



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 36 879 T2** 2007.06.21

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 827 975 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 36 879.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 114 668.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.08.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.03.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.11.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.06.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 61/08** (2006.01)

C08G 85/00 (2006.01)

B01D 39/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

24129496 23.08.1996 JP

(73) Patentinhaber:

Nippon Zeon Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

Kohara, Teiji, Miyamae-ku, Kawasaki-shi, JP;

Murakami, Toshihide, Shinagawa-ku, Tokyo, JP

(54) Bezeichnung: **Polymer auf Basis von Cycloolefin und Verfahren zu seiner Herstellung**

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 eingelegt, 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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polymer auf Cycloolefinbasis mit sehr geringem Gehalt an Fremdmaterialien und einen Formgegenstand, erhalten unter Verwendung des Polymers auf Cycloolefinbasis. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers auf Cycloolefinbasis mit sehr geringem Gehalt an Fremdmaterialien.

[0002] Eine integrierte Schaltung (IC) ist eine elektronische Schaltung, die mit einer großen Zahl an Transistoren, Widerständen, Kondensatoren usw. auf der Oberfläche eines Siliciumwafers von mehreren Quadratmillimetern versehen ist. Mit dem neuerdings zunehmenden Bedarf an elektronischen Instrumenten mit weiter verbesserter Leistung und kleinerer Größe wird der Integrationsgrad der IC zunehmend hoch und die IC entwickelt sich über LSI zu Super-LSI und VLSI (Ultra-LSI). Bei der LSI und Super-LSI werden die erforderlichen Schaltungen durch Drucken der Schaltkreise auf einen Siliciumwafer unter Verwendung eines photoempfindlichen Resists oder dgl. und dann anschließend Anwenden der Behandlungen der Oberflächenoxidation, des Ätzens durch Chemikalien, Dotierens, Dampfabscheidens, der Ultraschallreinigung usw. gebildet. Mit dem zunehmend hohen Integrationsgrad der IC nimmt die Breite der Schaltungen ab, bis sie so gering wie die Größenordnung unter einem Mikron ist. Folglich beeinträchtigen, wenn Verunreinigungen, insbesondere winzige Teilchen, auf der Oberfläche des Siliciumwafers vorhanden sind, sie nachteilig die Widerstandspannungseigenschaft des Oxidfilms der LSI und das Ausmaß des Einflusses ist zunehmend groß, da der Integrationsgrad zunimmt. Daher wird zum Beispiel hochreines Wasser mit sehr geringem Gehalt an winzigen teilchenförmigen Fremdmaterialien im Reinigungsschritt verwendet.

[0003] Jedoch weisen die Ätzbehandlung mit Chemikalien und die Reinigung mit hochreinem Wasser, die gewöhnlich durch Legen des Siliciumwafers in einen Träger genannten Kunststoffbehälter und Eintauchen in eine Ätzflüssigkeit oder hochreines Wasser durchgeführt werden, ein Problem insofern auf, als winzige teilchenförmige Substanzen aus dem Träger selbst erzeugt werden. So wurden diese Kunststoffbehälter bis jetzt unter Verwendung von Fluorharzen, wie PFA, Polypropylen oder ähnlichen Harzen, hergestellt, die ausgezeichnete Chemikalienbeständigkeit aufweisen, aber diese Harze weisen Nachteile insofern auf, als sie zum Erzeugen von winzigen teilchenförmigen Fremdmaterialien bei Kontaktieren mit dem Siliciumwafer durch ihre geringe Oberflächenhärte neigen, und dass sie nicht zufriedenstellende Formgenauigkeit und Oberflächenglätte zum Zeitpunkt des Formens ergeben.

[0004] Als Maßnahme zum Lösen solcher Probleme offenbart JP-A-7-126434 einen Behandlungsbehälter zur Verwendung bei den Herstellungsschritten von Halbleitern, der ein thermoplastisches Harz vom Norbornentyp verwendet. Jedoch zeigt der Behälter auch die Erzeugung von winzigen teilchenförmigen Fremdmaterialien zum Zeitpunkt der Ultraschallreinigung usw. und kann daher nicht als vollständig zufriedenstellend angesehen werden.

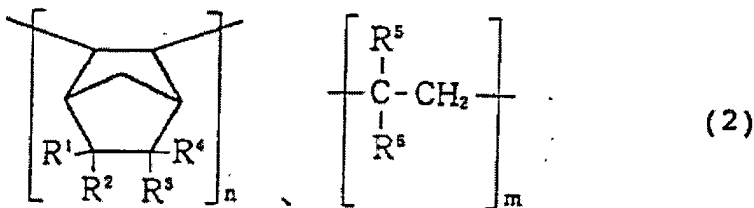
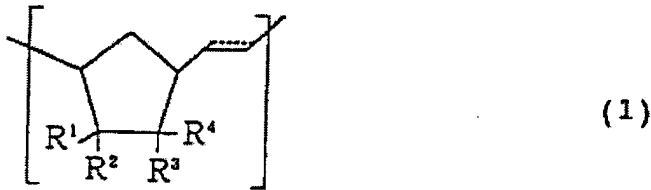
[0005] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ein Formmaterial, umfassend ein Cycloolefinpolymer mit sehr geringem Gehalt an Fremdmaterialien, einen Formgegenstand, erhalten unter Verwendung des Polymers auf Cycloolefinbasis, und ein Verfahren zur Herstellung des Polymers auf Cycloolefinbasis bereitzustellen.

[0006] Nach umfassenden Untersuchungen zum Überwinden der Probleme des Stands der Technik haben die in der vorliegenden Anmeldung genannten Erfinder ein Kunststoffgehäuse für einen Träger gefunden, das sehr geringe Fremdmaterialien erzeugt, auch wenn es zur chemischen Behandlung und Ultraschallreinigung verwendet wird, unter Verwendung eines Polymers auf Cycloolefinbasis, in dem der Gehalt an Fremdmaterialien mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 µm oder mehr verringert wurde. Außerdem können, wenn zur Herstellung verschiedener Formkörper durch Spritzformen und andere Maßnahmen das Polymer auf Cycloolefinbasis verwendet wird, Formgegenstände erhalten werden, die ausgezeichnete Formbeständigkeit und Formgenauigkeit aufweisen und sehr glatte Oberfläche aufweisen. Demgemäß kann die Verwendung des Harzes auf jene Fachgebiete ausgedehnt werden, bei denen ein insbesondere hoher Grad an Oberflächenglätte erforderlich ist. Solche Polymere auf Cycloolefinbasis mit sehr geringem Gehalt an winzigen Fremdmaterialien können leicht zum Beispiel durch Filtern des Polymers im Zustand einer Lösung durch ein Filter erhalten werden, das eine Einfangfunktion, basierend auf elektrischen Ladungen, aufweist.

