



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 11 103 T2 2007.10.25

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 521 791 B1

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C08G 61/06 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 11 103.3

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/KR03/01349

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 738 767.7

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2004/007587

(86) PCT-Anmeldetag: 07.07.2003

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 22.01.2004

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 13.04.2005

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 10.01.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 25.10.2007

(30) Unionspriorität:

2002040044 10.07.2002 KR  
2003041038 24.06.2003 KR

(73) Patentinhaber:

LG Chem, Ltd., Seoul/Soul, KR

(74) Vertreter:

TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR  
Patentanwälte, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR

(72) Erfinder:

CHUN, Sung-Ho, Daejeon-city 305-340, KR; KIM,  
Won-Kook, Seo-gu, Daejeon-city 302-280, KR;  
YOON, Sung-Cheol, Yuseong-gu, Daejeon-city  
305-729, KR; LIM, Tae-Sun, Yuseong-gu,  
Daejeon-city 305-340, KR; KIM, Heon, Yuseong-gu,  
Daejeon-city 305-340, KR; KIM, Kyoung-Hoon,  
Yuseong-gu, Daejeon-city 305-340, KR; LEE,  
Jung-Min, Yuseong-gu, Daejeon-city 305-340, KR;  
PAIK, Kyung-Lim, Daejeon-city 301-080, KR; AHN,  
Sang-Doo, Yuseong-gu, Daejeon-city 305-340, KR

(54) Bezeichnung: AUF NORBORNENESTER BASIERENDES POLYMERISAT UND VERFAHREN ZU SEINER HER-  
STELLUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****HINTERGRUND DER ERFINDUNG****(a) Gebiet der Erfindung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Norbornen-basierte Additionspolymere und insbesondere ein Additionspolymer von Norbornen-basierten Monomeren, welche eine Estergruppe enthalten.

**(b) Beschreibung des Standes der Technik**

**[0002]** Momentan werden Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC) etc. weitreichend als transparente Polymere eingesetzt. Obwohl PMMA eine gute Transparenz besitzt, weist es schlechte Dimensionsstabilität aufgrund seiner hohen Hygroskopizität auf. Daher ist es nicht geeignet für Materialien für optische Präzisionsapparate oder Displays.

**[0003]** Bis vor kurzem wurden anorganische Substanzen, wie Siliciumoxid oder Siliciumnitrid, für Isolierungsmaterialien hauptsächlich verwendet. Jedoch sind mit steigendem Bedarf an sehr kleinen und hocheffizienten Geräten neue hochfunktionelle Materialien erforderlich.

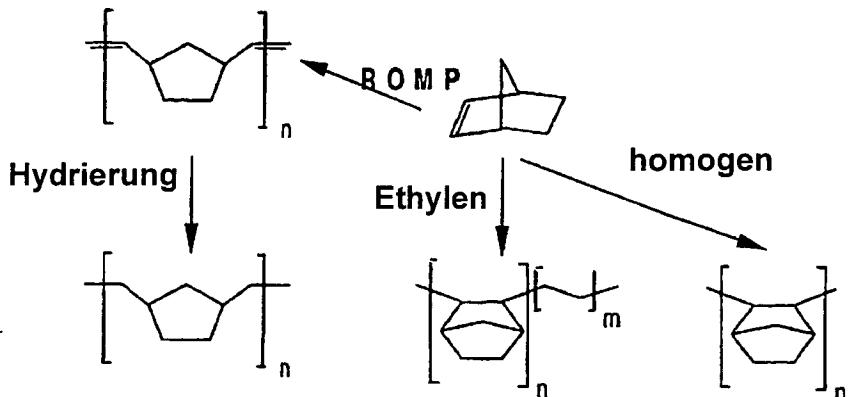
**[0004]** In dieser Hinsicht ziehen Polymere mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten; niedriger Hygroskopizität; überragender Metallhaftung, Festigkeit, thermischer Stabilität; und Transparenz; sowie mit hohen Glasübergangstemperaturen ( $T_g > 250^\circ\text{C}$ ) große Aufmerksamkeit auf sich. Solche Polymere können für Isolierungsfolien für Halbleiter oder TFT-LCDs; als Schutzfolien für Polarisatoren, Multichipmodule, integrierte Schaltkreise (ICs) und gedruckte Schaltkreise; sowie als Formverbindungen für elektronische Geräte oder optische Materialien für Flachbildschirme eingesetzt werden. Bisher werden Polyimid, BCB (Bis-benzocyclobuten) etc. als niedrig dielektrische Materialien für elektronische Geräte verwendet.

**[0005]** Polyimid wurde für elektronische Geräte aufgrund seiner guten thermischen Stabilität und oxidativen Stabilität, der hohen Glasübergangstemperatur sowie überragender mechanischer Eigenschaften lange verwendet. Jedoch besitzt es Probleme hinsichtlich der Korrosion aufgrund der hohen Hygroskopizität, des Anstiegs der Dielektrizitätskonstante, seiner anisotropen elektrischen Eigenschaft, des Bedarfs zur Vorbehandlung zur Verminderung der Reaktion mit Kupferkabel, seiner Metallhaftung, und so weiter.

**[0006]** Obwohl BCB eine geringere Hygroskopizität und eine niedrigere Dielektrizitätskonstante als Polyimid aufweist, ist seine Metallhaftung unzureichend, und ein Härteln bei hoher Temperatur ist erforderlich, um die gewünschten physikalischen Eigenschaften zu erzielen. Die physikalischen Eigenschaften von BCB werden durch die Härtezeit und -temperatur beeinflusst.

**[0007]** Es wurde eine umfangreiche Forschung auf dem Gebiet der cyclischen Olefincopolymere unter Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren durchgeführt. Cyclische Monomere können durch ROMP (Ringöffnungsmetathesepolymerisation), HROMP (Ringöffnungsmetathesepolymerisation, gefolgt von Hydrierung), Copolymerisation mit Ethylen und homogener Polymerisation, wie es im folgenden Schema 1 gezeigt ist, polymerisiert werden:

[Schema 1]



**[0008]** Durch ROMP hergestellte Polymere besitzen eine deutlich schlechtere thermische Stabilität und oxidative Stabilität aufgrund der Ungesättigkeit der Hauptkette und werden als thermoplastische Harze oder Duropoplasten (wärmehärtbare Kunststoffe) eingesetzt. Tenny et al. offenbaren in dem US-Patent Nr. 5,011,730, dass ein mittels des oben beschriebenen Verfahrens hergestelltes wärmehärtbares Harz für Schaltkreise durch Reaktionsspritzguss verwendet werden kann. Jedoch besitzt es, wie bereits oben erwähnt wurde, Probleme hinsichtlich der thermischen Stabilität, der oxidativen Stabilität und der niedrigen Glasübergangstemperatur.

**[0009]** Es existierten Ansätze, die Hauptkette des Polymers durch Hydrierung zu stabilisieren. Obwohl ein durch dieses Verfahren hergestelltes Polymer eine verbesserte oxidative Stabilität aufwies, war die thermische Stabilität vermindert. Im Allgemeinen erhöht die Hydrierung die Glasübergangstemperatur eines ROMP-Polymers um ungefähr 50°C, allerdings ist die Glasübergangstemperatur aufgrund der zwischen den cyclischen Monomeren angeordneten Ethylengruppen weiterhin gering (Metcon 99). Darüber hinaus sind ein Kostenanstieg aufgrund der vermehrten Polymerisationsschritte und schwache mechanische Eigenschaften des Polymers für dessen kommerzielle Verwendung hinderlich.

**[0010]** Durch Additions copolymerisation mit Ethylen wurde ein Apel genanntes Produkt erhalten unter Verwendung eines homogenen Vanadium-Katalysators. Jedoch besaß dieses Verfahren Probleme einer geringen katalytischen Aktivität und der Bildung von überschüssigen Oligomeren.

**[0011]** Es wurde berichtet, dass ein Zirkonium-basierter Metallocenkatalysator ein Polymer mit einer schmalen Molekulargewichtsverteilung und einem hohen Molekulargewicht ergibt (Plastic News, 27. Feb. 1995, S. 24). Jedoch nimmt die Aktivität des Katalysators mit einem Anstieg der Konzentration an cyclischem Monomer ab, und das erhaltene Copolymer besitzt eine niedrige Glasübergangstemperatur ( $T_g < 200^\circ\text{C}$ ). Zusätzlich ist die mechanische Festigkeit weiterhin gering und die chemische Widerstandsfähigkeit gegenüber Lösungsmitteln, wie halogenierten Kohlenwasserstofflösungsmitteln, ist schlecht, obwohl die thermische Stabilität zunimmt.

**[0012]** Die Additionspolymerisation von Norbornen unter Verwendung eines Palladium-basierten Übergangsmetallkatalysators wurde 1967 von Union Carbide (US) [US-Patent Nr. 3,330,815] berichtet. Obwohl das durch dieses Verfahren hergestellte Copolymer polare Gruppen aufweist, besitzt es ein Molekulargewicht (Mn) von unterhalb 10.000. Später berichteten Gaylord et al. von der Polymerisation von Norbornen unter Verwendung eines Übergangsmetallkatalysators (Gaylord, N.G.; Deshpande, A.B.; Mandal B.M.; Martan, M.: J. Macromol. Sci.-Chem. 1977, A11(5), 1053-1070).  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})\text{Cl}_2]_2$  wurde als Katalysator verwendet, und die Ausbeute betrug 33 %. Noch später wurde ein Norbornenpolymer unter Verwendung eines  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ -Katalysators etc. hergestellt (Sen, A.; Lai, T.W., J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 4627-4629).

**[0013]** Kaminsky et al. berichteten von der homogenen Polymerisation von Norbornen unter Verwendung eines Zirkonium-basierten Metallocenkatalysators (Kaminsky, W.; Bark, A; Drake, I., Stud. Surf. Catal., 1990, 56, 425). Jedoch ist das auf diese Weise hergestellte Polymer äußerst kristallin und schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Ferner fand die thermische Zersetzung ohne Aufweisen einer Glasübergangstemperatur statt. Daher konnten keine weiteren Studien durchgeführt werden.

**[0014]** Wie das oben erwähnte Polyimid oder BCB (Bis-benzocyclobuten) besitzen die cyclischen Polymere ebenso eine schlechte Metallhaftung. Ein für elektronische Geräte verwendetes Polymer sollte eine gute Hafung gegenüber einer Vielzahl von Oberflächen, wie Silicium, Siliciumoxid, Siliciumnitrid, Aluminiumoxid, Kupfer, Aluminium, Gold, Silber, Platin, Titan, Nickel, Tantal, Chrom, dem Polymer selbst oder anderen Polymeren, aufweisen.

**[0015]** Das folgende Verfahren wurde eingeführt, um die Metallhaftung von Polyimid, BCB, etc. zu erhöhen. Ein Substrat wird mit einem organischen Siliciumkupplungsmittel mit zwei funktionellen Gruppen, wie Amino-propyltriethoxysilan oder Triethoxyvinylsilan, behandelt, anschließend wird das Substrat mit einem Polymer oder einer Polymervorstufe behandelt. Es wird angenommen, dass bei dieser Reaktion die hydrolysierte Silylgruppe und die Hydroxygruppe auf der Substratoberfläche eine kovalente Bindung ausbilden.

**[0016]** Ein cyclisches Polymer kann zum Isolieren elektronischer Geräte bzw. Vorrichtungen eingesetzt werden, wobei anorganische Materialien, wie Siliciumoxid oder Siliciumnitrid, ersetzt werden. Ein für elektronische Geräte verwendetes funktionelles Polymer sollte eine niedrige Dielektrizitätskonstante; eine geringe Hygroskopizität; eine überragende Metallhaftung bzw. Haftfähigkeit, Festigkeit, thermische Stabilität sowie Transparenz; und eine hohe Glasübergangstemperatur ( $T_g > 250^\circ\text{C}$ ) aufweisen.

**[0017]** Solch ein Polymer kann für Isolationsfolien von Halbleiterbauelementen oder TFT-LCDs verwendet werden. Hier reagieren die Aminogruppen auf der Substratoberfläche mit funktionellen Gruppen des Polymers oder der Polymervorstufe unter Bildung von Brücken, welche das Substrat und das Polymer verbinden. Diese Technik wurde in dem US-Patent Nr. 4,831,172 offenbart. Jedoch ist dieses Verfahren ein mehrstufiges Verfahren und erfordert ein Kupplungsmittel.

**[0018]** Die Einführung von funktionellen Gruppen in ein Polymer, welches Kohlenwasserstoffe umfasst, ist ein nützliches Verfahren zur Steuerung von chemischen und physikalischen Eigenschaften des Polymers. Jedoch ist die Einführung der funktionellen Gruppen nicht leicht, weil freie Elektronenpaare der funktionellen Gruppen zur Reaktion mit aktiven katalytischen Stellen neigen. Ein durch Polymerisation von cyclischen Monomeren mit funktionellen Gruppen erhaltenes Polymer besitzt ein niedriges Molekulargewicht (US-Patent Nr. 3,330,815).

**[0019]** Um dieses Problem zu überwinden, wurde ein Verfahren der Zugabe der Monomere mit funktionellen Gruppen in einer späteren Stufe der Polymerisation berichtet (US-Patent Nr. 5,179,171). Jedoch wurde die thermische Stabilität des Polymers durch dieses Verfahren nicht erhöht. Zusätzlich verbesserten sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie das Metallhaftvermögen nicht deutlich.

**[0020]** Als eine Alternative wurde ein Verfahren der Umsetzung von funktionellen Gruppen mit einem Basispolymer in Gegenwart eines Radikalinitiators eingeführt. Jedoch schließt dieses Verfahren Probleme dahingehend ein, dass die Ppropfstellte nicht kontrolliert bzw. gesteuert werden kann und dass nur eine geringe Menge der Radikale aufgepropft werden. Die überschüssigen Radikale zerschneiden die Polymere, wobei das Molekulargewicht des Polymers abnimmt, oder sie werden nicht auf das Basispolymer aufgepropft, sondern polymerisieren mit anderen Radikalen bzw. Resten.

**[0021]** Wenn eine polycyclische Verbindung mit einer Silylgruppe für eine Isolierungsfolie bzw. einen Isolierungsfilm verwendet wird, kommt es zu einer Zersetzung durch Feuchtigkeit an der Luft. Darüber hinaus werden Nebenprodukte, wie Wasser oder Ethanol, gebildet, wenn die Silylgruppe mit Metall reagiert, welche nicht vollständig entfernt werden und die Dielektrizitätskonstante erhöhen oder zur Korrosion anderer Metalle führen.

**[0022]** In cyclischen Olefinmonomeren mit polaren Gruppen, wie einer Estergruppe, erhöhen die funktionellen Gruppen das zwischenmolekulare Packen und verbessern das Haftvermögen gegenüber Metallsubstraten oder anderen Polymeren, was ihnen die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen ermöglicht. Daher hat die Polymerisation oder Copolymerisation von Norbornen mit einer Estergruppe kontinuierliche Aufmerksamkeit geweckt (McKeon et al., US-Patent Nr. 3,330,815; Maezawa et al., Europäisches Patent Nr. 0445755A2; Risse et al., Macromolecules, 1996, Vol. 29, 2755-2763; Risse et al., Makromol. Chem., 1992, Vol. 193, 2915-2927; Sen et al., Organometallics, 2001, Vol. 20, 2802-2812; Goodall et al., US-Patent Nr. 5,705,503; Lipian et al., US-Patent Nr. 6,455,650).

**[0023]** Das US-Patent Nr. 3,330,815 offenbart ein durch Polymerisation von Norbornen-basierten Monomeren mit einer polaren Gruppe hergestelltes Polymer, wobei ein Palladium-basierter Katalysator eingesetzt wird. Jedoch besitzt das auf diese Weise hergestellte Polymer ein Molekulargewicht (Mn) von unterhalb 10.000.

**[0024]** Das Europäische Patent Nr. 0445755 A2 offenbart ein Copolymer eines Norbornen-Derivats, enthaltend Halogen, Sauerstoff oder Stickstoff, sowie einen Nickel- oder Palladium-basierten Katalysator zur Herstellung desselben. Jedoch zeigen die Beispiele dieses Patents keine Polymerisation eines Norbornen-Derivats mit einer polaren Gruppe und stellen ausschließlich die Polymerisation von Norbornen selbst dar.

**[0025]** Risse et al. berichteten, dass bei der Polymerisation eines Norbornen-Derivats mit einer polaren Gruppe, wie einer Estergruppe, unter Verwendung eines Palladium-basierten Katalysators die Anwesenheit einer endo-Form des Esternorbornens, welches ein Monomer darstellt, (endo/exo = 80/20) die Polymerisationsausbeute und das Molekulargewicht im Vergleich bei Anwesenheit von nur dem exo-Isomer vermindert (Makromol. Chem., 1992, Vol. 193, 2915-2927; Risse et al.; Macromolecules, 1996, Vol. 29, 2755-2763; Risse et al.).

**[0026]** In dem Bericht von Risse et al. ist die polare Gruppe nicht direkt an das Norbornen-basierte Monomer, sondern vielmehr durch eine Methylgruppe gebunden. Jedoch nehmen gemäß dem Bericht von Sen et al. die Polymerisationsausbeute und das Molekulargewicht sogar noch stärker ab, wenn die polare Gruppe direkt an den Norbornen-Ring gebunden ist (Organometallics, 2001, Vol. 20, 2802-2812). Um genauer zu sein, war die Polymerisationsausbeute geringer als 40 %, wenn eine polare Gruppe, wie eine Estergruppe, direkt an den Norbornen-Ring gebunden war, und das Molekulargewicht (Mn) lag unterhalb von 10.000.

**[0027]** Der Grund für die geringe Polymerisationsausbeute und das geringe Molekulargewicht liegt darin, dass das ungepaarte Elektronenpaar am Sauerstoff des endo-Isomers des Esters mit der freien Stelle am Metall bindet, was den Angriff der anderen Norbornen-Monomere an das Metall blockiert, wodurch eine weitere Polymerisation verhindert wird, wie von Sen et al. (Organometallics, 2001, Vol. 20, 2802-2812) erklärt wird. Folglich ist es bei Verwendung eines Monomers mit einer polaren Gruppe für die Polymerisation bevorzugt, ausschließlich ein exo-Monomer oder ein exo-reiches Monomer einzusetzen. Andernfalls bedingt das endo-Isomer Probleme.

**[0028]** Später offenbarten Risse und Goodall et al. ein aus einem Monomer mit einer polaren Gruppe hergestelltes Polymer, von dem der Großteil ein endo-Isomer darstellt (US-Patent Nr. 5,705,503). Wenn nur das polare Norbornen-Derivat, wie der Ester, homopolymerisiert wird, sollte jedoch eine große Menge an Katalysator (Katalysator/Monomer = 1/100) verwendet werden.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0029]** Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Norbornenester-basiertes Additionspolymer mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante, einer niedrigen Hygroskopizität, einer hohen Glasübergangstemperatur, überragender thermischer Stabilität sowie Oxidationsstabilität, einer guten chemischen Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit und mit überragender Metallhaftung sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung vorzusehen.

**[0030]** Es ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Norbornenester-basiertes Additionspolymer mit guten optischen Eigenschaften vorzusehen, welches für einen Schutzfilm eines Polarisators, einen Retardierungsfilm, ein Glassubstrat etc. verwendet werden kann, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

**[0031]** Es ist noch ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Norbornenester-basiertes Additionspolymer vorzusehen, welches für elektronische Vorrichtungen, wie integrierte Schaltkreise, gedruckte Schaltungen und Mehrfachchipmodule verwendet werden kann, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

**[0032]** Es ist noch ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Norbornenester-basiertes Additionspolymer vorzusehen, welches mit einem Substrat einer elektronischen Vorrichtung ohne die Verwendung eines Kupplungsmittels haftend verbunden werden kann, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

**[0033]** Es ist noch ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Norbornenester-basiertes Additionspolymer vorzusehen, welches auf ein aus Kupfer, Silber oder Gold hergestelltes Substrat gut haftend aufgebracht werden kann, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

**[0034]** Es ist noch ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines exo-reichen Norbornenester-basierten Monomers in einer hohen Ausbeute vorzusehen.

**[0035]** Es ist noch ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, eine optische Folie vorzusehen, welche ein Norbornenester-basiertes Additionspolymer umfasst.

**[0036]** Um die oben genannten Ziele zu erreichen, stellt die vorliegende Erfindung ein Norbornenester-basiertes Additionspolymer zur Verfügung, welches ein Norbornenester-basiertes Monomer mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) größer als 20.000 umfasst und welches mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer als Wiederholungseinheit umfasst.

**[0037]** Die vorliegende Erfindung stellt ebenso ein Verfahren zur Herstellung eines exo-reichen Norbornenester-basierten Monomers zur Verfügung, umfassend mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer, welches einen Schritt zur Durchführung einer Diels-Alder-Reaktion von Dicyclopentadien und einer Esterverbindung bei 180 bis 260°C innerhalb einer Zeitdauer, in der der durch die folgende Gleichung 1 definierte Reaktionsquotient von 82.000 bis 155.000 reicht, umfasst:

$$\text{Reaktionsquotient} = [\text{Reaktionstemperatur } (\text{°C})]^2 \times \log (\text{Reaktionszeit } (\text{min})). \quad [\text{Gleichung 1}]$$

**[0038]** Die vorliegende Erfindung stellt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung eines Norbornenester-basierten Additionspolymers zur Verfügung, welches umfasst:

- den Schritt der Herstellung eines Norbornenester-basierten Monomers, welches mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer umfasst; und

b) den Schritt der Herstellung eines Additionspolymers auf der Basis von Norbornenester mit einem Molekulargewicht (Mn) oberhalb von 20.000, welches mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer als Wiederholungseinheit umfasst, durch Polymerisation eines das Norbornenester-basierte Monomer nach Schritt a) umfassenden Monomers in Lösungsphase in Gegenwart eines Katalysatorsystems, welches eine Übergangsmetallverbindung der Gruppe X mit einem anionischen Liganden, welcher  $\delta$ - und  $\pi$ -Bindungen zur Verfügung stellt, als einen Katalysator umfasst.

