I477523

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I477523 B**

(45)公告日： 中華民國 104 (2015) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：100126784 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 07 月 28 日

(51)Int. Cl.： *C08F4/602 (2006.01)* *C08F4/70 (2006.01)*

C08F232/08 (2006.01) *C08J5/18 (2006.01)*

(30)優先權：2010/07/28 日本 2010-169354

2011/07/19 日本 2011-157686

(71)申請人：昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72)發明人：會田昭二郎 KAITA, SHOJIRO (JP)；塔迪夫 奧利維爾 TARDIF, OLIVIER (FR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2008-31304A US 3330815

審查人員：謝錦淇

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：6 共 45 頁

(54)名稱

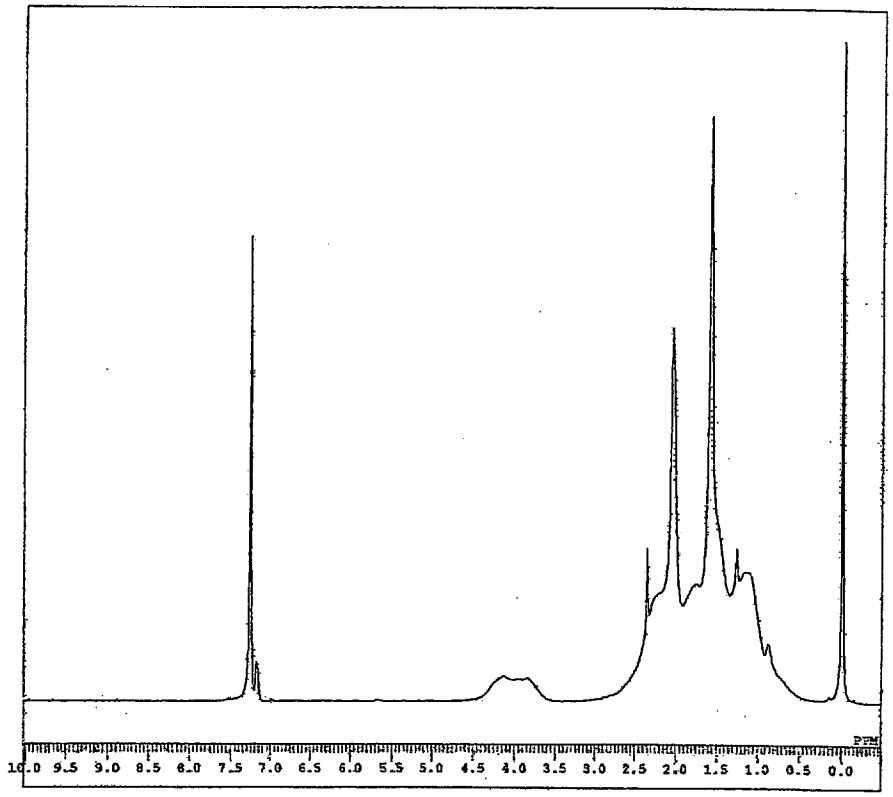
觸媒組成物，使用觸媒組成物之降冰片烯系共聚物之製造方法，及降冰片烯系共聚物，與使用該共聚物之耐熱薄膜

(57)摘要

本發明係提供可有效率製造具有極性基之降冰片烯化合物的高分子量加成共聚物之觸媒組成物，使用該觸媒組成物之降冰片烯化合物的高分子量加成共聚物之製造方法，該共聚物，及使用該共聚物之薄膜。

含有使用於具有極性基之降冰片烯系共聚合之主觸媒(A)與助觸媒(B)之觸媒組成物中，主觸媒(A)為一般式(1)：$ML_nK1_xK2_yK3_z$ ...(1)(式中，M 為周期表第 8 屬元素、第 9 屬元素及第 10 屬元素中所選出之 1 種過渡金屬，L 為含有環戊二烯環之環戊二烯基系配位基，K1、K2 及 K3 為相互不同之陰性配位基或中性配位基，n 為 0 至 2 之整數，x、y 及 z 各自為包含 0 之整數，此等之和為 1 至 7)所表示之錯合物，助觸媒(B)為與主觸媒(A)反應可生成陽離子性過渡金屬化合物之離子性化合物(a)。

圖1



公告本

發明專利說明書

（本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：100126784

※申請日：100 年 07 月 28 日　　※IPC 分類：C08F 4/602 (2006.01)
4/40 (2006.01)
32/08 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

一、發明名稱：（中文／英文）

觸媒組成物，使用觸媒組成物之降冰片烯系共聚物之製造方法，及降冰片烯系共聚物，與使用該共聚物之耐熱薄膜

二、中文發明摘要：

本發明係提供可有效率製造具有極性基之降冰片烯化合物的高分子量加成共聚物之觸媒組成物，使用該觸媒組成物之降冰片烯化合物的高分子量加成共聚物之製造方法，該共聚物，及使用該共聚物之薄膜。

含有使用於具有極性基之降冰片烯系共聚合之主觸媒（A）與助觸媒（B）之觸媒組成物中，主觸媒（A）爲一般式（1）：$ML_nK1_xK2_yK3_z$…（1）（式中，M爲周期表第8屬元素、第9屬元素及第10屬元素中所選出之1種過渡金屬，L爲含有環戊二烯環之環戊二烯基系配位基，K1、K2及K3爲相互不同之陰性配位基或中性配位基，n爲0至2之整數，x、y及z各自爲包含0之整數，此等之和爲1至7）所表示之錯合物，助觸媒（B）爲與主觸媒（A）反應可生成陽離子性過渡金屬化合物之離子性化合物（a）。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

（一）本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

（二）本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關使用於降冰片烯系共聚合之觸媒組成物，更詳細爲，係有關作爲具有優良耐熱性及透明性之降冰片烯系共聚物之製造觸媒用的觸媒組成物。

【先前技術】

先前工業上係以降冰片烯系共聚物爲代表之環狀烯烴系加成聚合物作爲具有優良耐熱性及透明性之有機材料，使用於光學薄膜等之領域。眾多報告中該類環狀烯烴系加成聚合物可使用含有 Ti、Zr、Cr、Co、Ni、Pd 等之過渡金屬化合物的觸媒，藉由加成聚合環狀烯烴系單體製造。

例如歐洲專利申請公開第 0445755 號公報（專利文獻 1）曾報告，以周期表 5 至 10 族元素之過渡金屬化合物爲主觸媒，及以甲基鋁噁烷（MAO）爲助觸媒，藉此可製造數平均分子量超過 100 萬之降冰片烯之單獨加成聚合物。但該記載中會提高具有極性基之聚合的難易度，而無法實施降冰片烯之聚合。又，受極性基之影響恐使觸媒失活，所得之重量平均分子量（Mw）與數平均分子量分布（Mn）之分子量分布（Mw/Mn）會超過 2.5，無法揭示單分散性之物等。

美國專利第 3330815 號公報（專利文獻 2）曾報告，具有極性基之降冰片烯之單獨加成聚合物及與降冰片烯之共聚物。其中未記載數平均分子量超過 1 萬之聚合物的實

施形態，觸媒之聚合活性尚有改善餘地，且工業上適用性仍有改善餘地。

專利第 3678754 號公報（專利文獻 3）及特開 2008-31304 號公報（專利文獻 4）曾揭示，改善具有極性基之降冰片烯之單獨加成聚合及與降冰片烯之共聚合的方法。此等方法中均可提升聚合活性與聚合物之分子量，但實施例所揭示之共聚物的數平均分子量未達 20 萬。無法製造實用性之價廉的各種機械物性具有實用值之數平均分子量爲 20 萬以上之共聚物。又，專利文獻 4 之表 1 中數平均分子量（Mn）與重量平均分子量（Mw）之平均分子量記載有所錯誤，無法充分揭示 Mw/Mn 關係。

又，國際公開第 06/064814 號公報之報告（專利文獻 5）中曾提案，以具有環戊二烯基配位基之周期表 8 至 10 族過渡金屬化合物爲主觸媒，及與主觸媒反應可生成陽離子性過渡金屬化合物之助觸媒的組合物。藉此可有效率實施具有極性基之降冰片烯與降冰片烯之加成共聚物，得高分子量之共聚物。但該具有極性基之降冰片烯化合物爲，具有酯基直接導入降冰片烯骨架之構造，碳-碳雙鍵部與極性基之間的距離較近，因此易配位於觸媒之過渡金屬錐體上，而招致觸媒活性降低。因此以降冰片烯單獨加成聚合可以高活性製造高分子量之聚合物，但使用具有極性基之降冰片烯化合物時會降低製造高分子之共聚物用之觸媒活性。

又，因此所得之共聚物可期待先前以上之耐熱性，及

優良擠壓加工性，而被期待使用於電子工學材料、其他產業中耐熱性優良之薄膜之用途。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1：歐洲專利申請公開第 0445755 號公報

專利文獻 2：美國專利第 3330815 號公報

專利文獻 3：專利第 3678754 號專利公報

專利文獻 4：特開 2008-31304 號公報

專利文獻 5：國際公開第 06/064814 號公報報告

【發明內容】

發明之概要

發明所欲解決之課題

由上述先前技術文獻之記載而寄望，於具有極性基之降冰片烯化合物之加成共聚合中可生成數平均分子量 20 萬以上之高分子量之共聚合物，既使相對於具有極性基之降冰片烯化合物也不易降低活性之高活性的觸媒組成物。

因此，本發明之目的爲，提供可有效率製造具有極性基之降冰片烯化合物的高分子量加成共聚物用之觸媒組成物。

又，本發明之目的爲，提供使用上述組成物之具有極性基之降冰片烯化合物的高分子量加成共聚物之製造方法，該共聚物及使用該共聚物之耐熱性薄膜。

解決課題之方法

即，本發明係藉由下述組成及構造而達成上述目的。

（1）一種觸媒組成物，其爲含有使用於具有極性基之降冰片烯系共聚合之主觸媒（A）與助觸媒（B）之觸媒組成物中，主觸媒（A）爲，一般式（1）：$ML_nK1_xK2_yK3_z$…（1）（式中，M爲周期表第8屬元素、第9屬元素及第10屬元素中所選出之1種過渡金屬，L爲含有環戊二烯環之環戊二烯基系配位基，K1、K2及K3爲相互不同之陰性配位基或中性配位基，n爲0至2之整數，x、y及z各自爲包含0之整數，此等之和爲1至7）所表示之錯合物，