[0007] In der vorliegenden Erfindung beziehen sich die „Fremdmaterialien“ auf Verunreinigungen (Kontaminationen), Katalysatorrückstände, Gele und ähnliche Substanzen, die als winzige teilchenförmige Substanzen, faserförmige Substanzen usw. eingemischt wurden, ohne dass sie mit dem Cycloolefin-enthaltenden Polymer verträglich sind. Der Gehalt der Fremdmaterialien mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 µm oder mehr bezieht sich auf den Wert, bestimmt mit einer 1,5 gew.-%igen Toluollösung des Polymers unter Verwendung eines

Mikroteilchendetektors mit Lichtstreuverfahren.

[0008] Die vorliegende Erfindung wurde basierend auf diesen Feststellungen vollendet. Gemäß der vorliegenden Erfindung werden bereitgestellt: ein Formmaterial, umfassend ein Polymer auf Cycloolefinbasis, das eine durch die Formel (1) oder die Formel (2) dargestellte Wiederholungseinheit aufweist



wobei R^1 bis R^4 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Kohlenwasserstoffrest, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, einen Esterrest, einen Alkoxyrest, eine Cyanogruppe, eine Amidogruppe, eine Imidogruppe oder Silylgruppe oder einen mit einem polaren Rest (das heißt einem Halogenatom, einer Hydroxygruppe, einer Estergruppe, einem Alkoxyrest, einer Cyanogruppe, einer Amidogruppe, einer Imidogruppe oder einer Silylgruppe) substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeuten, mit der Maßgabe, dass zwei oder mehrere R^1 bis R^4 miteinander kombiniert sein können, um eine ungesättigte Bindung, einen einzelnen Ring oder Mehrfachring zu bilden, wobei der einzelne Ring oder Mehrfachring eine Doppelbindung aufweisen kann oder einen aromatischen Ring bilden kann, und R^1 zusammen mit R^2 oder R^3 zusammen mit R^4 einen Alkylidenrest bilden kann; R^5 und R^6 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest oder Arylrest bedeuten;

das Symbol \equiv der Hauptkette eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung oder -Doppelbindung bedeutet; und

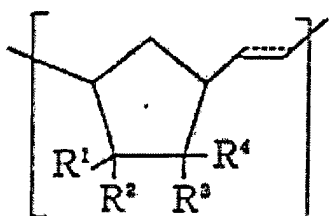
n und m durch die mathematischen Ausdrücke $n + m = 1$, $n = 0,2$ bis 1 und $m = 0$ bis $0,8$ beschriebene Zahlen sind;

einer in Decalin bei 80°C bestimmten Grenzviskosität $[\eta]$ von $0,01$ bis 20 dl/g und einem Gehalt an Fremdmaterialien mit einem Teilchendurchmesser von $0,5 \mu\text{m}$ oder mehr von 3×10^4 Teilchen/g oder weniger,

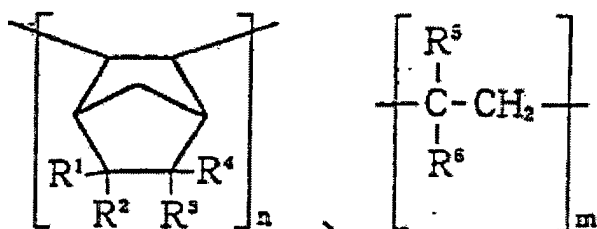
ein Verfahren zur Herstellung eines Formmaterials, umfassend ein Polymer auf Cycloolefinbasis mit einer in Decalin bei 80°C bestimmten Grenzviskosität $[\eta]$ von $0,1$ bis 20 dl/g und einem Gehalt an Fremdmaterialien mit einem Teilchendurchmesser von $0,5 \mu\text{m}$ oder mehr von 3×10^4 Teilchen/g oder weniger, welches die Schritte des Filtrierens einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel eines Polymer auf Cycloolefinbasis mit einer durch die Formel (1) oder die Formel (2) dargestellten Wiederholungseinheit durch einen mechanischen Filter, und dann des Filtrierens der Lösung durch einen Filter, der eine auf elektrischen Ladungen basierende Einfangfunktion aufweist, umfasst, und wobei das Filtrat nach der Filtration einer Behandlung unterzogen wird, die Pelletisieren unter kontrollierten Reinheitsbedingungen von Klasse 1000 oder besser einschließt, und ein Formgegenstand, erhalten durch Formen des Formmaterials.

Polymer auf Cycloolefinbasis

[0009] Das Polymer auf Cycloolefinbasis des erfindungsgemäßen Formmaterials ist ein Polymer, das eine durch die Formel (1) oder Formel (2) dargestellte Wiederholungseinheit aufweist.



(1)



(2)

[0010] wobei R^1 bis R^4 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Kohlenwasserstoffrest, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, einen Esterrest, einen Alkoxyrest, eine Cyanogruppe, eine Amidogruppe, eine Imidogruppe oder Silylgruppe oder einen mit einem polaren Rest (das heißt einem Halogenatom, einer Hydroxygruppe, einer Estergruppe, einem Alkoxyrest, einer Cyanogruppe, einer Amidogruppe, einer Imidogruppe oder einer Silylgruppe) substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeuten, mit der Maßgabe, dass zwei oder mehrere R^1 bis R^4 miteinander kombiniert sein können, um eine ungesättigte Bindung, einen einzelnen Ring oder Mehrfachring zu bilden, wobei der einzelne Ring oder Mehrfachring eine Doppelbindung aufweisen kann oder einen aromatischen Ring bilden kann, und R^1 zusammen mit R^2 oder R^3 zusammen mit R^4 einen Alkylidenrest bilden kann;

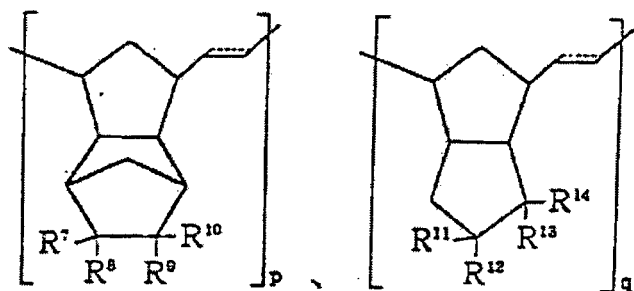
R^5 und R^6 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest oder Arylrest bedeuten;

das Symbol \equiv eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung oder -Doppelbindung bedeutet;

und

n und m durch die mathematischen Ausdrücke $n + m = 1$, $n = 0,2$ bis 1 und $m = 0$ bis 0,8 beschriebene Zahlen sind.

