (NB) 型共單體之非晶形共聚物的方法。視所選擇之觸媒和／或所使用單體之相對比率而定，此等聚合物可為無規或交替型。此方法係包含將該等單體在稀釋劑中或在本體中，在一種如下式所代表之中性鎳觸媒的存在下進行聚合作用：



其中 Y 可為飽和或不飽和烴基鍵，X 可為氧或硫，E 可為磷、砷、銻、氧或氮，R 和 R' 是各自獨立地為氫或烴基，L 為一種含有雜原子 P、N 或 O 或 L 之配位體，或 R 連同 L 可形成一種螯合結構之一部分，其中 L 為一種乙烯系雙鍵。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

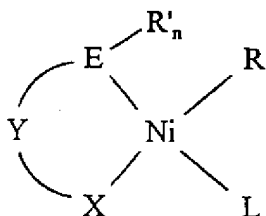
裝

訂

線

四、~~英~~文發明摘要 (發明之名稱: Method for the Preparation of Copolymers of Ethylene/Norbornene-type Monomers with Nickel Catalysis)

A method of preparing amorphous copolymers of ethylene and at least one norbornene (NB)-type comonomer is disclosed. These polymers may be random or alternating depending on the choice of catalyst and/or the relative ratio of the monomers used. This method comprises polymerizing said monomers in a diluent or in bulk in the presence of a neutral nickel catalyst which may be represented by the formula



wherein Y may be a saturated or unsaturated hydrocarbyl chain, X may be oxygen or sulfur, E may be phosphorus, arsenic, antimony, oxygen or nitrogen, R and R' independently each is hydrogen or a hydrocarbyl group, L is a ligand containing a heteroatom P, N or O or L and R together with L may form part of a chelating structure in which case L is an ethylenic double bond.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

公告本

六、申請專利範圍

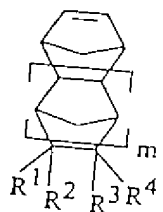
修正 90.4.30
補充 本 年 月 日

第 87109263 號「以鎳觸媒製造乙烯/原冰片烯型單體之共聚物之製法」專利案

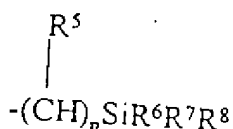
(90 年 4 月修正)

六申請專利範圍：

1. 一種製備乙烯和原冰片烯型單體的非晶形共聚物之方法，該原冰片烯型單體具有以下結構：



其中 R^1 至 R^4 是各自獨立地代表氫、線型或分支型 (C_1 至 C_{10}) 烷基、芳族或飽和或不飽和環狀基團；一種官能性取代基選自由： $-(CH_2)_n-C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n-OR$ 、 $-(CH_2)_n-OC(O)R$ 、 $-(CH_2)_n-C(O)R$ 和 $-(CH_2)_n-OC(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n-Q(R)_2CH(R)(C(O)OR)$ 、 $-(CH_2)_n-C(R)_2CH(C(O)OR)_2$ 所組成者，其中 R 代表氫、或線型和分支型 (C_1 至 C_{10}) 烷基；或一種如下式所代表之矽烷基取代基：



其中 R^5 是各自獨立地代表氫、甲基或乙基， R^6 、 R^7 和 R^8 是各自獨立地代表選自溴、氯、氟和碘之鹵素，線型或分支型 (C_1 至 C_{20}) 烷基，線型或分支型 (C_1 至 C_{20}) 烷氧基，線型或分支型 (C_1 至 C_{20}) 烷基碳鹽基，線型或分支型 (C_1 至 C_{20}) 烷基過氧基，經取代或未經取代 (C_6 至 C_{20}) 芳氧基；

R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 之任何一者在一起形成 (C_1 至 C_{20})