助觸媒（B）爲，與主觸媒（A）反應可生成陽離子性過渡金屬化合物之離子性化合物（a）。

（2）如（1）所記載之觸媒組成物，其中主觸媒（A）爲，一般式（1）之M爲鎳。

（3）如上述（1）或（2）所記載之觸媒組成物，其中助觸媒（B）含有有機鋁（b），有機鋁（b）爲一般式（b）：$AlR^aR^bR^c$…（b）（式中，R^a及R^b爲相同或相異之碳數1至10之烴基或氫原子，R^c爲碳數1至10之烴基，但R^c與上述R^a或R^b相同或相異）所表示之有機鋁化合物。

（4）如上述（1）至（3）中任何一項所記載之觸媒組成物，其中助觸媒（B）含有膦系配位基（c）。

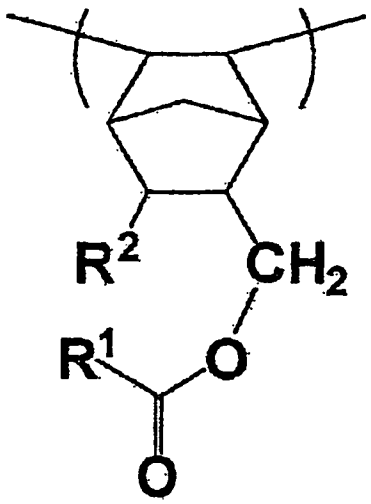
（5）如上述（1）至（4）中任何一項所記載之觸媒組成物，其中助觸媒（a）爲三（五氟苯基）硼、三苯甲基四及 N,N'-二甲基苯胺四（五氟苯基）硼酸鹽中所選出之至少 1 種以上之化合物。

（6）一種降冰片烯系共聚物之製造方法，其爲使用上述（1）至（5）中任何一項所記載之觸媒組成物。

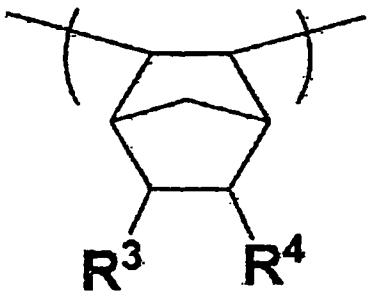
（7）一種降冰片烯系共聚物，其爲藉由上述（6）之製造方法所得，含有下述一般式（2）及（3）所表示之單體單位，數平均分子量（Mn）爲 300,000 至 2,000,000 之降冰片烯系共聚物，

（式中，R^1 爲碳數 1 至 10 之烷基，R^2、R^3 及 R^4 爲可相異之氫原子或碳數 1 至 10 之烷基）。

[化1]



····· 一般式 (2)



····· 一般式 (3)

（8）如上述（7）所記載之降冰片烯系共聚物，其爲僅由一般式（2）及（3）所表示之單體單位形成。

（9）如上述（7）或（8）所記載之降冰片烯系共聚物，其中重量平均分子量（Mw）與數平均分子量分布（Mn）之分子量分布（Mw/Mn）爲 1.0 至 4.0。

（10）如上述（7）或（8）所記載之降冰片烯系共聚物，其中一般式（2）之 R^1 爲甲基。

（11）如上述（7）或（8）所記載之降冰片烯系共聚物，其中一般式（2）之 R^1 及一般式（3）之 R^3 及 R^4 爲氫原子。

（12）如上述（7）或（8）所記載之降冰片烯系共聚

物，其中一般式（2）所表示之單體單位含量爲 10 至 70 莫耳%。

（13）一種耐熱性薄膜，其爲將上述（7）至（12）中任何一項所記載之共聚物薄膜成形所得。

發明之效果

本發明之觸媒組成物可有效率生成具有極性基之高分子量之降冰片烯系共聚物。該類降冰片烯系共聚物具有優良之透明性、耐熱性、低吸水性、電絕緣特性等，可被使用於光學用途、醫療用途、磨材用途、包裝材料用途、構造材料用途等之多種用途。具體上可利用爲透鏡及偏光薄膜等之光學用成形品、薄膜、輸送帶（carrier tap）、薄膜電容器、可撓性印刷基板等之電絕緣材料、深拉包裝、輸液袋、藥液管、注射管等之醫療用容器、包鮮膜及盒子等之食品包裝成形品、電器具等之外膜、內裝板等之汽車內裝構件、簡易車庫及帳棚等之建材等。

實施發明之形態

本發明之觸媒組成物爲，含有使用於具有極性基之降冰片烯系共聚合之主觸媒（A）與助觸媒（B）。

主觸媒（A）爲一般式（1）：$ML_nK1_xK2_yK3_z$…（1）所表示之錯合物。一般式（1）中，M 爲周期表第 8 屬元素、第 9 屬元素及第 10 屬元素中所選出之 1 種過渡金屬。L 爲含有環戊二烯環之環戊二烯基系配位基。K1、K2

及 K3 爲相互不同之陰性配位基或中性配位基，n 爲 0 至 2 之整數，x、y 及 z 各自爲包含 0 之整數，此等之和爲 1 至 7。

本發明之具體的主觸媒（A）之過渡金屬 M 如，鐵（Fe）、鈷（Co）、鎳（Ni）、釕（Ru）、銠（Rh）、鈀（Pd）及鉑（Pt）等。其中就提高觸媒之聚合活性觀點較佳之元素爲鈷、鎳、鈀及鉑，特佳爲鎳及鈀。

含有環戊二烯基環之一般式（1）中 L 爲，環戊二烯基該物，及具有不影響起因於該環之效果的取代基等之衍生物中所選出之環戊二烯基系配位基。表示配位基 L 之配位數的 n 爲 0 至 2 之整數。

配位基 L 之環戊二烯基衍生物如，環戊二烯基之氫原子被後述之取代基取代的取代環戊二烯基、茚基、芴基等。又，環戊二烯基衍生物如，茚基及芴基之氫原子被相同之取代基取代之衍生物。

取代環戊二烯基之取代基如，甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、t-丁基、苯基、苄基、新戊基等之碳數 1 至 20 之烴基；三甲基矽烷基等之烴基取代矽烷基。

又，取代環戊二烯基之取代基如具有雜原子，例如氧原子、氮原子、硫原子、磷原子、鹵原子等之表示極性之取代基。其例如，RO 基、RCO 基、ROCO 基、RCOO 基、R_2N 基、R_2NCO 基、NC 基、RS 基、RCS 基、RSO 基、R_2S 基等。其中 R 爲碳數 1 至 12 之烴基，存在複數個 R 時可相同或相異。R 之具體例如，甲基、乙基、n-丙基、

異丙基、n-丁基、t-丁基、己基、辛基等之烷基、苯基等之芳基、苄基等之芳烷基等。

其中特佳為碳數 1 至 4 之烷基。

取代環戊二烯基之取代基又如，甲氧基、乙氧基、t-丁氧基、乙醯基、丙醯基、二甲基胺基、二乙基胺基、腈基、二甲基胺基羰基、二乙基胺基羰基。

特佳之 L 如，環戊二烯基，具有 1 至 5 個甲基之環戊二烯基、苯基環戊二烯基、苄基環戊二烯基、茚基。

一般式（1）中 K1、K2、K3 為相互不同之陰性配位基或中性配位基。表示配位基之數的 x 為 0～2 之整數，y＝0，z＝0。

K1、K2、K3 為陰性配位基時如，氫原子；氧原子；氟、氯、溴、碘之鹵原子；甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、t-丁基、異丁基、辛基、2-乙基己基等之碳數 1 至 20 之直鏈或具有支鏈的烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基等之碳數 6 至 20 之芳基、烷基芳基或芳基烷基；羥基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等之碳數 1 至 20 之烷氧基；苯氧基、甲基苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、萘基氧基等之碳數 6 至 20 之芳基氧基；二甲基胺基、二乙基胺基、二（n-丙基）胺基、二（異丙基）胺基、二（n-丁基）胺基、二（t-丁基）胺基、二（異丁基）胺基、二苯基胺基、甲基苯基胺基等之具有碳數 1 至 20 之烷基取代基的二烷基胺基或二芳基胺基；π-烯丙

基；碳數 3 至 20 之取代烯丙基；乙醯丙酮酸酯基；碳數 5 至 20 之取代乙醯丙酮酸酯基；三甲基矽烷基等之烴基取代矽烷基；（三甲基矽烷基）甲基等之矽取代烴基；羧基等。

K1、K2、K3 為中性配位基時如，氧分子；氮分子；羰基；乙烯；二乙基醚；四氫呋喃等之醚類；乙腈、苯腈等之腈類；乙基苯甲酸酯等之酯類；三乙基胺、2,2-聯二吡啶、菲繞啉等之胺類；亞碸類、異氰化物類、膦類、膦酸類；硫氰酸鹽類等之路易斯鹽基；苯、甲苯及二甲苯等之芳香族烴、環庚三烯、環辛二烯、環辛三烯、環辛四烯或此等之衍生物等之環狀不飽和烴等。

式（3）中 K1、K2、K3 可全為陰性配位基、或全為中性配位基，或任何一種為陰性配位基及其他為中性配位基。

一般式（1）所表示之主觸媒（A）的具體例如，環戊二烯基（甲基）（三苯基膦）鎳、甲基環戊二烯基（甲基）（三苯基膦）鎳、五甲基環戊二烯基（甲基）（三苯基膦）鎳、茚基（甲基）（三苯基膦）鎳、芴基（甲基）（三苯基膦）鎳、環戊二烯基（甲基）（三環己基膦）鎳、五甲基環戊二烯基（甲基）（三環己基膦）鎳、茚基（甲基）（三環己基膦）鎳、芴基（甲基）（三環己基膦）鎳、雙茚基鎳、環戊二烯基（π-烯丙基）鈀、甲基環戊二烯基（π-烯丙基）鈀、五甲基環戊二烯基（π-烯丙基）鈀、茚基（π-烯丙基）鈀、芴基（π-烯丙基）鈀等。