[0011] Ein bevorzugtes Beispiel des Polymers auf Cycloolefinbasis mit der Wiederholungseinheit (1) ist ein durch Ringöffnung erhaltenes Polymer oder Copolymer von Monomeren vom Norbornentyp mit einer durch die Formel (3) dargestellten Wiederholungseinheit



(3)

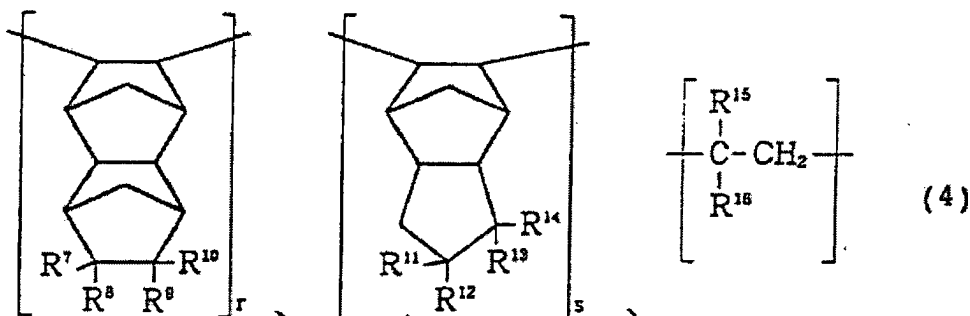
wobei R^7 bis R^{10} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Kohlenwasserstoffrest, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine Estergruppe, einen Alkoxyrest, eine Cyanogruppe, eine Amidogruppe, eine Imidogruppe oder eine Silylgruppe oder einen mit einem polaren Rest (das heißt einem Halogenatom, einer Hydroxygruppe, einer Estergruppe, einem Alkoxyrest, einer Cyanogruppe, einer Amidogruppe, einer Imidogruppe oder einer Silylgruppe) substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeuten, mit der Maßgabe, dass zwei oder mehrere Reste R^7 bis R^{10} miteinander kombiniert sein können, um eine ungesättigte Bindung, einen einzelnen Ring oder Mehrfachring zu bilden, wobei der einzelne Ring oder Mehrfachring eine Doppelbindung aufweisen kann oder einen aromatischen Ring bilden kann, und R^7 zusammen mit R^8 oder R^9 zusammen mit R^{10} einen Alkylidenrest bilden können; vorzugsweise stellen R^7 bis R^{10} jeweils ein Wasserstoffatom, einen C_1 - C_6 -Alkylrest oder C_1 - C_6 -Alkylidenrest dar oder zwei oder mehrere R^7 bis R^{10} kombinieren miteinander, wobei sie einen Cyclohexanring, Cyclopentanring, Norbornenring oder Benzohring bilden;

R^{11} bis R^{14} entsprechen jeweils den vorstehenden Resten R^7 bis R^{10} und weisen die gleichen Bedeutungen wie R^7 bis R^{10} auf;

p und q sind durch die mathematischen Ausdrücke $p + q = 1$, $p = 0$ bis 1 und $q = 0$ bis 1 beschriebene Zahlen; und

das Symbol --- stellt eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung oder -Doppelbindung dar.

[0012] Ein bevorzugtes Beispiel eines Polymers auf Cycloolefinbasis mit der Wiederholungseinheit (2) ist ein Additionspolymer oder Copolymer von Monomeren vom Norbornen-Typ mit einer durch die Formel (4) dargestellten Wiederholungseinheit



wobei R^7 bis R^{10} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Kohlenwasserstoffrest, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine Estergruppe, einen Alkoxyrest, eine Cyanogruppe, eine Amidogruppe, eine Imidogruppe oder eine Silylgruppe oder einen mit einem polaren Rest (das heißt einem Halogenatom, einer Hydroxygruppe, einer Estergruppe, einem Alkoxyrest, einer Cyanogruppe, einer Amidogruppe, einer Imidogruppe oder einer Silylgruppe) substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeuten, mit der Maßgabe, dass zwei oder mehrere Reste R^7 bis R^{10} miteinander kombiniert sein können, um eine ungesättigte Bindung, einen einzelnen Ring oder Mehrfachring zu bilden, wobei der einzelne Ring oder Mehrfachring eine Doppelbindung aufweisen kann oder einen aromatischen Ring bilden kann, und R^7 zusammen mit R^8 oder R^9 zusammen mit R^{10} einen Alkylidenrest bilden können; vorzugsweise stellen R^7 bis R^{10} jeweils ein Wasserstoffatom, einen C_1 - C_6 -Alkylrest oder C_1 - C_6 -Alkylidenrest dar oder zwei oder mehrere R^7 bis R^{10} kombinieren miteinander, wobei sie einen Cyclohexanring, Cyclopentanring, Norbornenring oder Benzolring bilden;

R^{11} bis R^{14} entsprechen jeweils den vorstehenden Resten R^7 bis R^{10} und weisen die gleichen Bedeutungen wie R^7 bis R^{10} auf;

r , s und t sind durch die mathematischen Ausdrücke $r + s + t = 1$, $r + s = 0,2 - 1$ (vorzugsweise $0,4 - 1$, stärker bevorzugt $0,7 - 1$), $t = 0 - 0,8$ (vorzugsweise $0 - 0,6$, stärker bevorzugt $0 - 0,3$), $r = 0,2 - 1$ und $s = 0,2 - 1$ beschriebene Zahlen; und

R^{15} und R^{16} stellen jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest oder Arylrest, vorzugsweise ein Wasserstoffatom, einen C_1 - C_6 -Alkylrest oder C_6 - C_{10} -Arylrest, stärker bevorzugt ein Wasserstoffatom, dar.

(A) Durch die Formel (1) dargestelltes Polymer auf Cycloolefinbasis (i)

[0013] Unter den Polymeren auf Cycloolefinbasis der vorliegenden Erfindung kann das durch die Formel (1), vorzugsweise die Formel (3), dargestellte Polymer auf Cycloolefinbasis (i) durch Unterziehen mindestens einer Art von Cycloolefinmonomer der Formel (5)



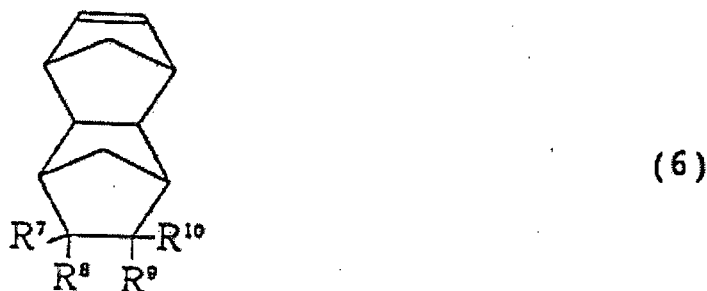
wobei R^1 bis R^4 die für die Formel (1) angegebene Bedeutung haben, einer Ringöffnungspolymerisation oder Copolymerisation und falls erforderlich und gewünscht, Unterziehen des erhaltenen Produkts einer Hydrierung erhalten werden. Das ringöffnende Polymer oder Copolymer weist eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ($C=C$) in der Hauptkette auf. Wenn das ringöffnende Polymer oder Copolymer einer Hydrierung unterzogen wird, wird die Doppelbindung in der Hauptkette hydriert, wobei eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung gebildet wird. In diesem Fall sind, wenn das Verhältnis der Hydrierung nicht 100% erreicht, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung und die -Doppelbindung zusammen vorhanden. Das Symbol --- stellt sowohl das nicht hydrierte Produkt, das hydrierte Produkt als auch das teilweise hydrierte Produkt dar.