**[0039]** Die vorliegende Erfindung stellt ebenso eine optisch anisotrope Folie zur Verfügung, welche ein Norbornenester basiertes Additionspolymer umfassend ein Norbornenester-basiertes Monomer, mit einem Molekulargewicht (Mn) oberhalb von 20.000 und umfassend mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer als Wiederholungseinheit umfasst.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0040]** [Fig. 1](#) stellt das Verhältnis von exo- und endo-Norbornenester-Isomeren dar, die durch NMR analysiert wurden.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0041]** Nachstehend wird die vorliegende Erfindung detaillierter beschrieben.

**[0042]** Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben realisiert, dass ein exo-reiches Norbornenester-basiertes Monomer, welches mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer umfasst, in einer hohen Ausbeute in einer Diels-Alder-Reaktion erhalten werden kann durch Regulierung der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit und dass ein Norbornenester-basiertes Additionspolymer mit einem hohen Molekulargewicht in hoher Ausbeute erhalten werden kann, wenn das exo-reiche Norbornenester-Monomer in Gegenwart eines Gruppe X-Übergangsmetallkatalysators mit einem spezifischen Liganden polymerisiert wird. Sie haben ebenso realisiert, dass das erhaltene Norbornenester-basierte Additionspolymer überragende optische Eigenschaften aufweist, sodass es für eine Schutzfolie eines Polarisators, eine Retardierungsfolie oder ein Glassubstrat verwendet werden kann, und dass es ein gutes Haftvermögen gegenüber einer Vielzahl von Substraten besitzt.

**[0043]** Die vorliegende Erfindung stellt ein Additionspolymer eines Norbornen-basierten Olefins mit einer polaren Gruppe, wie einer Estergruppe, zur Verfügung. welches aus einem exo-reichen Norbornen-basierten Monomer, umfassend mehr als 50 Mol-exo-Isomer, polymerisiert ist, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

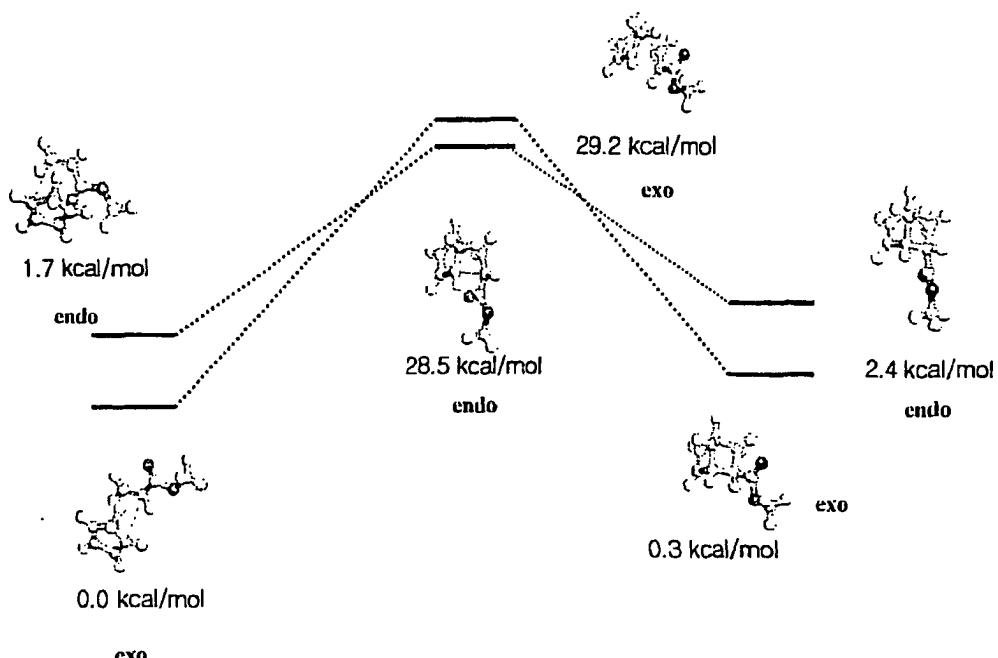
**[0044]** Das für die Herstellung des Norbornenester-basierten Additionspolymers in der vorliegenden Erfindung verwendete Norbornenester-basierte Monomer wird durch eine Diels-Alder-Reaktion einer Norbornen-Verbindung und einer Ester-Verbindung hergestellt. Da die Diels-Alder-Reaktion hoch stereoselektiv verläuft, werden endo-Isomere leichter als exo-Isomere gebildet. Ein Übergangsmetallkatalysator, welcher gewöhnlich für die Polymerisation von Olefinen eingesetzt wird, weist eine bessere Polymerisationsaktivität für exo-Isomere als für endo-Isomere auf. Dementsprechend kann eine Monomermischung, welche mehr als 50 Mol-% endo-Isomer umfasst, keine gute Polymerisationsaktivität bereitstellen.

**[0045]** Die vorliegende Erfindung bildet eine Norbornen-basierte Monomermischung mit einer polaren Gruppe, wie einen Norbornenester, welche mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer umfasst, durch Steuerung bzw. Regulierung der Temperatur und der Zeit der Diels-Alder-Reaktion.

**[0046]** Durch einen Vergleich der Reaktionsenergien des endo-Isomers und des exo-Isomers mit einer Estergruppe konnte das Folgende herausgefunden werden.

**[0047]** Für die Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester durch eine Diels-Alder-Reaktion von Dicyclopentadien (DCPD) und Methylacrylat sind die Energien der Reaktanten, des Übergangszustands und der Produkte in dem folgenden Schema 2 gezeigt:

[Schema 2]



**[0048]** Die Energie des Übergangszustands ist um ungefähr 0,7 kcal/mol geringer für das endo-Isomer als für das exo-Isomer. Jedoch ist die Energie der Produkte für das exo-Isomer um ungefähr 2 kcal/mol geringer als die des endo-Isomers. Das kann ebenfalls durch DFT-Berechnungen (Dichtefunktionaltheorie) bestätigt werden.

**[0049]** Da das endo-Isomer am Übergangszustand (kinetisch) stabiler ist, wird das endo-Isomer in der Diels-Alder-Reaktion leichter gebildet. Da jedoch das exo-Isomer als Produkt (thermodynamisch) stabiler ist, kann eine exo-reiche Monomermischung durch Steuerung der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur erhalten werden.

**[0050]** Wenn Methylesternorbornen durch eine Diels-Alder-Reaktion bei 180°C, wie in Vergleichsbeispiel 1 und Beispiel 1, gebildet wurde, betrug das exo/endo-Isomerverhältnis 41/59, wenn die Reaktionszeit 5 Stunden betrug, und 52/48, wenn die Reaktionszeit auf 6 Stunden erhöht wurde.

**[0051]** Wenn die Reaktionstemperatur erhöht wird, wird das thermodynamisch bevorzugte exo-Isomer dominant. Wenn folglich die Diels-Alder-Reaktion bei 220°C 2 Stunden lang durchgeführt wurde, wie in Beispiel 4, betrug das exo/endo-Verhältnis 55,8/44,2, was mehr thermodynamisch stabile exo-Isomere als bei 200°C lieferte.

**[0052]** Wenn die Reaktionszeit der Diels-Alder-Reaktion bei 200°C von 2 Stunden auf 5 Stunden erhöht wurde, nahm das exo-Isomer zu und das exo/endo-Verhältnis stellte sich als 54,5/45,5 dar (Vergleichsbeispiel 2 und Beispiel 3). Der Anstieg des exo-Isomergehalts aufgrund des Anstiegs der Reaktionszeit wurde ebenso bei 220°C und 260°C beobachtet.

**[0053]** Das exo/endo-Verhältnis der erhaltenen Monomermischung kann durch Kernmagnetresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie) identifiziert werden. Aus den verschiedenen Arten der NMR-Experimente und der Computermodellberechnungen wird der Unterschied in der chemischen Verschiebung der olefinischen Protonen der zwei Isomere gefunden, und durch die relative Integrierung dieser Signale kann das exo/endo-Verhältnis leicht bestimmt werden.

**[0054]** Die Reaktionsbedingung zum Erhalt einer Norbornenester-basierten Monomermischung, welche mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer umfasst, aus der Diels-Alder-Reaktion von Norbornenverbindung und Esterverbindung lautet: Reaktionstemperatur = 180 bis 260°C; Reaktionszeit = Zeit, welche den Reaktionsquotienten der Gleichung 1 erfüllt.

**[0055]** Wenn die Reaktionstemperatur unterhalb 180°C liegt, wird ein endo-reiches Norbornenester-basiertes Monomer erhalten, selbst wenn die Reaktionszeit erhöht wird. Andernfalls, wenn sie 260°C überschreitet, wird

ein unerwünschtes Monomer mit einem großen Molekulargewicht durch kontinuierliche Diels-Alder-Reaktion gebildet, selbst wenn die Reaktionszeit vermindert wird, und folglich nimmt die Monomerausbeute ab.

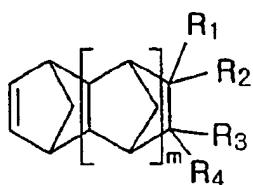
**[0056]** Auch wenn die Reaktionstemperatur in dem Bereich von 180 bis 260°C liegt, wird das exo-reiche Norbornenester-basierte Monomer nicht erhalten oder die Ausbeute des exo-reichen Norbornenester-basierten Monomers nimmt ab, wenn die Reaktionszeit nicht den Reaktionsquotienten von 82.000 bis 155.000 erfüllt.

**[0057]** Beispielsweise wurde ein endo-reiches Norbornenester-basiertes Monomer erhalten unter den folgenden Bedingungen: Reaktionstemperatur = 180°C, Reaktionszeit = 5 Stunden (Reaktionsquotient = 80.259) [Vergleichsbeispiel 1]; Reaktionstemperatur = 200°C, Reaktionszeit = 1 Stunde (Reaktionsquotient = 71.126) [Vergleichsbeispiel 2]; und Reaktionstemperatur = 260°C, Reaktionszeit = 0,2 Stunden (Reaktionsquotient = 72.953). Wenn die Reaktionstemperatur 260°C betrug und die Reaktionszeit 4 Stunden lautete (Reaktionsquotient = 160.902) [Vergleichsbeispiel 4], nahm die Ausbeute des exo-reichen Norbornenester-basierten Monomers aufgrund einer Nebenreaktion ab, ähnlich als wenn die Reaktionstemperatur erhöht wurde.

**[0058]** Bei der Herstellung einer Norbornenester-basierten Monomermischung, welche mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer umfasst, durch die Diels-Alder-Reaktion von Norbornenverbindung und Esterverbindung kann die vorliegende Erfindung einen Polymerisationsinhibitor einsetzen, um die Polymerisation des Reaktanten oder des Produkts zu verhindern bzw. diesem vorzubeugen. Ein typisches Beispiel für den Polymerisationsinhibitor ist Hydrochinon. Vorzugsweise reicht der Gehalt des Polymerisationsinhibitors von 0,005 bis 3 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile Dicyclopentadien und Esterverbindung.

**[0059]** Die erhaltene Norbornenester-basierte Monomermischung kann durch die folgende chemische Formel 1 dargestellt werden:

[Chemische Formel 1]



worin

m eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist;

mindestens einer aus R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> ein Rest mit einer Estergruppe ist; und  
ein jeder der anderen R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff; lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, -Alkenyl oder -Vinyl; unsubstituiertes oder durch Kohlenwasserstoffe substituiertes C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>- bis C<sub>40</sub>-Aryl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aralkyl; C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkinyl; oder Halogen darstellt.

**[0060]** Wenn R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> keine Reste mit einer Estergruppe, einen Wasserstoff oder ein Halogen darstellen, können R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unter Bildung einer C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylidengruppe verbunden sein, oder R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> können mit R<sub>3</sub> oder R<sub>4</sub> unter Bildung einer gesättigten oder ungesättigten cyclischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>12</sub>-Gruppe oder einer aromatischen C<sub>6</sub>- bis C<sub>17</sub>-Gruppe verbunden sein.

**[0061]** Die vorliegende Erfindung bildet ein Norbornenester-basiertes Additionspolymer mit einem Molekulargewicht (M<sub>n</sub>) oberhalb von 20.000, welches mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer umfasst, durch Lösungsphasenpolymerisation einer Norbornenester-basierten Monomermischung, welche mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer als Wiederholungseinheit umfasst, in Gegenwart eines Katalysatorsystems, welches eine Gruppe X-Übergangsmetallverbindung enthält. Da ein exo-reiches (der Gehalt an exo-Isomer ist größer als 50 Mol-%) Norbornenesterbasiertes Monomer, welches durch herkömmliche Verfahren nicht hergestellt werden konnte, für die Polymerisation verwendet wird, ist die Polymerisationsaktivität überragend, nur eine sehr geringe Katalysatormenge wird verwendet und das gebildete Polymer besitzt ein großes Molekulargewicht.

**[0062]** Das Norbornenester-basierte Additionspolymer der vorliegenden Erfindung kann eine Vielzahl von Formen durch Auswahl der Monomere aufweisen. Ein Norbornenester-basiertes Monomer, welches mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer umfasst, wird als Basis-Polymerisationsmonomer verwendet. Selbst wenn andere Monomere (ein Norbornen-Monomer mit mindestens einer Estergruppe, ein Norbornen-basiertes

Monomer mit keiner Estergruppe etc.) zusammen zugesetzt werden, kann ein Additionspolymer mit einem großen Molekulargewicht bei überragender Polymerisationsaktivität mit einer äußerst geringen Katalysatormenge hergestellt werden. Die Formen des Polymers sind wie folgt. Außer diesen kann eine Vielzahl von Monomeren zur Herstellung von Copolymeren zugesetzt werden.

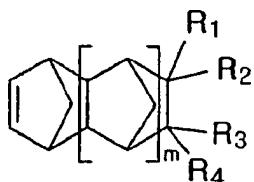
**[0063]** Das erste ist ein Additions homopolymer eines Norbornenester-Monomers, welches aus dem Norbornenester-Monomer ausschließlich hergestellt ist.

**[0064]** Das zweite ist ein Additions copolymer, welches aus zwei oder mehr unterschiedlichen Norbornenester-Monomeren hergestellt ist.

**[0065]** Das dritte ist ein Additions copolymer eines Norbornenester-Monomers und eines Norbornen-basierten Monomers, welches keine Estergruppe aufweist, das aus einem Norbornenester-Monomer und einem Norbornen-basierten Monomer, welches keine Estergruppe aufweist, hergestellt ist.

**[0066]** Vorzugsweise wird das Norbornen-basierte Monomer, welches keine Estergruppe gemäß der dritten Form aufweist, durch die folgende chemische Formel 2 dargestellt:

[Chemische Formel 2]



worin

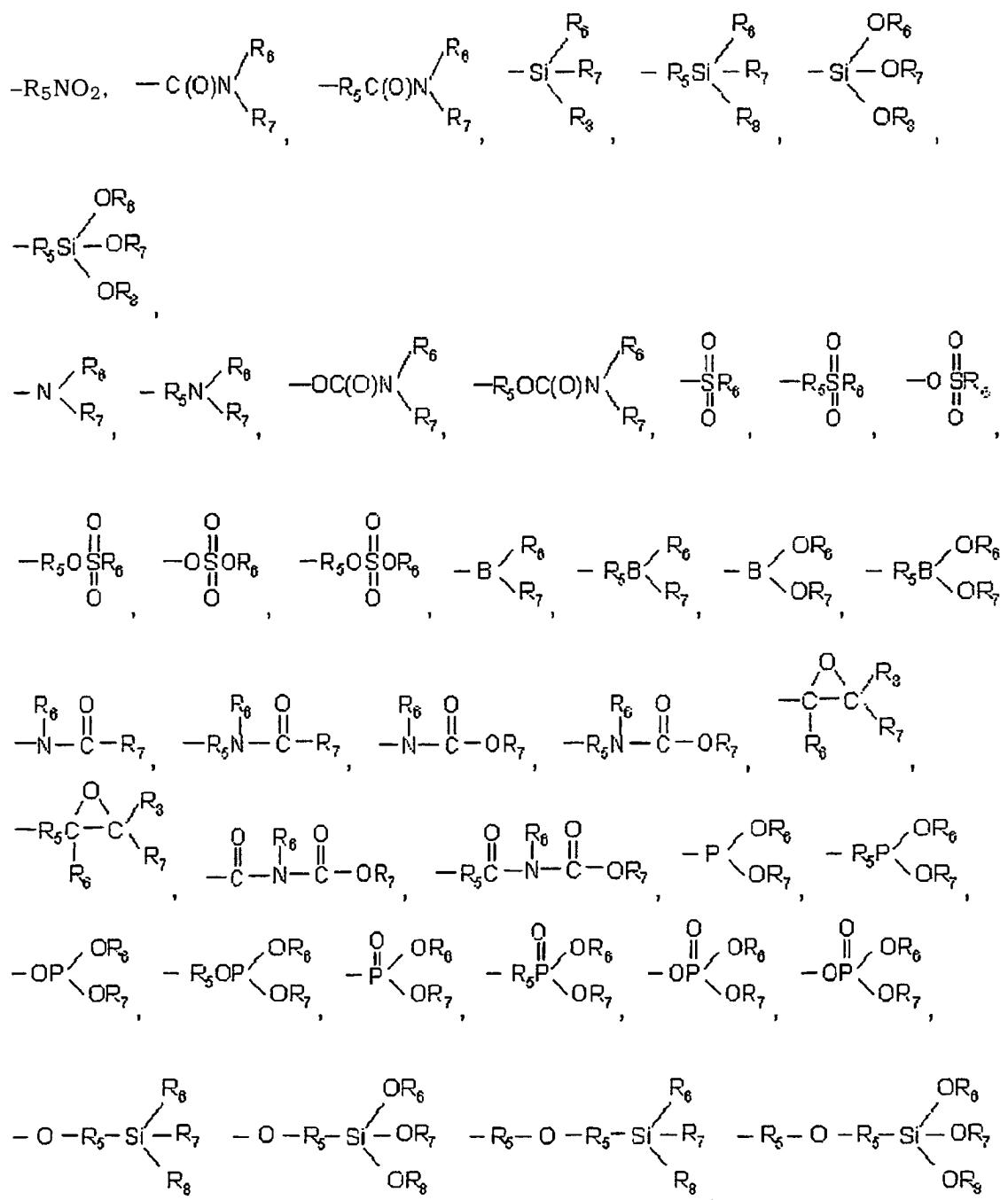
m eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist;

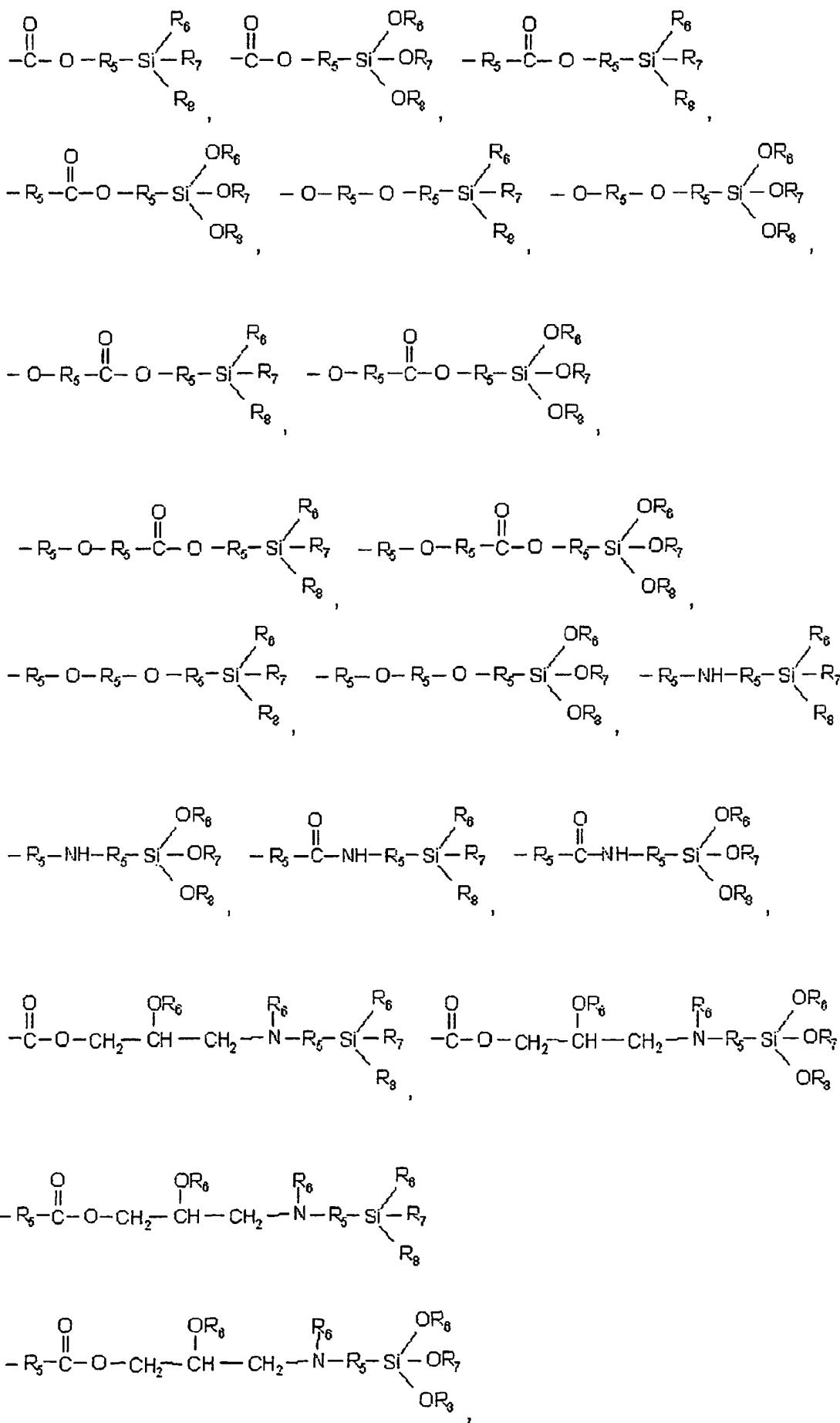
ein jeder aus R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: Wasserstoff; Halogen; linearem oder verzweigtem C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, -Alkenyl oder -Vinyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>6</sub>- bis C<sub>40</sub>-Aryl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>7</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aralkyl; C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkinyl; linearem oder verzweigtem C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Haloalkyl, -Haloalkenyl oder -Halovinyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Haloalkyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>6</sub>- bis C<sub>40</sub>-Haloaryl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>7</sub>- bis C<sub>15</sub>-Haloaralkyl; C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Haloalkinyl; und einer polaren Nichtkohlenwasserstoffgruppe mit mindestens einem Sauerstoff-, Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel-, Silicium- oder Boratom, unabhängig voneinander oder gleichzeitig.