該類一般式（1）所表示之過渡金屬錯合物例如可以Shaw. B. L., Proc. Chem. Soc., 1960, 247所記載之方法製造。

本發明所使用之助觸媒（B）爲，與主觸媒（A）反應可生成陽離子性過渡金屬化合物之離子性化合物（a）。此等可組合使用。

＜離子性化合物（a）＞

與主觸媒（A）反應可生成陽離子性過渡金屬化合物之離子性化合物如，組合下面列舉之非配位性陰離子與陽離子所得之離子性化合物。

非配位性陰離子如，四（苯基）硼酸鹽、四（氟苯基）硼酸鹽、四（二氟苯基）硼酸鹽、四（三氟苯基）硼酸鹽、四（四氟苯基）硼酸鹽、四（五氟苯基）硼酸鹽、四（四氟甲基苯基）硼酸鹽、四（甲苯基）硼酸鹽、四（二甲苯基）硼酸鹽、（三苯基五氟苯基）硼酸鹽、[三（五氟苯基）苯基]硼酸鹽、十三氫化物-7,8-二羧酸十硼酸鹽等。

前述陽離子如，碳鎓陽離子、氧鎓陽離子、銨陽離子、鏻陽離子、環庚基三烯基陽離子、具有過渡金屬之二茂鐵鎓陽離子等。

碳鎓陽離子之具體例如，三苯基碳鎓陽離子、三取代苯基碳鎓陽離子等之三取代碳鎓陽離子。

三取代苯基碳鎓陽離子之具體例如，三（甲基苯基）

碳鎓陽離子、三（二甲基苯基）碳鎓陽離子。

銨陽離子之具體例如，三甲基銨陽離子、三乙基銨陽離子、三丙基銨陽離子、三丁基銨陽離子、三（n-丁基）銨陽離子等之三烷基銨陽離子、N,N-二乙基苯胺鎓陽離子、N,N-2,4,6-五甲基苯胺鎓陽離子等之 N,N-二烷基苯胺鎓陽離子、二（異丙基）銨陽離子、二環己基銨陽離子等之二烷基銨陽離子。

鏻陽離子之具體例如，三苯基鏻陽離子、三（甲基苯基）鏻陽離子、三（二甲基苯基）鏻陽離子等之三芳基鏻陽離子。

離子性化合物之較佳例如，三苯甲基四（五氟苯基）硼酸鹽、三苯基碳鎓四（氟苯基）硼酸鹽、N,N-二苯基苯胺鎓四（五氟苯基）硼酸鹽、1,1'-二甲基二茂鐵鎓四（五氟苯基）硼酸鹽等。

又，助觸媒較佳爲含有有機鋁（b）。

＜有機鋁化合物（b）＞

本發明所使用之有機鋁（b）較佳爲一般式（b）：$AlR^aR^bR^c$…（b）所表示之有機鋁化合物。又，一般式（b）中，R^a及R^b爲相同或相異之碳數1至10之烴基或氫原子，R^c爲碳數1至10之烴基，但R^c與上述R^a或R^b可相同或相異。

有機鋁化合物如，三甲基鋁、三乙基鋁、三-n-丙基鋁、三異丙基鋁、三-n-丁基鋁、三異丁基鋁、三-t-丁基

鋁、三戊基鋁、三己基鋁、三環己基鋁、三辛基鋁；氫化二乙基鋁、氫化二-n-丙基鋁、氫化二-n-丁基鋁、氫化二異丁基鋁、氫化二己基鋁、氫化二異己基鋁、氫化二辛基鋁、氫化二異辛基鋁；乙基鋁二氫化物、n-丙基鋁二氫化物、異丁基鋁二氫化物等，其中較佳爲三乙基鋁、三異丁基鋁、氫化二乙基鋁、氫化二異丁基鋁。上述（b）成分之有機鋁化合物可單獨使用1種，或2種以上混合使用。

又，助觸媒（B）較佳爲另含有膦系配位基（c）。

＜膦系配位基（c）＞

具體之膦系配位基如，三甲基膦及三乙基膦等之三烷基膦類、三環戊基膦、三環己基膦等之三環烷基膦類、及三苯基膦等之三芳基膦類。

本發明之具體的觸媒組成物較佳態樣之一爲，使用一般式（1）中M爲鎳（Ni）或鈀（Pd），L爲環戊二烯基或茚基之主觸媒（A），及三（五氟苯基）硼[$B(C_6F_5)_3$]、三苯甲基四（五氟苯基）硼酸鹽（[Ph_3C][$B(C_6F_5)_4$]），或甲基鋁噁烷（MAO）之助觸媒（B），製造降冰片烯系共聚物。又，所使用之膦系配位基較佳爲三環己基膦。

又，最佳態樣爲，使用一般式（1）中M爲鎳（Ni）或鈀（Pd），L爲環戊二烯基，其他之配位基爲甲基（CH_3），或烯丙基（C_3H_5）之錯合物之主觸媒（A），及三（五氟苯基）硼[$B(C_6F_5)_3$]或三苯甲基四（五氟苯基）硼酸鹽[Ph_3C][$B(C_6F_5)_4$]）之助觸媒（B），製造降冰片烯

系共聚物。

[使用本發明之觸媒組成物的降冰片烯系共聚物之製造方法]

使用本發明之觸媒組成物的降冰片烯系單體之聚合可以塊狀聚合進行，又可以溶液聚合進行。於溶液中進行聚合時，需使用不會影響觸媒活性之溶劑。

可使用之溶劑如，戊烷、己烷、庚烷等之脂肪族烴；環己烷等之脂環族烴；苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴；二氯甲烷、氯仿、氯苯等之鹵化烴；硝基甲烷、硝基苯、乙腈等之含氮系烴；二乙基醚、二噁烷、四氫呋喃等之醚類。此等溶劑可混合使用。

本發明之觸媒組成物中，主觸媒（A）與助觸媒（B）之使用比例可依各種條件而異無法一概而定，但（A）/（B）（莫耳比）可爲 1/0.1 至 1/10,000，較佳爲 1/0.5 至 1/5,000，更佳爲 1/1 至 1/2,000。

使用本發明之觸媒組成物的降冰片烯系共聚物之製造方法中，聚合溫度無特別限制，一般爲-100℃至 150℃，較佳爲-50℃至 120℃。溫度過低時會減緩聚合速度，溫度過高時會降低觸媒活性。藉由上述範圍內選擇聚合溫度，可調整聚合速度及分子量等。

聚合時間無特別限制，例如 1 分鐘至 100 小時。又，反應較佳於氮氣等之不活性氣體環境下進行。

結束聚合反應後，生成物之降冰片烯系共聚物可藉由

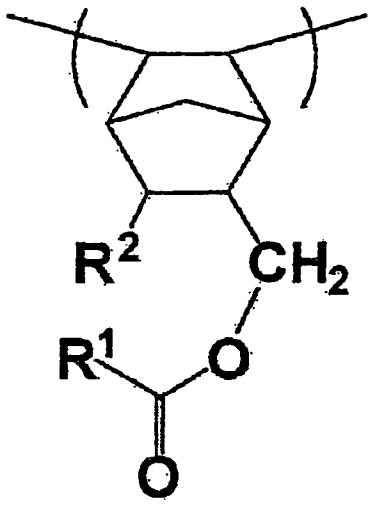
已知之操作、處理方法（例如再沈澱等）進行後處理，過濾分別後進行乾燥再單離。

[使用於本發明之觸媒組成物的降冰片烯系之單體單位及其聚合物]

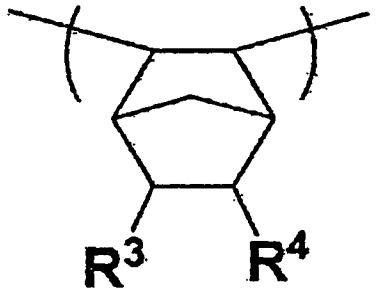
本發明之觸媒組成物係使用於降冰片烯系單體。較佳爲使用於含有具有極性基之降冰片烯系單體之單體。特別是爲了拉長聚合性碳-碳雙鍵與極性基（酯基）之間的距離，而使用組合含有降冰片烯骨架與酯基之間導入 1 個伸甲基鏈等之降冰片烯化合物的降冰片烯系單體單位所得之物時，可以高分子量且有效率製造具有極性基之降冰片烯系共聚物而爲佳。

上述具有極性基之單體單位特佳如，下述一般式（2）所表示之降冰片烯系單體。又，除了該類具有極性基之單體單位外，可共聚合一般性之降冰片烯系單體，較佳如使用下述一般式（3）所表示之降冰片烯系單體。

[化2]



···· 一般式 (2)



···· 一般式 (3)

即，利用使用本發明之觸媒組成物的上述製造方法，可得含有一般式（2）及（3）所表示之單體單位的本發明之降冰片烯系共聚物。本發明之降冰片烯系共聚物特佳爲，數平均分子量（Mn）爲 300,000 至 2,000,000。

又，一般式（2）及（3）中，R^1 爲碳數 1 至 10 之烷基，R^2、R^3 及 R^4 可相異之氫原子或碳數 1 至 10 之烷基。又，式（2）中 R^1 所表示之碳數 1 至 10 之烷基中，碳數 3 至 10 之烷基可爲直鏈狀或支鏈狀。

直鏈狀之烷基如，甲基、乙基、n-丙基、n-丁基、n-戊基、n-己基、n-辛基、n-癸基等。具有支鏈之烷基如，異丙基、異丁基、sec-丁基、新戊基、異己基、異辛基、

異癸基等。

其中 R^1 就經濟性方面較佳爲碳數 1 至 3 之直鏈狀烷基。就單體製造成本之觀點特佳爲甲基。

一般式（2）中 R^2 及一般式（3）中 R^3 及 R^4 各自獨立爲氫原子或碳數 1 至 10 之烷基，碳數 3 至 10 之烷基可爲支鏈狀。此等烷基如，與前述 R^1 之烷基相同之物。其中 R^2、R^3 及 R^4 就單體製造成本之觀點較佳爲氫原子。

又，R^2 爲氫原子時，一般式（2）所表示之單體單位的來源之降冰片烯系單體，於 R^1 爲碳數 1 之直鏈狀烷基時爲 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯，R^1 爲碳數 2 之直鏈狀烷基時爲 2-[（乙基碳醯氧基）甲基]-5-降冰片烯，R^1 爲碳數 3 之直鏈狀烷基時爲 2-[（丙基碳醯氧基）甲基]-5-降冰片烯。

R^3 及 R^4 爲氫原子時，式（3）所表示之單體單位的來源之降冰片烯系單體爲降冰片烯。

上述降冰片烯系共聚物中，一般式（2）所表示之單體單位的含量較佳爲 10 至 70 莫耳%。一般式（2）所表示之單體單位未達 10 莫耳%時會提高共聚物之排水性，而降低相對於有機溶劑之溶解性，傾向降低吸水性。又，超過 70 莫耳%時會使共聚物具有親水性，而提升相對於有機溶劑之溶解性，傾向提高吸水性。

