



304966

申請日期	87.2.18
案	83101321
類	Int. Cl. ⁶ (25) 5/18, 1087 32/02

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

(83101321)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	具剛性的環烯共聚物薄膜
	英文	Rigid Cycloolefin Copolymer Film.
二、發明人	姓名	1. 班辛瑟 (Cynthia Bennett) 2. 貝麥可 (Michael-Joachim Brekner) 3. 史歐特 (Otto Herrmann-Schoenherr) 4. 歐法蘭 (Frank Osan)
	籍貫 (國籍)	1. - 4. 皆德國
	住、居所	1. 德國歐賽區威森路9號 Am Wiesenweg 9, D-55232 Alzey, Federal Republic of Germany 2. 德國法蘭克福區傑森街90號 Geisenheimerstrasse 90, D-60529 Frankfurt, Federal Republic of Germany 3. 德國班森區葛芬街15號 Grafenstrasse 15, D-64625 Bensheim, Federal Republic of Germany
三、申請人	姓名 (名稱)	德商赫斯脫化工廠股份有限公司 Hoechst Aktiengesellschaft
	籍貫 (國籍)	德國
	住、居所 (事務所)	德國法蘭克福城6230號 6230 Frankfurt an Main 80, Federal Republic of Germany
	代表人姓名	安哈德·亞伯特 (Albrecht Engelbardt) 烏利希·特高 (Ulrich Tergau)

公告本

304966

申請日期	83.2.18
案	83101321
類	Int. Cl. 6 (25) 5/18, 1087 3/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

(83101321)

發明專利說明書

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝
訂

五、發明說明(1)

本發明係關於環烯烴共聚物之剛性薄膜，此種薄膜之製法，及其用途，特別是關於熱成形配件之製造。

環烯烴共聚物具有下列性質，其對於薄膜特別有利：

- 高透明性(供光學用途)
- 良好介電性質(作為電容器電介質)
- 高軟化點，特別是在高環烯烴含量下(供高溫用途)及
- 良好氣體障壁(供使用於包裝業上)。

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

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

所有迄今已知之環烯烴共聚物薄膜之一項缺點，係為其E模數，特別是其拉伸E模數，對極端薄之薄膜製造而言，仍然太低。此E模數對於薄膜之捲繞性質，具有直接影響。E模數愈低，則由於薄膜捲繞期間之拉伸應力，而發生不可逆展延之危險愈高。

因此，需要產生更具剛性之環烯烴共聚物薄膜，其特別是更易於處理而成為極端薄之薄膜，且適合作為例如電容器電介質使用。仍然亦需要供更具剛性熱成形配件用之環烯烴共聚物薄膜，例如供製造具有相同剛性之較薄配件(節省材料)。

現在已發現，具有特殊微結構之環烯烴共聚物，允許製造具有特別高E模數之經定向延伸環烯烴共聚物薄膜。

五、發明說明(2)

此特殊微結構之特徵是，對環烯烴類而言，具有相對較高立體排向性。藉以造成之較佳鏈構形，會防止鏈在小伸長率下互相滑動。於是，此會造成作為材料性質上之較高剛性度(較高E模數)。

適合用以製造根據本發明薄膜之一些環烯烴共聚物，已經描述於EP-A-0 407 870，EP-A-0 503 422及DE-A 4036264中。此等專利說明書亦指出薄膜可製自此等原料。但是，此等專利說明書亦包括不適合用以製造根據本發明薄膜之環烯烴共聚物，因其過於柔軟，因而在最低的可能薄膜厚度下之最佳E模數，未能達成。關於製備具有特殊微結構之環烯烴共聚物之適當措施，並未在此等專利說明書中描述。

根據本發明之剛性度，於下文中應明瞭係意謂用以製造該薄膜之未經定向延伸之環烯烴共聚物，其具有之固有E模數係依存於該環烯烴共聚物之玻璃轉移溫度(T_g)，根據下列方程式：

$$E_i = (0.0025[\text{GPa}/^\circ\text{C}] \times T_g[^\circ\text{C}]) + B[\text{GPa}]$$

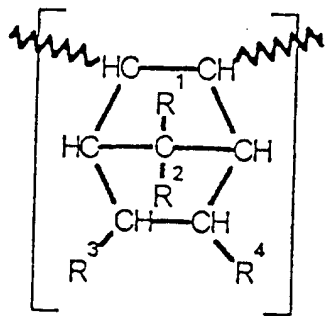
其中 $B=2.93-3.19$ 。

適用於製造根據本發明薄膜之環烯烴共聚物，唯有在此等聚合物符合前述條件下才可。此 E_i 值係充作根據本發明所需聚合物微結構之可能的證據。

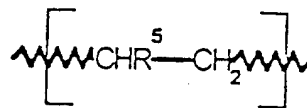
此微結構之另一證據為其 ^{13}C -NMR 光譜。構成至少一層根據本發明薄膜之環烯烴共聚物，其 ^{13}C -NMR 光譜，除了其他差異以外，係在 40.8 ppm 處具有一個特徵吸收峰。

五、發明說明()

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

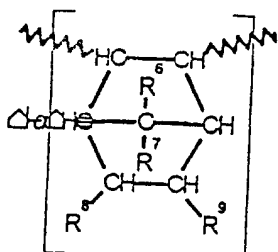


(I)