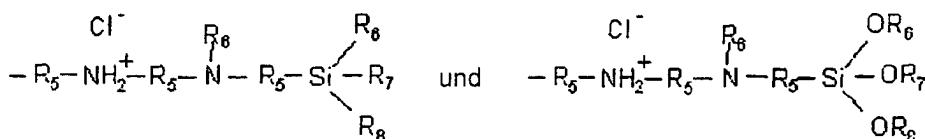
**[0067]** Wenn R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> nicht Wasserstoff, Halogen oder eine polare Gruppe darstellen, können R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unter Bildung einer C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylidengruppe miteinander verbunden sein, oder R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> können mit R<sub>3</sub> oder R<sub>4</sub> unter Bildung einer gesättigten oder ungesättigten cyclischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>12</sub>-Gruppe oder einer aromatischen C<sub>6</sub>- bis C<sub>24</sub>-Gruppe verbunden sein.

**[0068]** Die polare Nichtkohlenwasserstoffgruppe der chemischen Formel 2 kann ausgewählt sein aus den folgenden funktionellen Gruppen:

-OR<sub>6</sub>, -OC(O)OR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>OC(O)OR<sub>6</sub>, -C(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(O)R<sub>6</sub>, -OC(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>OC(O)R<sub>6</sub>, -(R<sub>5</sub>O)<sub>p</sub>-OR<sub>6</sub>, -(OR<sub>5</sub>)<sub>p</sub>-OR<sub>6</sub>, -C(O)-O-C(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(O)-O-C(O)R<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SR<sub>6</sub>, -SSR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SSR<sub>6</sub>, -S(=O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>S(=O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(=S)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(=S)SR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>R<sub>6</sub>, -SO<sub>3</sub>R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>N=C=S, -NCO, R<sub>5</sub>-NCO, -CN, -R<sub>5</sub>CN, -NNC(=S)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>NNC(=S)R<sub>6</sub>, -NO<sub>2</sub>,







worin

$\text{R}_5$  lineares oder verzweigtes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl-, -Haloalkyl, -Alkenyl, -Haloalkenyl, -Vinyl- oder -Halovinyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_4$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder -Halocycloalkyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{40}$ -Aryl oder -Haloaryl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aralkyl oder -Haloaralkyl; oder  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkinyl oder -Haloalkinyl darstellt;

ein jeder aus  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$  und  $\text{R}_8$  Wasserstoff; Halogen; lineares oder verzweigtes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl, -Haloalkyl, -Alkenyl, -Haloalkenyl, -Vinyl, -Halovinyl, -Alkoxy, -Haloalkoxy, -Carbonyloxy oder -Halocarbonyloxy; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_4$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder -Halocycloalkyl;  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{40}$ -Aryl, -Haloaryl, -Aryloxy oder Haloaryloxy; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aralkyl oder -Haloaralkyl; oder  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkinyl oder -Haloalkinyl darstellt;

und  $p$  eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

**[0069]** Das Additionspolymer der vorliegenden Erfindung umfasst ein Norbornenester-basiertes Monomer, welches mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer als Wiederholungseinheit umfasst, in 0,1 bis 100 Mol-%. Selbst bei der Copolymerisation mit einem Norbornen-basierten Monomer, welches keine Estergruppe aufweist, liefert eine geringe Menge des Norbornenester-basierten Monomers, welches mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer umfasst, eine gute Polymerisationsaktivität.

**[0070]** Das Norbornen-basierte Monomer mit einer Estergruppe (Norbornenester-basiertes Monomer) ist vorteilhafter in Bezug auf die Polymerisationsaktivität und das Molekulargewicht als ein Monomer, welches mehr als eine Estergruppe aufweist. Jedoch besitzt hinsichtlich der anderen physikalischen Eigenschaften, wie der Metallhaftung, ein aus einem Monomer mit mehr als einer Estergruppe hergestelltes Copolymer bessere Polymerisationseigenschaften als ein Monomer mit einer Estergruppe.

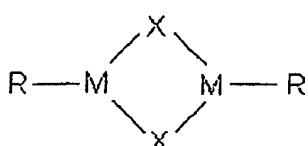
**[0071]** In der vorliegenden Erfindung wird das Norbornenester-basierte Additionspolymer in Lösungsphase in Gegenwart eines Katalysatorsystems, welches eine Gruppe X-Metallverbindung mit einem anionischen Liganden, welcher  $\delta$ - und  $\pi$ -Bindungen zur Verfügung stellt, umfasst, polymerisiert. Wenn die Polymerisation nicht in Gegenwart eines Katalysatorsystems, welches eine Gruppe X-Metallverbindung mit einem anionischen Liganden, welcher  $\delta$ - und  $\pi$ -Bindungen zur Verfügung stellt, umfasst, durchgeführt wird, ist die Polymerisationsaktivität gering, und es ist schwierig, ein Polymer mit einem hohen Molekulargewicht zu erhalten. Und, da ein Norbornenester-basiertes Monomer, welches mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer (exo-reiches Monomer) umfasst, eingesetzt wird, kommt es zu keiner Abnahme der Polymerisationsaktivität, wie es bei endo-reichen Norbornenester-basierten Monomeren der Fall ist.

**[0072]** Vorzugsweise ist die Gruppe X-Übergangsmetallverbindung mit einem anionischen Liganden, welcher  $\delta$ - und  $\pi$ -Bindungen zur Verfügung stellt, eine Verbindung, welche durch die folgende chemische Formel 3 oder chemische Formel 4 dargestellt ist:

[Chemische Formel 3]

$\text{M}(\text{R})_2$

[Chemische Formel 4]



worin

$\text{M}$  ein Metall der Gruppe X ist;

$\text{X}$  ein Halogen ist; und

$\text{R}$  ein anionischer Ligand ist, welcher  $\delta$ - und  $\pi$ -Bindungen zur Verfügung stellt, wie Hydrocarbyl, Acetylacetonat [ $\text{R}'\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}'$ ] oder Acetat, worin ein jeder von  $\text{R}'$  Wasserstoff, lineares oder verzweigtes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl,

-Alkenyl oder -Vinyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>- bis C<sub>40</sub>-Aryl; C<sub>6</sub>- bis C<sub>40</sub>-Aryl mit einem Heteroatom; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>7</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aralkyl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkinyl darstellt.

**[0073]** Die vorliegende Erfindung schließt das Mischen eines Monomers, eines Katalysators und, sofern erforderlich, eines Co-Katalysators in einem Lösungsmittel, gefolgt von der Polymerisation, wie es bei herkömmlichen Polymerisationsverfahren üblich ist, ein.

**[0074]** Als Co-Katalysator kann eine jede Verbindung verwendet werden, welche das Übergangsmetall der Gruppe X aktivieren kann. Vorzugsweise wird eine Verbindung, welche zum Bereitstellen von H<sup>+</sup> in der Lage ist, eine Verbindung, welche einen Gruppe XV-Elektronendonatorliganden umfasst, oder ein Salz, welches zum Bereitstellen eines Anions in der Lage ist, das das Übergangsmetall schwach koordinieren kann, verwendet, um die Übergangsmetallverbindung der Gruppe X mit einem anionischen Liganden, welcher δ- und π-Bindungen zur Verfügung stellt, zu aktivieren.

**[0075]** Die Polymerisation der vorliegenden Erfindung wird in dem Temperaturbereich von -100°C bis 200°C, vorzugsweise von -60°C bis 120°C und besonders bevorzugt von -10°C bis 100°C durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur hängt von dem verwendeten Monomer ab. Zusätzlich wird die Polymerisationsaktivität sehr gering, wenn die Temperatur unterhalb von -100°C liegt, und es ist schwierig, ein Polymer mit einem hohen Molekulargewicht zu erhalten aufgrund der Zersetzung des Katalysators, wenn die Temperatur 200°C überschreitet, und so weiter. Als Polymerisationslösungsmittel wird vorzugsweise ein solches verwendet, das einen Siedepunkt von oberhalb der Polymerisationstemperatur aufweist.

**[0076]** Das Katalysatorsystem der vorliegenden Erfindung umfasst eine viel geringere Menge an Katalysator als herkömmliche Katalysatorsysteme. Die Menge an verwendetem Katalysator reicht von 1/2.500 bis 1/100.000 für die Gesamtanzahl des verwendeten Monomers. Folglich kann eine gewünschte Polymerisation erzielt werden unter Verwendung einer geringen Menge an Katalysator.

**[0077]** Das Molekulargewicht (M<sub>n</sub>) eines gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten Norbornenester-basierten Additionspolymers liegt oberhalb von 20.000. Unter gewöhnlichen Polymerisationsbedingungen wird ein Molekulargewicht (M<sub>n</sub>) von 20.000 bis 1.000.000 erhalten.

**[0078]** Die herkömmliche polycyclische Verbindung mit einer Silylgruppe bildet Nebenprodukte, wie Wasser und Ethanol, bei Kontakt mit einem Metall. Diese Nebenprodukte werden nicht vollständig entfernt und können die Dielektrizitätskonstante vermindern oder andere Metalle korrodieren. Jedoch haftet im Falle des Norbornenester-basierten Additionspolymers der vorliegenden Erfindung die Estergruppe stark und direkt an Metall, und folglich werden keine Nebenprodukte gebildet. Daher besteht keine Besorgnis hinsichtlich der Verminderung der Dielektrizitätskonstante oder der Korrosion von Metallen.

**[0079]** Dementsprechend ist das Norbornenester-basierte Additionspolymer der vorliegenden Erfindung transparent, besitzt ein gutes Haftungsvermögen gegenüber Metall oder Polymer mit anderen polaren Gruppen, eine niedrige Dielektrizitätskonstante, geringe Hygroskopizität, eine hohe Glasübergangstemperatur, überragende thermische Stabilität und Oxidationsstabilität, überragende chemische Beständigkeit und Festigkeit sowie gute Metallhaftung. Und da es ein cyclisches Olefinadditionspolymer mit überragenden optischen Eigenschaften ist, welches zum Anbringen auf einem Substrat (hergestellt aus Kupfer, Silber, Gold, etc.) einer elektronischen Vorrichtung ohne ein Kupplungsmittel in der Lage ist, kann es als transparentes Polymer eingesetzt werden, beispielsweise als eine optische Folie, ein Plastiksubstratmaterial, als POF (optische Kunststofffaser), als ein niedrig dielektrisches Beschichtungsmittel oder Folie, wie integrierte Schaltungen und Multichipmodule, oder als Elektronikisolierungsmaterialien, wie PCB (gedruckte Schaltungen).

**[0080]** Das Norbornenester-basierte Additionspolymer der vorliegenden Erfindung besitzt optische Eigenschaften, welche herkömmlich unbekannt waren. Eine aus einem Norbornenester-basierten Additionspolymer hergestellte Folie, welche ein Norbornenester-basiertes Monomer mit einem Molekulargewicht (M<sub>n</sub>) von oberhalb 20.000 und umfassend mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer als Wiederholungseinheit umfasst, besitzt eine einzigartige Doppelbrechung.

**[0081]** Weil die allgemeine konformativ Einheit des cyclischen Olefins ein oder zwei stabile Rotationszustände aufweist, kann eine ausgedehnte Konformation gebildet werden, wie in Polyimid, dessen Hauptkette starre Phenylringe darstellt. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben herausgefunden, dass bei Einführen ei-

ner polaren Gruppe, wie einem Ester, in ein Norbornen-basiertes Polymer mit solch einer ausgedehnten Konformation die intermolekulare Wechselwirkung ansteigt und die zwischenmolekulare Packung eine gerichtete Anordnung besitzt, und folglich kann das Polymer eine optische und elektrische Anisotropie aufweisen.

**[0082]** Folglich kann mit dem Norbornenester-basierten Additionspolymer mit einem hohen Molekulargewicht, wie es gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, eine optisch anisotrope Folie mit einer steuerbaren Doppelbrechung hergestellt werden. Die Doppelbrechung kann durch die Art und den Gehalt der in das Additionspolymer eingeführten polaren Estergruppe gesteuert bzw. kontrolliert werden. Weil die Kontrolle der Doppelbrechungseigenschaft in Foliendickenrichtung leicht ist, kann es für eine optische Folie, eine optisch anisotrope Folie, eine optische Kompensationsfolie (Retardierungsfolie) oder LCDs (Flüssigkristallanzeigen) verschiedener Art, eine Schutzfolie eines Polarisators usw. verwendet werden.

**[0083]** Die optisch anisotrope Folie oder das optisch anisotrope Blatt wird durch Auflösen des Norbornenester-basierten Additionspolymers der vorliegenden Erfindung in einem Lösungsmittel durch das Gussverfahren hergestellt. Oder die Folie kann aus einer Mischung, welche mehr als ein Norbornenester-basiertes Additionspolymer umfasst, hergestellt werden.

**[0084]** Solch eine hergestellte optisch anisotrope Folie besitzt einen Verzögerungswert (Retardierungswert,  $R_{th}$ ), der durch die folgende Gleichung 2 definiert ist, von 70 bis 1000 nm:

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d \quad [\text{Gleichung 2}]$$

worin

$n_y$  der Brechungsindex in Richtung der schnellen Achse in der Ebene, gemessen bei einer Wellenlänge von 550 nm ist;

$n_z$  der Brechungsindex in Dickenrichtung, gemessen bei einer Wellenlänge von 550 nm, ist; und  
d die Filmdicke darstellt.

**[0085]** Da die Brechungsindizes solch einer optisch anisotropen Folie die Beziehung von  $n_z \approx n_y > n_z$  erfüllen ( $n_x$  = Brechungsindex in Richtung der langsamen Achse in einer Ebene;  $n_y$  = Brechungsindex in Richtung der schnellen Achse in einer Ebene;  $n_z$  = Brechungsindex in Dickenrichtung), kann die Folie für eine optische Kompensationsfolie vom negativen C-Platten-Typ für LCDs verschiedener Arten verwendet werden.

**[0086]** Da die Folie keine Hygroskopizität aufweist, ein gutes Haftvermögen gegenüber konventionellen Polyvinylalkohol-Polarisationsfolien aufweist, eine überragende chemische Beständigkeit besitzt und transparent ist, kann sie für einen Schutzfilm eines Polarisators eingesetzt werden.

**[0087]** Nachstehend wird die vorliegende Erfindung detaillierter durch Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben. Jedoch sollen die folgenden Beispiele die vorliegende Erfindung lediglich erklären, und die vorliegende Erfindung ist keinesfalls durch die folgenden Beispiele limitiert.

## BEISPIELE

**[0088]** Sämtliche Verfahren, welche gegenüber Luft oder Wasser empfindliche Substanzen behandelten, wurden durch Standard-Schlenk-Techniken oder unter Verwendung eines Trockenschanks durchgeführt. Die Kernresonanzspektren (NMR) wurden unter Verwendung eines Bruker 600-Spektrometers und eines Bruker 300-Spektrometers erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  wurde bei 600 MHz oder 300 MHz gemessen, und  $^{13}\text{C-NMR}$  wurde bei 150 MHz und 75 MHz gemessen. Für eine definitive Analyse der NMR-Signale wurden 2-dimensionale Experimente, wie COSY und HMBC, durchgeführt. Das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung der Polymere wurde durch GPC (Gelpermeationschromatographie) unter Verwendung einer Polystyrol-Probe als Standard bestimmt. Die thermische Analyse, wie TGA und DSC, wurde unter Verwendung eines TA-Instruments (TGA 2050; Erwärmungsrate = 10 K/min) durchgeführt.

**[0089]** Toluol wurde destillativ in Kalium/Benzophenon gereinigt, und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde destillativ in  $\text{CaH}_2$  gereinigt.

Vergleichsbeispiel 1: Herstellung von endo-reichem Norbornencarbonsäuremethylester (180°C, 5 Stunden, Reaktionsquotient = 80.2591

**[0090]** DCPD (Dicyclopentadien; Aldrich, 256,5 ml, 1,9 mol), Methylacrylat (Aldrich, 405 ml, 4,5 mol) und Hy-

drochinon (3,2 g, 0,03 mol) wurden in einen 2 l-Autoklaven gegeben. Nach dem Erwärmen auf 180°C wurde die Reaktion 5 Stunden lang bei gleichzeitigem Rühren des Autoklaven bei 300 U/min durchgeführt. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und in eine Destillationseinheit überführt. Die Reaktionsmischung wurde bei 1 Torr unter Verwendung einer Vakuumpumpe bei 50°C destilliert, wobei das Produkt (Ausbeute 85 %) erhalten wurde. Das Molverhältnis (Mol-%) von exo/endo-Isomeren des Produkts betrug 41,1 : 58,9.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 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: δ 6,09 (m, 2H), 3,67 (s, 3H), 3,01 (b, 1H), 2,88 (b, 1H), 2,20 (m, 1H), 1,88 (m, 1H), 1,51 (d, 1H), 1,34 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 29,10 (CH<sub>2</sub>), 42,39 (CH), 43,03 (CH), 45,52 (CH), 49,47 (CH<sub>2</sub>), 51,28 (CH<sub>3</sub>), 132,23 (CH), 137,56 (CH), 175,02 (C); exo: δ 30,20 (CH<sub>2</sub>), 41,49 (CH), 42,83 (CH), 46,21 (CH<sub>2</sub>), 46,43 (CH), 51,53 (CH<sub>3</sub>), 135,59 (CH), 139,90 (CH), 176,52 (C).

Beispiel 1: Herstellung von exo-reichem Norbornencarbonsäuremethylester (180°C, 6 Stunden, Reaktionsquotient = 84.993).

**[0091]** DCPD (Aldrich, 256,5 ml, 1,9 mol), Methylacrylat (Aldrich, 405 ml, 4,5 mol) und Hydrochinon (3,2 g, 0,03 mol) wurden in einem 2 l-Autoklaven gegeben. Nach dem Erhitzen auf 180°C wurde die Reaktion 6 Stunden lang bei gleichzeitigem Rühren des Autoklaven bei 300 U/min durchgeführt. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und in eine Destillationseinheit überführt. Die Reaktionsmischung wurde bei 1 Torr unter Verwendung einer Vakuumpumpe bei 50°C destilliert, wobei das Produkt (Ausbeute: 86 %) erhalten wurde. Das Molverhältnis (Mol-%) von exo/endo-Isomeren des Produkts betrug 52 : 48.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 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: δ 6,09 (m, 2H), 3,67 (s, 3H), 3,01 (b, 1H), 2,88 (b, 1H), 2,20 (m, 1H), 1,88 (m, 1H), 1,51 (d, 1H), 1,34 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 29,10 (CH<sub>2</sub>), 42,39 (CH), 43,03 (CH), 45,52 (CH), 49,47 (CH<sub>2</sub>), 51,28 (CH<sub>3</sub>), 132,23 (CH), 137,56 (CH), 175,02 (C); exo: δ 30,20 (CH<sub>2</sub>), 41,49 (CH), 42,83 (CH), 46,21 (CH<sub>2</sub>), 46,43 (CH), 51,53 (CH<sub>3</sub>), 135,59 (CH), 139,90 (CH), 176,52 (C).