[0014] Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung der Hauptkette kann bis zu einem Hydrierungsverhältnis von 95% oder mehr hydriert werden. Wenn eine nicht konjugierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in der Seitenkette vorhanden ist, wird sie zum Zeitpunkt der Hydrierung der Doppelbindung der Hauptkette ebenfalls ähnlich hydriert. Wenn ein aromatischer Ring in der Seitenkette vorhanden ist, kann die Kohlenstoff-Koh-

lenstoff-Doppelbindung der Hauptkette selektiv hydriert werden, wobei der aromatische Ring nicht hydriert verbleibt, oder in einer anderen Ausführungsform können die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung der Hauptkette und die konjugierte Doppelbindung des aromatischen Rings gleichzeitig hydriert werden, um den aromatischen Ring ebenfalls durch die Hydrierung zu sättigen.

(A-1) Cycloolefinmonomer

[0015] Das Cycloolefinmonomer in der vorliegenden Erfindung ist ein Monomer vom Norbornentyp der vorstehend genannten Formel (5). Bevorzugte Cycloolefinmonomere können zum Beispiel durch die Formel (6) dargestellte Monomere vom Norbornen-Typ sein



wobei R^7 bis R^{10} die in der Formel (3) angegebene Bedeutung haben und der Formel (7)



wobei R^{11} bis R^{14} die in der Formel (3) angegebene Bedeutung haben.

[0016] Spezielle Beispiele solcher Cycloolefinmonomere, die verwendet werden können, schließen bekannte Monomere ein, die in JP-A-227424, JP-A-2-276842, JP-A-5-97719, JP-A-7-41550 und JP-A-8-72210 offenbart sind. Insbesondere können die folgenden Cycloolefinmonomere als Beispiele aufgeführt werden:

Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-Derivate, Tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen-Derivate, Hexachlor[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecen-Derivate, Octacyclo[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-docosen-Derivate, Pentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-hexadecen-Derivate, Heptacyclo-5-eicosen-Derivate, Heptacyclo-5-heneicosen-Derivate, Tricyclo[4.4.0.1^{2,5}]-3-decen-Derivate, Tricyclo[4.4.0.1^{2,5}]-3-undecen-Derivate, Pentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecen-Derivate, Pentacyclopentadecadien-Derivate, Pentacyclo[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-pentadecen-Derivate, Heptacyclo[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-eicosen-Derivate, Nonacyclo[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-pentacosen-Derivate, Pentacyclo[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-hexadecen-Derivate, Heptacyclo[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-heneicosen-Derivate, Nonacyclo[10.10.1.1.1^{5,8}.1^{12,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}]-5-hexecosen-Derivate, 1,4-Methano-1,4,4a,9a-tetrahydrofluoren-Derivate, 1,4-Methano-1,4,4a,5,10,10a-hexahydroanthracen-Derivate und Cyclopentadienacenaphylen-Addukte.

[0017] Spezifischere Beispiele schließen Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-Derivate, wie Bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 6-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5,6-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en, 1-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en, 6-Ethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en, 6-n-Butylbicyclo[2.2.1]hept-2-en, 6-Isobutylbicyclo[2.2.1]hept-2-en und 7-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en; Tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen-Derivate, wie Tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Methyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Ethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Propyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Butyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Isobutyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Hexyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Cyclohexyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Stearyl-tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 5,10-Dimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 2,10-Dimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8,9-Dimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen,

lo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Ethyl-9-methyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 11,12-Dimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 2,7,9-Trimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 9-Ethyl-2,7-dimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 9-Isobutyl-2,7-dimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 9,11,12-Trimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 9-Ethyl-11,12-dimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 9-Isobutyl-11,12-dimethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 5,8,9,10-Tetramethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Ethyliden-9-methyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Ethyliden-9-ethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Ethyliden-9-isopropyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Ethyliden-9-butyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-n-Propylidentetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-n-Propyliden-9-methyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-n-Propyliden-9-ethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-n-Propyliden-9-isopropyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-n-Propyliden-9-butyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Isopropylidentetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Isopropyliden-9-methyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Isopropyliden-9-ethyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Isopropyliden-9-isopropyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Isopropyliden-9-butyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Chlortetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Bromtetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Fluortetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen und 8,9-Dichlortetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen; Hexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecen-Derivate, wie Hexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecen, 12-Methylhexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecen, 12-Ethylhexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecen, 12-Isobutylhexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecen und 1,6,10-Trimethyl-12-isobutylhexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecen; Octacyclo[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-docosen-Derivate, wie Octacyclo[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-docosen, 15-Methyloctacyclo[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-docosen und 15-Ethyloctacyclo[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-docosen; Pentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-hexadecen-Derivate, wie Pentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-hexadecen, 1,3-Dimethylpentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-hexadecen, 1,6-Dimethylpentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-hexadecen und 15,16-Dimethylpentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-hexadecen; Heptacyclo-5-eicosen-Derivate oder Heptacyclo-5-heneicosen-Derivate, wie Heptacyclo[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-eicosen und Heptacyclo[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-heneicosen; Tricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-3-decen-Derivate, wie Tricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-3-decen, 2-Methyltricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-3-decen und 5-Methyltricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-3-decen; Tricyclo[4.4.0.1^{2,5}]-3-undecen-Derivate, wie Tricyclo[4.4.0.1^{2,5}]-3-undecen und 10-Methyltricyclo[4.4.0.1^{2,5}]-3-undecen; Pentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecen-Derivate, wie Pentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecen, 1,3-Dimethylpentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecen, 1,6-Dimethylpentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecen und 14,15-Dimethylpentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecen; solche Dienverbindungen, wie Pentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4,10-pentadecadien; Pentacyclo[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-pentadecen-Derivate, wie Pentacyclo[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-pentadecen und methylsubstituiertes Pentacyclo[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-pentadecen; Heptacyclo[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-eicosen-Derivate, wie Heptacyclo[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-eicosen und dimethylsubstituiertes Heptacyclo[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-eicosen; Nonacyclo[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-pentacosen-Derivate, wie Nonacyclo[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-pentacosen und trimethylsubstituiertes Nonacyclo[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-pentacosen; Pentacyclo[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-hexadecen-Derivate, wie Pentacyclo[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-hexadecen, 11-Methylpentacyclo[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-hexadecen, 11-Ethylpentacyclo[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-hexadecen und 10,11-Dimethylpentacyclo[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-5-hexadecen; Heptacyclo[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-heneicosen-Derivate, wie Heptacyclo[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-heneicosen, 15-Methylheptacyclo[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-heneicosen und Trimethylheptacyclo[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-heneicosen; Nonacyclo[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{13,22}.0^{15,20}]-6-hexacosen-Derivate, wie Nonacyclo[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{13,22}.0^{15,20}]-6-hexacosen; Pentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4,11-pentadecadien, methylsubstituiertes Pentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4,11-pentadecadien, methylsubstituiertes Pentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4,11-pentadecadien, dimethylsubstituiertes Pentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4,11-pentadecadien, trimethylsubstituiertes Pentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4,11-pentadecadien, trimethylsubstituiertes Pentacyclo[4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}]-3-pentadecen, Pentacyclo[4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}]-3,10-pentadecadien, methylsubstituiertes Pentacyclo[4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}]-3,10-pentadecadien, dimethylsubstituiertes Pentacyclo[4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}]-3,10-pentadecadien, trimethylsubstituiertes Pentacyclo[4.7.0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}]-3,10-pentadecadien, methylsubstituiertes Heptacyclo[7.8.0.1^{3,6}.0^{2,7}.1^{10,17}.0^{11,16}.1^{12,15}]-4-eicosen, tetramethylsubstituiertes Heptacyclo[7.8.0.1^{3,6}.0^{2,7}.1^{10,17}.0^{11,16}.1^{12,15}]-4-eicosen, Tricyclo[4.3.0.1^{2,5}]-3,7-decadien (d.h. Dicyclopentadien), 2,3-Dihydrodicyclopentadien, 5-Phenylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (d.h. 5-Phenyl-2-norbornen), 5-Methyl-5-phenylbicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-Benzylbicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-Tolylbicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-(Ethylphenyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-(Isopropylphenyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 8-Phenyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Methyl-8-phenyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Benzyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-Tolyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-(Ethylphenyl)tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-(Isopropylphenyl)te-

tracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8,9-Diphenyltetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-(Biphenyl)tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-(β -Naphthyl)tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-(α -Naphthyl)tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 8-(Anthracenyl)tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecen, 11-Phenylhexacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-heptadecen, 6-(α -Naphthyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-(Anthracenyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-(Biphenyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5-(β -Naphthyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en, 5,6-Diphenylbicyclo[2.2.1]hept-2-en, 9-(2-Norbornen-5-yl)carbazol, 1,4-Methano-1,4,4a,4b,5,8,8a,9a-octahydrofluorene; 1,4-Methano-1,4,4a,9a-tetrahydrofluorene, wie 1,4-Methano-1,4,4a,9a-tetrahydrofluoren; 1,4-Methano-8-methyl-1,4,4a,9a-tetrahydrofluoren, 1,4-Methano-8-chlor-1,4,4a,9a-tetrahydrofluoren und 1,4-Methano-8-brom-1,4,4a,9a-tetrahydrofluoren; 1,4-Methano-1,4,4a,9a-tetrahydrodibenzofurane; 1,4-Methano-1,4,4a,9a-tetrahydrocarbazole, wie 1,4-Methano-1,4,4a,9a-tetrahydrocarbazol und 1,4-Methano-9-phenyl-1,4,4a,9a-tetrahydrocarbazol; 1,4-Methano-1,4,4a,5,10,10a-hexahydroanthracene, wie 1,4-Methano-1,4,4a,5,10,10a-hexahydroanthracen; 7,10-Methano-6b, 7,10,10a-tetrahydrofluoranthene; Verbindungen, erhalten durch weiteres Addieren von Cyclopentadien an Cyclopentadien-Acenaphthaylen-Addukte, 11,12-Benzopentacyclo[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-pentadecen, 11,12-Benzopentacyclo[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-hexadecen, 14,15-Benzoheptacyclo[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-eicosen und Cyclopentadien-Acenaphthaylen-Addukte.

[0018] Diese Cycloolefin-Monomere können jeweils allein oder in einer Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden.

(A-2) Verfahren zur Polymerisation

[0019] Das durch Ringöffnung erhaltene Polymer oder das durch Ringöffnung erhaltene Copolymer des Cycloolefin-Monomers (Monomer vom Norbornen-Typ), dargestellt durch Formel (5), vorzugsweise Formel (6) und/oder Formel (7), kann mit bekannten Verfahren der Polymerisation erhalten werden.

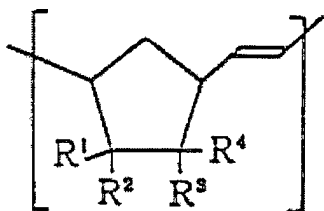
[0020] Der ringöffnende Polymerisationskatalysator, der verwendet werden kann, kann zum Beispiel ein Katalysator, umfassend ein Halogenid, Nitrat oder Acetylacetonat eines Metalls, ausgewählt aus Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, und ein Reduktionsmittel; oder ein Katalysator, umfassend ein Halogenid oder Acetylacetonat eines Metalls, ausgewählt aus Titan, Vanadium, Zirkonium, Wolfram und Molybdän, und eine Organoaluminiumverbindung, sein.

[0021] Das vorstehend genannte Katalysatorsystem kann mit einem dritten Bestandteil vermischt werden, um die Selektivität in der ringöffnenden Polymerisation und die Polymerisationsaktivität zu erhöhen. Der dritte Bestandteil kann zum Beispiel molekularer Sauerstoff, Alkohole, Ether, Peroxide, Carbonsäuren, Säureanhydride, Säurechloride, Ester, Ketone, Stickstoff enthaltende Verbindungen, Schwefel enthaltende Verbindungen, Halogen enthaltende Verbindungen, molekulares Iod und andere Lewis-Säuren sein. Die Stickstoff enthaltenden Verbindungen sind vorzugsweise aliphatische oder aromatische tertiäre Amine, von denen spezielle Beispiele Triethylamin, Dimethylanilin, Tri-n-butylamin, Pyridin und α -Picolin einschließen.

[0022] Obwohl die ringöffnende Polymerisation und Copolymerisation ohne Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden können, können sie auch in einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt werden. Die verwendeten Lösungsmittel können zum Beispiel aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Pentan, Hexan und Heptan, alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Styroldichlorid, Dichlorethan, Dichlorethylen, Tetrachlorethan, Chlorbenzol, Dichlorbenzol und Trichlorbenzol, sein.

[0023] Die Polymerisationstemperatur beträgt üblicherweise -50°C bis 100°C , vorzugsweise -30°C bis 80°C , stärker bevorzugt -20°C bis 60°C . Der Polymerisationsdruck beträgt üblicherweise $0-50\text{ kg/cm}^2$, vorzugsweise $0-20\text{ kg/cm}^2$.