因此，藉由調整一般式（2）所表示之單體單位的含量，可抑制共聚物相對於溶劑之溶解性與吸水性。

就將上述降冰片烯系共聚物成形爲薄膜、片物等時所

必需的相對於溶劑之適度溶解性與低吸水性兩立之觀點，一般式（2）所表示之單體單位的含量較佳爲 10 至 80 莫耳%，又以 15 至 70 莫耳%爲佳，更佳爲 20 至 60 莫耳%。又，一般式（2）所表示之單體單位的含量可藉由，將粉末狀或薄膜狀之共聚物溶解於適當之重氫化溶劑中，以 ^{1}H-NMR 測得之積分值算出。

上述降冰片烯系共聚物較佳爲，基本上僅由式（2）及式（3）之單體單位構成。但既使此時也可存在幾乎不會改變上述降冰片烯系共聚物之性質的微少量，例如 1 莫耳%以下之第三單體單位。

又，爲了改良上述降冰片烯系共聚物之物性，於無損其效果之範圍內可含有第三單體單位。第三單體無特別限制，較佳爲具有乙烯性碳-碳雙鍵之單體。其中又以乙烯、丙烯、1-丁烯般之烯烴化合物及苯乙烯般之芳香族乙烯基化合物。

上述降冰片烯系共聚物中，各單體單位之共聚合樣式可藉由聚合條件成爲無規狀、嵌段狀、交互狀中任何一種，就提升共聚物之物性觀點較佳爲無規狀。

上述降冰片烯系共聚物藉由凝膠滲透色譜法（GPC）法測定之聚苯乙烯換算數平均分子量（Mn）爲 300,000 至 2,000,000，更佳爲 500,000 至 1,500,000。聚苯乙烯換算數平均分子量未達 300,000 時機械強度將不足。聚苯乙烯換算數平均分子量超過 2,000,000 時，成形爲鑄造膜時除了會降低相對於溶劑之溶解度，也會提升溶液黏度而降低

成形加工性。又，分子量分布 Mw/Mn（重量平均分子量/數平均分子量）較佳爲 1.00 至 4.00，又以 1.50 至 3.50 爲佳，更佳爲 1.80 至 3.00。

分子量分布較廣時不易使鑄造膜成形時之溶液均勻化，故難製造良好之薄膜。

上述降冰片烯系共聚物之玻璃化溫度（Tg）會因共聚物之構成單體單位的種類、組成比、添加劑等之有無而異，一般爲 80 至 350℃，較佳爲 100 至 320℃，更佳爲 120 至 300℃。Tg 低於上述範圍時會降低熱變形溫度，耐熱性恐發生問題，又，所得之光學薄膜會因溫度而大幅改變光學特性。又，Tg 高於上述範圍時，延伸加工時加熱至 Tg 左右時會提高使樹脂熱惡化之可能性。

於無損透明性及耐熱性之範圍內，上述降冰片烯系共聚物中可添加使用已知之熱塑性樹脂、熱塑性彈性體、橡膠質聚合物、有機微粒子、無機微粒子、防氧化劑、紫外線吸收劑、離模劑、發燃劑、抗菌劑、木粉、偶合劑、石油樹脂、可塑劑、著色劑、滑劑、防靜電劑、聚矽氧烷油、發泡劑等。

熱塑性樹脂如，高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、直鏈狀低密度聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等。

熱塑性彈性體如，烯烴系、苯乙烯系之各種熱塑性彈性體。

橡膠質聚合物如，丙烯酸橡膠、丙烯腈丁二烯橡膠、異戊橡膠、胺基甲酸乙酯橡膠、伸乙基丙烯橡膠、環氧氯

丙烷橡膠、氯丁二烯橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠、聚異丁烯、聚矽氧烷橡膠、氟橡膠。

有機微粒子可使用由各種聚合物乳膠所得之微粒子。無機微粒子如，銅、銀、鎳、鈀、氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦、鈦酸鋇、氮化鋁、氮化矽、氮化硼、矽酸鹽玻璃、$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系無機玻璃、矽化合物、各種碳黑、金屬錯合物等之微粒子。

防氧化劑可使用 2,6-二-tert-丁基-4-甲基苯酚、四-[伸甲基-3-(3',5'-二-tert-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]甲烷等之苯酚系、二月桂基-3,3'-硫二丙酸酯等之硫系、三壬基苯基亞磷酸酯等之磷系防氧化劑。

紫外線吸收劑如，2-(2'-羥基-tert-丁基苯基)苯并三唑等之三唑類、2,4-二羥基二苯甲酮等之二苯甲酮類、4-tert-丁基苯基水楊酸酯等之水楊酸酯類、雙-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯等之阻胺胺類。

離模劑如，硬脂酸、硬脂酸丁酯、硬脂酸鋅、硬脂酸醯胺、氟系化合物類、矽化合物類。

難燃劑可使用四溴雙酚 A、十溴二苯基醚、雙(四溴酞醯亞胺)乙烷、雙(五溴苯基)乙烷等之溴系難燃劑、三苯基磷酸酯、甲酚二苯基磷酸酯、三甲酚磷酸酯、三苯二甲基磷酸酯等之磷系難燃劑、三氧化銻、五氧化銻、氫氧化鎂等之無機系難燃劑。

抗菌劑如，青黴素系抗菌劑、頭孢菌素系抗菌劑、胺基糖苷系抗菌劑、大環內酯系抗菌劑、四環素系抗菌劑、

新喹啉酮系抗菌劑。

偶合劑如，矽烷系偶合劑、鈦系偶合劑、鋁酸鹽系偶合劑。

石油樹脂如，乙烯基甲苯、烷基苯乙烯、茚等之 C9 系石油餾分之聚合物的芳香族系石油樹脂、異戊二烯、環戊二烯等之 C5 系石油餾分之聚合物的脂肪族系石油樹脂。

可塑劑如，酞酸酯、己二酸酯、偏苯三酸酯、磷酸酯、檸檬酸酯、癸二酸酯、壬二酸酯、馬來酸酯、苯甲酸酯、環氧化植物油、聚酯。

著色劑如，蒽醌系、偶氮系、碳鎓系、喹啉系、靛亞胺系、靛類系、酞菁系等之有機顏料、不溶偶氮染料、硫化染料等之有機染料、鈦黃、黃色氧化鐵、鋅黃、鉻橘、鉬紅、鈷紫、鈷藍、鈷綠、氧化鉻、氧化鈦、硫化鋅、碳黑等之無機顏料。

滑劑如，流動石蠟、石蠟、聚乙烯蠟等之烴系滑劑、硬脂醇、硬脂酸、12-羥基硬脂酸等之脂肪酸系滑劑。

防靜電劑如，甘油單脂肪酸酯、乙醯化單甘油酯、有機酸單甘油酯、中鏈脂肪酸三甘油酯、二甘油脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、丙二醇脂肪酸酯、高級醇脂肪酸酯、環氧乙烷加成物。

聚矽氧烷油如，二甲基聚矽氧烷油、甲基氫二烯聚矽氧烷油、甲基苯基聚矽氧烷油、環狀二甲基聚矽氧烷油。

發泡劑如，碳酸銨、碳酸氫鈉等之無機發泡劑、偶氮

二碳醯胺、N,N'-二亞硝基五伸甲基四胺、4,4'-氧基雙（苯磺醯醯肼）等之有機發泡劑。

一般式（2）所表示之降冰片烯系共聚物可藉由溶液流延法（溶液鑄造法）成膜加工爲薄膜。可使用之溶劑爲甲苯、四氫呋喃（THF）、二氯甲烷、氯仿等。

【實施方式】

＜實施例＞

下面將舉實施例及比較例更詳細說明本發明，但本發明非限定於此等記載。

各實施例所得之聚合物的重量平均分子量（Mw）、數平均分子量（Mn）、分子量分布（Mw/Mn）係藉由，以聚苯乙烯爲標準物質之凝膠滲透色譜法（GPC）求取。又，共聚物中之降冰片烯與 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯的組成比係由，藉由 ^{1}H-NMR 所得之峰[δ：3.5-4.5ppm，2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯之「-$COOCH_2$-」單位與δ：0.5-3.0（降冰片烯及 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯之「CH_3COO-」、「-CH_2-」及「-CH=」單位）]的積分比求取。

實施例合成之物質的諸物性係以下述方法測定。

1. ^{1}H-NMR，^{13}C-NMR

使用機種：JEOL EX-400（400MHz，日本電子公司製）

測定方法：溶解於重氫化氯仿後，以四甲基矽烷爲內部標準物質進行測定。

2. FT-IR

使用機種

系統：Spectrum GX（帕金爾公司製）

ATR：MIRacleTM（Pike Technologies 公司製）

測定方法：藉由 1 次反射 ATR 法測定。

3. 凝膠滲透色譜法（GPC）

使用機種

管柱：Shodex GPC K-G+KF-806L×2（昭和電工公司製）

檢驗器：Shodex SE-61（昭和電工公司製）

測定條件

溶劑：四氫呋喃

測定溫度：40℃

流速：1.0ml/分

試料濃度：1.0mg/ml

注入量：1.0μl

檢量線：Universal Calibration curve

解析程序：SIC 480II（系統　因思爾公司製）

4. 拉伸試驗（強度、延伸）

使用機種：5582 型萬能材料試驗機（因思特公司製）

試驗方法：依據 JISK 7162 測定

試驗片形狀：5A 型，厚約 0.03mm

測定條件

測定溫度：23℃

試驗速度：2mm/min

固定器間距離：50mm

5.全光線透過率

依據 ASTM DI003 測定。

6. 玻璃化溫度（Tg）

測定以動式黏彈性測得之 Tanδ（貯藏彈性率（E'）與損失彈性率（E"）之比（E"/E'）的溫度分散之最大溫度測定。動式黏彈性之測定方法爲，使用雷歐白 DDV-01FP（歐里恩製），以測定周波數：10Hz、升溫速度：4℃/分、加震型式：單一波形，加震震幅：2.5μm 之條件測定 Tanδ 之最大溫度。

合成雙茚基鎳（合成觸媒）

於 300mL 之玻璃製燒瓶中將茚（關東化學公司製，10g，86mmol）溶解於己烷 150mL 後，冷卻至-78℃。緩緩將丁基鋰（關東化學公司製，2.67M 己烷溶液，32ml，