Beispiel 2: Herstellung von exo-reichem Norbornencarbonsäurebutylester (190°C, 5 Stunden Reaktionsquotient = 89.424)

**[0092]** DCPD (Aldrich, 180 ml, 1,34 mol), Butylacrylat (Junsei, 500 ml, 3,49 mol) und Hydrochinon (2,7 g, 0,025 mol) wurden in einen 2 l-Autoklaven gegeben. Nach dem Erhitzen auf 190°C wurde die Reaktion 5 Stunden lang bei gleichzeitigem Rühren des Autoklaven bei 300 U/min durchgeführt. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und in eine Destillationseinheit überführt. Die Reaktionsmischung wurde bei 1 Torr unter Verwendung einer Vakuumpumpe bei 80°C destilliert, wobei das Produkt (Ausbeute: 78 %) erhalten wurde. Das Molverhältnis (Mol-%) von exo/endo-Isomeren des Produkts betrug 56,2 : 43,8.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 6,17 (dd, 1H), 5,86 (dd, 1H), 3,97 (t, 2H), 3,15 (b, 1H), 2,88 (m, 1H), 2,85 (b, 1H), 1,86 (m, 1H), 1,57 (m, 2H), 1,35 (m, 4H), 1,21 (m, 1H), 0,89 (t, 3H); exo: δ 6,09 (m, 2H), 4,05 (t, 2H), 2,98 (b, 1H), 2,86 (b, 1H), 2,20 (m, 1H), 1,88 (m, 1H), 1,58 (m, 2H), 1,50 (d, 1H), 1,34 (m, 4H), 0,89 (t, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 13,57 (CH<sub>3</sub>), 19,04 (CH<sub>2</sub>), 29,00 (CH<sub>2</sub>), 30,63 (CH<sub>2</sub>), 42,39 (CH), 43,20 (CH), 45,56 (CH), 49,45 (CH<sub>2</sub>), 63,83 (CH<sub>2</sub>), 132,21 (CH), 137,50 (CH), 174,05 (C); exo: δ 13,57 (CH<sub>3</sub>), 19,04 (CH<sub>2</sub>), 30,14 (CH<sub>2</sub>), 30,63 (CH<sub>2</sub>), 41,48 (CH), 43,04 (CH), 46,19 (CH<sub>2</sub>), 46,48 (CH), 64,07 (CH<sub>2</sub>), 135,61 (CH), 137,84 (CH), 176,05 (C).

Vergleichsbeispiel 2: Herstellung von endo-reichem Norbornencarbonsäuremethylester (200°C, 1 Stunde, Reaktionsquotient = 71.126)

**[0093]** DCPD (Aldrich, 256,5 ml, 1,9 mol), Methylacrylat (Aldrich, 405 ml, 4,5 mol) und Hydrochinon (3,2 g, 0,03 mol) wurden in einen 2 l-Autoklaven gegeben. Nach dem Erhitzen auf 200°C wurde die Reaktion 1 Stunde lang unter Rühren des Autoklaven bei 300 U/min durchgeführt. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und in eine Destillationseinheit überführt. Die Reaktionsmischung wurde bei 1 Torr unter Verwendung einer Vakuumpumpe bei 50°C destilliert, wobei das Produkt erhalten wurde (Ausbeute: 81,2 %). Das Molverhältnis (Mol-%) von exo/endo-Isomeren des Produkts betrug 47,7 : 52,3.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 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: δ 6,09 (m, 2H), 3,67 (s, 3H), 3,01 (b, 1H), 2,88 (b, 1H), 2,20 (m, 1H), 1,88 (m, 1H), 1,51 (d, 1H), 1,34 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 29,10 (CH<sub>2</sub>), 42,39 (CH), 43,03 (CH), 45,52 (CH), 49,47 (CH<sub>2</sub>), 51,28

(CH<sub>3</sub>), 132,23 (CH), 137,56 (CH), 175,02 (C); exo: δ 30,20 (CH<sub>2</sub>), 41,49 (CH), 42,83 (CH), 46,21 (CH<sub>2</sub>), 46,43 (CH), 51,53 (CH<sub>3</sub>), 135,59 (CH), 139,90 (CH), 176,52 (C).

Beispiel 3: Herstellung von exo-reichem Norbornencarbonsäuremethylester (200°C, 5 Stunden, Reaktionsquotient = 99.085)

**[0094]** DCPD (Aldrich, 256,5 ml, 1,9 mol), Methylacrylat (Aldrich, 405 ml, 4,5 mol) und Hydrochinon (3,2 g, 0,03 mol) wurden in einen 2 l-Autoklaven gegeben. Nach Erhitzen auf 200°C wurde die Reaktion 5 Stunden lang unter Röhren des Autoklaven bei 300 U/min durchgeführt. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und in eine Destillationseinheit überführt. Die Reaktionsmischung wurde bei 1 Torr unter Verwendung einer Vakuumpumpe bei 50°C destilliert, wobei das Produkt erhalten wurde (Ausbeute: 88,1 %). Das Molverhältnis (Mol-%) von exo/endo-Isomeren des Produkts betrug 54,5 : 45,5.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 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: δ 6,09 (m, 2H), 3,67 (s, 3H), 3,01 (b, 1H), 2,88 (b, 1H), 2,20 (m, 1H), 1,88 (m, 1H), 1,51 (d, 1H), 1,34 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 29,10 (CH<sub>2</sub>), 42,39 (CH), 43,03 (CH), 45,52 (CH), 49,47 (CH<sub>2</sub>), 51,28 (CH<sub>3</sub>), 132,23 (CH), 137,56 (CH), 175,02 (C); exo: δ 30,20 (CH<sub>2</sub>), 41,49 (CH), 42,83 (CH), 46,21 (CH<sub>2</sub>), 46,43 (CH), 51,53 (CH<sub>3</sub>), 135,59 (CH), 139,90 (CH), 176,52 (C).

Beispiel 4: Herstellung von exo-reichem Norbornencarbonsäuremethylester (220°C, 2 Stunden, Reaktionsquotient = 100.632)

**[0095]** DCPD (Aldrich, 256,5 ml, 1,9 mol), Methylacrylat (Aldrich, 405 ml, 4,5 mol) und Hydrochinon (3,2 g, 0,03 mol) wurden in einen 2 l-Autoklaven gegeben. Nach dem Erhitzen auf 220°C wurde die Reaktion 2 Stunden lang unter Röhren des Autoklaven bei 300 U/min durchgeführt. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und in eine Destillationseinheit überführt. Die Reaktionsmischung wurde bei 1 Torr unter Verwendung einer Vakuumpumpe bei 50°C destilliert, wobei das Produkt erhalten wurde (Ausbeute: 74,8 %). Das Molverhältnis (Mol-%) von exo/endo-Isomeren des Produkts betrug 55,8 : 44,2.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 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: δ 6,09 (m, 2H), 3,67 (s, 3H), 3,01 (b, 1H), 2,88 (b, 1H), 2,20 (m, 1H), 1,88 (m, 1H), 1,51 (d, 1H), 1,34 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 29,10 (CH<sub>2</sub>), 42,39 (CH), 43,03 (CH), 45,52 (CH), 49,47 (CH<sub>2</sub>), 51,28 (CH<sub>3</sub>), 132,23 (CH), 137,56 (CH), 175,02 (C); exo: δ 30,20 (CH<sub>2</sub>), 41,49 (CH), 42,83 (CH), 46,21 (CH<sub>2</sub>), 46,43 (CH), 51,53 (CH<sub>3</sub>), 135,59 (CH), 139,90 (CH), 176,52 (C).

Beispiel 5: Herstellung von exo-reichem Norbornencarbonsäuremethylester (220°C, 5 Stunden, Reaktionsquotient = 119.893)

**[0096]** DCPD (Aldrich, 256,5 ml, 1,9 mol), Methylacrylat (Aldrich, 405 ml, 4,5 mol) und Hydrochinon (3,2 g, 0,03 mol) wurden in einen 2 l-Autoklaven gegeben. Nach dem Erhitzen auf 220°C wurde die Reaktion 5 Stunden lang unter Röhren des Autoklaven bei 300 U/min durchgeführt. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und in eine Destillationseinheit überführt. Die Reaktionsmischung wurde bei 1 Torr unter Verwendung einer Vakuumpumpe bei 50°C destilliert, wobei das Produkt erhalten wurde (Ausbeute: 57,6 %). Das Molverhältnis (Mol-%) von exo/endo-Isomeren des Produkts betrug 58,6 : 41,4.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 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: δ 6,09 (m, 2H), 3,67 (s, 3H), 3,01 (b, 1H), 2,88 (b, 1H), 2,20 (m, 1H), 1,88 (m, 1H), 1,51 (d, 1H), 1,34 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 29,10 (CH<sub>2</sub>), 42,39 (CH), 43,03 (CH), 45,52 (CH), 49,47 (CH<sub>2</sub>), 51,28 (CH<sub>3</sub>), 132,23 (CH), 137,56 (CH), 175,02 (C); exo: δ 30,20 (CH<sub>2</sub>), 41,49 (CH), 42,83 (CH), 46,21 (CH<sub>2</sub>), 46,43 (CH), 51,53 (CH<sub>3</sub>), 135,59 (CH), 139,90 (CH), 176,52 (C).

Beispiel 6: Herstellung von exo-reichem Norbornencarbonsäuremethylester (240°C, 2 Stunden, Reaktionsquotient = 119.761)

**[0097]** DCPD (Aldrich, 256,5 ml, 1,9 mol), Methylacrylat (Aldrich, 405 ml, 4,5 mol) und Hydrochinon (3,2 g, 0,03 mol) wurden in einen 2 l-Autoklaven gegeben. Nach dem Erhitzen auf 240°C wurde die Reaktion 2 Stunden lang unter Röhren des Autoklaven bei 300 U/min durchgeführt. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und in eine Destillationseinheit überführt. Die Reaktionsmischung wurde bei 1 Torr unter Verwendung einer Vakuumpumpe bei 50 °C destilliert, wobei das Produkt erhalten wurde (Ausbeute: 52,4 %). Das Molverhältnis (Mol-%) von exo/endo-Isomeren des Produkts betrug 55,9 : 44,1.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 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: δ 6,09 (m, 2H), 3,67 (s, 3H), 3,01 (b, 1H), 2,88 (b, 1H), 2,20 (m, 1H), 1,88 (m, 1H), 1,51 (d, 1H), 1,34 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 29,10 (CH<sub>2</sub>), 42,39 (CH), 43,03 (CH), 45,52 (CH), 49,47 (CH<sub>2</sub>), 51,28 (CH<sub>3</sub>), 132,23 (CH), 137,56 (CH), 175,02 (C); exo: δ 30,20 (CH<sub>2</sub>), 41,49 (CH), 42,83 (CH), 46,21 (CH<sub>2</sub>), 46,43 (CH), 51,53 (CH<sub>3</sub>), 135,59 (CH), 139,90 (CH), 176,52 (C).

Beispiel 7: Herstellung von exo-reichem Norbornencarbonsäuremethylester (240°C, 5 Stunden, Reaktionsquotient = 142.682)

**[0098]** DCPD (Aldrich, 256,5 ml, 1,9 mol), Methylacrylat (Aldrich, 405 ml, 4,5 mol) und Hydrochinon (3,2 g, 0,03 mol) wurden in einen 2 l-Autoklaven gegeben. Nach dem Erhitzen auf 240°C wurde die Reaktion 5 Stunden lang unter Rühren des Autoklaven bei 300 U/min durchgeführt. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und in eine Destillationseinheit überführt. Die Reaktionsmischung wurde bei 1 Torr unter Verwendung einer Vakuumpumpe bei 50°C destilliert, wobei das Produkt erhalten wurde (Ausbeute: 44,8 %). Das Molverhältnis (Mol-%) von exo/endo-Isomeren des Produkts betrug 56,5 : 43,5.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 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: δ 6,09 (m, 2H), 3,67 (s, 3H), 3,01 (b, 1H), 2,88 (b, 1H), 2,20 (m, 1H), 1,88 (m, 1H), 1,51 (d, 1H), 1,34 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 29,10 (CH<sub>2</sub>), 42,39 (CH), 43,03 (CH), 45,52 (CH), 49,47 (CH<sub>2</sub>), 51,28 (CH<sub>3</sub>), 132,23 (CH), 137,56 (CH), 175,02 (C); exo: δ 30,20 (CH<sub>2</sub>), 41,49 (CH), 42,83 (CH), 46,21 (CH<sub>2</sub>), 46,43 (CH), 51,53 (CH<sub>3</sub>), 135,59 (CH), 139,90 (CH), 176,52 (C).

Vergleichsbeispiel 3: Herstellung von exo-reichem Norbornencarbonsäuremethylester (240°C, 10 Stunden, Reaktionsquotient = 160.022)

**[0099]** DCPD (Aldrich, 256,5 ml, 1,9 mol), Methylacrylat (Aldrich, 405 ml, 4,5 mol) und Hydrochinon (3,2 g, 0,03 mol) wurden in einen 2 l-Autoklaven gegeben. Nach dem Erhitzen auf 240°C wurde die Reaktion 10 Stunden lang unter Rühren des Autoklaven bei 300 U/min durchgeführt. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und in eine Destillationseinheit überführt. Die Reaktionsmischung wurde bei 1 Torr unter Verwendung einer Vakuumpumpe bei 50°C destilliert, wobei das Produkt erhalten wurde (Ausbeute: 9,3 %). Das Molverhältnis (Mol-%) von exo/endo-Isomeren des Produkts betrug 56,1 : 33,9.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 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: δ 6,09 (m, 2H), 3,67 (s, 3H), 3,01 (b, 1H), 2,88 (b, 1H), 2,20 (m, 1H), 1,88 (m, 1H), 1,51 (d, 1H), 1,34 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 29,10 (CH<sub>2</sub>), 42,39 (CH), 43,03 (CH), 45,52 (CH), 49,47 (CH<sub>2</sub>), 51,28 (CH<sub>3</sub>), 132,23 (CH), 137,56 (CH), 175,02 (C); exo: δ 30,20 (CH<sub>2</sub>), 41,49 (CH), 42,83 (CH), 46,21 (CH<sub>2</sub>), 46,43 (CH), 51,53 (CH<sub>3</sub>), 135,59 (CH), 139,90 (CH), 176,52 (C).

Vergleichsbeispiel 4: Herstellung von exo-reichem Norbornencarbonsäuremethylester (260°C, 4 Stunden, Reaktionsquotient = 160.902)

**[0100]** DCPD (Aldrich, 256,5 ml, 1,9 mol), Methylacrylat (Aldrich, 405 ml, 4,5 mol) und Hydrochinon (3,2 g, 0,03 mol) wurden in einen 2 l-Autoklaven gegeben. Nach dem Erhitzen auf 260°C wurde die Reaktion 4 Stunden lang unter Rühren des Autoklaven bei 300 U/min durchgeführt. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und in eine Destillationseinheit überführt. Die Reaktionsmischung wurde bei 1 Torr unter Verwendung einer Vakuumpumpe bei 50°C destilliert, wobei das Produkt erhalten wurde (Ausbeute: 10,3 %). Das Molverhältnis (Mol-%) von exo/endo-Isomeren des Produkts betrug 57,1 : 42,9.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 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: δ 6,09 (m, 2H), 3,67 (s, 3H), 3,01 (b, 1H), 2,88 (b, 1H), 2,20 (m, 1H), 1,88 (m, 1H), 1,51 (d, 1H), 1,34 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), endo: δ 29,10 (CH<sub>2</sub>), 42,39 (CH), 43,03 (CH), 45,52 (CH), 49,47 (CH<sub>2</sub>), 51,28 (CH<sub>3</sub>), 132,23 (CH), 137,56 (CH), 175,02 (C); exo: δ 30,20 (CH<sub>2</sub>), 41,49 (CH), 42,83 (CH), 46,21 (CH<sub>2</sub>), 46,43 (CH), 51,53 (CH<sub>3</sub>), 135,59 (CH), 139,90 (CH), 176,52 (C).

Beispiel 8: Herstellung von Tetracyclododecenmethylester (180°C, 17 Stunden, Reaktionsquotient = 97.479, Cp verwendet)

**[0101]** Cyclopentadien (Cp; DCPD wurde bei 180°C gekrakkt, 133 ml, 1,6 mol), Methylacrylat (Aldrich, 66 ml, 0,73 mol) und Hydrochinon (0,17 g, 0,0015 mol) wurden in einen 300 ml-Autoklaven gegeben, und ein Druck

von 2 bar wurde auferlegt. Nach dem Erhitzen auf 180°C wurde die Reaktion 17 Stunden lang unter Röhren des Autoklaven bei 300 U/min durchgeführt. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde das verbliebene Methylacrylat unter Verwendung einer Vakuumpumpe entfernt. Das Produkt wurde von dem Rückstand durch Säulenchromatographie unter Verwendung eines Eluenten, welcher Hexan/Ethylacetat = 40/1 umfasste, abgetrennt (Ausbeute: 31 %). Das Molverhältnis (Mol-%) von exo/endo-Isomeren des Produkts betrug 55 : 45.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5,98 ~ 5,91 (m, 2H), 3,69 & 3,63 (s, 3H, exo & endo), 2,86 ~ 2,77 (m, 2H), 2,58 ~ 2,36 (m, 2H), 2,25 (m, 1H), 2,09 ~ 1,99 (m, 2H), 2,17 (m, 1H), 1,79 ~ 1,60 (m, 2H), 1,32 ~ 1,16 (m, 2H), 0,79 ~ 0,70 (m, 1H).

Beispiel 9: Herstellung von Benzylesternorbornen (200°C, 5 Stunden, Reaktionsquotient = 99.085)

**[0102]** DCPD (Aldrich, 67,32 ml, 0,5 mol), Benzylacrylat (Lancaster, 163 g, 1,0 mol) und Hydrochinon (0,23 g, 2,1 mmol) wurden in einen 2 l-Autoklaven gegeben. Nach dem Erhitzen auf 200°C wurde die Reaktion 5 Stunden lang unter Röhren des Autoklaven bei 300 U/min durchgeführt. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und in eine Destillationseinheit überführt. Die Reaktionsmischung wurde bei 1 Torr zweimal unter Verwendung einer Vakuumpumpe bei 190°C destilliert, wobei das Produkt erhalten wurde (Ausbeute: 65 %). Das Molverhältnis (Mol-%) von exo/endo-Isomeren des Produkts betrug 56 : 44.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  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).

#### Herstellungsbeispiel 1: Herstellung von Phenylnorbornen

**[0103]** DCPD (Aldrich, 55 ml, 0,41 mol), Styrol (Aldrich, 146 ml, 1,27 mol) und 4-t-Butylcatechol (1, 9 g, 11, 4 mmol) wurden in einen 2 l-Autoklaven gegeben. Nach dem Erhitzen auf 180°C wurde die Reaktion 4 Stunden lang unter Röhren des Autoklaven bei 300 U/min durchgeführt. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde mit Toluol verdünnt und aus Ethanol ausgefällt. Nachdem das erhaltene Polystyrol filtriert worden war, wurde das Lösungsmittel abgezogen, und das Filtrat wurde in eine Destillationseinheit überführt. Das Filtrat wurde bei 1 Torr zweimal unter Verwendung einer Vakuumpumpe bei 70°C destilliert, wobei das Produkt erhalten wurde (Ausbeute: 43 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,32 ~ 7,15 (m, 5H), 6,29 ~ 5,81 (m, 2H), 3,43 & 2,75 (m, 1H), 3,11 ~ 2,94 (m, 2H), 2,22 (m, 1H), 1,54 ~ 1,48 (m, 2H), 1,33 (m, 1H).

#### Herstellungsbeispiel 2: Herstellung von Allylacetatnorbornen

**[0104]** DCPD (Aldrich, 248 ml, 1,852 mol), Allylacetat (Aldrich, 500 ml, 4,63 mol) und Hydrochinon (0,7 g, 0,006 mol) wurden in einen 2 l-Autoklaven gegeben. Nach dem Erhitzen auf 190°C wurde die Reaktion 5 Stunden lang unter Röhren des Autoklaven bei 300 U/min durchgeführt. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und in eine Destillationseinheit überführt. Die Reaktionsmischung wurde bei 1 Torr zweimal unter Verwendung einer Vakuumpumpe bei 56°C destilliert, wobei das Produkt erhalten wurde (Ausbeute: 30 %). Das Molverhältnis (Mol-%) von exo/endo-Isomeren des Produkts betrug 57 : 43.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  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).

#### Beispiel 10: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Norbornen-Additions copolymer unter Verwendung von $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0105]** Es wurden 8,37 g (54,98 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 12,08 g (128,3 mmol) Norbornen und 39 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 5,6 mg in 5 ml Toluol gelöster Palladium(II)acetylacetat ( $\text{Pd}(\text{acac})_2$ )-Katalysator, 5,1 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 29,4 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Anschließend wurde die Reaktion bei 90°C 18 Stunden lang unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0106]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu einem Überschuss an Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und im Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 15,84 g Norbornencarbonsäuremethylester/Norbornen-Copolymer (Ausbeute: 77,5 Mol-% von verwendetem Monomer) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 106.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 251.000.

Beispiel 11: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Norbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0107]** Es wurden 12,55 g (82,47 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 7,77 g (82,47 mmol) Norbornen und 37 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 5,02 mg von in 5 ml Toluol gelöstem  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, 4,63 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 26,4 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Anschließend wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0108]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu einem Überschuss Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und im Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 15,28 g Norbornencarbonsäuremethylester/Norbornen-Copolymer erhalten wurden (Ausbeute: 75,2 Mol-% des verwendeten Monomers). Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 101.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 225.000.

Beispiel 12: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Norbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0109]** Es wurden 16,74 g (110,0 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 4,44 g (47,13 mmol) Norbornen und 37 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 4,79 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 4,41 mg Tricyclohexylphosphin-Co-katalysator und 25,2 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Anschließend wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0110]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu einem Überschuss Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und im Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 12,96 g Norbornencarbonsäuremethylester/Norbornen-Copolymer erhalten wurden (Ausbeute: 61,2 Mol-% des verwendeten Monomers). Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 81.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 164.000.