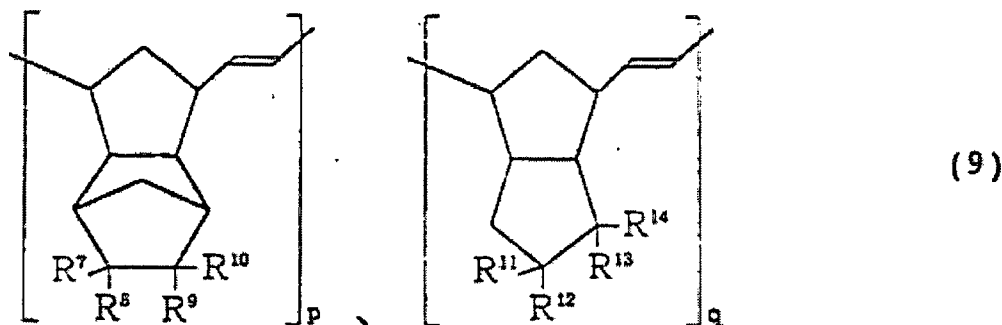
[0024] Das durch Ringöffnung erhaltene Polymer des Cycloolefin-Monomers, das durch die Formel (5) dargestellt ist, ist ein Polymer, das eine durch die Formel (8) dargestellte Wiederholungseinheit enthält.



(8)

wobei die Bedeutungen der jeweiligen Symbole die gleichen wie die in der Formel (1) aufgeführten sind.

[0025] Das durch Ringöffnung erhaltene Polymer oder Copolymer der durch die Formel (6) und Formel (7) dargestellten Cycloolefin-Monomere ist ein Polymer, das eine durch die Formel (9) dargestellte Wiederholungseinheit enthält.



wobei die Bedeutungen der jeweiligen Symbole die gleichen wie die in der Formel (3) aufgeführten sind.

(A-3) Hydrierung

[0026] Das erfindungsgemäße Polymer auf Cycloolefin-Basis (i) kann ein nicht hydriertes Polymer sein, das eine durch die Formel (8), vorzugsweise durch die Formel (9) dargestellte Wiederholungseinheit enthält, wobei die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen der Hauptkette unverändert bleiben; jedoch ist im Hinblick auf die Wärmebeständigkeit und Witterungsbeständigkeit ein Polymer bevorzugt, in dem mindestens die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen der Hauptkette hydriert wurden. Solche Hydrierungsprodukte können durch Hydrieren des durch Ringöffnung erhaltenen Polymers oder Copolymers mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators gemäß herkömmlichen Verfahren erhalten werden.

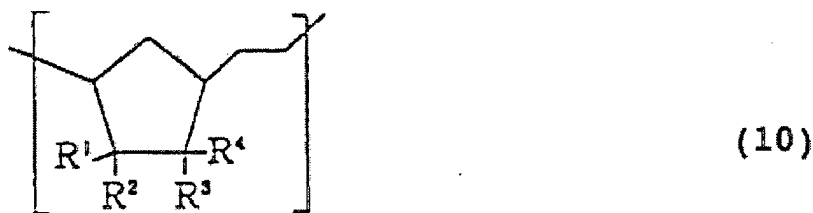
[0027] Der Hydrierungskatalysator kann zum Beispiel ein Katalysator, umfassend eine Kombination einer Übergangsmetallverbindung mit einer Alkylmetallverbindung, z.B. eine Kombination von Cobaltacetat mit Triethylaluminium, Nickelacetylacetonat mit Triisobutylaluminium, Titanocendichlorid mit n-Butyllithium, Zirkonocendichlorid mit sec-Butyllithium und Tetrabutoxytitanat mit Dimethylmagnesium, sein.

[0028] Die Hydrierung wird üblicherweise in einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt. Das organische Lösungsmittel ist vorzugsweise ein Lösungsmittel vom Kohlenwasserstofftyp, stärker bevorzugt ein cyclisches Kohlenwasserstofflösungsmittel, wegen der ausgezeichneten Löslichkeit für das gebildete Hydrierungsprodukt. Beispiele solcher Lösungsmittel vom Kohlenwasserstofftyp schließen aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und Toluol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Pentan und Hexan, alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan und Decalin, und Ether, wie Tetrahydrofuran und Ethylenglycoldimethylether, ein. Die Lösungsmittel können ebenfalls als Gemisch von zwei oder mehreren davon verwendet werden. Üblicherweise kann das Lösungsmittel das gleiche wie das Polymerisationslösungsmittel sein, und die Hydrierung kann mit einem Gemisch, erhalten durch Zugabe des Hydrierungskatalysators zur Polymerisationsflüssigkeit, wie sie ist, durchgeführt werden.

[0029] Das erfindungsgemäße Polymer auf Cycloolefin-Basis (i) weist wünschenswerterweise hohe Wärmebeständigkeit und hohe Witterungsbeständigkeit auf. Daher ist erwünscht, dass üblicherweise 95% oder mehr, vorzugsweise 98% oder mehr, stärker bevorzugt 99% oder mehr der ungesättigten Bindungen in der Hauptkettenstruktur des ringöffnenden Polymers oder Copolymers gesättigt sind. Wenn eine nicht konjugierte ungesättigte Bindung, z.B. ein Alkyldenrest, in der Seitenkette vorhanden ist, wird er gleichzeitig mit der Hydrierung der ungesättigten Bindungen der Hauptkette hydriert. Der aromatische Ring in der Seitenkette kann unverändert bleiben, und so ist eine teilweise Hydrierung möglich. Die ungesättigte Bindung in der Hauptkettenstruktur kann von der ungesättigten Bindung in der aromatischen Ringstruktur durch ¹H-NMR Analyse unterschieden werden.

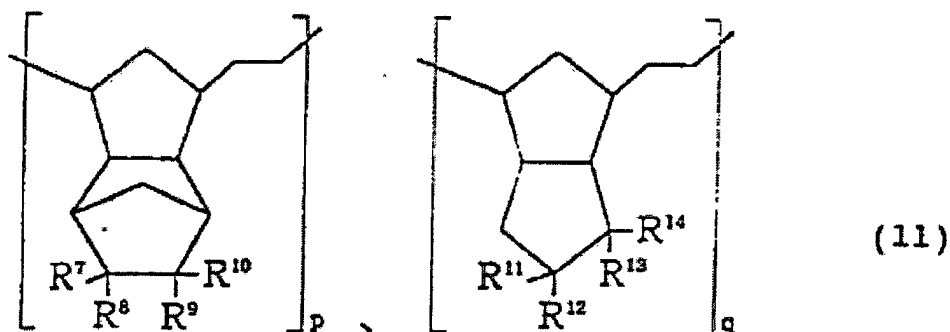
[0030] Um hauptsächlich die ungesättigte Bindung in der Hauptkettenstruktur zu hydrieren, wird die Hydrierung wünschenswerterweise bei einer Temperatur von -20°C bis 120°C, vorzugsweise 0°C bis 100°C, stärker bevorzugt 20°C bis 80°C bei einem Hydrierungsdruck von 0,1–50 kg/cm², vorzugsweise 0,5–30 kg/cm², stärker bevorzugt 1–20 kg/cm², durchgeführt. Um den aromatischen Ring zu hydrieren, wird die Hydrierung zum Beispiel bei höherer Temperatur von etwa 150–250°C durchgeführt.