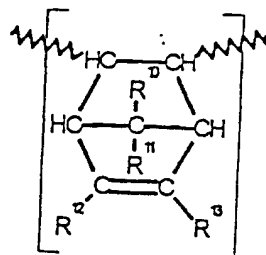


(II)

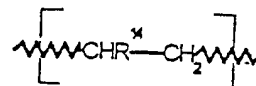
及若適當則包括(III)及/或(IV)及/或(V)



(III)



(IV)



(V)

其中(III)係不同於(I)，

R^1 至 R^5 為相同或不同，且為 H，芳基， C_1 - C_{10} -烷基，或 C_3 - C_{10} -環烷基，且

其中

R^6 至 R^{14} 為相同或不同，並具有 R^1 至 R^5 之意義，或為 C_2 - C_{10} -次烷基或 C_3 - C_{10} -環烯基，且其中基團配對

五、發明說明(4)

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

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 及 R^5 較佳為 H。

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

式(I)重複單位於環烯烴共聚物中之含量, 為5-95莫耳%, 較佳為20-70莫耳%。式(II)重複單位於環烯烴共聚物中之含量, 為95-5莫耳%, 較佳為30-80莫耳%。式(III)重複單位並非必須存在, 因此, 包含在此聚合物中之量為0-5莫耳%, 較佳為0-3莫耳%。式(IV)重複單位同樣並非必須存在, 因此, 包含在此聚合物中之量為0-5莫耳%, 較佳為0-3莫耳%。式(V)重複單位同樣並非必須存在, 因此, 包含在此聚合物中之量為0-5莫耳%, 較佳為0-3莫耳%。所有上述

五、發明說明()

莫耳 % 數據，均與所採用之環烯烴共聚物之重量有關。重複單位(I)、(II)、(III)、(IV)及(V)之全部莫耳 % 含量之總和為 100 莫耳 %。

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

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

一些經選擇的經架橋金屬雙伍圈觸媒系統，例如描述於 DE-A 40 36 264 及 EP-A 0 407 870 中者，均可用於此聚合物之製備。觸媒及聚合反應條件之選擇，對於達成根據本發明之微結構，是很重要的。甲基鋁氧烷/二苯基亞甲基-(環戊二烯基)-(9-蒾基)-二氯化鋇或異次丙基-(環戊二烯基)-(9-蒾基)-二氯化鋇，已經證實是為合適的。但是，其他觸媒亦適合用以製備此聚合物，只要能獲得根據本發明之微結構即可。未能導致所期望微結構之觸媒，其兩種實例為消旋-二甲基矽烷基-雙-(1-蒾基)-二氯化鋇與異次丙基-(環戊二烯基)-(1-蒾基)-二氯化鋇。此環烯烴共聚物最好是以 DE-A 40 36 264 中所述之方法製備。此處較佳係按照一種程序，其中係先將環烯烴及烯烴引進聚合反應器中，添

五、發明說明()

加已溶解或經懸浮之觸媒系統，並使混合物升至反應溫度。單體於此聚合物中之摻入比例，及因而是此聚合物之玻璃轉移溫度，均可經由反應溫度之適當選擇，而加以控制。最好在聚合反應期間，將經常為氣態之烯烴之壓力保持恒定，以達成均勻摻入速率。當反應已結束時，使觸媒失活，例如藉添加一種醇，再與聚合體分離。

根據本發明微結構之存在，可經由其固有E模數(E_i)或藉其 ^{13}C -NMR光譜證實。

經由此聚合物在拉力試驗中之機械性質，顯示此微結構是存在的。

此處重要的是，試樣包含不超過 2% 添加劑或其他聚合物，具足夠厚度且為完全各向同性，意即顯示無定向。若太大量之外來物質存在，則度量之混合物性質，並非該環烯烴共聚物之固有拉伸E模數值。此固有E模數值 E_i ，係於極低伸長率下(低於0.1%，較佳為0.03至0.05%)測定。為了可足夠精確地測定此種伸長率，故一般通則是，對於具有頗低於 1 毫米厚度之極薄且因而通常具可撓性之薄膜，不可能使其足夠平坦地且無扭曲地引進拉力伸長夾頭中。因此， E_i 值之測定，應在具有最小厚度 1 毫米之試樣上進行。由於試樣之定向，會增加其拉伸 E 模數值，故在度量此固有性質之前，必須將其轉化成各向同性狀態。此各向同性化作用，可在高於其 T_g 20°C 下，經熱處理至少 30 分鐘而達成。亦可以未經定向延伸之射出成型物，作為薄膜試樣之熱處理之替代物，該射出成型物亦可製自此聚合物，並

7

五、發明說明()

充作 E_i 度量試樣。

固有E模數 E_i 為一種E模數值，其係根據DIN 53 547，於伸長率 $<0.1\%$ 下進行測定。為能夠足夠精確地度量此伸長率，故此拉力伸長試驗機必須裝有足夠精確之位移轉換器(解析度約1微米)。光學或掃描式位移轉換器，可適於此用途，但一般而言，往復式位移轉換器則否。

根據本發明之剛性薄膜，係包括環烯烴共聚物，其固有接伸E模數值，係依此聚合物之特定 T_g 而定，根據下列方程式：

$$E_i = (0.0025[\text{GPa}/^\circ\text{C}] \times T_g[^\circ\text{C}]) + B[\text{GPa}]$$