85mmol）滴入燒瓶內，返回室溫後攪拌一晚。以玻璃濾器過濾反應溶液後，以己烷洗淨數次，再減壓乾燥所得之白色粉末，以產率 80%得茚基鋰。各自將所得之茚基鋰（1.5g，12.3mmol）、鎳乙醯丙酮酸酯（關東化學公司製，1.6g，6.2mmol）溶解於甲苯 100ml 後，於 300mL 之玻璃製燒瓶內混合，室溫下攪拌一晚。餾去溶劑後，將殘渣溶解於甲苯 200ml 中，再以玻璃濾器過濾。減壓濃縮濾液後以產率 80%得目的之紅色結晶狀雙茚基鎳。藉由 ^{1}H-NMR（C_6D_6）確認化合物。

δ 6.83（s，1H）、6.38-6.44（d，4H）、5.05（s，2H）

合成例 1：合成 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯

將二環戊二烯（和光純藥工業公司製，165.00g，1.248mol）、乙酸烯丙酯（東京化成工業公司製，312.40g，3.120mol）及氫醌（和光純藥工業公司製，0.50g，0.0045mol）加入 1L 不銹鋼製高壓鍋內，以氮取代系內後，以 400rpm 攪拌的同時，將該高壓鍋升溫至 180℃反應 5 小時。結束反應後，將高壓鍋冷卻至室溫，再將內容物移入蒸餾裝置，減壓下進行蒸餾，得 0.9MPa，38℃之餾分的無色透明液狀物 207.56g。

以 ^{1}H-NMR 測定所得之液狀物，確認爲目的之 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯。又，所得之 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯之外異構體與內異構體之莫耳比例爲外/內=80/20

。

（實施例 1）

氮氣下於 200mL 之玻璃製聚合瓶中，混合降冰片烯（東京化成工業公司製，4.7g，0.05mol）、2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯（8.3g，0.05mol）得單體溶液。另外氮氣下於球盒內，將雙茚基鎳（5.9mg，20μmol）、三（五氟苯基）硼[$B(C_6F_5)_3$]（30.7mg，6μmol）及三甲基鋁（艾德里公司製，2.0M 甲苯溶液，0.05ml，100μmol）裝入 10mL 玻璃安瓿中、以脫水甲苯 5ml 溶解後，直接由球盒取出，再全量加入聚合瓶中開始聚合。聚合時係以室溫進行 3 小時，結束反應後將反應液注入大量甲醇中以析出聚合物，過濾洗淨後，減壓下以 60℃乾燥 5 小時，得白色粉末狀聚合物 11.6g。

所得聚合物易溶解於 THF 及氯仿等之一般有機溶劑中，數平均分子量 Mn=455,000，重量平均分子量 Mw 與數平均分子量 Mn 之分子量分布 Mw/Mn=2.80。又，由 ^{1}H-NMR 之積分值算出的聚合物中之 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯單體單元之組成爲 32.1mol%。^{1}H-NMR 光譜如圖 1、IR 光譜如圖 2、GPC 圖表如圖 5 所示。

又，將該聚合物溶解於甲苯，使其濃度爲 10wt%後，以棉紗過濾，再塗佈於聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）薄膜上，120℃下乾燥 10 小時得鑄造膜。該鑄造膜之全光線透過率爲 91.7%，拉伸破斷強度爲 37.7MPa，破斷伸度

爲 2.4%，Tg 爲 252℃。如表 1 所示。薄膜具有優良全光線透過率、耐熱性。

（實施例 2）

除了各自使用 10.0g 之降冰片烯及 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯外，同實施例 1 之方法進行聚合，得聚合物 11.8g。

所得聚合物易溶解於 THF 及氯仿等之一般有機溶劑，數平均分子量 Mn=622,000、重量平均分子量 Mw 與數平均分子量 Mn 之分子量分布 Mw/Mn=2.72。又，由 ^{1}H-NMR 之積分值算出的聚合物中之 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯單體單元之組成爲 18.7mol%。^{1}H-NMR 光譜如圖 3、IR 光譜如圖 4、GPC 圖表如圖 6 所示。

又，將該聚合物溶解於甲苯，使其濃度爲 10wt%後，以棉紗過濾，再塗佈於聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）薄膜上，120℃下乾燥 10 小時得鑄造膜。該鑄造膜之全光線透過率爲 91.8%，拉伸破斷強度爲 42.9MPa，破斷伸度爲 2.2%，Tg 爲 242℃。如表 1 所示。薄膜具有優良全光線透過率及耐熱性。

（實施例 3）

以氮取代備有三方活栓及機械攪拌器之 1L 三口燒瓶後，氮氣下加入降冰片烯（東京化成工業公司製，23.5g，0.25mol）溶解於甲苯 27.2ml 所得之溶液及 2-乙醯氧基

甲基-5-降冰片烯（41.5g，0.25mol）。另外氮氣下於球盒內，將雙茚基錫（28.9mg，100μmol）、三（五氟苯基）硼[$B(C_6F_5)_3$]（153.6mg，300μmol）及三甲基鋁（艾德里公司製，2.0M 甲苯溶液，0.25ml，500μmol）裝入 50mL 玻璃安瓿中，以脫水甲苯 35ml 溶解後，直接自球盒取出，再將全量加入三口燒瓶中開始聚合。聚合時係以室溫進行 3 小時。途中於開始聚合後 1 小時及開始聚合後 2 小時之時間各自加入甲苯 100ml。停止反應後，將反應液注入大量甲醇中以析出聚合物，過濾洗淨後，減壓下以 80℃乾燥 5 小時，得白色粉末狀聚合物 20.2g。

所得聚合物易溶解於 THF 及氯仿等之一般有機溶劑，數平均分子量 Mn=1,018,000、重量平均分子量 Mw 與數平均分子量 Mn 之分子量分布 Mw/Mn=3.10。又，由 ^{1}H-NMR 之積分值算出的聚合物中之 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯單體單元之組成爲 29.1mol%。

（實施例 4）

除了使用降冰片烯（東京化成工業公司製，33.0g，0.35mol）溶解於甲苯 38.2ml 所得溶液及 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯（24.9g，0.15mol）以外，其他皆依實施例 3 相同方法進行聚合，得聚合物 17.9g。

所得聚合物易溶解於 THF 及氯仿等之一般有機溶劑，數平均分子量 Mn=803,000、重量平均分子量 Mw 與數平均分子量 Mn 之分子量分布 Mw/Mn=3.55。又，由 ^{1}H-

NMR 之積分值算出的聚合物中之 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯單體單元之組成爲 15.2mol%。

（實施例 5）

除了以 40℃進行聚合外，同實施例 3 之方法進行反應，得聚合物 27.5g。

所得聚合物易溶解於 THF 及氯仿等之一般有機溶劑，數平均分子量 Mn=683,000、重量平均分子量 Mw 與數平均分子量 Mn 之分子量分布 Mw/Mn=2.81。又，由 ^{1}H-NMR 之積分值算出的聚合物中之 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯單體單元之組成爲 29.9mol%。

（實施例 6）

除了使用降冰片烯（東京化成工業公司製，33.0g，0.35mol）溶解於甲苯 38.2ml 所得之溶液及 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯（24.9g，0.15mol），以 40℃進行聚合外，同實施例 3 之方法進行反應，得聚合物 29.4g。

所得聚合物易溶解於 THF 及氯仿等之一般有機溶劑，數平均分子量 Mn=597,000、重量平均分子量 Mw 與數平均分子量 Mn 之分子量分布 Mw/Mn=3.53。又，由 ^{1}H-NMR 之積分值算出的聚合物中之 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯單體單元之組成爲 16.9mol%。

（實施例 7）

除了以 50℃進行聚合外，同實施例 3 之方法進行反應，得聚合物 23.7g。

所得聚合物易溶解於 THF 及氯仿等之一般有機溶劑，數平均分子量 Mn=568,000、重量平均分子量 Mw 與數平均分子量 Mn 之分子量分布 Mw/Mn=2.64。又，由 ^{1}H-NMR 之積分值算出的聚合物中之 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯單體單元之組成爲 29.2mol%。

（實施例 8）

除了使用降冰片烯（東京化成工業公司製，33.0g，0.35mol）溶解於甲苯 38.2ml 所得之溶液及 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯（24.9g，0.15mol），以 50℃進行聚合外，同實施例 3 之方法進行反應，得聚合物 13.8g。

所得聚合物易溶解於 THF 及氯仿等之一般有機溶劑，數平均分子量 Mn=382,000、重量平均分子量 Mw 與數平均分子量 Mn 之分子量分布 Mw/Mn=2.94。又，由 ^{1}H-NMR 之積分值算出的聚合物中之 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯單體單元之組成爲 15.7mol%。

又，將該聚合物溶解於甲苯，使其濃度爲 10wt%後，以棉紗過濾，再塗佈於聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）薄膜上，以 120℃乾燥 10 小時得鑄造膜。該鑄造膜之全光線透過率爲 91.8%，拉伸破斷強度爲 63.1MPa，破斷伸度爲 5.0%，Tg 爲 260℃。如表 1 所示。薄膜具有優良全光線透過率及耐熱性。

（實施例 9）

除了以 60℃進行聚合外，同實施例 3 之方法進行反應，得聚合物 30.3g。

所得聚合物易溶解於 THF 及氯仿等之一般有機溶劑，數平均分子量 Mn=481,000、重量平均分子量 Mw 與數平均分子量 Mn 之分子量分布 Mw/Mn=2.43。又，由 ^{1}H-NMR 之積分值算出的聚合物中之 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯單體單元之組成爲 32.8mol%。

又，將該聚合物溶解於甲苯，使其濃度爲 8wt%後，使用棉紗過濾，再塗佈於聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）薄膜上，以 120℃乾燥 10 小時得鑄造膜。該鑄造膜之全光線透過率爲 91.2%，拉伸破斷強度爲 54.8MPa，破斷伸度爲 4.9%，Tg 爲 253℃。如表 1 所示。薄膜具有全光線透過率及耐熱性。

（實施例 10）

除了使用降冰片烯（東京化成工業公司製，33.0g，0.35mol）溶解於甲苯 38.2ml 所得之溶液及 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯（24.9g，0.15mol），以 60℃進行聚合外，同實施例 3 之方法進行反應，得聚合物 15.6g。

所得聚合物易溶解於 THF 及氯仿等之一般有機溶劑，數平均分子量 Mn=386,000、重量平均分子量 Mw 與數平均分子量 Mn 之分子量分布 Mw/Mn=2.82。又，由 ^{1}H-