六、申請專利範圍

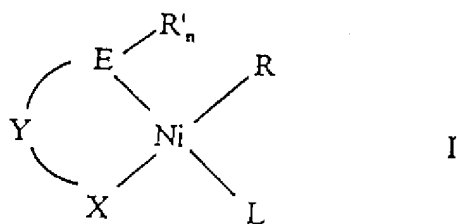
亞烷基；

m 是從 0 至 5 之整數；

n 是從 0 至 10 之整數；

R^1 和 R^4 連同彼等所連接之兩個環碳原子在一起代表一種 4 至 8 個碳原子之飽和環狀基，其中該環狀基可以 R^2 和 R^3 之至少一種加以取代；

該方法係包含將該等單體在一種如下式所代表之中性鎳觸媒之存在下進行聚合：



其中 Y 為含 1 至 3 個碳原子之飽和或不飽和烴基鏈，其中兩個毗連碳原子可形成環狀結構之一部分，

X 為 O 或 S；

E 為 P、As、Sb、N 或 O；

R 和 R' 是各自獨立地為 H 或 C_{1-20} 烴基，

n 為 0、1 或 2，且

L 為一種攜帶雜原子 P、N 或 O 之配位體，或另一可行的是 L 連同 R 一起形成一種螯合結構的一部分。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中

L 是一種弱配位配位體，

六、申請專利範圍

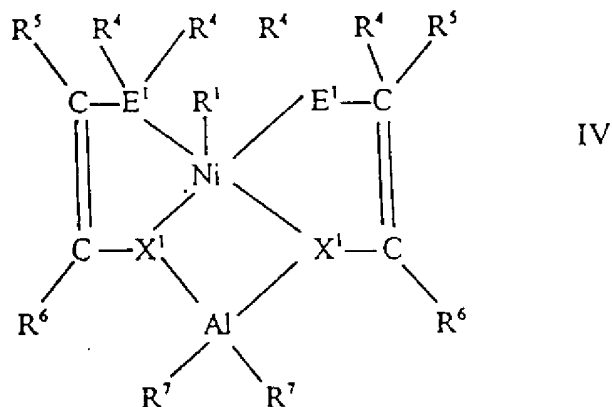
R^4 為苯基，異丙基或環己基；

X^1 為氧；

E^1 為磷；且

R^5 和 R^6 是各自獨立地為氫或 $-SO_3M$ ，其中 M 為鈉或鉀， $L1$ 為三苯基膦、三苯基膦亞甲基化物或吡啶。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中中性鎳觸媒是一種如下式之鎳化合物：



其中

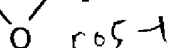
各 R^4 是各自獨立地為 H 或 C_{1-20} 烴基；

X^1 為 O 或 S；

E^1 為 P、As 或 Sb；且

R^5 和 R^6 是各自獨立地為 H， C_{1-20} 烴基或一種官能基，選自由：

$-OR^2$, $-Cl$, $-CO_2R^2$, $-CO_2M$, $-C(O)N(R^1)_2$, $-C(O)R^2$, $-SR^2$, $-SO_2R^2$, $-SOR^2$, $-O-SO_2R^2$, $-P(O)(OR^2)_2(R^1)_y$, $-CN$, $-NHR^2$, $-N(R^2)_2$, $-\text{CH}-\text{CH}_2$,



$-\text{Si}(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$, $-\text{OSi}(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3M$, $-\text{P}_3\text{O}_2M$ 和 $\text{P}(O)(OR^2)_2M$,

六、申請專利範圍

所組成者，其中 M 為鹼金屬或鹼土金屬、銨、第四級銨、鎘或鉀，y 為 0、1 或 2，各 R¹ 是各自獨立地為 H 或 C₁₋₂₀ 烴基，各 R₂ 是各自獨立地為 C₁₋₂₀ 烴基，且 x 為 0 或 1 至 3 之整數，或 R⁵ 和 R⁶ 連同與彼等所連接之碳原子一起為一種取代或未經取代之 C₅₋₈ 脂環族、C₅₋₈ 雜環或 C₆₋₁₄ 芳環，雜環之雜原子是選自 O、N 和 S。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中