其中 $B=2.93-3.18$ 。

未根據本發明之薄膜，係具有低於根據本發明之 E_i 值。環烯烴共聚物之固有拉伸E模數值，係決定於鏈組織之微結構，其方式係類似於其他聚合物之排向性影響其機械性質。於相同 T_g 下，此意謂大致相同莫耳含量之單體，則根據本發明之聚合物具有較高固有拉伸E模數。

此聚合物之此等固有E模數值 E_i ，會影響其薄膜之機械性質，尤其是若後者被定向延伸。已知模製品(包括薄膜)之剛性度，亦會被定向延伸而增加。一種未根據本發明之經定向延伸薄膜，事實上可具有比一種根據本發明未經定向延伸薄膜更高之剛性度。然而，若將具有相同定向延伸程度、莫耳組成及 T_g 之薄膜互相比較，則根據本發明之薄膜，將總是具有比未根據本發明之環烯烴共聚物薄膜更高之剛性度(E模數)。薄膜或模製品被定向延伸之程度愈

五、發明說明()

大，則其伸長率範圍愈高，其中此種增加之剛性度對其具有影響。於未經定向延伸的薄膜或模製品之情況中，所增加之剛性度，因而僅可藉 E_t 值測得，而幾乎不能夠藉拉伸模數值測得，但是在經定向延伸的薄膜或模製品之情況中，此剛性度亦可藉拉伸 E 模數度量。根據本發明之薄膜，於熱影響下，亦顯示經改良之模數值。

一種經定向延伸的薄膜之剛性度，通常亦稱為 E 模數值，但此與本文所稱之固有 E 模數值 (E_t) 不同。於薄膜中，由於上文已提及的難以將其夾在拉力試驗機之夾具中故其 E 模數值必須在較高伸長率下度量。此薄膜試樣之 E 模數，係在 0.3 與 0.5% 伸長率下測定，意即與固有 E 模數比較，係在其十倍伸長率下進行。原則上，在較高伸長率下，於經定向延伸之試樣上所進行之此等 E 模數度量，對於在低伸長率下，於未經定向延伸之試樣上所度量之固有數值而言，會獲致不同數值。此等薄膜數值是否高於或低於其固有值，係端視其定向延伸之程度而定。於高定向延伸下（例如在約 21.5 之延伸比例下所獲得者），此薄膜數值係高於在未經定向延伸之試樣上所度量之固有值。於低定向延伸下（例如約 1.0-1.5 延伸比），其固有值係高於其薄膜值。

根據本發明之微結構，會在其 ^{13}C -NMR 光譜上，造成一些特徵吸收峰。圖 1 顯示一種具有根據本發明微結構之環烯烴共聚物之典型光譜；為比較起見，圖 2 係顯示一種未具有根據本發明微結構之環烯烴共聚物之光譜。此光譜顯示一些共同吸收峰及其差異，此差異可能是歸因於此等

五、發明說明()

聚合物之不同立體組織(“排向性”)。此特殊微結構會造成一些特徵吸收峰：

共同吸收峰	特徵吸收峰
(ppm)	(ppm)
47.5	49.8
46.8	
41.7	40.8
32.8	33.3
30.1	29.3

由於個別吸收峰之位置，會以光譜記錄條件為函數而稍微改變，故在所有光譜中共同之吸收峰，可充作參考點。特定吸收峰之高度，係根據其單體組成而改變，但其位置則為其特徵。於29.3，33.3，40.8及49.8 ppm處之吸收峰，對於根據本發明之微結構而言，係為不含糊的。(所指之吸收峰，係為該特殊微結構之特徵，但此光譜通常亦含有其他吸收峰)。添加劑或雜質，會在光譜中導致額外吸收峰。因此，根據本發明所採用之聚合物，其光譜亦可能含有額外吸收峰。

對於某一特定的定向延伸程度而言，與相應的具有不同微結構或無微結構之環烯烴共聚物之薄膜比較下，本發

五、發明說明(10)

明之優點在於上述微結構會賦予較具剛性之薄膜。

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

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

五、發明說明(11)

劑，例如亞磷酸鹽、膦酸鹽及巖基化合物。

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

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

此薄膜可經塗佈，以修改其性質。

根據本發明之薄膜，可包含其他可相容或不可相容之聚合物，以改良其性質。此等聚合物可形成個別層或與環烯烴共聚物混合。此種聚合物之實例為：聚乙烯，聚丙烯，聚甲基丁-1-烯，聚(4-甲基戊-1-烯)，聚丁-1-烯與聚苯乙烯，聚氯乙稀，聚二氯亞乙稀，聚氯乙稀，聚四氯乙稀，聚氯丁二烯，聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸酯，聚丙烯醯胺，聚丙烯腈，丙烯腈/丁二烯/苯乙烯基聚物，丙烯腈/苯乙烯共聚物及丙烯腈/苯乙烯/丙烯酸酯共聚物，聚乙烯醇，聚醋酸乙稀酯，聚硬脂酸乙稀酯，聚苯甲酸乙稀酯，聚馬來酸乙稀酯，聚乙稀基縮丁醛，聚烯丙基苯二甲酸酯，聚烯丙基三聚氰胺，上述單體之共聚物，例如乙稀/醋酸乙稀酯共聚物，聚氧化乙稀，及雙-縮水甘油醚之聚合物，聚甲醛，聚氧化乙稀，及聚甲醛/氧化乙稀共聚物，聚苯醚聚合物，聚碳酸酯，聚砒類，聚胺基甲酸酯，尼龍6