NMR 之積分值算出的聚合物中之 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯單體單元之組成爲 15.5mol%。

（實施例 11）

氮氣下於 200mL 玻璃製聚合瓶中，混合降冰片烯（東京化成工業公司製，3.6g，0.038mol）、2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯（6.4g，0.05mol）得單體溶液。另外氮氣下於球盒內，將鎳乙醯丙酮酸鹽（艾德里公司製，4.7mg，18.5μmol）、三（五氟苯基）硼[$B(C_6F_5)_3$]（28.3mg，5.6μmol）及三甲基鋁（艾德里公司製，2.0M 甲苯溶液，0.046ml，92.5μmol）裝入 10mL 玻璃安瓿中，以脫水甲苯 5ml 溶解後，直接自球盒中取出，再將全量加入聚合瓶中開始聚合。聚合時係以室溫進行 1 小時，停止反應後，將反應液注入大量甲醇中析出聚合物，過濾洗淨後，減壓下以 60℃乾燥 5 小時，得白色粉末狀聚合物 6.4g。

所得聚合物易溶解於 THF 及氯仿等之一般有機溶劑，數平均分子量 Mn=343,000、重量平均分子量 Mw 與數平均分子量 Mn 之分子量分布 Mw/Mn=1.95。又，由 ^1H-NMR 之積分值算出的聚合物中之 2-乙醯氧基甲基-5-降冰片烯單體單元之組成爲 31.1mol%。

（比較例 1）

除了去除實施例 1 之硼[$B(C_6F_5)_3$]外，同實施例 1 之方法進行反應，結果未生成聚合物。

[表 1]

項目	規格	測定條件	實施例1	實施例2	實施例8	實施例9
DMA圖表	JIS K7244-4	測定機：Rheogel-E4000(UBM公司製) 10hz 開始溫度 =40℃　分段溫度 =2℃ 結束溫度 =300℃　升溫溫度=3℃/min				
E"℃			232	230	244	235
tan δ ℃			252	242	260	253
全光線透過率	JIS K7105	測定機：東京電色製 Automatic Haze meter	91.7	91.8	91.8	91.2
濁度 (%)	JIS K7105	測定機：東京電色製 Automatic Haze meter	0.3	1.4	0.4	0.5
拉伸彈性率 (MD) GPa	JIS K6911	測定機：島津製作所 EZ-Test 固定器間距離 ： 115mm 幅： 10mm 拉伸速度： 5mm/min	2.68	2.9	3.32	2.98
拉伸強度 (MD) MPa			37.7	42.9	63.1	54.8
拉伸延伸性 (MD) %			2.4	2.2	5.0	4.9
厚度 (μm)			30	30	55	60

產業上利用可能性

使用本發明之觸媒組成物製造之降冰片烯系共聚物因具有優良透明性、耐熱性、低吸水性、電絕緣特性等，故適用於透鏡及偏光薄膜等之光學用成形品、薄膜、輸送帶、薄膜電容器、可撓性印刷基板等之電絕緣材料、深拉包裝、輸液袋、藥液管等之醫療用容器、包鮮膜及盒子等之食品包裝成形品、電器具等之外膜、內裝板等之汽車內裝構件、簡易車庫及帳棚等之建材。

【圖式簡單說明】

圖 1 爲，實施例 1 所得之降冰片烯系共聚物之 ^{1}H-NMR 光譜。

圖 2 爲，實施例 1 所得之降冰片烯系共聚物之 IR 光譜。

圖 3 爲，實施例 2 所得之降冰片烯系共聚物之 ^{1}H-NMR 光譜。

圖 4 爲，實施例 2 所得之降冰片烯系共聚物之 IR 光譜。

圖 5 爲，實施例 1 所得之降冰片烯系共聚物之凝膠滲透色譜（GPC）之圖表。

圖 6 爲，實施例 2 所得之降冰片烯系共聚物之凝膠滲透色譜（GPC）之圖表。

七、申請專利範圍：

1. 一種觸媒組成物，其為含有使用於具有極性基之降冰片烯系共聚合之主觸媒（A）與助觸媒（B）之觸媒組成物中，

主觸媒（A）為一般式（1）：$ML_nK1_xK2_yK3_z$…（1）

（式中，M 為由周期表第 8 屬元素、第 9 屬元素及第 10 屬元素中所選出之 1 種過渡金屬，L 為含有環戊二烯環之環戊二烯基系配位基，K1、K2 及 K3 為相互不同之由氫原子；氧原子；氟、氯、溴、碘之鹵原子；碳數 1 至 20 之直鏈或具有支鏈的烷基；碳數 6 至 20 之芳基、烷基芳基或芳基烷基；羥基；碳數 1 至 20 之烷氧基；碳數 1 至 20 之具有烷基取代基的二烷基胺基或二芳基胺基；π-烯丙基；碳數 3 至 20 之取代烯丙基；乙醯丙酮酸酯基；碳數 5 至 20 之取代乙醯丙酮酸酯基；被烴基取代之矽烷基；矽取代之烴基；羧基所成群所選出之至少 1 種的陰性配位基或

由氧分子；氮分子；羰基；乙烯；醚類；腈類；酯類；胺類；路易斯鹽基；芳香族烴；環狀不飽和烴所成群所選出之至少 1 種的中性配位基，n 為 0 至 2 之整數，x 為 0 至 2 之整數，y＝0，z＝0）所表示之錯合物，

助觸媒（B）為與主觸媒（A）反應可生成陽離子性過渡金屬化合物之化合物（a）。

2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組成物，其中主觸媒（A）之一般式（1）中之 K1 為由氫原子；氧原子；氟

、氯、溴、碘之鹵原子；甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、t-丁基、異丁基、辛基、2-乙基己基；苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基；羥基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基；苯氧基、甲基苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、萘基氧基；二甲基胺基、二乙基胺基、二（n-丙基）胺基、二（異丙基）胺基、二（n-丁基）胺基、二（t-丁基）胺基、二（異丁基）胺基、二苯基胺基、甲基苯基胺基；π-烯丙基；碳數 3 至 20 之取代烯丙基；乙醯丙酮酸酯基；三甲基矽烷基；（三甲基矽烷基）甲基；羧基所成群所選出之至少 1 個的陰性配位基，或

由氧分子；氮分子；羰基；乙烯；二乙基醚；四氫呋喃；乙腈、苯腈；乙基苯甲酸酯；三乙基胺、2,2-聯二吡啶、菲繞啉；亞碸類、異氰化物類、膦（Phosphinic）類、膦酸（Phosphonic acid）類；硫氰酸鹽類；苯、甲苯及二甲苯、環庚三烯、環辛二烯、環辛三烯、環辛四烯或此等之衍生物所成群所選出之至少 1 種的中性配位基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組成物，其中主觸媒（A）中之一般式（1）之 L 為環戊二烯基、茚基、芴基，及該些之氫原子被取代基所取代之取代環戊二烯衍生物之任一者，又

取代基為由碳數 1 至 20 之烴基、三甲基矽烷基、鹵原子或，R 為碳數 1 至 12 之烴基之 RO 基、RCO 基、ROCO 基、RCOO 基、R_2N 基、R_2NCO 基、NC 基、RS 基、RCS 基、RSO 基、R_2S 基所成群所選出之至少 1 個之基，存在複

數個 R 時，其可為相同或相異者，

n 為 0 或 2。

4. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組成物，其中主觸媒（A）中之一般式（1）之 L 為由環戊二烯基、具有 1～5 個甲基之環戊二烯基、苯基環戊二烯基、苄基環戊二烯基、茚基所成群所選出之至少 1 個之取代環戊二烯衍生物，

n 為 0 或 2，

K1 為由乙醯丙酮酸酯基或碳數 5～20 之取代乙醯丙酮酸酯基所成群所選出之至少 1 個之基，

x 為 0 或 2。

5. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組成物，其中主觸媒（A）為，一般式（1）之 M 為鎳。

6. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組成物，其中助觸媒（B）含有有機鋁（b），有機鋁（b）為一般式（b）：

$AlR^aR^bR^c\cdots$（b）

（式中，R^a 及 R^b 為相同或相異之碳數 1 至 10 之烴基或氫原子，R^c 為碳數 1 至 10 之烴基，但 R^c 可與上述 R^a 或 R^b 相同或相異）所表示之有機鋁化合物。

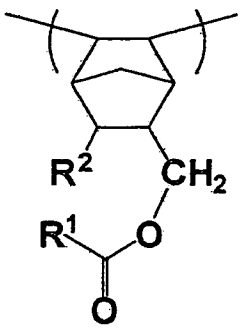
7. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組成物，其中助觸媒（B）含有膦系配位基（c）。

8. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組成物，其中化合物（a）為由三（五氟苯基）硼、三苯甲基－及 N,N'－二甲基苯銨－四（五氟苯基）硼酸鹽中所選出之至少 1 種以

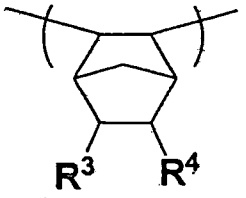
上化合物。

9. 一種降冰片烯系共聚物之製造方法，其為使含有至少供應一般式（2）所表示之單體單元的單體，與供應一般式（3）所表示之單體單元的單體之單體成份，以如申請專利範圍第 1 項之觸媒組成物進行聚合之降冰片烯系共聚物之製造方法，其中，供應一般式（2）所表示之單體單元的單體，於單體成份中之含量為 10～80 莫耳%，聚合溫度為－100～150℃，聚合時間為 1 分鐘～1000 小時之範圍，

[化3]



···· 一般式 (2)



···· 一般式 (3)

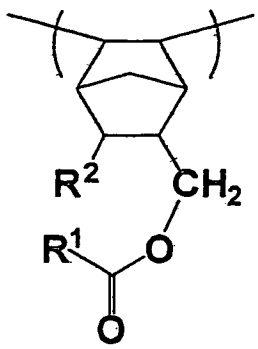
（式中，R^1 為碳數 1 至 10 之烷基，R^2、R^3 及 R^4 為可相異之氫原子或碳數 1 至 10 之烷基）。

10. 一種降冰片烯系共聚物，其為藉由如申請專利範圍第 9 項之製造方法而得，其為含有下述一般式（2）及（3）所表示之單體單元，數平均分子量（Mn）為 300,000 至 2,000,000，