R³ 為苯基，五氟苯基或甲基；

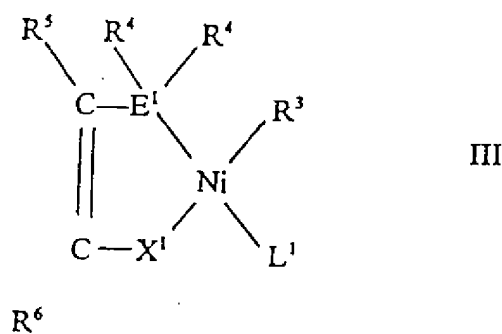
R⁴ 為苯基，異丙基或環己基；

X¹ 為氧；

E¹ 為磷；且

R⁵ 為氫或 -SO₃M，其中 M 為鈉或鉀，R⁶ 為苯基。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中中性鎳觸媒是一種如下式之鎳化合物：



其中

R³ 和各 R⁴ 是各自獨立地為 H 或 C₁₋₂₀ 烴基；

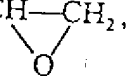
六、申請專利範圍

X^1 為 O 或 S ;

E^1 為 P、As 或 Sb ; 且

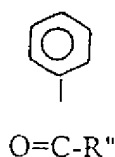
R^5 和 R^6 是各自獨立地為 H, C_{1-20} 烴基或一種官能基選自由 : $-OR^2, -Cl, -CO_2R^2, -CO_2M, -C(O)N(R^1)_2, -$

$C(O)R^2, -SR^2, -SO_2R^2, -SOR^2, -O-SO_2R^2, -P(O)(OR^2)_{2-y}(R^1)_y, -CN, -NHR^2, -N(R^2)_2, -CH-CH_2,$



$-Si(OR^1)_{3-x}(R^1)_x, -OSi(OR^1)_{3-x}(R^1)_x, -NO_2, -SO_3M, -P(O)_2M$ 和 $-P(O)(OR^2)_2M,$

所組成者, 其中 M 為鹼金屬或鹼土金屬、銦、第四級銦、磷或鉀, y 為 0、1 或 2, 各 R^1 是各自獨立地為 H 或 C_{1-20} 烴基, 各 R^2 是各自獨立地為 C_{1-20} 烴基, 且 x 為 0 或 1 至 3 之整數, 或 R^5 和 R^6 連同與彼等所連接之碳原子一起為一種取代或未經取代之 C_{5-8} 脂環族、 C_{5-8} 雜環或 C_{6-14} 芳環, 雜環之雜原子是選自 O、N 和 S; 且 L^1 為一種弱配位配位體, 或 R^3 與 L^1 在一起形成具有下列結構之基:



其中 R'' 為 H、 C_{1-20} 烴基或氧烴基或 $N(R^2)_2$, 其中各 R^2 是各自獨立地為 C_{1-20} 烴基。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法, 其中

R^3 為苯基、五氟苯基或甲基;

六、申請專利範圍

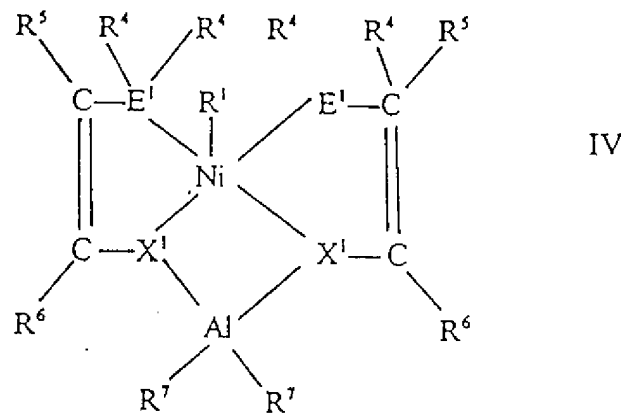
R^4 為苯基，異丙基或環己基；

X^1 為氧；

E^1 為磷；且

R^5 和 R^6 是各自獨立地為氫或 $-SO_3 M$ ，其中 M 為鈉或鉀， $L1$ 為三苯基磷、三苯基磷亞甲基化物或吡啶。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中中性鎳觸媒是一種如下式之鎳化合物：