五、發明說明(12)

，尼龍66，尼龍11及尼龍12，聚對苯二甲酸乙二酯，聚對苯二甲酸丁二酯與聚對苯二甲酸1,4-二羥甲基環己烷酯，聚萘酸乙二酯，聚萘酸二苯甲酸乙二酯，酚-甲醛樹脂與三聚氰胺-甲醛樹脂，纖維素，丙酸酯纖維素與纖維素醚及蛋白質。

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

經壓出之薄膜，可被製成管或平坦薄膜。共壓出可適當地用以製造多層薄膜。

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

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

若延伸作業係在高於 T_g 下進行，則最好在已進行延伸後，使薄膜快速冷卻至低於 T_g 。否則，會有該定向延伸因鬆弛作用而損失之危險。與部份結晶性環烯烴共聚物比較

五、發明說明(13)

，此處理措施對非晶形環烯烴共聚物是較重要的。

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

經定向延伸之非晶形薄膜，可作為收縮膜使用。

未經定向延伸或僅稍微經定向延伸之薄膜，可用以製造熱成形配件。

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

於下文中藉助於實例，更詳細地說明本發明。

實例

於下述實例中，使用丁列分析方法。

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

黏度數(VN)係根據DIN 53 728，在十氫萘中，於135°C下測定。

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

五、發明說明(14)

分鐘下測定。

E_i 值(固有模數)係對射出模製品，根據 DIN 53 457，於得自 Zwick 之拉力試驗機中，使用一種機械掃描長度變換轉換器進行測定。 E_i 係以 0.03 與 0.05% 伸長率間之 E 模數測得。

實例 1

一種具有本發明必須的特殊微結構之聚合物之製備：

在一個具有攪拌器之乾淨且乾燥的 75 dm^3 聚合反應器中，充填氮氣，然後充填乙烯，及在 50°C 下引進 22,000 克原冰片烯熔融物。於攪拌時，將反應器保持在 50°C 溫度下，並強制 15 巴之乙烯(超大氣壓)進入其中。

接著，將 580 cm^3 甲基鋁氧烷之甲苯溶液(MAO 溶液，10.1 重量% 甲基鋁氧烷，分子量 1300 克/莫耳，根據低溫測定法)計量加入反應器中，並將混合物在 50°C 下攪拌 15 分鐘，藉裝滿方式，使乙烯壓力保持在 15 巴下。與此平行進行的是，將 1000 毫克二苯基亞甲基-(環戊二烯基)-(9-蒞基)-二氯化鋇(金屬雙伍圓觸媒)溶於 1000 毫升 MAD 溶液(濃度與品質如上)中，並藉由留置 15 分鐘而預活化。然後將此錯合物溶液，計量加入反應器中，接著立即計量加入 3.5 升氮氣，經由閘門，以調節分子量。然後使聚合反應在 50°C 下進行 45 分鐘，同時攪拌(750 rpm)，藉裝滿方式，使乙烯壓力保持在 15 巴下。然後將反應器之內容物迅速排至一個經攪拌容器中，於該容器中已預先引進 200 cm^3 異丙醇。將此混合

五、發明說明(15)

物逐滴添加至 500 dm³ 丙酮中，並攪拌 10 分鐘，然後濾出懸浮之聚合物固體。

然後將已濾出之聚合物，加至 2 份 3N 鹽酸與 1 份乙醇之 2 dm³ 混合物中，並將此懸浮液攪拌 2 小時。然後再一次濾出聚合物，以水洗滌至中性，於 80°C 及 0.2 巴下乾燥 15 分鐘。獲得產物量為 4500 克。於此產物上度量出 103 cm³/g 之黏度數及 123°C 之玻璃轉移溫度(T_g)。

使用 400 MHz NMR 儀器 (Bruker AM 400)，記錄此聚合物在六氯丁二烯與四氯乙烷-D2 中之溶液之 ¹³C-NMR 烷譜。如由圖 1 可見及者，此光譜在 29.3，33.3，40.8 及 49.8 ppm 處，具有特徵吸收峰。

實例 2，3 及 4

具有本發明必須的特殊微結構之其他聚合物之製備：

類似實例 1，製備具有不同玻璃轉移溫度之聚合物，免除氫氣添加作業。於實例 4 中，採用異次丙基-(環戊二烯基)-(9-萘基)-二氯化鋯，作為金屬雙伍圈觸媒。

表 1 摘述所改變之反應條件。

於其 ¹³C-NMR 光譜中，在 29.3，33.3，40.8 及 49.8 ppm 處之吸收峰，其係為微結構之特徵，亦存在於此處。

五、發明說明(16)

表 1

實例	原冰片 烯之量	溫度	乙烯 壓力	金屬 雙伍圓 之量	觸媒 溶液	時間	產量	T _g	VN
	(g)	(°C)	(bar)	(mg)	(ml)	(min)	(g)	(°C)	(cm ³ /g)
2	22000	70	10	500	500	140	4400	168	208
3	22000	70	15	500	500	80	5500	144	163
4	22000	70	10	25	500	35	4200	153	129