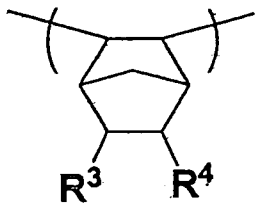
（式中，R^1 為碳數 1 至 10 之烷基，R^2、R^3 及 R^4 為可相

異之氫原子或碳數 1 至 10 之烷基）

[化3]



···· 一般式 (2)



···· 一般式 (3)

。

11. 如申請專利範圍第 10 項之降冰片烯系共聚物，其為僅由一般式（2）及（3）所表示之單體單元形成。

12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之降冰片烯系共聚物，其中重量平均分子量（Mw）與數平均分子量（Mn）之分子量分布（Mw/Mn）為 1.0 至 4.0。

13. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之降冰片烯系共聚物，其中一般式（2）之 R^1 為甲基。

14. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之降冰片烯系共聚物，其中一般式（2）之 R^1 及一般式（3）之 R^3 及 R^4 為氫原子。

15. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之降冰片烯系共聚物，其中一般式（2）所表示之單體單元之含量為 10 至 70 莫耳%。

16. 一種耐熱性薄膜，其為將如申請專利範圍第 10

修正頁(本)
年 月 日

或 11 項之共聚物薄膜成形所得。

圖1

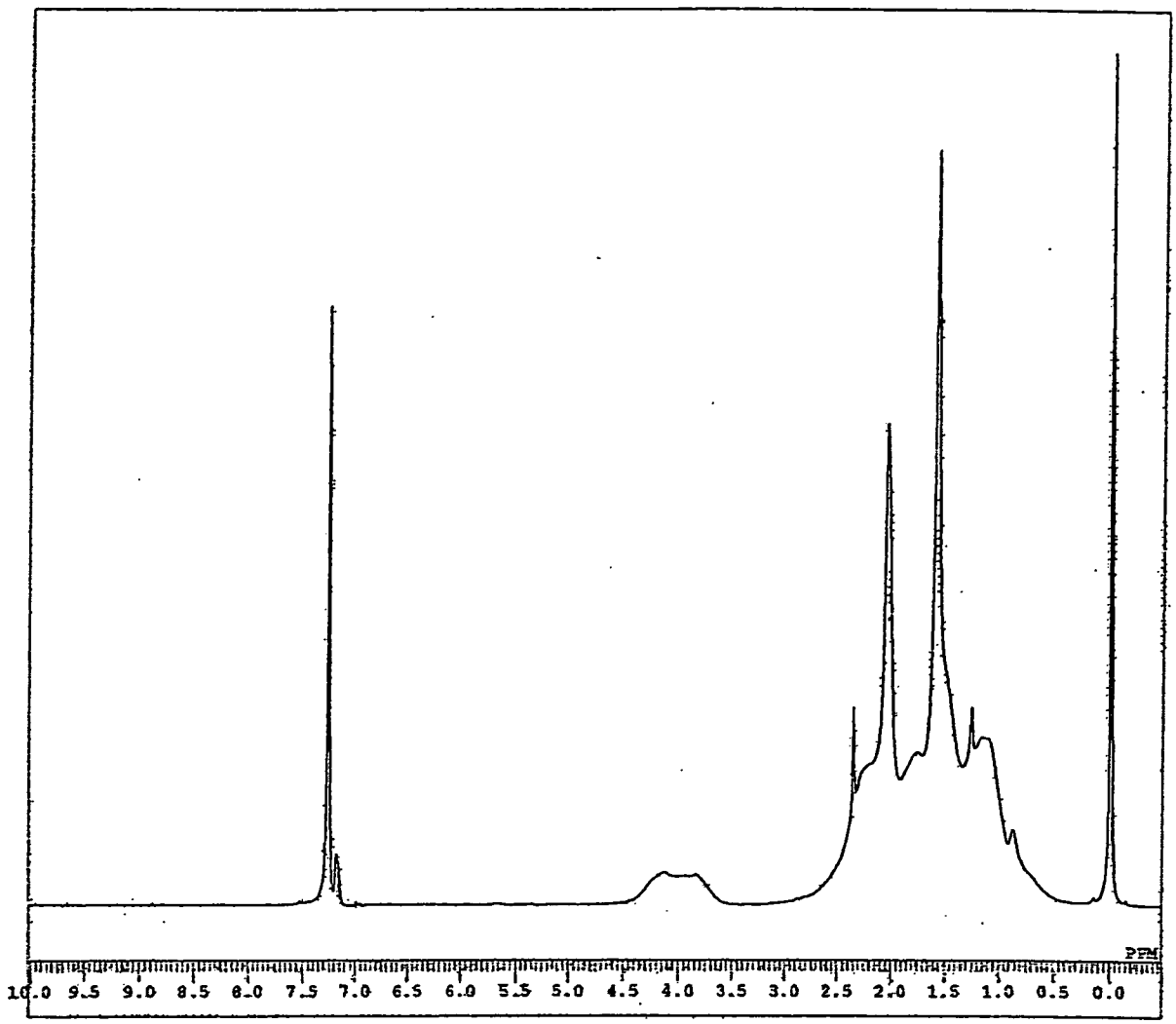

PPM
10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0

圖2

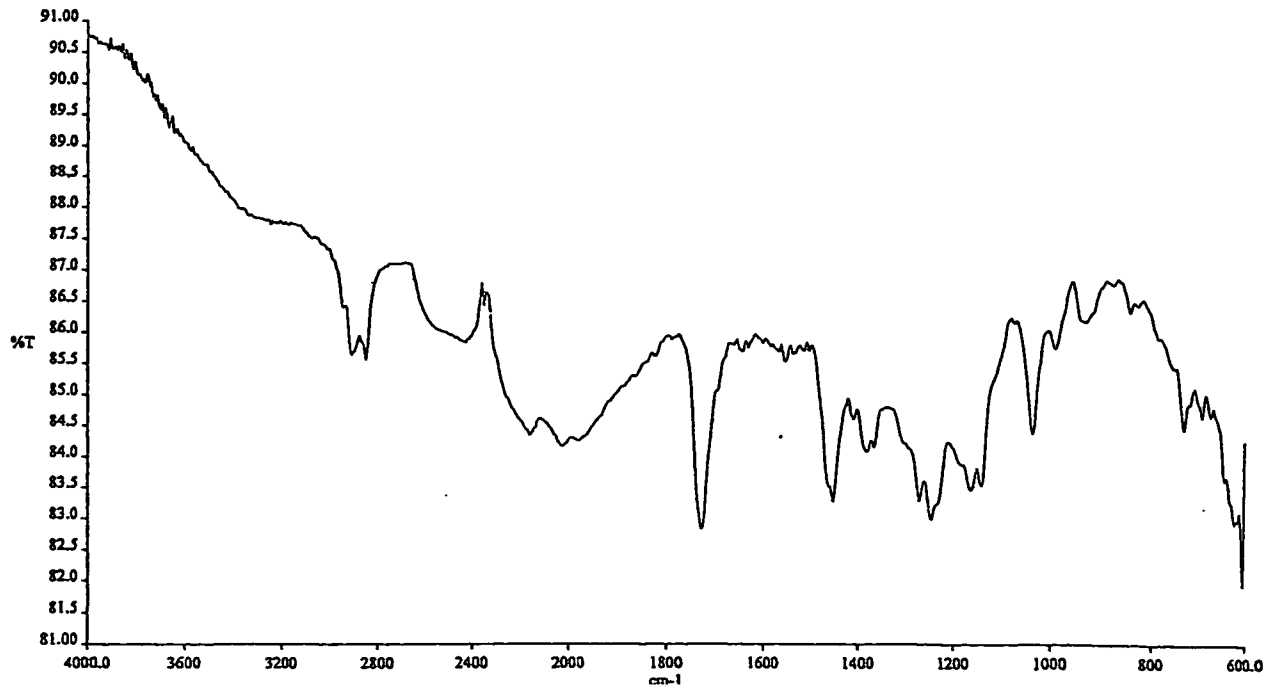

%T
91.00 90.5 90.0 89.5 89.0 88.5 88.0 87.5 87.0 86.5 86.0 85.5 85.0 84.5 84.0 83.5 83.0 82.5 82.0 81.5 81.00
4000.0 3600 3200 2800 2400 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600.0
cm-1