[0031] Das Hydrierungsprodukt des durch Ringöffnung erhaltenen Polymers des Cycloolefinmonomers, das durch die Formel (8) dargestellt ist, ist ein Polymer, in dem die ungesättigten Bindungen der Hauptkette hydriert wurden und das eine durch Formel (10) dargestellte Wiederholungseinheit enthält



wobei die Bedeutungen der jeweiligen Symbole die gleichen wie die in der Formel (1) aufgeführten sind.

[0032] Das Hydrierungsprodukt des durch Ringöffnung erhaltenen Polymers des Cycloolefin-Monomers, das durch die Formel (9) dargestellt ist, ist ein Polymer, in dem die ungesättigten Bindungen in der Hauptkette hydriert wurden und das eine durch die Formel (11) dargestellte Wiederholungseinheit enthält



wobei die Bedeutungen der jeweiligen Symbole die gleichen wie die in der Formel (3) aufgeführten sind.

(B) Durch Formel (2) dargestelltes Polymer auf Cycloolefin-Basis (ii)

[0033] Das andere durch Formel (2), vorzugsweise Formel (4), dargestellte Polymer auf Cycloolefinbasis (ii) der vorliegenden Erfindung ist ein Additionspolymer oder -copolymer mindestens eines durch die Formel (5), vorzugsweise die Formel (6) und/oder Formel (7), dargestellten Cycloolefin-Monomers oder des vorstehenden Cycloolefinmonomers und einer Vinylverbindung.

[0034] Die Vinylverbindung ist eine durch die Formel (12) dargestellte Verbindung



wobei R⁵ und R⁶ die gleiche Bedeutung wie in der Formel (2) aufgeführt aufweisen.

[0035] Die Vinylverbindung kann zum Beispiel Ethylen oder α-Olefine mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen sein, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 3-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-penten, 3-Ethyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-hexen, 4,4-Dimethyl-1-hexen, 4,4-Dimethyl-1-penten, 4-Ethyl-1-hexen, 3-Ethyl-1-hexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen und 1-Eicosen; Cycloolefine, wie Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, 3,4-Dimethylcyclopenten, 3-Methylcyclohexen, 2-(2-Methylbutyl)-1-cyclohexen, Cycloocten und 3a,5,6,7a-Tetrahydro-4,7-methano-1H-inden; nicht konjugierte Diene, wie 1,4-Hexadien, 4-Methyl-1,4-hexadien, 5-Methyl-1,4-hexadien und 1,7-Octadien; und aromatische Vinylverbindungen, wie Styrol, α-Methylstyrol, o-Methylstyrol, p-Methylstyrol, 1,3-Dimethylstyrol und Vinylnaphthalin. Am häufigsten von diesen wird Ethylen verwendet. Diese Vinylverbindungen können jeweils allein oder in einer Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden.

[0036] Das Additions-copolymer des Cycloolefinmonomers und der Vinylverbindung kann mit herkömmlichen Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel werden die Monomerbestandteile in einem Kohlenwasserstofflö-

sungsmittel oder in Abwesenheit eines Lösungsmittels, in Gegenwart eines Katalysators, umfassend eine in dem Lösungsmittel oder in dem Cycloolefinmonomer lösliche Vanadiumverbindung und eine Organoaluminiumverbindung, vorzugsweise eine Halogen-enthaltende Organoaluminiumverbindung, copolymerisiert. Das Kohlenwasserstofflösungsmittel kann zum Beispiel aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Octan und Kerosin; alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan und Methylcyclohexan; und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol, sein.

[0037] Die Polymerisationstemperatur beträgt üblicherweise -50°C bis 100°C , vorzugsweise -30°C bis 80°C , stärker bevorzugt -20°C bis 60°C . Der Polymerisationsdruck beträgt üblicherweise 0 – 50 kg/cm², vorzugsweise 0 – 20 kg/cm².

[0038] Das erfindungsgemäße Polymer auf Cycloolefin-Basis kann gemäß bekannten Verfahren modifiziert werden, wie zum Beispiel in JP-A-3-95235 offenbart; unter Verwendung von α,β -ungesättigten Carbonsäuren, den Derivaten davon, Kohlenwasserstoffen vom Styrol-Typ, Organosiliciumverbindungen mit einer olefinisch ungesättigten Bindung und einem hydrolysierbaren Rest, ungesättigten Epoxymonomeren usw. Bevorzugte Modifikatoren sind ungesättigte Carbonsäuren, wie Maleinsäure, oder ihre Derivate, wie Anhydride und Alkylester der ungesättigten Carbonsäuren.

(C) Physikalische Eigenschaften

[0039] Der Gehalt der gebundenen Cycloolefineinheit im erfindungsgemäßen Polymer auf Cycloolefin-Basis ist nicht besonders beschränkt und kann gemäß den gewünschten Verwendungen gewählt werden. Polymere mit einem Gehalt von üblicherweise 20 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% oder mehr, stärker bevorzugt 60 Gew.-% oder mehr, sind durch ihre insbesondere ausgezeichnete Chemikalienbeständigkeit bevorzugt.

[0040] Das erfindungsgemäße Polymer auf Cycloolefin-Basis weist eine Grenzviskosität $[\eta]$, bestimmt in Decalin bei 80°C im Bereich von 0,01 bis 20 dl/g, vorzugsweise 0,1 bis 10 dl/g, stärker bevorzugt 0,2 bis 5 dl/g, am stärksten bevorzugt 0,3 bis 1 dl/g, auf. Wenn die Grenzviskosität $[\eta]$ des Polymers auf Cycloolefin-Basis zu gering ist, ist die mechanische Festigkeit nicht ausreichend (um die Form als geformte Körper zu halten), während, wenn sie zu hoch ist, die Formverarbeitbarkeit nicht ausreichend ist.

[0041] Die Molekulargewichtsverteilung des erfindungsgemäßen Polymers auf Cycloolefin-Basis ist nicht besonders beschränkt, aber die Verarbeitbarkeit des Polymers wird bevorzugt bis zu einem großen Ausmaß erhöht, wenn das Verhältnis des Gewichtsmittels des Molekulargewichts (M_w) zum Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) (M_w/M_n), berechnet als Polystyrol, bestimmt mit Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel, üblicherweise 4,0 oder weniger, vorzugsweise 3,0 oder weniger, stärker bevorzugt 2,5 oder weniger, beträgt.

[0042] Die Glasübergangstemperatur (T_g) des erfindungsgemäßen Polymers auf Cycloolefin-Basis kann gemäß den gewünschten Verwendungen gewählt werden. Wenn das Polymer als Formmaterial für Träger von Siliciumwafern verwendet wird, beträgt der bevorzugte Bereich der T_g üblicherweise 30 bis 300°C , vorzugsweise 50 bis 250°C , stärker bevorzugt 100 bis 200°C .