實例5(比較實例)

一種未具有本發明必須的特殊微結構之聚合物之製備：

類似實例 1，製備一種未具有特殊微結構之聚合物。使用消旋-二甲基矽烷基-雙-(1- 茚基)-二氯化鋇，替代二苯基亞甲基-(環戊二烯基)-(9- 蒽基)-二氯化鋇，作為金屬雙伍圓觸媒。

表 2 摘述其反應條件。根據實例 5 之聚合物，其 ¹³C-NMR 光譜係示於圖 2 中。於 29.3，33.3，40.8 及 49.8 ppm 處，表示該特殊微結構特徵之吸收峰，係不存在。

表 2

實例	原冰片 烯之量	溫度	乙烯 壓力	金屬 雙伍圓 之量	觸媒 溶液	時間	產量	T _g	VN
	(g)	(°C)	(bar)	(mg)	(ml)	(min)	(g)	(°C)	(cm ³ /g)
5	24800	70	15	3000	1000	220	5100	147	90

實例6

於具有特殊微結構之聚合物中，其 E_g 值與其玻璃轉移溫度間之相互關係：

類似實例 1 至 3，製備其他具有特殊微結構及具有不同

五、發明說明(17)

玻璃轉移溫度之聚合物，使用二苯基亞甲基-(環戊二烯基)-(9-蒽基)-二氯化鋯，其玻璃轉移溫度係經由原冰片烯與乙烯之摻入比例而改變。所有此等聚合物之光譜，於29.3，33.3，40.8及49.8 ppm處，均具有特徵吸收峰。

根據 DIN 53 457，使用射出成型機，將此等聚合物熔融及製成啞鈴形棒。對此等試樣，測定其固有 E 模數值 (E_i 值)。同樣地藉 DSC 測定其玻璃轉移溫度 (T_g)。

圖3顯示個別聚合物之 E_i 值對 T_g 之依存性。此等聚合物係順應以下相互關係。

$$E_i = (0.0025 [\text{GPa}/^\circ\text{C}] \times T_g [^\circ\text{C}]) + B [\text{GPa}]$$

其中 $B = 2.93 - 3.18$ 。

實例7(比較實例)

於未具有特殊微結構之聚合物中， E_i 值與玻璃轉移溫度間之相互關係：

類似實例4，使用消旋-二甲基矽烷基-雙(1-蒽基)-二氯化鋯，製備其他未具有特殊微結構並具有不同玻璃轉移溫度之聚合物，其玻璃轉移溫度係經由原冰片烯與乙烯之摻入比例而改變。於此等聚合物之光譜中，在29.3，33.3，40.8及49.8 ppm處之特徵吸收峰，係不存在。

圖3顯示個別聚合物之 E_i 值對 T_g 之依存性。此等聚合物具有顯著低於下列相互關係之 E_i 值：

$$E_i = (0.0025 [\text{GPa}/^\circ\text{C}] \times T_g [^\circ\text{C}]) + B [\text{GPa}]$$

其中 $B = 2.93 - 3.18$ 。

五、發明說明(18)

實例8

一種具有本發明必須的特殊微結構之未經定向延伸薄膜之製造：

於 250°C 下，將得自實例3之聚合物，在薄片壓製機中壓製成 350 微米厚之薄膜。此薄膜為透明且為無色的。此薄膜之機械性質為：

E模數	2.6 GPa
撕裂強度	30 MPa
斷裂伸長率	2 %

實例9(比較實例)

一種未具有本發明必須的特殊微結構之未經定向延伸薄膜之製造：

於 250°C 下，將得自實例5之聚合物，在薄片壓製機中壓製成 320 微米厚之薄膜。此薄膜為透明且為無色的。此薄膜之機械性質為：

E模數	2.6 GPa
撕裂強度	50 MPa
斷裂伸長率	3 %

實例10

一種具有本發明必須的特殊微結構之剛性定向延伸薄膜之製造：

將得自實例8之未經定向延伸薄膜，於 180°C 下，在一

五、發明說明¹⁹ ()

種薄膜延伸裝置(得自 Brückner, Siegsdorf 之 Karo III)中, 於各情況中, 以2.3之因數進行縱向與橫向延伸。

此薄膜之機械性質為:

E模數	3.6 GPa
撕裂強度	47 MPa
斷裂伸長率	2 %

實例11(比較實例)

未具有本發明必須的特殊微結構之定向延伸薄膜之製造:

類似實例 10, 將得自實例 9 之未經定向延伸薄膜進行延伸。其機械性質為:

E模數	3.2 GPa
撕裂強度	60 MPa
斷裂伸長率	2 %

實例12

一種熱成形配件之製造:

於真空熱成形機中下, 將得自實例8之薄膜加熱至約180°C, 然後在冷的熱成形模具中製成圓錐形杯狀物。測試此杯狀物之剛性度。得自此杯狀物底部之片條, 具有3.5 GPa之E模數。

實例13(比較實例)

類似實例 12, 將得自實例 9 之薄膜製成杯狀物。測試其剛性度獲得3.1 GPa之E模數值。

四、中文發明摘要(發明之名稱：具剛性的環烯共聚物薄膜)