Beispiel 13: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Butylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0111]** Es wurden 5,71 g (37,54 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 13,05 g (87,58 mmol) Butylnorbornen und 36 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,81 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 3,51 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 20,0 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Anschließend wurde die Reaktion bei 90°C 18 Stunden lang unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0112]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und im Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 16,21 g Norbornencarbonsäuremethylester/Butylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 86,4 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 75.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 174.000.

Beispiel 14: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Butylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0113]** Es wurden 10,46 g (68,73 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 10,24 g (6,73 mmol) Butylnorbornen und 39 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 4,17 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 3,86 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 22,1 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Anschließend wurde die Reaktion bei 90°C 18 Stunden lang unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0114]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu einem Überschuss Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und im Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 15,15 g Norbornencarbonsäuremethylester/Butylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 73,2 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 62.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 140.000.

Beispiel 15: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Butylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0115]** Es wurden 14,64 g (96,22 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 6,14 g (41,24 mmol) Butylnorbornen und 37 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 4,19 mg des  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysators, gelöst in 5 ml Toluol, 3,86 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 22,1 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Anschließend wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0116]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und im Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 12,08 g Norbornencarbonsäuremethylester/Butylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 58,1 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 59.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 116.000.

Beispiel 16: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Butylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0117]** Es wurden 11,42 g (75,08 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 26,1 g (175,2 mmol) Butylnorbornen und 77 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 6,72 mg des  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysators, gelöst in 5 ml Toluol, 7,02 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 40,0 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Anschließend wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0118]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugesetzt, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und im Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 32,69 g Norbornencarbonsäuremethylester/Butylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 87,1 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 80.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 192.000.

Beispiel 17: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Butylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0119]** Es wurden 20,92 g (137,5 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 20,48 g (137,5 mmol) Butylnorbornen und 82 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 8,38 mg des  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysators, gelöst in 5 ml Toluol, 7,72 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 44,1 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0120]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 29,9 g Norbornencarbonsäuremethylester/Butylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 72,2 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 71.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 149.000.

Beispiel 18: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Butylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 

**[0121]** Es wurden 29,29 g (192,4 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 12,28 g (82,48 mmol) Butylnorbornen und 79 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 8,38 mg des  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysators, gelöst in 5 ml Toluol, 7,72 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 44,1 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0122]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und im Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 22,24 g Norbornencarbonsäuremethylester/Butylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 53,5 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 62.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 126.000.

Beispiel 19: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Hexylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 

**[0123]** Es wurden 4,72 g (31,00 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 12,9 g (72,33 mmol) Hexylnorbornen und 35 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,15 mg des  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysators, gelöst in 5 ml Toluol, 2,90 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 16,6 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0124]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 15,7 g Norbornencarbonsäuremethylester/Hexylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 89,1 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 95.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 225.000.

Beispiel 20: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Hexylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 

**[0125]** Es wurden 9,41 g (61,85 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 11,03 g (61,85 mmol) Hexylnorbornen und 39 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,8 mg des  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysators, gelöst in 5 ml Toluol, 3,5 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 20,8 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0126]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu einem Überschuss Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und im Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 16,02 g Norbornencarbonsäuremethylester/Hexylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 78,4 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 50.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 136.000.

Beispiel 21: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Hexylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 

**[0127]** Es wurden 13,60 g (89,34 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 6,83 g (38,29 mmol) Hexylnorbornen und 37 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,98 mg des  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysators, gelöst in 5 ml Toluol, 3,6 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 20,5 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0128]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu einem Überschuss Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 15,46 g Norbornencarbonsäuremethylester/Hexylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 75,7 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 81.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 185.000.

Beispiel 22: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Hexylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0129]** Es wurden 40,79 g (268,02 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 20,49 g (114,87 mmol) Hexylnorbornen und 121 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 11,7 mg des  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysators, gelöst in 5 ml Toluol, 10,8 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 61,5 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0130]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und 24 Stunden lang in einem Vakuumofen bei 65°C getrocknet, wobei 36,96 g Norbornencarbonsäuremethylester/Hexylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 60,3 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 58.400, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 149.200.

Beispiel 23: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Octylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0131]** Es wurden 4,35 g (28,58 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 13,76 g (66,68 mmol) Octylnorbornen und 35 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 2,9 mg des  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysators, gelöst in 5 ml Toluol, 2,7 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 15,3 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0132]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 15,06 g Norbornencarbonsäuremethylester/Octylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 83,2 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 100.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 240.000.

Beispiel 24: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Octylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0133]** Es wurden 8,37 g (54,98 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 11,35 g (54,98 mmol) Octylnorbornen und 37 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,3 mg des  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysators, gelöst in 5 ml Toluol, 3,1 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 17,6 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0134]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 15,36 g Norbornencarbonsäuremethylester/Octylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 77,9 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 93.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 214.000.

Beispiel 25: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Octylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von Pd(acac)<sub>2</sub>

**[0135]** Es wurden 12,55 g (82,47 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 7,29 g (35,34 mmol) Octylnorbornen und 36 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,6 mg des Pd(acac)<sub>2</sub>-Katalysators, gelöst in 5 ml Toluol, 3,3 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 18,9 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0136]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 12,27 g Norbornencarbonsäuremethylester/Octylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 61,8 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 74.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 164.000.

Beispiel 26: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Octylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von Pd(acac)<sub>2</sub>

**[0137]** Es wurden 37,66 g (247,41 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 21,88 g (106,02 mmol) Octylnorbornen und 118 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 10,8 mg des Pd(acac)<sub>2</sub>-Katalysators, gelöst in 5 ml Toluol, 9,9 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 56,6 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0138]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu einem Überschuss an Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 35,05 g Norbornencarbonsäuremethylester/Octylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 58,9 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 66.200, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 175.900.

Beispiel 27: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Octylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von Pd(acac)<sub>2</sub>

**[0139]** Es wurden 8,37 g (54,98 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 11,35 g (54,98 mmol) Octylnorbornen und 37 ml gereinigtes Chlorbenzol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,3 mg des Pd(acac)<sub>2</sub>-Katalysators, gelöst in 5 ml Toluol, 3,1 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 17,6 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0140]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 15,06 g Norbornencarbonsäuremethylester/Octylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 80,1 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 140.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 577.000.

Beispiel 28: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Octylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von Pd(acac)<sub>2</sub>

**[0141]** Es wurden 8,37 g (54,98 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 11,35 g (54,98 mmol) Octylnorbornen und 37 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,3 mg des Pd(acac)<sub>2</sub>-Katalysators, gelöst in 5 ml Toluol, 3,1 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 17,6 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 80°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0142]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 13,25 g Norbornencarbonsäuremethylester/Octylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 67,2 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 117.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 372.000.

Beispiel 29: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Octylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0143]** Es wurden 8,37 g (54,98 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 11,35 g (54,98 mmol) Octylnorbornen und 37 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,3 mg des  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysators, gelöst in 5 ml Toluol, 3,1 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 17,6 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 110°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0144]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 17,58 g Norbornencarbonsäuremethylester/Octylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 89,1 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 56.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 152.000.

Beispiel 30: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Octylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0145]** Es wurden 8,37 g (54,98 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 11,35 g (54,98 mmol) Octylnorbornen und 37 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,3 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 3,1 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 17,6 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 100°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0146]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 16,38 g Norbornencarbonsäuremethylester/Butylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 83,1 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 62.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 175.000.

Beispiel 31: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester/Butylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0147]** Es wurden 15,55 g (80,0 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters, 11,93 g (80,0 mmol) Butylnorbornen und 55 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 4,9 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 4,5 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 25,6 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0148]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 18,1 g Norbornencarbonsäurebutylester/Butylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 65,9 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 56.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 132.000.

Beispiel 32: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester/Butylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0149]** Es wurden 14,58 g (75,0 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters, 26,09 g (175,1 mmol) Butylnorbornen und 85 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Danach wurden 7,6 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 7,0 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 40,1 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Anschließend wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0150]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 32,4 g Norbornencarbonsäurebutylester/Butylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 79,7 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 60.00, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 160.000.

Beispiel 33: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester/Butylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0151]** Es wurden 29,16 g (150,1 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters, 9,58 g (64,3 mmol) Butylnorbornen und 85 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 6,5 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 6,0 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 34,4 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0152]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 14,4 g Norbornencarbonsäurebutylester/Butylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 37,2 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 52.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 114.000.

Beispiel 34: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester/Butylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0153]** Es wurden 14,58 g (75,0 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters, 26,09 g (175,1 mmol) Butylnorbornen und 85 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 5,6 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 7,0 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 40,1 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0154]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 32,9 g Norbornencarbonsäurebutylester/Butylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 80,9 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 49.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 138.000.

Beispiel 35: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester/Butylnorbornen-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0155]** Es wurden 29,16 g (150,1 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters, 9,58 g (64,3 mmol) Butylnorbornen und 85 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 4,8 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 6,0 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 34,4 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0156]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu einem Überschuss an Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 17,97 g Norbornencarbonsäurebutylester/Butylnorbornen-Copolymer (Ausbeute: 46,4 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 44.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 100.000.

Beispiel 36: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester-Additions homopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0157]** Es wurden 40,0 g (262,8 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters und 75 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 16,0 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 14,7 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 84,2 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 90 Stunden lang bei 80°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0158]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 37,0 g Norbornencarbonsäuremethylester-Homopolymer (Ausbeute: 92,5 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 43.600, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 100.600.

Beispiel 37: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester-Additions homopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0159]** Es wurden 10,0 g (65,7 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters und 15 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 2,0 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 1,84 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 10,6 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0160]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 3,34 g Norbornencarbonsäuremethylester-Homopolymer (Ausbeute: 33,4 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 31.700, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 71.400.

Beispiel 38: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Norbornencarbonsäurebutylester-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0161]** Es wurden 30,0 g (197,1 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 16,41 g (84,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 87 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 17,2 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 15,8 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 90,2 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 90 Stunden lang bei 80°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0162]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 38,4 g Norbornencarbonsäuremethylester/Norbornencarbonsäurebutylester-Copolymer (Ausbeute: 82,7 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 53.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 116.000.

Beispiel 39: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Norbornencarbonsäurebutylester-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0163]** Es wurden 10,0 g (65,7 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters,

12,77 g (65,7 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 35 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 8,0 mg Pd(acac)<sub>2</sub>-Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 7,37 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 42,1 mg Dimethylaniliniumtetraakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 90 Stunden lang bei 80°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0164]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 19,16 g Norbornencarbonsäuremethylester/Norbornencarbonsäurebutylester-Copolymer (Ausbeute: 84,1 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 46.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 94.000.

Beispiel 40: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additionshomopolymer unter Verwendung von Pd(acac)<sub>2</sub>

**[0165]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 5 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,14 mg Pd(acac)<sub>2</sub>-Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 2,89 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 16,5 mg Dimethylaniliniumtetraakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 17 Stunden lang bei 80°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0166]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 2,58 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 25,8 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 62.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 112.000.

Beispiel 41: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additionshomopolymer unter Verwendung von Pd(acac)<sub>2</sub>

**[0167]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 5 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,14 mg Pd(acac)<sub>2</sub>-Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 2,89 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 16,5 mg Dimethylaniliniumtetraakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion bei 90°C 17 Stunden lang unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0168]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 4,83 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 48,3 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 45.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 84.000.

Beispiel 42: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additionshomopolymer unter Verwendung von Pd(acac)<sub>2</sub>

**[0169]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 5 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,14 mg Pd(acac)<sub>2</sub>-Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 2,89 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 16,5 mg Dimethylaniliniumtetraakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 17 Stunden lang bei 100°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0170]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 7,48 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 74,8 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 51.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 96.000.

Beispiel 43: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additionshomopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0171]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 5 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,14 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 2,89 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 16,5 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 17 Stunden lang bei 110°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0172]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 8,18 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 81,8 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 42.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 75.000.

Beispiel 44: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additionshomopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0173]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 15 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,14 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 2,89 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 16,5 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 17 Stunden lang bei 80°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0174]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 1,35 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 13,5 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 47.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 82.000.

Beispiel 45: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additionshomopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0175]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 15 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,14 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 2,89 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 16,5 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 17 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0176]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 2,97 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 29,7 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 42.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 75.000.

Beispiel 46: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additionshomopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0177]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 15 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,14 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 2,89 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 16,5 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 17 Stunden lang bei 100°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0178]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 5,21 g Norbornen-

carbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 52,1 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 37.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 70.000.

Beispiel 47: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additions homopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0179]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 15 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,14 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 2,89 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 16,5 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion bei 110°C 17 Stunden lang unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0180]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 6,63 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 66,3 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 33.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 59.000.

Beispiel 48: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additions homopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0181]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 5 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 1,57 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 1,44 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 8,25 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion bei 80°C 17 Stunden lang unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0182]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 1,62 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 16,2 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 46.400, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 104.900.

Beispiel 49: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additions homopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0183]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 5 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 1,57 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 1,44 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 8,25 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion bei 17 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0184]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 2,64 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 26,4 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 37.300, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 89.000.

Beispiel 50: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additions homopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0185]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 5 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Danach wurden 1,57 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 1,44 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 8,25 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Anschließend wurde die Reaktion 17 Stunden lang bei 100°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0186]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 4,88 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 48,8 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 31.200, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 78.600.

Beispiel 51: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additionshomopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0187]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 5 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 1,57 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 1,44 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 8,25 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 17 Stunden lang bei 110°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0188]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 6,28 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 62,8 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 26.400, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 65.400.

Beispiel 52: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additionshomopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0189]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 15 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 1,57 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 1,44 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 8,25 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 17 Stunden lang bei 80°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0190]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 1,24 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 12,4 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 42.600, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 90.900.

Beispiel 53: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additionshomopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0191]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 15 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 1,57 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 1,44 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 8,25 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion bei 90°C 17 Stunden lang unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0192]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 2,24 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 22,4 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 30.500, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 68.500.

Beispiel 54: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additionshomopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0193]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 15 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 1,57

mg Pd(acac)<sub>2</sub>-Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 1,44 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 8,25 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 17 Stunden lang bei 100°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0194]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 3,72 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 37,2 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 24.800, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 61.600.

Beispiel 55: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additionshomopolymer unter Verwendung von Pd(acac)<sub>2</sub>

**[0195]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 15 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 1,57 mg Pd(acac)<sub>2</sub>-Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 1,44 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 8,25 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 17 Stunden lang bei 110°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0196]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 4,76 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 47,6 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 25.400, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 63.200.

Beispiel 56: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester-Additionshomonopolymer unter Verwendung von Pd(acac)<sub>2</sub>

**[0197]** Es wurden 20 g (131,4 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters und 15 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 8,01 mg Pd(acac)<sub>2</sub>-Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 7,37 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 42,1 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 17 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0198]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 15,17 g Norbornencarbonsäuremethylester-Homopolymer (Ausbeute: 75,9 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden.

Beispiel 57: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester-Additionshomopolymer unter Verwendung von Pd(acac)<sub>2</sub>

**[0199]** Es wurden 20 g (131,4 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters und 15 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 8,01 mg Pd(acac)<sub>2</sub>-Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 7,37 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 42,1 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zu dem Kolben zugesetzt. Danach wurde die Reaktion 17 Stunden lang bei 100°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0200]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 17,31 g Norbornencarbonsäuremethylester-Homopolymer (Ausbeute: 86,6 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 38.600, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 88.700.

Beispiel 58: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester-Additions homopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0201]** Es wurden 20 g (131,4 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters und 15 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 8,01 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 7,37 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 42,1 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 17 Stunden lang bei 110°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0202]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 18,98 g Norbornencarbonsäuremethylester-Homopolymer (Ausbeute: 94,9 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 29.600, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 76.800.

Beispiel 59: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester-Additions homopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0203]** Es wurden 20 g (131,4 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters und 35 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 8,01 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 7,37 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 42,1 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 17 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0204]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 10,83 g Norbornencarbonsäuremethylester-Homopolymer (Ausbeute: 54,2 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 37.700, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 83.500.

Beispiel 60: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester-Additions homopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0205]** Es wurden 20 g (131,4 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters und 35 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 8,01 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 7,37 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 42,1 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion bei 100°C 17 Stunden lang unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0206]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 15,07 g Norbornencarbonsäuremethylester-Homopolymer (Ausbeute: 75,4 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 33.800, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 76.900.

Beispiel 61: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester-Additions homopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0207]** Es wurden 20 g (131,4 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters und 35 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 8,01 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 7,37 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 42,1 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 17 Stunden lang bei 110°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0208]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 17,98 g Norbornen-

carbonsäuremethylester-Homopolymer (Ausbeute: 89,9 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 31.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 69.000.

Beispiel 62: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester-Additions homopolymer unter Verwendung von auf dem HPLC-Niveau ungereinigtem Toluol und  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0209]** Es wurden 10 g (65,7 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters und 15 ml auf dem HPLC-Niveau ungereinigtem Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 4,0 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml des auf dem HPLC-Niveau ungereinigten Toluols, 3,68 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 21,1 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 80°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0210]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 5,96 g Norbornencarbonsäuremethylester-Homopolymer (Ausbeute: 59,6 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 41.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 91.000.

Beispiel 63: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester-Additions homopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0211]** Es wurden 10 g (65,7 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters und 15 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 4,0 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 3,68 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 21,1 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 80°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0212]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 6,68 g Norbornencarbonsäuremethylester-Homopolymer (Ausbeute: 66,8 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 52.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 100.000.

Beispiel 64: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additions homopolymer unter Verwendung von Toluol vom HPLC-Niveau und  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0213]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 15 ml von ungereinigtem Toluol-Lösungsmittel auf HPLC-Niveau in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,14 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml des auf HPLC-Niveau ungereinigten Toluols, 2,89 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 16,5 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion bei 80°C 90 Stunden lang unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0214]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 6,32 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 63,2 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 47.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 88.000.

Beispiel 65: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additions homopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0215]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 15 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,14 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 2,89 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 16,5 mg Di-

methylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 90 Stunden lang bei 80°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0216]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 6,78 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 67,8 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 47.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 89.000.

Beispiel 66: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester/Norbornencarbonsäuremethylester-Additions-copolymer unter Verwendung von auf dem HPLC-Niveau ungereinigtem Toluol und  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0217]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters, 3,36 g (22,06 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters und 18 ml des auf dem HPLC-Niveau ungereinigten Toluol-Lösungsmittels in einen 250 ml Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 4,48 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml auf dem HPLC-Niveau ungereinigtem Toluol, 4,12 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 23,6 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 90 Stunden lang bei 80°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0218]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 10,17 g Norbornencarbonsäurebutylester/Norbornencarbonsäuremethylester-Copolymer (Ausbeute: 76,1 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 50.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 96.000.

Beispiel 67: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester/Norbornencarbonsäuremethylester-Additions-copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0219]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters, 3,36 g (22,06 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters und 18 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 4,48 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml Toluol, 4,12 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 23,6 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 90 Stunden lang bei 80°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0220]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 10,06 g Norbornencarbonsäurebutylester/Norbornencarbonsäuremethylester-Copolymer (Ausbeute: 75,3 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden.

Beispiel 68: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester/Norbornencarbonsäuremethylester-Additions-copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0221]** Es wurden 3082 g (15,86 mol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters, 1046 g (6,87 mol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters und 7300 g gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 40 l-Reaktor gegeben. Anschließend wurden 1,385 g  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 1000 g Toluol, 1,275 g Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 7,287 g Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator, gelöst in 300 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Reaktor zugegeben. Danach wurde die Reaktion 90 Stunden lang bei 80°C unter Röhren des Reaktors durchgeführt.

**[0222]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu einem Überschuss Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 2200 g Norbornencarbonsäurebutylester/Norbornencarbonsäuremethylester-Copolymer (Ausbeute: 53,3 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 73.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 116.000.

Beispiel 69: Herstellung von Tetracyclododecenmethylester-Additions homopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0223]** Es wurden 3,0 g (13, 74 mmol) des in Beispiel 8 hergestellten Tetracyclododecenmethylesters und 6 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 0,837 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0,771 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 4,40 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0224]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 1,71 g Tetracyclododecenmethylester-Homopolymer (Ausbeute: 57,0 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 21.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 48.000.

Beispiel 70: Herstellung von Norbornencarbonsäurebenzylester-Additions homopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0225]** Es wurden 10,0 g (43,8 mmol) des exo-reichen (umfassend 56 Mol-% exo-Isomer) Norbornenbenzylesters, welcher in Beispiel 9 hergestellt wurde, und 20 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 0,983 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1,23 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 7,02 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0226]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 2,94 g Norbornenbenzylester-Homopolymer (Ausbeute: 29,4 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 23.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 101.000.

Beispiel 71: Herstellung von Phenylnorbornen/Norbornencarbonsäurebutylester-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0227]** Es wurden 4,5 g (26,4 mmol) des in dem Herstellungsbeispiel 1 hergestellten Phenylnorbornens, 9,19 g (61,7 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 30 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 1,98 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2,47 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 14,1 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0228]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 8,28 g Phenylnorbornen/Norbornencarbonsäurebutylester-Copolymer (Ausbeute: 60,5 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 49.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 132.000.

Beispiel 72: Herstellung von Phenylnorbornen/Norbornencarbonsäurebutylester-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0229]** Es wurden 10,0 g (58,7 mmol) des in Herstellungsbeispiel 1 hergestellten Phenylnorbornens, 3,75 g (25,2 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 29 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 1,88 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2,35 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 13,45 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0230]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugesetzt, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 1 1,75 g Phenylnorbornen/Norbornencarbonsäurebutylester-Copolymer (Ausbeute: 85,5 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 120.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 409.000.