其中

各 R^4 是各自獨立地為 H 或 C_{1-20} 烴基；

X^1 為 O 或 S；

E^1 為 P、As 或 Sb；且

R^5 和 R^6 是各自獨立地為 H， C_{1-20} 烴基或一種官能

基選自由： $-OR^2$ ， $-Cl$ ， $-CO_2R^2$ ， $-CO_2M$ ， $-C(O)N(R^1)_2$ ，

$-C(O)R^2$ ， $-SR^2$ ， $-SO_2R^2$ ， $-SOR^2$ ， $-O-SO_2R^2$ ， $-P(O)(OR^2)_2(R^1)_y$ ， $-CN$ ， $-NHR^2$ ， $-N(R^2)_2$ ， $-CH-CH_2$ ，

$-Si(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$ ， $-OSi(OR^1)_{3-x}(R^1)_x$ ， $-NO_2$ ， $-SO_3M$ ， $-P(O)_2M$ 和 $P(O)(OR^2)_2M$ ，

六、申請專利範圍

所組成者，其中 M 為鹼金屬或鹼土金屬、銨、第四級銨、磷或鉀，y 為 0、1 或 2，各 R^1 是各自獨立地為 H 或 C_{1-20} 烴基，各 R^2 是各自獨立地為 C_{1-20} 烴基，且 x 為 0 或 1 至 3 之整數，或 R^5 和 R^6 連同與彼等所連接之碳原子一起為一種取代或未經取代之 C_{5-8} 脂環族、 C_{5-8} 雜環或 C_{6-14} 芳環，雜環之雜原子是選自 O、N 和 S；

R^1 各 R^2 是各自獨立地為 H、 $-OSi(R''')_3$ 、 C_{1-20} 烷基或氧烷基、 C_{6-20} 芳基、烷芳基、芳烷基或氧芳基、 $-N(R^2)_2$ ，其中 R^2 是定義如上、或為鹵素，或兩個 R^2 基在一起形成 5 至 8-員雜環，其中雜原子是選自 O、N 或和 S；且各 R''' 是各自獨立地為 C_{1-20} 烷基或氧烷基、 C_{6-20} 芳基、烷芳基、芳烷基或氧芳基。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中

E^1 為磷；

X^1 為氧；

R^4 為苯基、異丙基或環己基；

R^5 為氫或 $-SO_3M$ ，其中 M 為鈉或鉀，

R^6 為苯基；且

各 R^1 和 R^2 是各自獨立地為甲基、乙基、異丁基或辛基。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中中性鎳觸媒是一種如下混合物包含：

(i) 一種如下式之鎳化合物：

- 60 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

銨、磷或鉀， y 為 0、1 或 2，各 R^2 是各自獨立地為 H 或 C_{1-20} 烴基，各 R^2 是各自獨立地為 C_{1-20} 烴基，且 x 為 0 或 1 至 3 之整數，或 R^5 和 R^6 連同與彼等所連接之碳原子一起為一種取代或未經取代之 C_{5-8} 脂環族、 C_{5-8} 雜環或 C_{6-14} 芳環，雜環之雜原子是選自 O、N 和 S；及

(ii) 一種適當的烷化或芳化化合物。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中

E^1 為磷；

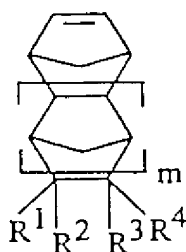
X^1 為氫；

各 R^4 是各自獨立地為苯基、異丙基或環己基；

R^5 為氫或 $-SO_3 M$ ，其中 M 為鈉或鉀， R^6 為苯基；及

(ii) 該烷化或芳化化合物是甲基碘、乙基碘、苯基碘、三甲基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁、三苯基鋁、二甲基(1,5-環辛二烯)鉑(II)、二甲基雙(膦)鎳、或二苯基雙(膦)鎳。

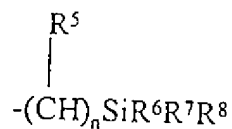
14. 一種製備乙烯和原冰片烯型單體的非晶形共聚物之方法，該原冰片烯型單體具有以下結構：