本發明係關於一種剛性單層或多層、未經定向延伸或經單軸或雙軸定向延伸之薄膜，其中至少一層係包括一種環烯烴共聚物，其中該環烯烴共聚物具有一種固有 E 模數 E_i ，此模數對於玻璃轉移溫度 T_g 具有下列依存性：

$$E_i = (0.0025 [\text{GPa}/^\circ\text{C}] \times T_g [^\circ\text{C}]) + B [\text{GPa}]$$

其中 $B = 2.93 - 3.19$ 。

英文發明摘要(發明之名稱：Rigid cycloolefin copolymer film)

The invention relates to a rigid single- or multilayer non-oriented or mono- or biaxially oriented film in which at least one layer comprises a cycloolefin copolymer, wherein the cycloolefin copolymer has an intrinsic E modulus E_i which has the following dependence on the glass transition temperature T_g :

$$E_i = (0.0025 [\text{GPa}/^\circ\text{C}] \times T_g [^\circ\text{C}]) + B [\text{GPa}]$$

where $B = 2.93 - 3.19$.

六、申請專利範圍

修正
85年7月15日
補充

專利申請案第83101321號

ROC Patent Appln. No.83101321

修正之申請專利範圍中文本 - 附件(一)

Amended Claims in Chinese - Encl. I

(民國85年7月15日送呈)

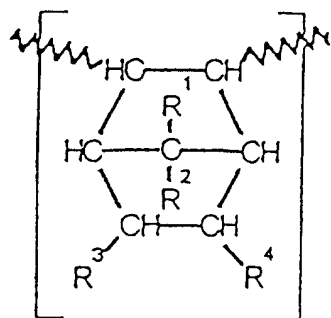
(Submitted on July 15, 1996)

1. 一種單層或多層未經定向延伸或經單軸或雙軸定向延伸之薄膜，其中至少一層係包括一種環烯烴共聚物，其中該環烯烴共聚物具有固定E模數 E_i ，此模數 E_i 對其玻璃轉移溫度具有下列依存性：

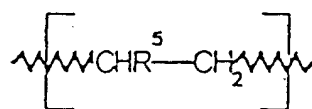
$$E_i = (0.025 [\text{GPa}/^\circ\text{C}] \times T_g [^\circ\text{C}]) + B [\text{GPa}]$$

其中 $B = 2.93 - 3.19$ ，

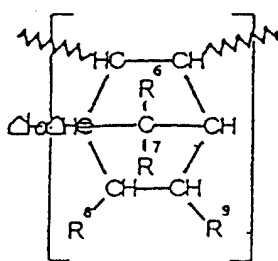
該環烯烴共聚物並於 ^{13}C -NMR光譜中具有29.3、33.3、40.8與49.8 ppm之吸收峯，其中該環烯烴共聚物係包括式(I)與(II)重複單位，及若適當則包括式(III)及/或(IV)及/或(V)重複單位



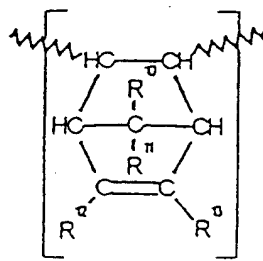
(I)



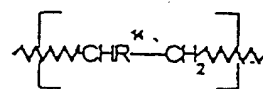
(II)



(III)



(IV)



(V)

六、申請專利範圍

其中(Ⅲ)不同於(Ⅰ)，

R^1 至 R^5 為H，

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

且該環烯烴共聚物係已使用一種金屬雙伍圈觸媒系統製得。

2. 根據申請專利範圍第1項之薄膜，其係為單層薄膜。
3. 根據申請專利範圍第1項之薄膜，其係經單軸定向延伸。
4. 根據申請專利範圍第1項之薄膜，其係經雙軸定向延伸。
5. 根據申請專利範圍第1項之薄膜，其中該環烯烴共聚物之玻璃轉移溫度係介於 50 與 250°C 之間。
6. 根據申請專利範圍第5項之薄膜，其中該環烯烴共聚物之玻璃轉移溫度係介於 80 與 200°C 之間。
7. 根據申請專利範圍第1項之薄膜，其中該環烯烴共聚物具有黏度數在 25 與 500 毫升/克之間。

六、申請專利範圍

8. 根據申請專利範圍第 7 項之薄膜，其中該環烯烴共聚物具有黏度數在 35 與 200 毫升/克之間。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之薄膜，其包括以該薄膜之重量為基準 0 至 2 % 重量計惰性粒子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

85.8.29 修正
補充

A7
B7

五、發明說明 ()

專利申請案第83101321號
ROC Patent Appln. No.83101321
中文說明書修正頁 - 附件(一)
Amended Pages of the Chinese Specification - Encl.(I)
(民國 85 年 8 月 29 日 送呈)
(Submitted on August 29, 1996)

圖式簡單說明

圖 1 顯示一種具有根據本發明微結構之環烯烴共聚物之典型光譜；

圖 2 顯示一種未具有根據本發明微結構之環烯烴共聚物之光譜；且

圖 3 顯示個別聚合物之 E_i 值對 T_g 之依存性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