Beispiel 73: Herstellung von Phenylnorbornen/Norbornencarbonsäurebutylester-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0231]** Es wurden 7,0 g (41,1 mmol) des in Herstellungsbeispiel 1 hergestellten Phenylnorbornens, 6,13 g (41,4 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 30 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 1,85 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2,31 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 13,18 mg Dimethylaniliniumtetraakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion bei 90°C 18 Stunden lang unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0232]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 9,5 g Phenylnorbornen/Norbornencarbonsäurebutylester-Copolymer (Ausbeute: 72,4 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 109.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 265.000.

Beispiel 74: Herstellung von Butylnorbornen/Norbornencarbonsäurebutylester-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0233]** Es wurden 11,93 g (80,0 mmol) des Butylnorbornens, 15,55 g (80,0 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 60 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,59 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4,5 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 25,6 mg Dimethylaniliniumtetraakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0234]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 15,23 g Butylnorbornen/Norbornencarbonsäurebutylester-Copolymer (Ausbeute: 55,4 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 58.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 131.000.

Beispiel 75: Herstellung von Phenylnorbornen/Norbornencarbonsäuremethylester-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0235]** Es wurden 7,5 g (44,1 mmol) des in Herstellungsbeispiel 1 hergestellten Phenylnorbornens, 6,71 g (44,1 mol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters und 60 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 1,98 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2,47 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 14,12 mg Dimethylaniliniumtetraakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0236]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 7,93 g Phenylnorbornen/Norbornencarbonsäuremethylester-Copolymer (Ausbeute: 55,8 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 84.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 222.000.

Beispiel 76: Herstellung von Phenylnorbornen/Norbornencarbonsäuremethylester-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0237]** Es wurden 4,5 g (26,4 mmol) des in Herstellungsbeispiel 1 hergestellten Phenylnorbornens, 9,39 g (61,7 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters und 60 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 1,98 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2,47 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 14,12 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kollbens durchgeführt.

**[0238]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 4,83 g Phenylnorbornen/Norbornencarbonsäuremethylester-Copolymer (Ausbeute: 34,8 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 61.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 145.000.

Beispiel 77: Herstellung von Norbornencarbonsäurebenzylester-Additionshomopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0239]** Es wurden 5,0 g (21,9 mmol) des exo-reichen (umfassend 56 Mol-% exo-Isomer) Norbornenbenzylesters, welcher in Beispiel 9 hergestellt wurde, und 10 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 0,492 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0,614 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 3,51 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kollbens durchgeführt.

**[0240]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 1,21 g Norbornenbenzylester-Homopolymer (Ausbeute: 24,2 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 26.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 111.000.

Beispiel 78: Herstellung von Butylnorbornen/Norbornencarbonsäurebutylester-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0241]** Es wurden 11,81 g (75,0 mmol) Butylnorbornen, 14,58 g (75,0 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 56 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,4 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4,2 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 24,0 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion bei 90°C 18 Stunden lang unter Röhren des Kollbens durchgeführt.

**[0242]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 15,14 g Butylnorbornen/Norbornencarbonsäurebutylester-Copolymer (Ausbeute: 58,8 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Polymers betrug 55.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) betrug 125.000.

Beispiel 79: Herstellung von Butylnorbornen/Norbornencarbonsäurebutylester-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  und Tricyclohexylphosphin, gelöst in Toluol

**[0243]** Es wurden 2,23 g (15,0 mmol) Butylnorbornen, 2,92 g (15,0 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 11 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 0,674 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0,842 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 4,8 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Röhren des Kollbens durchgeführt.

**[0244]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 3,31 g Butylnorbornen/Norbornencarbonsäurebutylester-Copolymer (Ausbeute: 64,2 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 57.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 136.000.

Beispiel 80: Herstellung von Butylnorbornen/Norbornencarbonsäureethylester-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0245]** Es wurden 8,07 g (54,1 mmol) Butylnorbornen, 9,00 g (54,1 mmol) getrennt hergestellter exo-reicher (umfassend 55,6 Mol-% exo-Isomer) Norbornencarbonsäureethylester und 37 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 2,43 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3,04 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 17,35 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion bei 90°C 18 Stunden lang unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0246]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 10,10 g Butylnorbornen/Norbornencarbonsäureethylester-Copolymer (Ausbeute: 59,2 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 45.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 116.000.

Beispiel 81: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Norbornenallylacetat-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0247]** Es wurden 9,16 g (60,2 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 10,0 g (60,2 mmol) des in Herstellungsbeispiel 2 hergestellten Norbornenallylacetats und 38 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 2,7 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3,37 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 19,2 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion bei 90°C 18 Stunden lang unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0248]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 5,56 g Norbornencarbonsäuremethylester/Norbornenallylacetat-Copolymer (Ausbeute: 29,0 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 53.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 122.000.

Beispiel 82: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Norbornenallylacetat-Additions copolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0249]** Es wurden 14,96 g (98,3 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 7,0 g (42,1 mmol) des in Herstellungsbeispiel 2 hergestellten Norbornenallylacetats und 43 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 3,15 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3,94 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 22,49 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0250]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 8,81 g Norbornencarbonsäuremethylester/Norbornenallylacetat-Copolymer (Ausbeute: 40,1 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 41.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 100.000.

Beispiel 83: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester/Norbornenallylacetat-Additions copolymer unter Verwendung von Pd(acac)<sub>2</sub>

**[0251]** Es wurden 5,89 g (37,7 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters, 15,0 g (90,2 mmol) des in Herstellungsbeispiel 2 hergestellten Norbornenallyacetats und 41 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 2,89 mg Pd(acac)<sub>2</sub>-Katalysator, gelöst in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3,62 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 20,66 mg Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0252]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 10,48 g Norbornencarbonsäuremethylester/Norbornenallylacetat-Copolymer (Ausbeute: 50,2 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 59.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 144.000.

Beispiel 84: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester/Norbornenallylacetat-Additions copolymer unter Verwendung von Pd(acac)<sub>2</sub>

**[0253]** Es wurden 9,35 g (48,1 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters, 8,0 g (48,1 mmol) des in Herstellungsbeispiel 2 hergestellten Norbornenallyacetats und 35,24 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 2,16 mg Pd(acac)<sub>2</sub>-Katalysator, gelöst in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2,70 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 15,42 mg Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0254]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 2,89 g Norbornencarbonsäurebutylester/Norbornenallylacetat-Copolymer (Ausbeute: 16,4 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 52.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 97.000.

Beispiel 85: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester/Norbornenallylacetat-Additions copolymer unter Verwendung von Pd(acac)<sub>2</sub>

**[0255]** Es wurden 15,0 g (77,2 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters, 5,5 g (33,1 mmol) des in Herstellungsbeispiel 2 hergestellten Norbornenallyacetats und 41,9 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 2,48 mg Pd(acac)<sub>2</sub>-Katalysator, gelöst in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3,09 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 17,67 mg Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0256]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 4,63 g Norbornencarbonsäurebutylester/Norbornenallylacetat-Copolymer (Ausbeute: 16,4 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 48.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 91.000.

Beispiel 86: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester/Norbornenallylacetat-Additions copolymer unter Verwendung von Pd(acac)<sub>2</sub>

**[0257]** Es wurden 6,51 g (33,5 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters, 13,0 g (78,2 mmol) des in Herstellungsbeispiel 2 hergestellten Norbornenallyacetats und 39,4 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 2,51 mg Pd(acac)<sub>2</sub>-Katalysator, gelöst in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3,13 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 17,90 mg Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 18 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0258]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu einem Überschuss Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 6,65 g Norbornencarbonsäurebutylester/Norbornenallylacetat-Copolymer (Ausbeute: 34,1 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 56.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 113.000.

Beispiel 87: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additionshomopolymer unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

**[0259]** Es wurden 68,04 g (350,0 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 140 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 500 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 15,72 mg  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Katalysator, gelöst in 10 ml Toluol, 19,64 mg Tricyclohexylphosphin-Cokatalysator und 112,23 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat-Cokatalysator zu dem Kolben zugegeben. Danach wurde die Reaktion 90 Stunden lang bei 90°C unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0260]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu überschüssigem Ethanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde. Der Niederschlag wurde mit einem Glastrichter filtriert und in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 55,6 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 81,7 Mol-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 32.300, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 63.900.

Beispiel 88: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additionshomopolymer unter Verwendung von Allylpalladiumchlorid-Dimer (unter Verwendung von ausschließlich exo-Isomer)

**[0261]** Es wurden 2,0 g (10,29 mmol) Norbornencarbonsäurebutylester-exo-Isomer und 2 ml gereinigtes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 7,53 mg Allylpalladiumchlorid-Dimer und 15,6 mg Silberhexafluorantimonat, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben als Katalysator zugesetzt. Nach 30 Minuten wurde der Niederschlag entfernt, und die restliche Katalysator-Lösung wurde zugegeben. Danach wurde die Reaktion bei Raumtemperatur 17,5 Stunden lang unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0262]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurden 7,79 mg Natriumtetrahydroborat ( $\text{NaBH}_4$ ), gelöst in 20 ml Tetrahydrofuran, zu der Reaktionsmischung zugegeben. Nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der erhaltene Niederschlag mit einem Glastrichter filtriert, und das Filtrat wurde zu überschüssigem Methanol zugesetzt, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde.

**[0263]** Das Copolymer wurde in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 1,1 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 55 Gew.-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 45.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 100.000.

Beispiel 89: Herstellung von Norbornencarbonsäuremethylester-Additionshomopolymer unter Verwendung von Allylpalladiumchlorid-Dimer

**[0264]** Es wurden 10 g (64,70 mmol) des in Beispiel 1 hergestellten Norbornencarbonsäuremethylesters und 10 ml gereinigtes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 0,839 g Allylpalladiumchlorid-Dimer und 1,024 g Silberhexafluorantimonat, gelöst in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben als Katalysator zugegeben. Nach ungefähr 30 Minuten wurde der Niederschlag entfernt, und die restliche Katalysator-Lösung wurde zugegeben. Anschließend wurde die Reaktion bei Raumtemperatur 111 Stunden unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0265]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurden 0,402 g  $\text{NaBH}_4$ , gelöst in 20 ml Tetrahydrofuran, zu der Reaktionsmischung zugegeben. Nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der erhaltene Niederschlag mit einem Glastrichter abfiltriert, und das Filtrat wurde zu einem Überschuss Methanol gegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde.

**[0266]** Das Copolymer wurde in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 4,08 g Norbornencarbonsäuremethylester-Homopolymer (Ausbeute: 40,8 Gew.-% des verwendeten Monomers) erhalten

wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 32.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 93.000.

Beispiel 90: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additions homopolymer unter Verwendung von Allylpalladiumchlorid-Dimer

**[0267]** Es wurden 10 g (51,47 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 10 ml gereinigtes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 188 mg Allylpalladiumchlorid-Dimer und 495 mg Silberhexafluorantimonat, gelöst in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben als Katalysator zugegeben. Nach ungefähr 30 Minuten wurde der Niederschlag entfernt, und die restliche Katalysator-Lösung wurde zugegeben. Danach wurde die Reaktion bei Raumtemperatur 67 Stunden lang unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0268]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurden 194 mg  $\text{NaBH}_4$ , gelöst in 20 ml Tetrahydrofuran, zu der Reaktionsmischung zugegeben. Nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der erhaltene Niederschlag mit einem Glastrichter filtriert, und das Filtrat wurde zu einem Überschuss Methanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde.

**[0269]** Das Copolymer wurde in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 8,5 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 85 Gew.-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 40.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 30.000.

Beispiel 91: Herstellung von Norbornencarbonsäurebutylester-Additions homopolymer unter Verwendung von Allylpalladiumchlorid-Dimer

**[0270]** Es wurden 40 g (205,9 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters und 70 ml gereinigtes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 0,753 g Allylpalladiumchlorid-Dimer und 1,981 g Silberhexafluorantimonat, gelöst in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben als Katalysator zugegeben. Nach ungefähr 30 Minuten wurde der Niederschlag entfernt, und die restliche Katalysator-Lösung wurde zugegeben. Danach wurde die Reaktion bei Raumtemperatur 65 Stunden unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0271]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurden 0,779 g  $\text{NaBH}_4$ , gelöst in 20 ml Tetrahydrofuran, zu der Reaktionsmischung zugegeben. Nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der erhaltene Niederschlag mit einem Glastrichter abfiltriert, und das Filtrat wurde zu einem Überschuss Methanol gegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde.

**[0272]** Das Copolymer wurde in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 36 g Norbornencarbonsäurebutylester-Homopolymer (Ausbeute: 90 Gew.-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 27.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 50.000.

Beispiel 92: Herstellung von Norbornen/Norbornencarbonsäurebutylester-Additions copolymer unter Verwendung von Allylpalladiumchlorid-Dimer

**[0273]** Es wurden 5 g (25,73 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters, 1,04 g (11,04 mmol) Norbornen und 10 ml gereinigtes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 135 mg Allylpalladiumchlorid-Dimer und 354 mg Silberhexafluorantimonat, gelöst in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zu dem Kolben als Katalysator zugegeben. Nach ungefähr 30 Minuten wurde der Niederschlag entfernt, und die restliche Katalysator-Lösung wurde zugegeben. Danach wurde die Reaktion bei Raumtemperatur 67 Stunden lang unter Rühren des Kolbens durchgeführt.

**[0274]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurden 139,6 mg  $\text{NaBH}_4$ , gelöst in 20 ml Tetrahydrofuran, zu der Reaktionsmischung zugegeben. Nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der erhaltene Niederschlag mit einem Glastrichter abfiltriert, und das Filtrat wurde zu einem Überschuss Methanol gegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde.

**[0275]** Das Copolymer wurde in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 4,92 g Norbornen/Norbornencarbonsäurebutylester-Copolymer (Ausbeute: 81,5 Gew.-% des verwendeten Monomers)

erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 29.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 78.000.

Beispiel 93: Herstellung von Norbornen/Norbornencarbonsäurebutylester-Additions copolymer unter Verwendung von Allylpalladiumchlorid-Dimer

**[0276]** Es wurden 2 g (10,29 mmol) des in Beispiel 2 hergestellten Norbornencarbonsäurebutylesters, 0,97 g (10,29 mmol) Norbornen und 3 ml gereinigtes Toluol-Lösungsmittel in einen 250 ml-Schlenk-Kolben gegeben. Anschließend wurden 7,54 mg Allylpalladiumchlorid-Dimer und 11,5 mg Tricyclohexylphosphin, gelöst in 5 ml Toluol, und 84,7 mg Lithiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, gelöst in 5 ml Toluol, zu dem Kolben zugegeben, jeweils als Katalysator und Cokatalysator. Danach wurde die Reaktion 16 Stunden lang bei 80°C unter Röhren des Kolbens durchgeführt.

**[0277]** Nach Vervollständigung der Reaktion wurden 7,80 mg NaBH<sub>4</sub>, gelöst in 20 ml Tetrahydrofuran, zu der Reaktionsmischung zugegeben. Nach 15-stündigem Röhren bei Raumtemperatur wurde der erhaltene Niederschlag mit einem Glastrichter abfiltriert, und das Filtrat wurde zu einem Überschuss Methanol zugegeben, wobei ein weißer Copolymer-Niederschlag erhalten wurde.

**[0278]** Das Copolymer wurde in einem Vakuumofen bei 65°C 24 Stunden lang getrocknet, wobei 1,20 g Norbornen/Norbornencarbonsäurebutylester-Copolymer (Ausbeute: 37,7 Gew.-% des verwendeten Monomers) erhalten wurden. Das anzahlmittlere Molekulargewicht (Mn) des Polymers betrug 34.000, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) betrug 77.000.

Vergleichsbeispiel 5: Radikalpolymerisation von Norbornencarbonsäurebutylester

**[0279]** Der in Beispiel 2 hergestellte Norbornencarbonsäurebutylester (3 g, 0,0155 mol) und AIBN (0,25 g, 0,00155 mol) wurden in Toluol (5 ml) gelöst. Die Mischung wurde 40 Stunden lang bei 60°C unter Röhren reagieren gelassen. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zu einem Überschuss Ethanol zugegeben, allerdings wurde kein Polymer erhalten.

Beispiel 94: Oberflächenspannung von Butylesternorbornen-Homopolymer

**[0280]** Das in Beispiel 40 hergestellte Butylesternorbornen-Homopolymer wurde in Toluol-Lösungsmittel in 20 Gew.-% gelöst. Die Lösung wurde auf eine Glasplatte gegossen und bei Raumtemperatur 3 Stunden lang stehen gelassen. Anschließend wurde sie bei 120°C 6 Stunden lang getrocknet, wobei ein Film/ eine Folie mit einer Dicke von 120 µm erhalten wurde. Die Oberflächenspannung des Films/ der Folie wurde unter Verwendung der folgenden Gleichung 3 aus der Kontaktwinkel-Messung von H<sub>2</sub>O und CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> berechnet (Wu, S., J. Polym. Sci., C Vol. 34, S. 19, 1971).

Gleichung 3

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_{LV} - 4 \left( \frac{\gamma_{LV}^d \gamma_s^d}{\gamma_{LV}^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_{LV}^p \gamma_s^p}{\gamma_{LV}^p + \gamma_s^p} \right)$$

worin  $\gamma_s$  die Oberflächenspannung des Films/ der Folie ist,  $\gamma_{LV}$  die Oberflächenspannung der Flüssigkeit darstellt,  $\gamma_{SL}$  die Grenzflächenspannung zwischen dem Film/ der Folie und der Flüssigkeit ist,  $\theta$  der Kontaktwinkel ist,  $\gamma^d$  der Dispergierungsterm der Oberflächenspannung ist und  $\gamma^p$  der Polarterm der Oberflächenspannung ist.

**[0281]** Wenn Wasser ( $\gamma^d = 44,1$ ,  $\gamma^p = 6,7$  m·N/m) verwendet wurde, betrug der Kontaktwinkel 74,3°, und wenn Diiodmethan ( $\gamma^d = 22,1$ ,  $\gamma^p = 50,7$  m·N/m) verwendet wurde, betrug der Kontaktwinkel 33,5°. Aus diesen Werten wurde die Oberflächenspannung als 49,5 m·N/m berechnet.

Beispiel 95: Metallhaftung von Butylesternorbornen-Homopolymer

**[0282]** Das in Beispiel 40 hergestellte Butylesternorbornen-Homopolymer wurde in Toluol in 10 Gew.-% gelöst und auf eine Glasplatte jeweils mit einem Chrom-, Aluminium- und Wolfram-Muster in einer Dicke von ungefähr 2 µm aufbeschichtet. Der erhaltene Film/ Folie wurde in ein Quadratgitter von 5 mm × 5 mm geschnitten, und

ein 180°-Klebetest wurde durchgeführt. Keine der drei Proben zeigte eine Ablösung des Musters.

Beispiel 96: Haftung von Butylesternorbornen-Homopolymerfolien gegenüber PVA-Polarisatorfolien

**[0283]** Der in Beispiel 95 hergestellte Butylesternorbornen-Homopolymerfilm/-folie wurde 3-mal Korona-behandelt mit einer Streckengeschwindigkeit von 6 m/min mit 80 mA, und der Kontaktwinkel wurde gemessen. Für Wasser betrug der Kontaktwinkel 20,7°, und für Diiodmethan betrug er 22°. Die Oberflächenspannung wurde als 76,9 m·N/m berechnet.

**[0284]** Innerhalb von 30 Minuten nach der Koronabehandlung wurde ein vollständig getrockneter PVA-Polarisatorfilm (vom Iod-Typ, Transmission = 44 %) mit einer 10 gew.-%igen PVA-Lösung walzenverpresst. Anschließend wurde 10 Minuten lang bei 80°C getrocknet. Das PVA-Polarisatorpaneel mit dem walzenverpressten Butylesternorbornen-Homopolymerfilm zeigte eine äußerst gute Haftung.

Beispiel 97: DFT-Berechnung (Dichtefunktionstheorie)

**[0285]** Die Berechnungen basierten auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) auf dem Niveau der generalisierten Gradientenapproximation (GGA) ("Becke's 1988 functional for exchange" und "Perdew-Wang's 1991 functional for correlation"; BPW91[1,2]). Ein DNP-Basisatz (doppelnumerisch Pluspolarisation) wurde für C-, H- und O-Atome verwendet. Die Berechnungen wurden mit dem Programm Dmol3[3] durchgeführt.

**[0286]** Sämtliche Strukturen der Reaktanten und des Produkts des exo/endo-Norbornens wurden ohne Beschränkung optimiert unter Verwendung von analytischen Energiegradienten, und die Übergangszustandsstrukturen wurden mittels des LST/QST-Verfahrens (LST: vollständiger linearer synchroner Übergang; Complete Linear Synchronous Transit; QST: quadratischer synchroner Übergang; Quadratic Synchronous Transit) erhalten. Die Einzelpunktberechnungen des Reaktanten, des Produkts und des Übergangszustands wurden ebenso mit den optimierten Geometrien unter Verwendung von B3LYP/6-311++G(3df,3pd) durchgeführt. Um eine bessere Einsicht in die Variationen der Energie des Systems zu erhalten, wurden die Schwingungsfrequenzen und Beiträge der freien Gibbs-Energien (GFE) aus molekularen Schwingungen, Rotationen und Übergängen unter Verwendung von BPW91/DNP berechnet.