其中 R^1 至 R^4 是各自獨立地代表一種官能性取代基選

六、申請專利範圍

自由： $-(CH_2)_n-C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n-OR$ 、 $-(CH_2)_n-OC(O)R$ 、 $-(CH_2)_n-C(O)R$
和 $-(CH_2)_n-OC(O)OR$ 、 $-(CH_2)_nC(R)_2CH(R)(C(O)OR)$ 、
 $-(CH_2)_nC(R)_2CH(C(O)OR)_2$ ，所組成者，其中 R 代表氫、或線
型或分支型 (C_1 至 C_{10}) 烷基；或一種如下式所代表之
矽烷基取代基：



其中 R^5 是各自獨立地代表氫、甲基或乙基， R^6 、 R^7
和 R^8 是各自獨立地代表選自溴、氯、氟和碘之鹵素，
線型或分支型 (C_1 至 C_{20}) 烷基，線型或分支型 (C_1 至
 C_{20}) 烷氧基，線型或分支型 (C_1 至 C_{20}) 烷基碳醯基
線型和分支型 (C_1 至 C_{20}) 烷基過氧基，經取代或未
經取代 (C_6 至 C_{20}) 芳氧基；

R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 之任何一者在一起形成 (C_1 至 C_{20})
亞烷基；

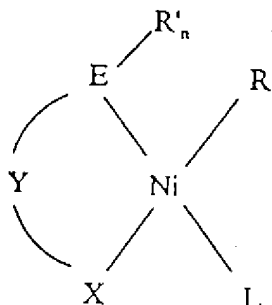
m 是從 0 至 5 之整數；

n 是從 0 至 10 之整數；

R^1 和 R^4 連同彼等所連接之兩個環碳原子在一起代
表一種 4 至 8 個碳原子之飽和環狀基，其中該環狀基
可以用 R^2 和 R^3 之至少一者加以取代；

該方法係包含將該等單體在一種如下式所代表之中性
鎳觸媒之存在下進行聚合：

六、申請專利範圍



其中 Y 為含 1 至 3 個碳原子之飽和或不飽和烴基鏈，其中兩個毗連碳原子可形成環狀結構之一部分，

X 為 O 或 S；

E 為 P、As、Sb、N 或 O；

R 和 R' 是各自獨立地為 H 或 C₁₋₂₀ 烴基；

n 為 0、1 或 2，且

L 為一種攜帶雜原子 P、N 或 O 之配位體，或另一可行的是 L 連同 R 一起形成一種螯合結構的一部分，其中 L 可為一種 C=C 雙鍵。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中在原冰片烯型單體上之官能性取代基為一種矽烷基。

16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中矽烷基是選自三烷氧基矽烷基。

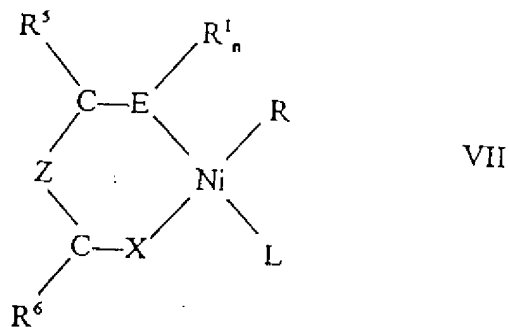
17. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中官能性取代基為 NB-甲醇之烷基酯基團和乙酸酯基團。

18. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中觸媒是現場製得。

19. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中中性鎳觸媒是

六、申請專利範圍

一種如下式之化合物：



其中 Z 為雙鍵或一種含有一個或兩個氫或一或兩個 C₁₋₂₀ 烴基之碳原子，其條件為一個或兩個烴基可形成具有碳原子毗連 Z 之環狀結構：

各 R⁵ 和 R⁶ 是各自獨立地為 H，C₁₋₂₀ 烴基或一種官能基選自由：-OR, -Cl, -CO₂R², -CO₂M, -

C(O)N(R¹)₂, -C(O)R², SR², -SO₂R², -SOR², -O-SO₂R², -P(O)(OR²)_{2-y}(R¹)_y, -CN, -NHR², N(R²)₂, -CH-CH₂,
 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$