1/3

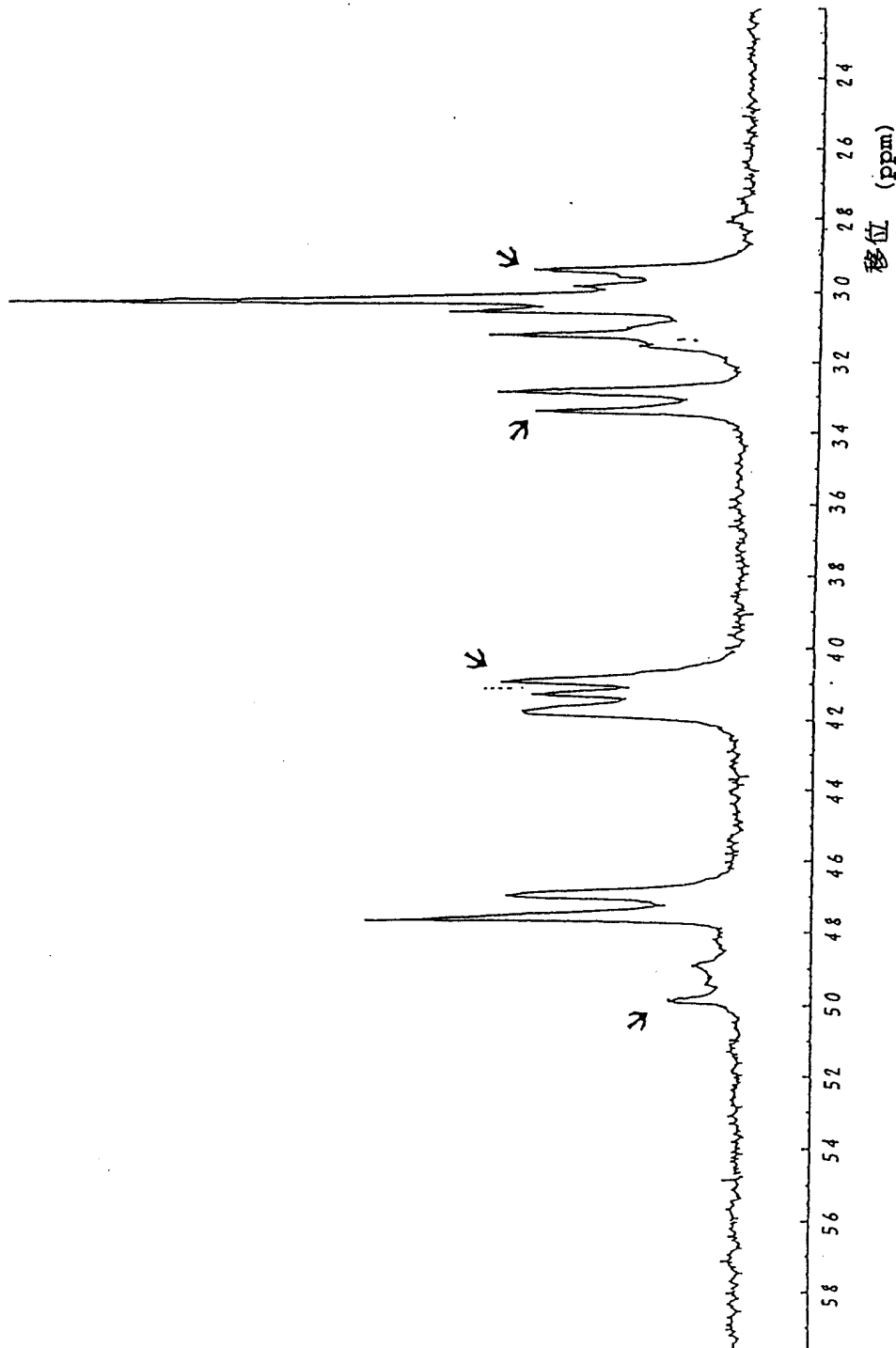


圖 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

85 8 29 修正
304966

公 告 本

A7
B7

五、發明說明 ()