**[0287]** Bei 200°C wurde festgestellt, dass das exo-Isomer bei 2,0 kcal/mol für das hergestellte Norbornen-Molekül stabiler ist, während das endo-Isomer bei 0,7 kcal/mol (durch GFE) an dem Übergangszustand stabiler ist.

Beispiele 98 bis 100

Herstellung des Films/der Folie

**[0288]** Die in Beispiel 63, Beispiel 65 und Beispiel 67 hergestellten Polymere wurden zur Herstellung einer Beschichtungslösung wie in der folgenden Tabelle 1 gemischt. Die Beschichtungslösung wurde auf ein Glassubstrat unter Verwendung eines Messerbeschichters oder eines Stabbeschichters gegossen. Anschließend wurde das Substrat bei Raumtemperatur 1 Stunde lang getrocknet und weiterhin bei 100°C 18 Stunden lang getrocknet. Die Glasplatte wurde bei -10°C 10 Sekunden belassen, und die Folie/der Film auf der Glasplatte wurde mit einem Messer abgezogen, um eine transparente Folie/Film zu erhalten, deren/dessen Dickevariation unterhalb von 2 % lag. Die optische Durchlässigkeit und Dicke des Films bei 400 bis 800 nm sind in der Tabelle 1 gezeigt.

Optische Anisotropie

**[0289]** Der Brechungsindex ( $n$ ) einer jeden transparenten Folie wurde mit einem Abbe-Refraktometer gemessen. Der Phasenunterschied innerhalb der Folie ( $R_e$ ) wurde mit einem automatischen Doppelbrechungsmessgerät (Wang Ja Instruments, KOBRA-21 ADH) gemessen. Der Phasenunterschied der Filmdickenrichtung und der x-Achsenrichtung innerhalb der Folie ( $R_{th}$ ) wurde durch die folgende Gleichung 4 berechnet, nachdem der Phasenunterschied gemessen wurde, wenn der Winkel zwischen dem eintretenden Licht und der Folienebene 50° betrug ( $R_\theta$ ).

(Gleichung 4)

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

**[0290]** Der Unterschied der Brechungsindizes ( $n_x - n_y$ ) und ( $n_y - n_z$ ) wurde durch Dividieren von den  $R_e$ - und  $R_{th}$ -Werten durch die Filmdicke berechnet. ( $n_x - n_y$ )-,  $R_\theta$ -,  $R_{th}$ - und ( $n_y - n_z$ )-Werte der jeweiligen transparenten Folien sind in Tabelle 1 gezeigt.

[Tabelle 1]

Klassifi- zierung	Zusammenset- zung der Film- / Folienlösung		Physikalische Eigenschaften des Films/der Folie					
	Polymer (Gew.- Teile)	Lö- sungs- mittel (Gew.- Teile)	Dicke ( $\mu\text{m}$ )	Opti- sche Durch- lässig- keit (%)	$n$ (Bre- chungs- index)	$(n_x - n_y)$ $\times 10^3$	$R_{th}$ (nm/ $\mu\text{m}$ )	$(n_y - n_z)$ $\times 10^3$
Beispiel 98	Polymer von Bei- spiel 63, 100	THF, 560	114	92	1,52	0,008	5,78	5,78
Beispiel 99	Polymer von Bei- spiel 65, 100	MC 360 & Toluol, 200	120	92	1,50	0,009	2,13	2,13
Beispiel 100	Polymer von Bei- spiel 67, 100	Toluol, 560	103	91	1,51	0,012	3,29	3,29

**[0291]** In Tabelle 1 steht THF für Tetrahydrofuran, und MC steht für Methylenechlorid.

**[0292]** Wenn die Triacetatcellulose-Folie ( $n_y > n_z$ ) zur Messung des  $R_\theta$ -Werts überlappt wurde, stiegen sämtliche  $R_\theta$ -Werte der jeweiligen Folie. Dieses zeigt, dass die Folien negative Doppelbrechung ( $n_y > n_z$ ) in Filmdickerichtung aufweisen.

**[0293]** Gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine hohe Ausbeute durch Steuerung der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit der Diels-Alder-Reaktion von exo-reichem Norbornenester-basiertem Monomer, umfassend mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomere, erzielt werden. Wenn das exo-reiche Norbornenester-Monomer in Gegenwart eines Gruppe X-Übergangsmetallkatalysatorsystems mit einem spezifischen Liganden polymerisiert wird, kann ein Norbornenester basiertes Additionspolymer mit einem hohen Molekulargewicht in hoher Ausbeute erhalten werden. Das hergestellte Norbornenester-basierte Additionspolymer besitzt überragende optische Eigenschaften, sodass es für einen Schutzfilm/eine Schutzfolie eines Polarisators, einer Retardierungsfolie oder ein Glassubstrat verwendet werden kann, und besitzt ein gutes Haftvermögen gegenüber einer Vielzahl von Substraten.

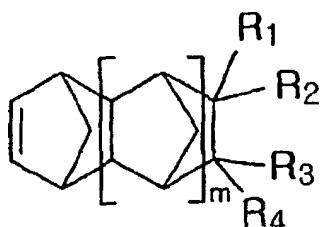
**[0294]** Während die vorliegende Erfindung detailliert unter Bezugnahme auf die verschiedenen Ausführungsformen beschrieben wurde, wird es für den Fachmann klar sein, dass verschiedene Modifikationen und Änderungen vorgenommen werden können, ohne vom Geist und Umfang der vorliegenden Erfindung, wie in den angehängten Ansprüchen dargestellt, abzuweichen.

## Patentansprüche

1. Additionspolymer auf der Basis von Norbornenester mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) oberhalb von 20.000 und umfassend ein Monomer auf der Basis eines Norbornenesters als Wiederholungseinheit, welches mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester umfasst.

2. Additionspolymer auf der Basis von Norbornenester nach Anspruch 1, worin das Norbornenester-Monomer eine Verbindung darstellt, welche durch die folgende chemische Formel 1 wiedergegeben ist:

[Chemische Formel 1]



worin

$m$  eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist;

mindestens einer aus  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  ein Rest mit einer Estergruppe ist;

ein jeder der anderen  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  Wasserstoff; lineares oder verzweigtes  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, -Alkenyl oder -Vinyl; unsubstituiertes oder durch Kohlenwasserstoffe substituiertes  $C_5$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - bis  $C_{40}$ -Aryl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $C_7$ - bis  $C_{15}$ -Aralkyl;  $C_3$ - bis  $C_{20}$ -Alkinyl; oder Halogen darstellt; und wenn  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  keine Reste mit einer Estergruppe, ein Wasserstoff oder ein Halogen darstellen,  $R_1$  und  $R_2$  oder  $R_3$  und  $R_4$  unter Bildung einer  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylidengruppe verbunden sein können oder worin  $R_1$  oder  $R_2$  mit  $R_3$  oder  $R_4$  unter Bildung einer gesättigten oder ungesättigten cyclischen  $C_4$ - bis  $C_{12}$ -Gruppe oder einer aromatischen  $C_6$ - bis  $C_{17}$ -Gruppe verbunden sein können.

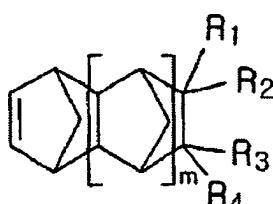
3. Additionspolymer auf der Basis von Norbornenester nach Anspruch 1, worin das Additionspolymer auf der Basis von Norbornenester ein Homopolymer eines Norbornenester-Monomers darstellt.

4. Additionspolymer auf der Basis von Norbornenester nach Anspruch 1, worin das Additionspolymer auf der Basis von Norbornenester ein Copolymer von unterschiedlichen Norbornenester-Monomeren ist.

5. Additionspolymer auf der Basis von Norbornenester nach Anspruch 1, worin das Additionspolymer auf der Basis von Norbornenester ein Copolymer eines Norbornenester-Monomers und eines Norbornen-basierten Monomers, welches keine Estergruppe aufweist, darstellt.

6. Additionspolymer auf der Basis von Norbornenester nach Anspruch 5, worin das Norbornen-basierte Monomer, welches keine Estergruppe aufweist, eine Verbindung ist, die durch die folgende chemische Formel 2 wiedergegeben ist:

[Chemische Formel 2]



worin

$m$  eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist;

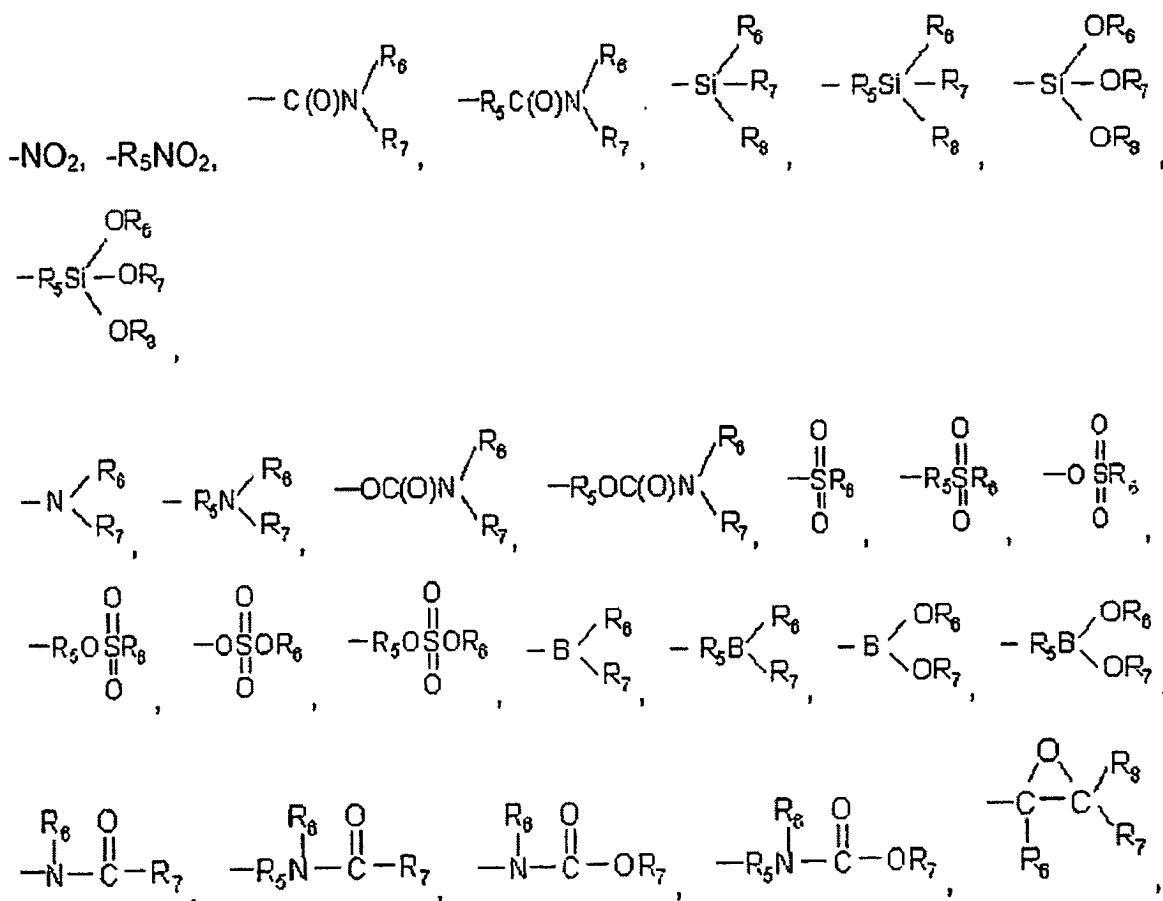
ein jeder aus  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: Wasserstoff; Halogen; linearem oder verzweigtem  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, -Alkenyl oder -Vinyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem  $C_5$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem  $C_6$ - bis  $C_{40}$ -Aryl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem  $C_7$ - bis  $C_{15}$ -Aralkyl;  $C_3$ - bis  $C_{20}$ -Alkinyl;

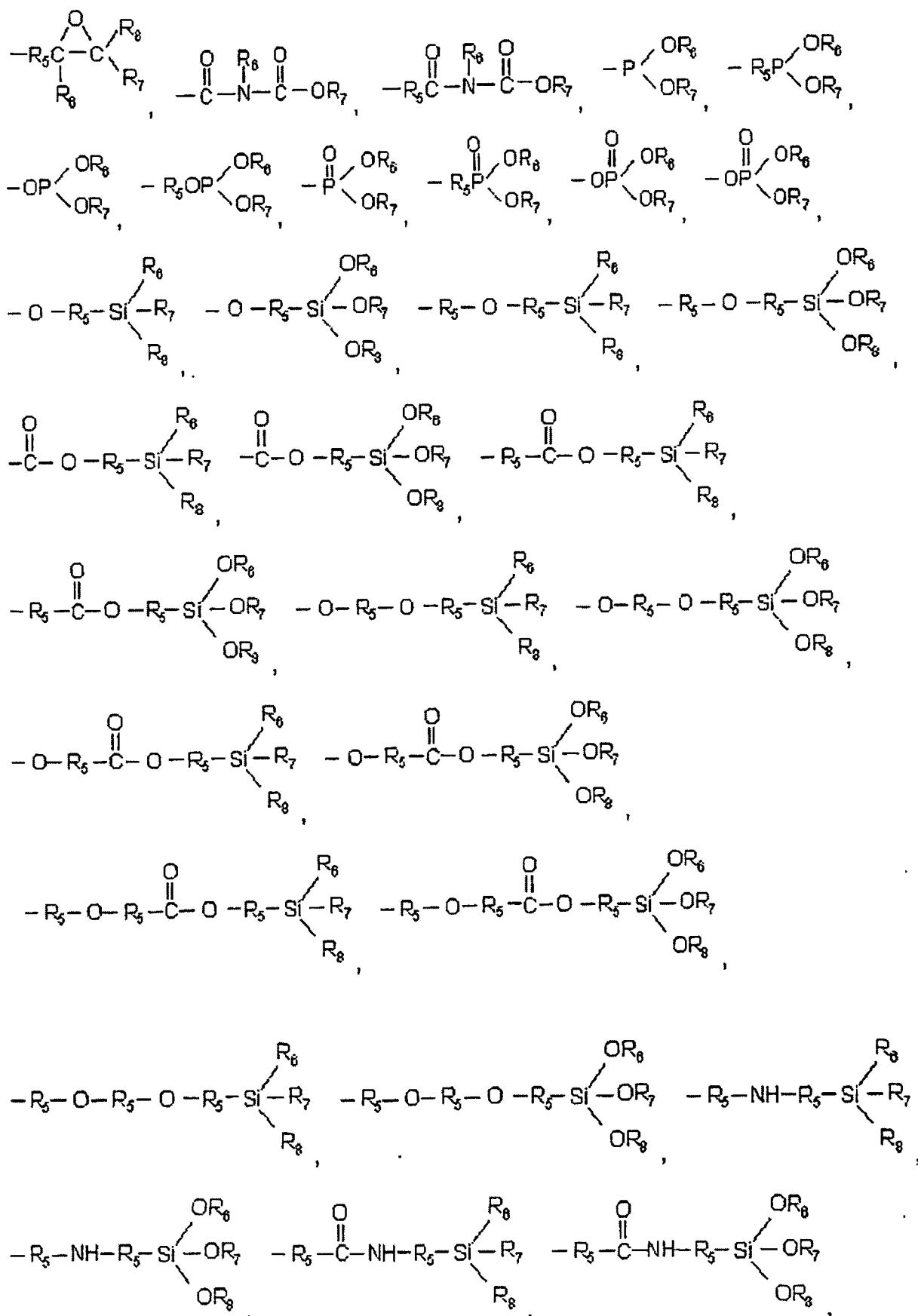
linearem oder verzweigtem C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Haloalkyl, -Haloalkenyl oder -Halovinyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Halocycloalkyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>6</sub>- bis C<sub>40</sub>-Haloaryl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>7</sub>- bis C<sub>15</sub>-Haloaralkyl; C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Haloalkinyl; und einer polaren Nichtkohlenwasserstoffgruppe mit mindestens einem Sauerstoff-, Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel-, Silicium- oder Boratom, unabhängig voneinander oder gleichzeitig; und

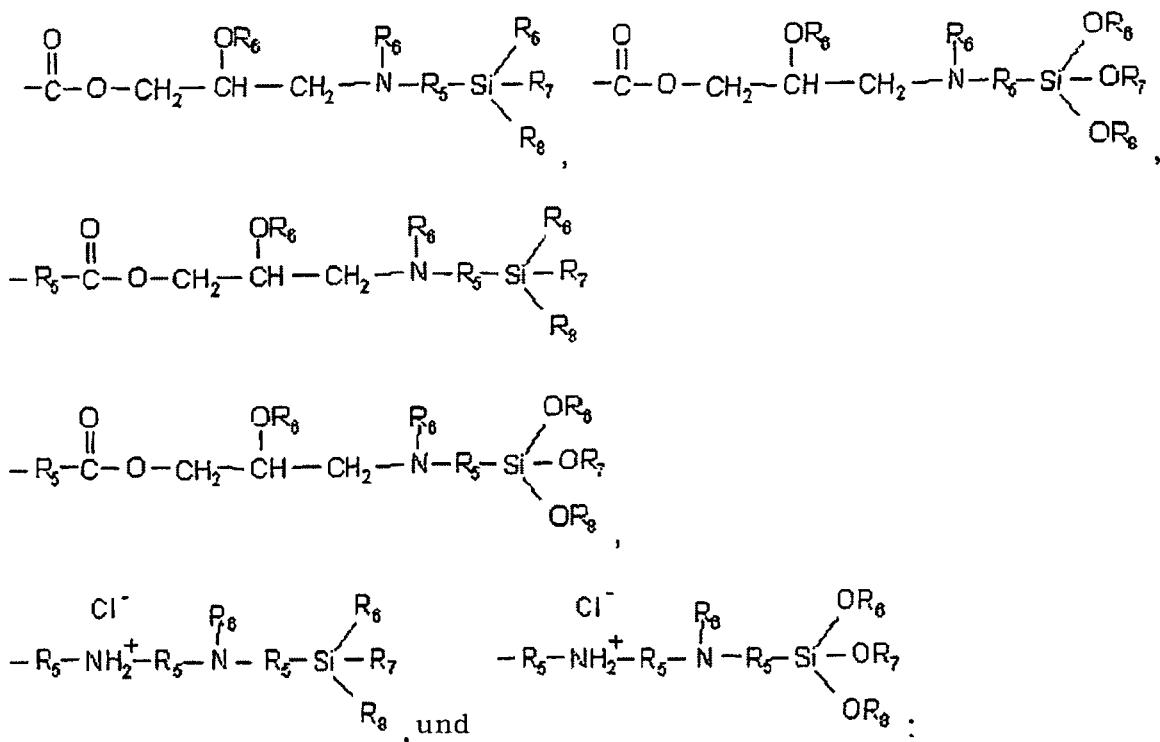
wenn R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> nicht Wasserstoff, Halogen oder eine polare Gruppe darstellen, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unter Bildung einer C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylidengruppe miteinander verbunden sein können oder worin R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> mit R<sub>3</sub> oder R<sub>4</sub> unter Bildung einer gesättigten oder ungesättigten cyclischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>12</sub>-Gruppe oder einer aromatischen C<sub>6</sub>- bis C<sub>24</sub>-Gruppe verbunden sein können.

7. Additionspolymer auf der Basis von Norbornenester nach Anspruch 6, worin die polare Nichtkohlenwasserstoffgruppe in der chemischen Formel 2 eine funktionelle Gruppe darstellt, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

-OR<sub>6</sub>, -OC(O)OR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>OC(O)OR<sub>6</sub>, -C(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(O)R<sub>6</sub>, -OC(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>OC(O)R<sub>6</sub>, -(R<sub>5</sub>O)<sub>p</sub>-OR<sub>6</sub>, -(OR<sub>5</sub>)<sub>p</sub>-OR<sub>6</sub>, -C(O)-O-C(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(O)-O-C(O)R<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SR<sub>6</sub>, -SSR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SSR<sub>6</sub>, -S(=O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>S(=O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(=S)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(=S)SR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>R<sub>6</sub>, -SO<sub>3</sub>R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>N=C=S, -NCO, R<sub>5</sub>-NCO, -CN, -R<sub>5</sub>CN, -NNC(=S)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>NNC(=S)R<sub>6</sub>,







worin

$\text{R}_5$  lineares oder verzweigtes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl-, -Haloalkyl, -Alkenyl, -Haloalkenyl, -Vinyl- oder -Halo vinyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_4$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder -Halocycloalkyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{40}$ -Aryl oder -Haloaryl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aralkyl oder -Haloaralkyl; oder  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkinyl oder -Haloalkinyl darstellt;

ein jeder aus  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$  und  $\text{R}_8$  Wasserstoff; Halogen; lineares oder verzweigtes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl, -Haloalkyl, -Alkenyl, -Haloalkenyl, -Vinyl, -Halo vinyl, -Alkoxy, -Haloalkoxy, -Carbonyloxy oder -Halocarbonyloxy; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_4$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder -Halocycloalkyl;  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{40}$ -Aryl, -Haloaryl, -Aryloxy oder Haloaryloxy; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aralkyl oder -Haloaralkyl; oder  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkinyl oder -Haloalkinyl darstellt; und  $\text{p}$  eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

8. Verfahren zur Herstellung eines exo-reichen Norbornenester-basierten Monomers, welches den Schritt der Durchführung einer Diels-Alder-Reaktion von Dicyclopentadien und einer Esterverbindung bei 180 bis 260°C innerhalb einer Zeitdauer, in welcher der Reaktionsquotient, welcher durch die folgende Gleichung 1 definiert ist, von 82.000 bis 155.000 reicht:

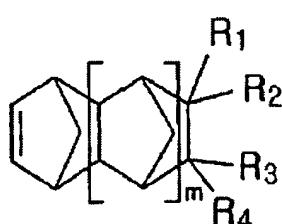
$$\text{Reaktionsquotient} = [\text{Reaktionstemperatur } (\text{°C})]^2 \times \log [\text{Reaktionszeit } (\text{min})]$$

[Gleichung 1]

umfasst.