-Si(OR¹)_{3-x}(R¹)_x, OSi(OR¹)_{3-x}(R¹)_x, -NO₂, -SO₃M, -PO₃M₂ 和 P(O)(OR²)₂M,

所組成者，其中 M 為鹼金屬或鹼土金屬、銦、第四級銦、鎂或鉀，y 為 0、1 或 2，各 R¹ 是各自獨立地為 H 或 C₁₋₂₀ 烴基，各 R² 是各自獨立地為 C₁₋₂₀ 烴基，且 x 為 0 或 1 至 3 之整數，或 R⁵ 和 R⁶ 連同與彼等所連接之碳原子一起為一種取代或未經取代之 C₅₋₈ 脂環族、C₅₋₈ 雜環或 C₆₋₁₄ 芳環，雜環之雜原子是選自 O、N 和 S。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中中性鎳觸

六、申請專利範圍

媒係包含：

(a) 一種鎳化合物，其中 L 是一種強配位配位體，

且

(b) 一種受體化合物，其可與配位體 L 反應或配位。

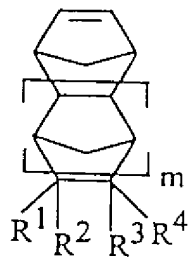
21. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中 Z 為一種
C = C 雙鍵。

22. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中 Z 為一種烴
基。

23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該烴基含有一
種 -CH-、-CF- 部份。

24. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中 Z 為一種烴
基，其與毗連 Z 之碳原子形成一種環狀結構。

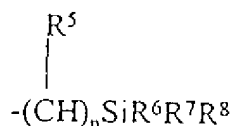
25. 一種藉由乙烯和原冰片烯型單體之共聚合而製備非
晶型共聚物之方法，該原冰片烯型單體具有以下結
構：



其中 R^1 至 R^4 是各自獨立地代表氫、線型或分支型
(C_1 至 C_{10}) 烷基、芳族或飽和或不飽和環狀基團；一
種官能性取代基選自由： $-(CH_2)_n-C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n-OR$ 、 $-(CH_2)_n-$
 $OC(O)R$ 、 $-(CH_2)_n-C(O)R$ 和 $-(CH_2)_n-OC(O)OR$ 、 $-(CH_2)_nC(R)_2CH(R)(C(O)OR)$ 、
 $-(CH_2)_nC(R)_2CH(C(O)OR)_2$ ，所組成者，其中 R 代表氫、

六、申請專利範圍

或線型和分支型(C₁至C₁₀)烷基；或一種如下式所代表之矽烷基取代基：



其中R⁵是各自獨立地代表氫、甲基或乙基，R⁶、R⁷和R⁸是各自獨立地代表選自溴、氯、氟和碘之鹵素，線型或分支型(C₁至C₂₀)烷基，線型或分支型(C₁至C₂₀)烷氧基，線型或分支型(C₁至C₂₀)烷基碳醯基，線型或分支型(C₁至C₂₀)烷基過氧基，經取代或未經取代(C₆至C₂₀)芳氧基；

R¹和R²或R³和R⁴之任何一種在一起形成(C₁至C₂₀)亞烷基；

m 是從0至5之整數；

n 是從0至10之整數；

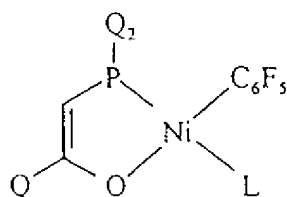
R¹和R⁴連同彼等所連接之兩個環碳原子在一起代表一種4至8個碳原子之飽和環狀基，其中該環狀基可以R²和R³之至少一者加以取代；