2/3

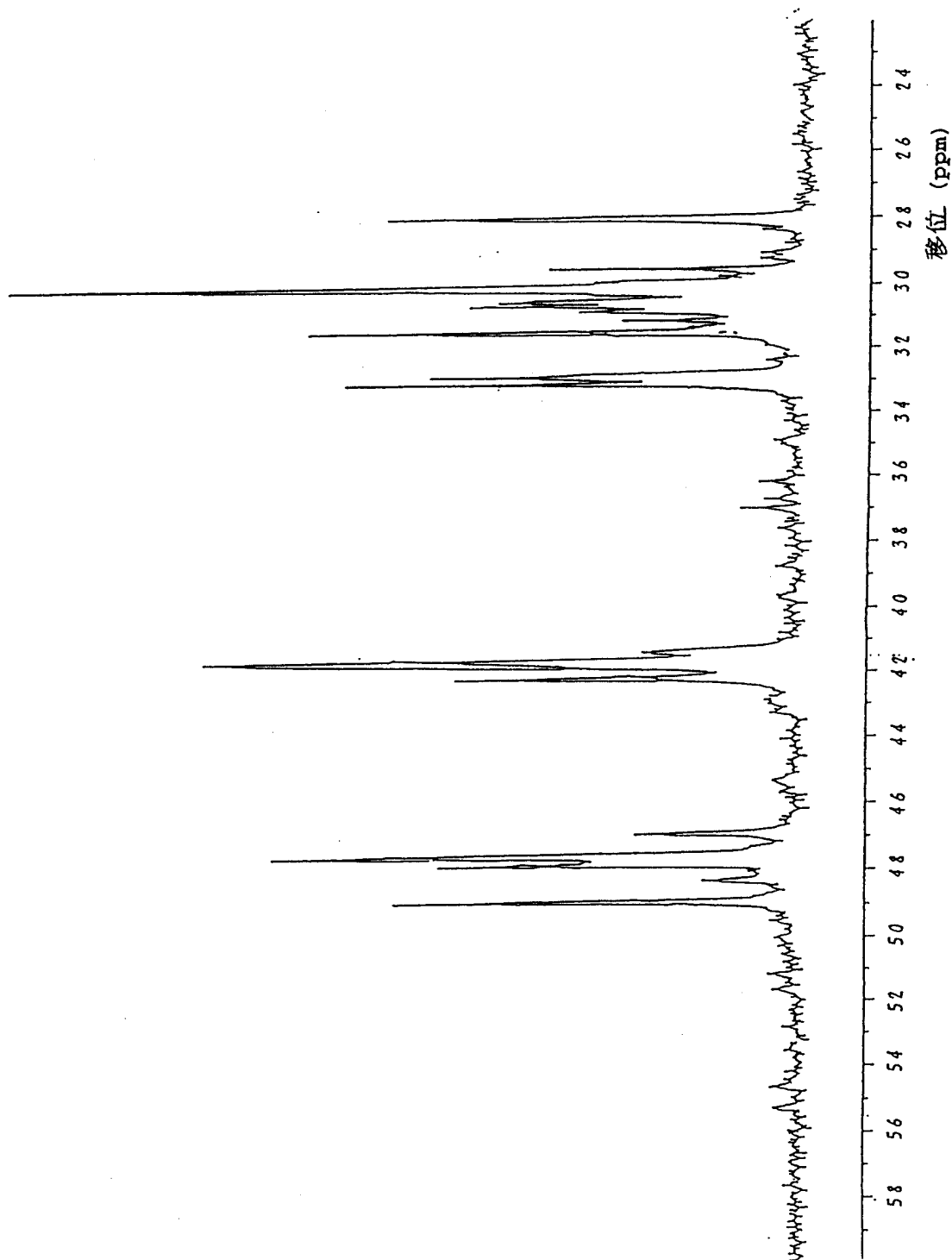


圖 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

3/3

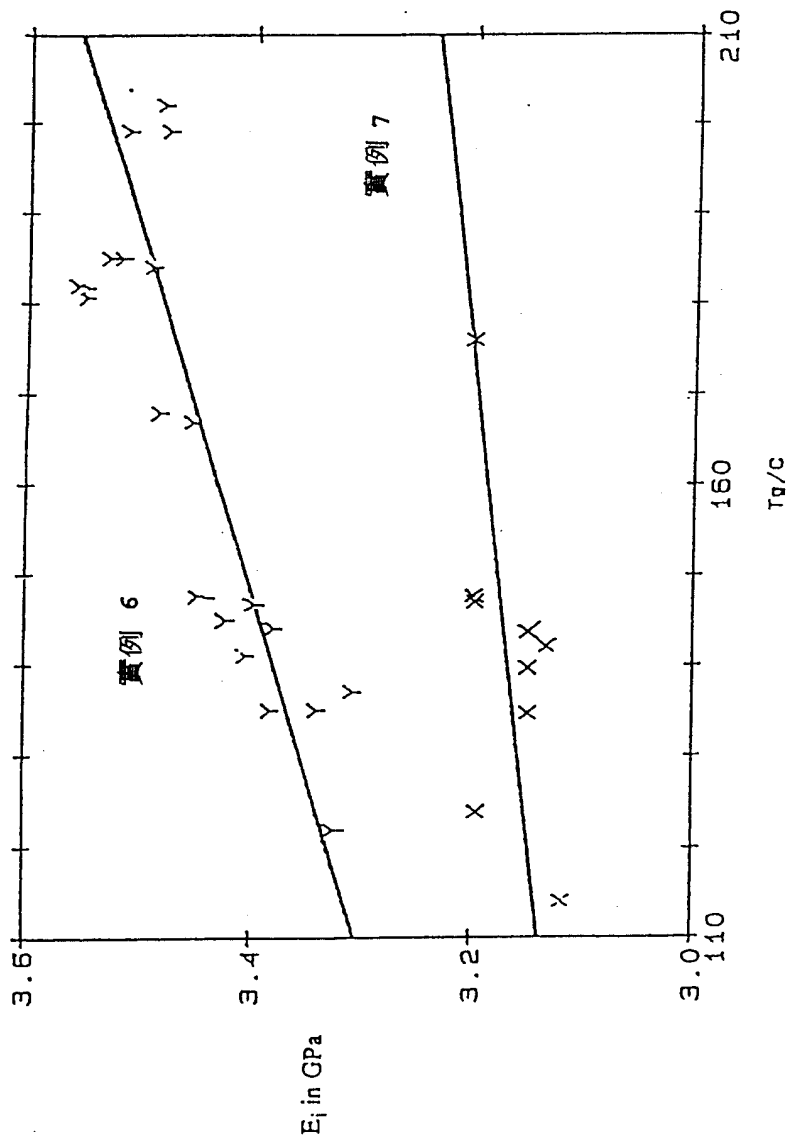


圖 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 繪