9. Verfahren zur Herstellung eines exo-reichen Norbornenester-basierten Monomers nach Anspruch 8, worin das Norbornenester-basierte Monomer eine Verbindung darstellt, welche durch die folgende chemische Formel 1 wiedergegeben ist:

[Chemische Formel 1]



worin

m eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist;

mindestens einer aus  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  ein Rest mit einer Estergruppe ist; ein jeder der anderen  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  Wasserstoff; lineares oder verzweigtes  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, -Alkenyl oder -Vinyl; unsubstituiertes oder durch Kohlenwasserstoffe substituiertes  $C_5$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - bis  $C_{40}$ -Aryl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $C_7$ - bis  $C_{15}$ -Aralkyl;  $C_3$ - bis  $C_{20}$ -Alkynyl; oder Halogen darstellt; und wenn  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  keine Reste mit einer Estergruppe, ein Wasserstoff oder ein Halogen darstellen,  $R_1$  und  $R_2$  oder  $R_3$  und  $R_4$  unter Bildung einer  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylidengruppe verbunden sein können oder worin  $R_1$  oder  $R_2$  mit  $R_3$  oder  $R_4$  unter Bildung einer gesättigten oder ungesättigten cyclischen  $C_4$ - bis  $C_{12}$ -Gruppe oder einer aromatischen  $C_6$ - bis  $C_{17}$ -Gruppe verbunden sein können.

10. Verfahren zur Herstellung eines Additionspolymers auf der Basis von Norbornenester, welches umfasst:

- den Schritt der Herstellung eines Norbornenester-basierten Monomers, welches mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer umfasst; und
- den Schritt der Herstellung eines Additionspolymers auf der Basis von Norbornenester mit einem Molekulargewicht ( $M_n$ ) oberhalb von 20.000, welches mehr als 50 Mol-% exo-Norbornenester-Monomer als Wiederholungseinheit umfasst, durch Polymerisation eines das Norbornenester-basierte Monomer nach Schritt a) umfassenden Monomers in Lösungsphase in Gegenwart eines Katalysatorsystems, welches eine Übergangsmetallverbindung der Gruppe X mit einem anionischen Liganden, welcher  $\delta$ - und  $\pi$ -Bindungen zur Verfügung stellt, umfasst.

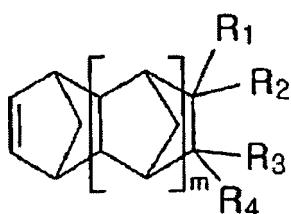
11. Verfahren zur Herstellung eines Additionspolymers auf der Basis von Norbornenester nach Anspruch 10, worin der Schritt a) durch Ausführen einer Diels-Alder-Reaktion von Dicyclopentadien und einer Esterverbindung bei 180 bis 260°C innerhalb einer Zeitdauer, in welcher der durch die folgende Gleichung 1 definierte Reaktionsquotient von 82.000 bis 155.000 reicht:

$$\text{Reaktionsquotient} = [\text{Reaktionstemperatur } (^{\circ}\text{C})]^2 \times \log [\text{Reaktionszeit (min)}], \quad [\text{Gleichung 1}]$$

durchgeführt wird.

12. Verfahren zur Herstellung eines Additionspolymers auf der Basis von Norbornenester nach Anspruch 10, worin das Norbornenester-Monomer des Schritts a) eine durch die folgende chemische Formel 1 wiedergegebene Verbindung darstellt:

[Chemische Formel 1]



worin

m eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist;

mindestens einer aus  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  ein Rest mit einer Estergruppe ist; ein jeder der anderen  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  Wasserstoff; lineares oder verzweigtes  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, -Alkenyl oder -Vinyl; unsubstituiertes oder durch Kohlenwasserstoffe substituiertes  $C_5$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - bis  $C_{40}$ -Aryl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $C_7$ - bis  $C_{15}$ -Aralkyl;  $C_3$ - bis  $C_{20}$ -Alkynyl; oder Halogen darstellt; und wenn  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  keine Reste mit einer Estergruppe, ein Wasserstoff oder ein Halogen darstellen,  $R_1$  und  $R_2$  oder  $R_3$  und  $R_4$  unter Bildung einer  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylidengruppe verbunden sein können oder worin  $R_1$  oder  $R_2$  mit  $R_3$  oder  $R_4$  unter Bildung einer gesättigten oder ungesättigten cyclischen  $C_4$ - bis  $C_{12}$ -Gruppe oder einer aromatischen  $C_6$ - bis  $C_{17}$ -Gruppe verbunden sein können.

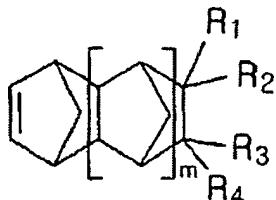
13. Verfahren zur Herstellung eines Additionspolymers auf der Basis von Norbornenester nach Anspruch 10, worin das Additionspolymer auf der Basis von Norbornenester des Schritts b) darstellt:

- ein Additions homopolymer eines Norbornenester-Monomers, hergestellt aus demselben Norbornenester-Monomer;

- ii) ein Additions copolymer von zwei Norbornenester-Monomeren, hergestellt aus unterschiedlichen Norbornenester-Monomeren; oder  
 iii) ein Additions copolymer eines Norbornenester-Monomers und eines Norbornenester-Monomers, hergestellt aus einem Norbornen-basierten Monomer, welches keine Estergruppe aufweist.

14. Verfahren zur Herstellung eines Additions polymers auf der Basis von Norbornenester nach Anspruch 13, worin das iii) Norbornen-basierte Monomer, welches keine Estergruppe aufweist, eine durch die folgende chemische Formel 2 wiedergegebene Verbindung darstellt:

[Chemische Formel 2]



worin

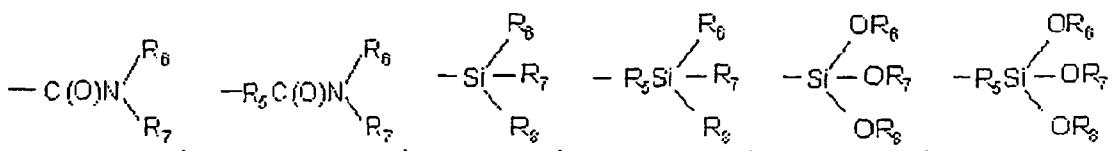
m eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist;

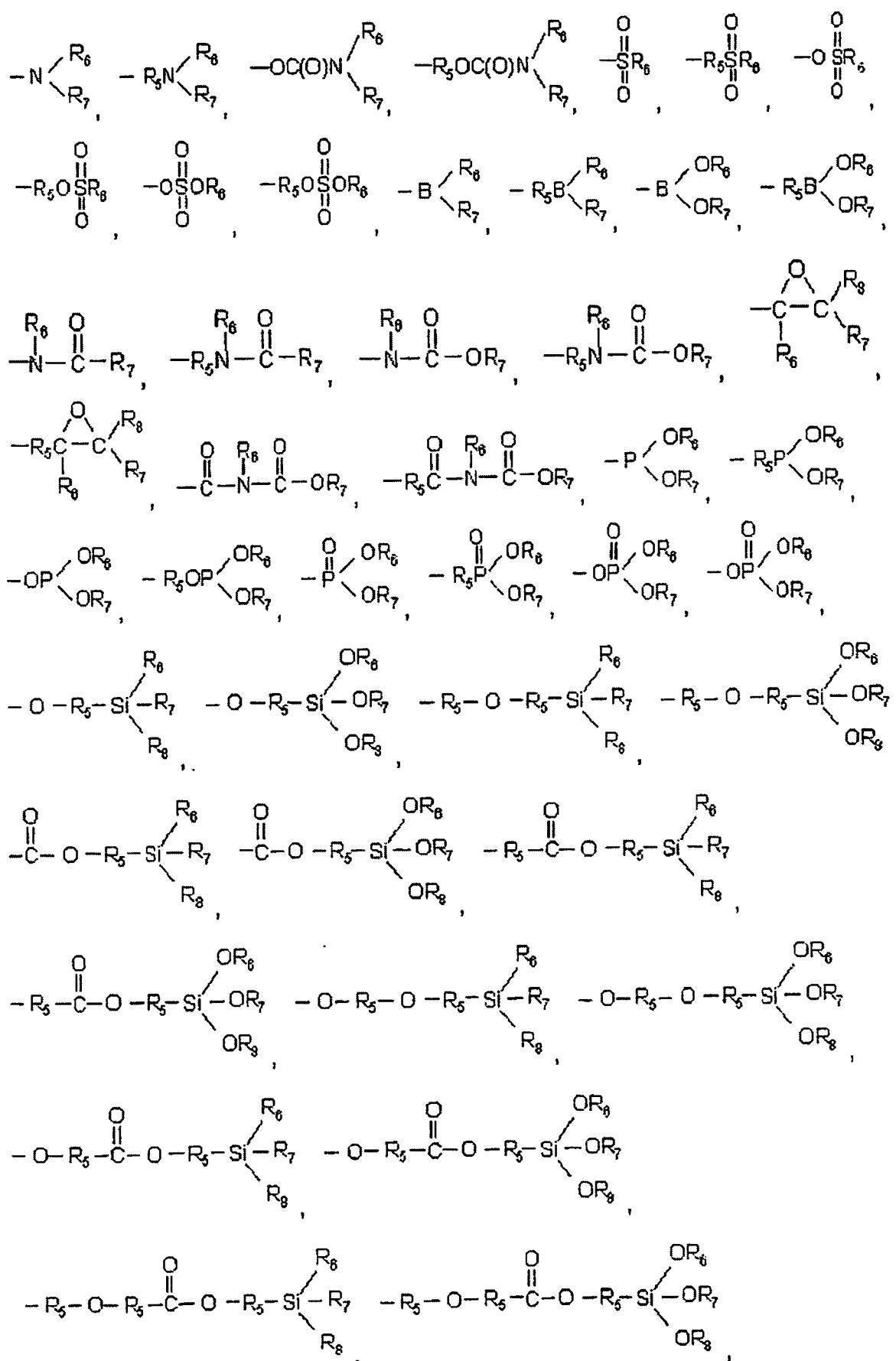
ein jeder aus R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: Wasserstoff; Halogen; linearem oder verzweigtem C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, -Alkenyl oder -Vinyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>6</sub>- bis C<sub>40</sub>-Aryl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>7</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aralkyl; C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkinyl; linearem oder verzweigtem C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Haloalkyl, -Haloalkenyl oder -Halovinyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Halocycloalkyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>6</sub>- bis C<sub>40</sub>-Haloaryl; durch Kohlenwasserstoff substituiertem oder unsubstituiertem C<sub>7</sub>- bis C<sub>15</sub>-Haloaralkyl; C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Haloalkinyl; und einer polaren Nichtkohlenwasserstoffgruppe mit mindestens einem Sauerstoff-, Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel-, Silicium- oder Boratom, unabhängig voneinander oder gleichzeitig; und

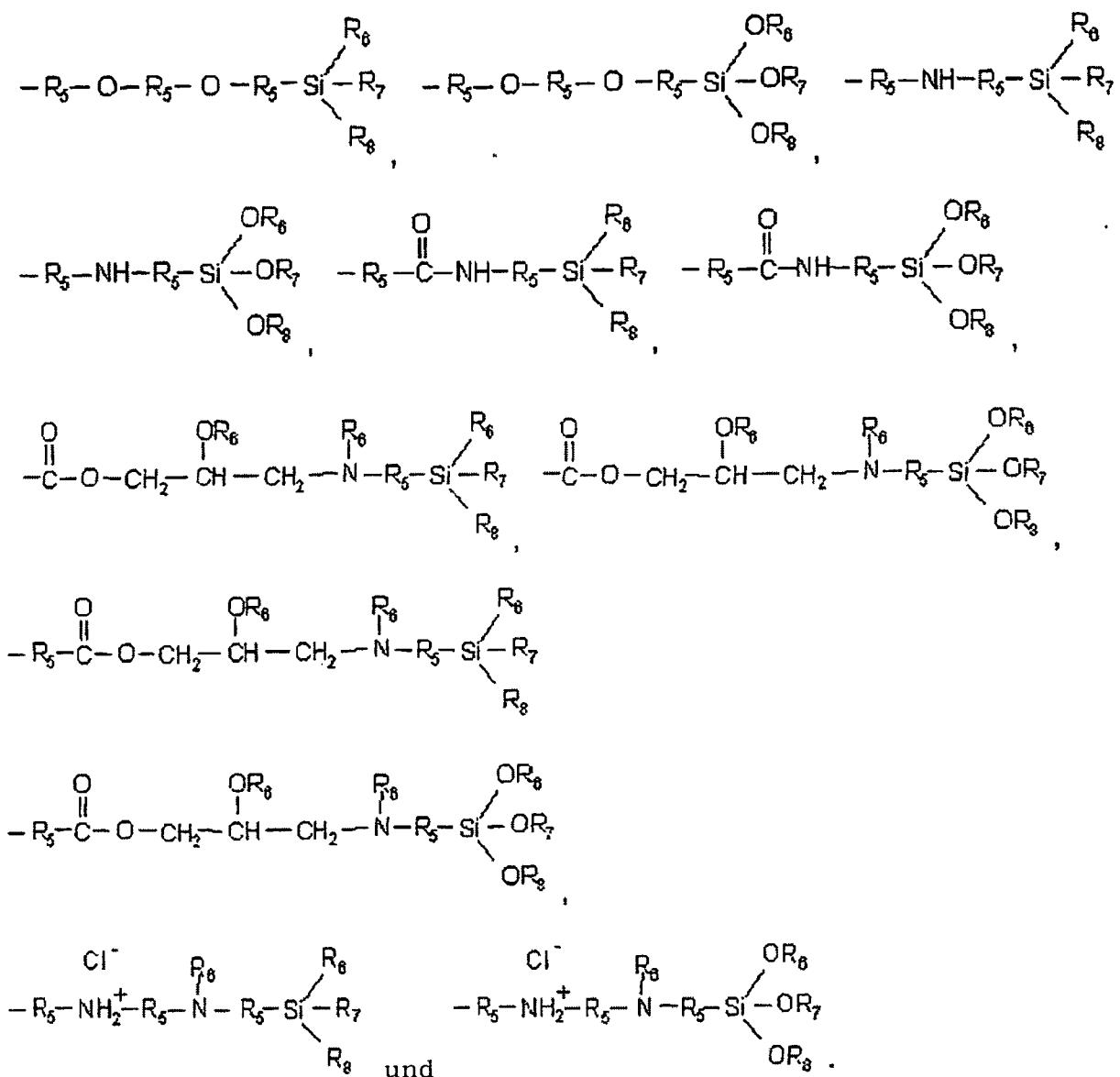
wenn R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> nicht Wasserstoff, Halogen oder eine polare Gruppe darstellen, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unter Bildung einer C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylidengruppe miteinander verbunden sein können oder worin R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> mit R<sub>3</sub> oder R<sub>4</sub> unter Bildung einer gesättigten oder ungesättigten cyclischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>12</sub>-Gruppe oder einer aromatischen C<sub>6</sub>- bis C<sub>24</sub>-Gruppe verbunden sein können.

15. Verfahren zur Herstellung eines Additions polymers auf der Basis von Norbornenester nach Anspruch 14, worin die polare Nichtkohlenwasserstoffgruppe in der chemischen Formel 2 eine funktionelle Gruppe darstellt, welche ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

-OR<sub>6</sub>, -OC(O)OR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>OC(O)OR<sub>6</sub>, -C(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(O)R<sub>6</sub>, -OC(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>OC(O)R<sub>6</sub>, -(R<sub>5</sub>O)<sub>p</sub>-OR<sub>6</sub>, -(OR<sub>5</sub>)<sub>p</sub>-OR<sub>6</sub>, -C(O)-O-C(O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(O)-O-C(O)R<sub>6</sub>, -SR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SR<sub>6</sub>, -SSR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SSR<sub>6</sub>, -S(=O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>S(=O)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(=S)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>C(=S)SR<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>R<sub>6</sub>, -SO<sub>3</sub>R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>N=C=S, -NCO, R<sub>5</sub>-NCO, -CN, -R<sub>5</sub>CN, -NNC(=S)R<sub>6</sub>, -R<sub>5</sub>NNC(=S)R<sub>6</sub>, -NO<sub>2</sub>, -R<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>,







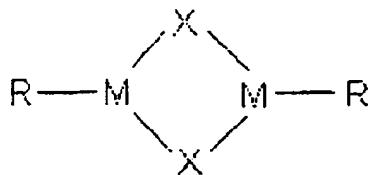
worin

$R_5$  lineares oder verzweigtes  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl-, -Haloalkyl, -Alkenyl, -Haloalkenyl, -Vinyl- oder -Halovinyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $C_4$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkyl oder -Haloalkyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - bis  $C_{40}$ -Aryl oder -Haloaryl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $C_7$ - bis  $C_{15}$ -Aralkyl oder -Haloaralkyl; oder  $C_3$ - bis  $C_{20}$ -Alkinyl oder -Haloalkinyl darstellt;

ein jeder aus  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  Wasserstoff; Halogen; lineares oder verzweigtes  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, -Haloalkyl, -Alkenyl, -Haloalkenyl, -Vinyl, -Halovinyl, -Alkoxy, -Haloalkoxy, -Carbonyloxy oder -Halocarbonyloxy; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $C_4$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkyl oder -Haloalkyl;  $C_6$ - bis  $C_{40}$ -Aryl, -Haloaryl, -Aryloxy oder Haloaryloxy; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $C_7$ - bis  $C_{15}$ -Aralkyl oder -Haloaralkyl; oder  $C_3$ - bis  $C_{20}$ -Alkinyl oder -Haloalkinyl darstellt; und  $p$  eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

16. Verfahren zur Herstellung eines Additionspolymers auf der Basis von Norbornenester nach Anspruch 10, worin die Übergangsmetallverbindung der Gruppe X mit einem anionischen Liganden, welcher  $\delta$ - und  $\pi$ -Bindungen zur Verfügung stellt, des Schritts b) eine Verbindung darstellt, welche durch die folgenden chemische Formel 3 oder chemische Formel 4 wiedergegeben ist:

[Chemische Formel 3]  $M(R)_2$



worin

M ein Metall der Gruppe X ist;

X ein Halogen ist; und

R ein anionischer Ligand ist, welcher  $\delta$ - und  $\pi$ -Bindungen zur Verfügung stellt, wie Hydrocarbyl, Acetylacetonat  $[R'C(O)CHC(O)R']$  oder Acetat, worin ein jeder von R' Wasserstoff, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl, -Alkenyl oder -Vinyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $C_5$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkyl; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $C_6$ - bis  $C_{40}$ -Aryl;  $C_6$ - bis  $C_{40}$ -Aryl mit einem Heteroatom; durch Kohlenwasserstoff substituiertes oder unsubstituiertes  $C_7$ - bis  $C_{15}$ -Aralkyl oder  $C_3$ - bis  $C_{20}$ -Alkinyl darstellt.

17. Verfahren zur Herstellung eines Additionspolymers auf der Basis von Norbornenester nach Anspruch 10, worin das Katalysatorsystem des Schritts b) 1/2.500 bis 1/100.000 an Katalysator bezogen auf das Monomer im Molverhältnis umfasst.

18. Verfahren zur Herstellung eines Additionspolymers auf der Basis von Norbornenester nach Anspruch 10, worin das Katalysatorsystem des Schritts b) weiterhin einen Cokatalysator umfasst.

19. Verfahren zur Herstellung eines Additionspolymers auf der Basis von Norbornenester nach Anspruch 10, worin die Polymerisation des Schritts b) in einem Temperaturbereich von  $-100$  bis  $200^\circ C$  durchgeführt wird.

20. Optische Folie, umfassend das Additionspolymer auf der Basis von Norbornenester nach Anspruch 1.

21. Optisch anisotrope Folie, umfassend das Additionspolymer auf der Basis von Norbornenester nach Anspruch 1.

22. Optisch anisotrope Folie nach Anspruch 21, deren Verzögerungswert ( $R_{th}$ ), definiert durch die folgende Gleichung 2, 70 bis 1.000 nm beträgt:

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

[Gleichung 2]

worin

$n_y$  der Brechungsindex in Richtung der schnellen Achse in der Ebene, gemessen bei einer Wellenlänge von 550 nm ist;

$n_z$  der Brechungsindex in Dickenrichtung, gemessen bei einer Wellenlänge von 550 nm, ist; und d die Filmdicke darstellt.

23. Optisch anisotrope Folie nach Anspruch 21, welche für eine optische Kompensationsfolie vom negativen C-Plattentyp für LCDs verwendet werden kann, wobei die Brechungsindizes die Beziehung  $n_x \approx n_y > n_z$  erfüllen ( $n_x$  = Brechungsindex in Richtung der langsamsten Achse in einer Ebene;  $n_y$  = Brechungsindex in Richtung der schnellen Achse in einer Ebene;  $n_z$  = Brechungsindex in Dickenrichtung).

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1