該方法係包含在一種攜帶經由兩個雜原子而螯合鎳及煙基之二配位基配位體之中性鎳觸媒的存在下進行聚合作用。

26.如申請專利範圍第25項之方法，其中該原冰片烯型單體為一種官能性取代之原冰片烯。

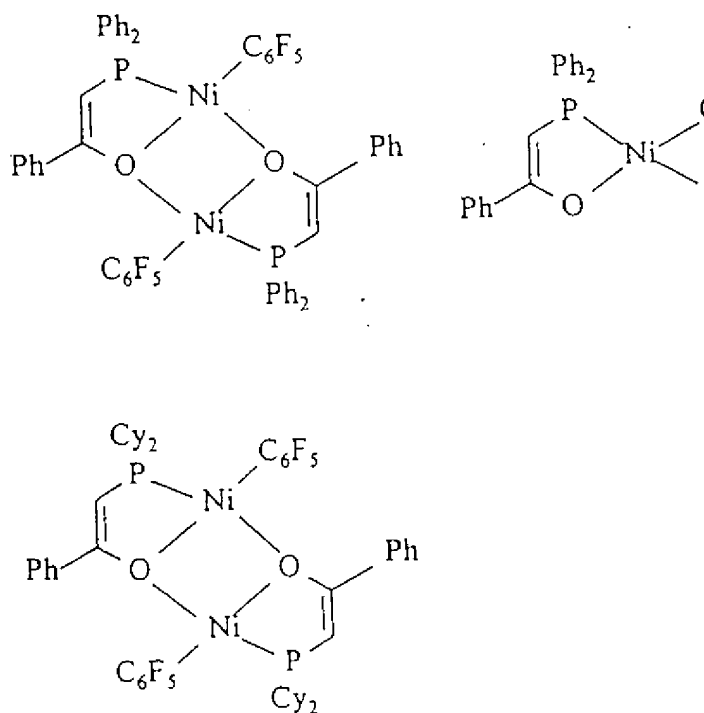
27.一種由以下結構所代表之化合物：

六、申請專利範圍

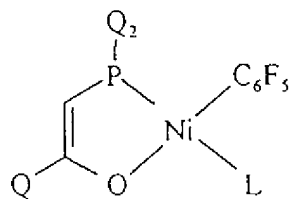


其中 Q 為一種烴基且 L 為一種二-電子予體配位體。

28. 如申請專利範圍第 27 項之化合物，其係為以下中的一者：

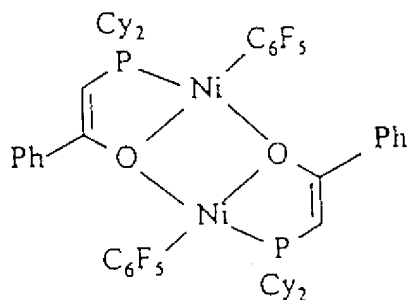
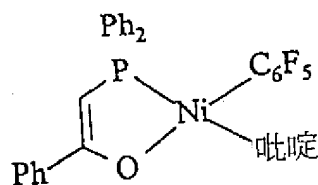
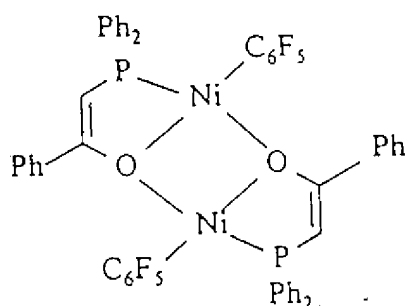


六、申請專利範圍



其中 Q 為一種烴基且 L 為一種二-電子予體配位體。

28. 如申請專利範圍第 27 項之化合物，其係為以下中的一者：



89年9月27日 修正
補充

公告	本	7.16
案	號	87109263
類	別	C08F4/00, 32/08

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

457253

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	以鎳觸媒製造乙烯／原冰片烯型單體之共聚物之製法
	英 文	Method for the Preparation of Copolymers of Ethylene/Norbornene-type Monomers with Nickel Catalysis
二、發明 人	姓 名	1. 基里爾伯維契馬寇貝特斯基 Kiryll Lvovich Makovetsky 2. 尤格尼史米羅維契芬克爾西坦 Eugeny Shmerovich Finkelshtein 3. 維克托艾瓦諾維契拜寇夫 Viktor Ivanovich Bykov
	國 籍	1. 俄 國 2. 俄 國 3. 俄 國
	住、居所	1. 俄國莫斯科117321第24公寓第4棟 布羅夫俊優納亞爾142號 2. 俄國莫斯科121059第324公寓伯瑞茲寇夫 史卡雅納比12號 3. 俄國莫斯科105043第59公寓3-巴寇瓦亞爾26/2號
三、申請人	姓 名 (名稱)	固特里茲公司 The B.F. Goodrich Company
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國北卡羅萊納州28217-4578夏樂蒂帝柏拉西路寇里思姆 廣場4號
	代 表 人 姓 名	布萊恩 M. 寇爾高斯基 Brian M. Kolkowski