圖3

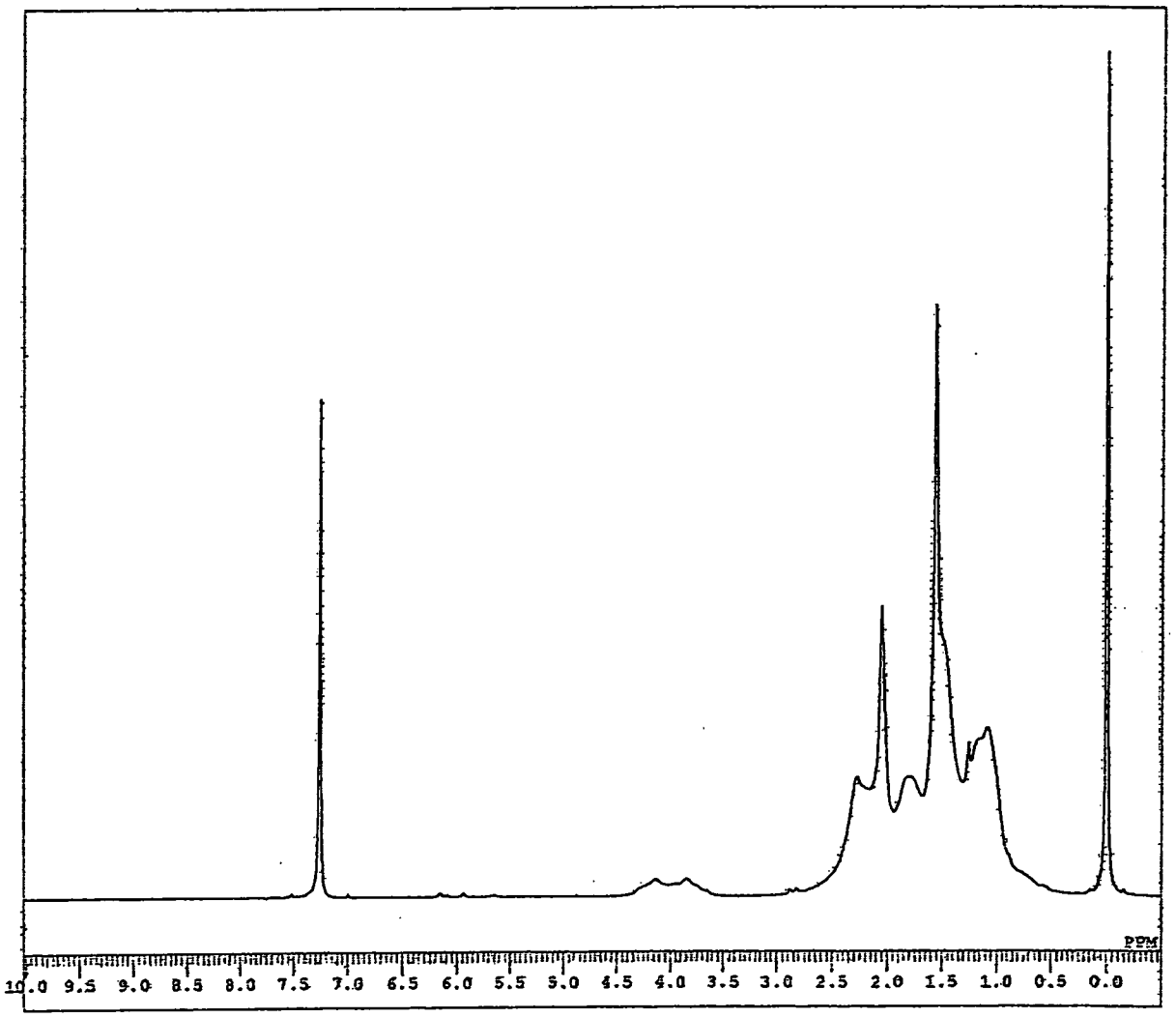

PPM
10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0

圖4

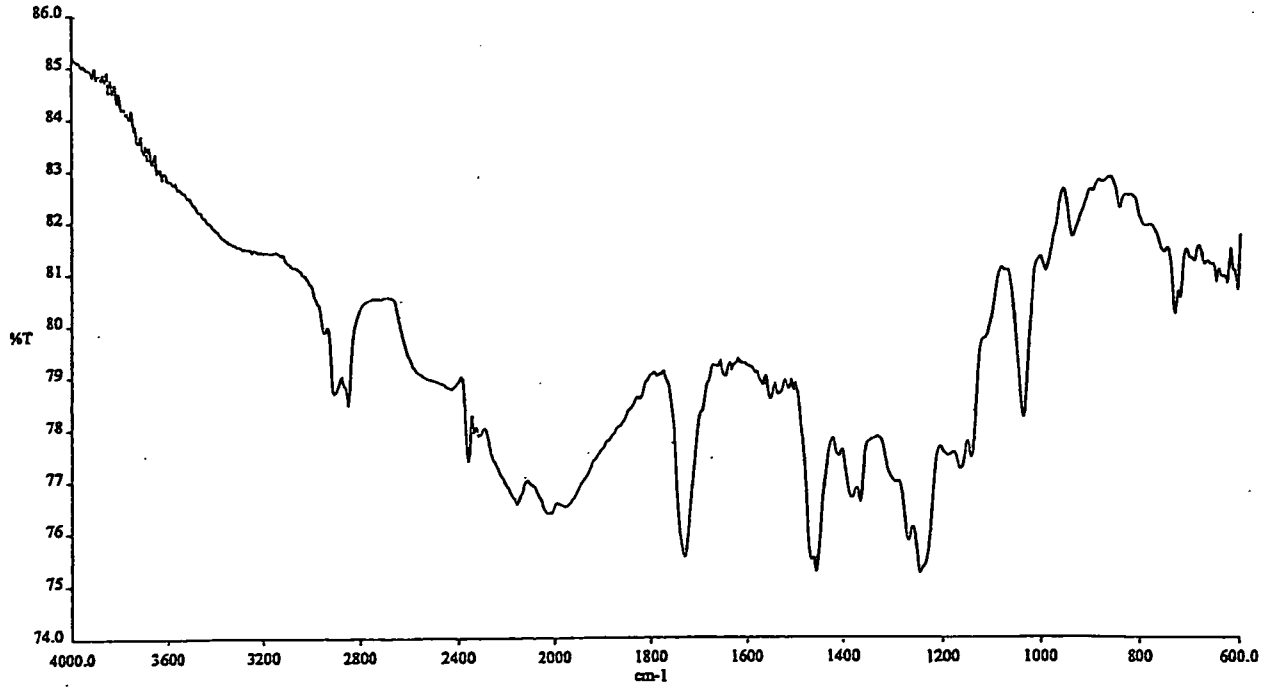
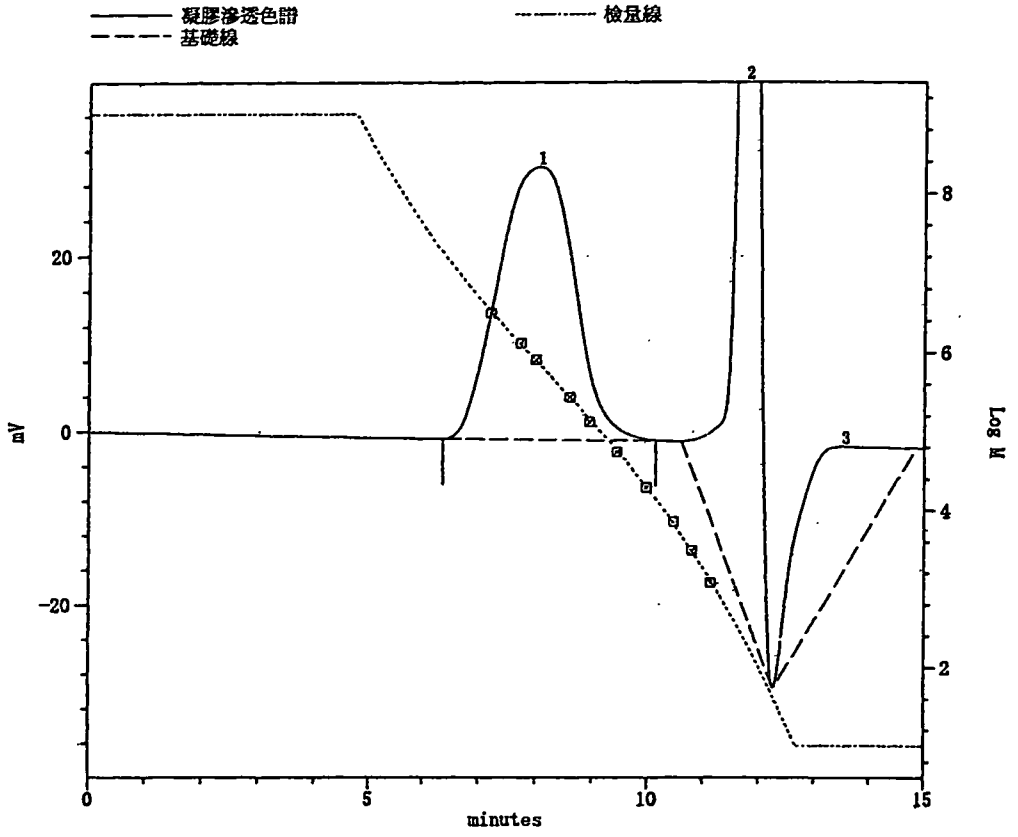

%T
86.0 85 84 83 82 81 80 79 78 77 76 75 74.0
4000.0 3600 3200 2800 2400 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600.0
cm-1

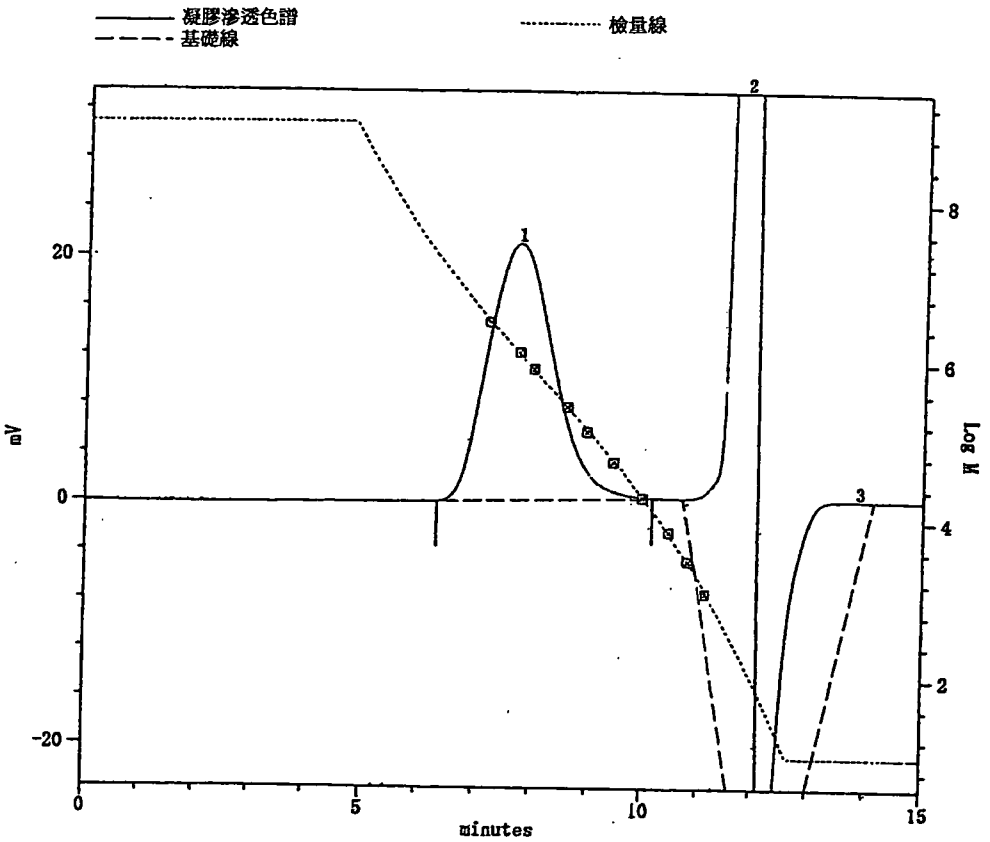
圖5



檢量線式
3 次式

$$\text{Log } M = (2.015202E+1) - (3.737739E+0)T^1 + (3.621650E-1)T^2 - (1.472937E-2)T^3$$

圖6



檢量線式
3 次式

$$\text{Log } M = (2.015202E+1) - (3.737739E+0)T^{1} + (3.621650E-1)T^{2} - (1.472937E-2)T^{3}$$