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

讓溶劑蒸發。產量 0.1 克。藉由 NMR 光譜術所測得乙烯之併入量為 58 莫耳 %。

聚合實施例 21

將 10.0 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將觸媒 F (0.035 克) 於少量甲苯添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並讓溶劑蒸發過夜。產量 0.1 克。

聚合實施例 22

將 3.34 克 5-甲基酯-2-原冰片烯及 18.05 克原冰片烯於 150 毫升乾燥脫氧甲苯在氮氣下添加到清潔乾燥之 500 毫升不銹鋼反應器中。讓反應器溫度維持在室溫下。將一種觸媒 C (0.054 克、0.11 毫莫耳) 和雙 (2,6-二-第三丁基-4-甲基苯氧化) 甲基鋁 (0.051 克、0.11 毫莫耳) 於少量甲苯之溶液添加到反應器中。然後以乙烯將反應器加壓至 100 psig。讓反應進行 2 小時，此時讓乙烯壓力排氣，將反應器含量降低，並將過量甲醇 (MeOH) 倒入溶液中以將聚合物沈澱出，將聚合物加以過濾且在真空烘箱過夜。產量 5.3 克。MW = 64,000 和 Mn = 26,100。藉由 NMR 光譜術所測得乙烯之併入量為 59 莫耳 % 且 5-甲基酯-2-原冰片烯之併入量為 2 莫耳 %。原冰片烯之併入量為 39 莫耳 % (100 莫耳 % - 59 莫耳 % 乙烯 + 2 莫耳 % 5-甲基酯-2-原冰片烯 = 39 莫耳 % 原冰片烯)。藉由微分掃描卡計 (DSC) 所測得之玻璃轉移溫度為 115°C。所測得此共聚物之伸度為 8 ~ 9 %。

聚合實施例 23

公告本

六、申請專利範圍

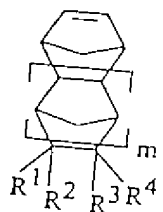
修正 90.4.30
補充 本 年 月 日

第 87109263 號「以鎳觸媒製造乙烯/原冰片烯型單體之共聚物之製法」專利案

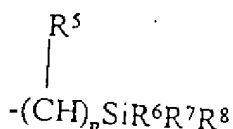
(90 年 4 月修正)

六申請專利範圍：

1. 一種製備乙烯和原冰片烯型單體的非晶形共聚物之方法，該原冰片烯型單體具有以下結構：



其中 R^1 至 R^4 是各自獨立地代表氫、線型或分支型 (C_1 至 C_{10}) 烷基、芳族或飽和或不飽和環狀基團；一種官能性取代基選自由： $-(CH_2)_n-C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n-OR$ 、 $-(CH_2)_n-OC(O)R$ 、 $-(CH_2)_n-C(O)R$ 和 $-(CH_2)_n-OC(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n-Q(R)_2CH(R)(C(O)OR)$ 、 $-(CH_2)_n-C(R)_2CH(C(O)OR)_2$ 所組成者，其中 R 代表氫、或線型和分支型 (C_1 至 C_{10}) 烷基；或一種如下式所代表之矽烷基取代基：



其中 R^5 是各自獨立地代表氫、甲基或乙基， R^6 、 R^7 和 R^8 是各自獨立地代表選自溴、氯、氟和碘之鹵素，線型或分支型 (C_1 至 C_{20}) 烷基，線型或分支型 (C_1 至 C_{20}) 烷氧基，線型或分支型 (C_1 至 C_{20}) 烷基碳鹽基，線型或分支型 (C_1 至 C_{20}) 烷基過氧基，經取代或未經取代 (C_6 至 C_{20}) 芳氧基；

R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 之任何一者在一起形成 (C_1 至 C_{20})