(D) Fremdmaterial

[0043] Das Polymer auf Cycloolefinbasis und das Formmaterial der vorliegenden Erfindung sind dadurch gekennzeichnet, dass die Zahl der darin vorhandenen Fremdmaterialteilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 μm oder mehr nicht mehr als $3 \times 10^4/\text{g}$, vorzugsweise nicht mehr als $1 \times 10^4/\text{g}$, stärker bevorzugt nicht mehr als $0,5 \times 10^4/\text{g}$, beträgt. Obwohl Polymere auf Cycloolefin-Basis, die eine reduzierte Zahl an Fremdmaterialteilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 μm oder mehr enthalten, zum Beispiel in JP-A-3-57615 offenbart sind, beträgt die Zahl an Fremdmaterialteilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 μm oder mehr in diesen Polymeren mindestens etwa 6×10^4 und ist nicht zufriedenstellend, um die Erzeugung von Fremdmaterialteilchen bei Ultraschallreinigung und anderen Behandlungsschritten zu verhindern.

[0044] Der Gehalt der Fremdmaterialien im Polymer auf Cycloolefinbasis kann mit einem Mikroteilchendetektor mit Lichtstreuverfahren bestimmt werden. Die Fremdmaterialien sind üblicherweise in der Form von Teilchen, aber die Form ist nicht darauf beschränkt. Die Substanzen der Fremdmaterialien schließen neben den Verunreinigungen, die von außen kommen, alle ein, die mit dem Polymer auf Cycloolefinbasis nicht verträglich sind, z.B.

[0045] Katalysatorrückstände, Gele und Produkte von Nebenreaktionen. Von diesen Substanzen sind jene, die einen Teilchendurchmesser von 0,5 µm oder mehr, bestimmt mit einem Mikroteilchendetektor mit Lichtstreuverfahren, aufweisen, als Fremdmaterialien in der vorliegenden Erfindung definiert.

[0046] Das Verfahren zur Herstellung des Polymers auf Cycloolefin-Basis mit geringem Gehalt an Fremdmaterialien mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 µm oder mehr gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren, das die Schritte des Unterziehens einer Polymerenthaltenden Lösung mit dem darin gelösten Polymer auf Cycloolefin-Basis (1) einer Filtration mit einem mechanischen Filter und (2) Filtration mit einem Filter, das eine auf elektrischen Ladungen basierende Einfangfunktion aufweist, umfasst. Das Filter mit auf elektrischer Ladung basierender Einfangfunktion wird verwendet, da es hohe Entfernungsfähigkeit für winzige Fremdmaterialien aufweist, winzige Fremdmaterialien entfernen kann, die durch ein mechanisches Filter gehen könnten, das auf einer Sieböffnung basiert; und die erneute Erzeugung von Fremdmaterialien verhindern kann, die durch Reaggregation nach Filtration bewirkt werden könnte.

[0047] Als Lösung mit dem Polymer auf Cycloolefin-Basis darin gelöst, kann gewöhnlich eine Polymer enthaltende Lösung wie sie ist verwendet werden, die durch Polymerisieren oder Copolymerisieren des Cycloolefinmonomers oder des Cycloolefinmonomers und einer damit copolymerisierbaren Vinylverbindung erhalten wurde, oder in einer anderen Ausführungsform eine Reaktionsflüssigkeit, die durch Hydrierungsreaktion erhalten würde. Die gesamten Feststoffe [TS] der Polymer enthaltenden Lösung zum Zeitpunkt der Filtration betragen üblicherweise 1–40 Gew.-%, vorzugsweise 5–35 Gew.-%, stärker bevorzugt 10–30 Gew.-%. Wenn die Konzentration zu gering ist, muss eine große Menge an Lösungsmittel behandelt werden, während, wenn sie zu hoch ist, die Verarbeitbarkeit bei Filtration verringert ist. Da die Konzentration der Lösung nach Polymerisation oder nach Hydrieren üblicherweise etwa 10 bis 25 Gew.-% in der vorliegenden Erfindung beträgt, können sie ohne Konzentrieren oder Verdünnen einer Filtration unterzogen werden.

[0048] Das Filter mit einer auf elektrischen Ladungen basierenden Einfangfunktion bezieht sich auf ein Filter, das geladene Fremdschubstanzen elektrisch einfängt und entfernt. Üblicherweise wird ein Filtermedium verwendet, das elektrisch geladen ist. Allgemein verwendet wird ein Zeta-Potentialfilter, wobei das Zeta-Potential kontrolliert wurde.

[0049] Das im Allgemeinen verwendete Zeta-Potentialfilter ist ein Filter, in dem ein positiver Ladungsmodifikator auf das Filtermedium angewandt wurde, zum Beispiel ein Filter, umfassend Cellulosefaser/Siliciumdioxid/positiver Ladungsmodifikator (z.B. Polyamin-Epichlorhydrin-Harz, aliphatisches Polyamin), wie in der japanischen nationalen Veröffentlichung (Kohyo)-4-504379 (JP-A-4504379T) offenbart.

[0050] Andere Filtermedien, die verwendet werden können, schließen Faserfilter oder Membranfilter, hergestellt aus Polypropylen, Polyethylen, PTFE usw., aus Cellulose hergestellte Faserfilter, aus Glasfaser hergestellte Filter, aus anorganischen Substanzen, wie Diatomeenerde, hergestellte Filter und aus Metallfasern hergestellte Filter ein. Andere positive Ladungsmodifikatoren schließen zum Beispiel kationisches Melamin-Formaldehyd-Kolloid, anorganisches kationisches kolloidales Siliciumdioxid usw. ein. Im Handel wird ein positiv ladungsmodifiziertes Filter von CUNO, Co., Ltd. unter dem Handelsnamen „Zetaplus“ vertrieben.

[0051] Eine Filtration mit einem Filter mit einer auf elektrischer Ladung basierenden Einfangfunktion ist nicht immer zufriedenstellend in der Filtrierkapazität, so dass das Filter für die Filtration mit einem mechanischen Filter kombiniert wird. Die Filter werden in der Reihenfolge eines mechanischen Filters und dann eines Filters mit einer auf elektrischer Ladung basierenden Einfangfunktion verwendet.

[0052] Die mechanischen Filter sind nicht besonders beschränkt, sofern sie nicht durch die Lösungsmittel nachteilig beeinträchtigt werden und können zum Beispiel Faserfilter oder Membranfilter, hergestellt aus Polypropylen, Polyethylen, PTFE usw., aus Cellulose hergestellte Faserfilter, aus Glasfaser hergestellte Filter, aus anorganischen Substanzen, wie Diatomeenerde, hergestellte Filter und aus Metallfasern hergestellte Filter sein. Der Porendurchmesser des mechanischen Filters ist nicht besonders beschränkt, beträgt aber üblicherweise 10 µm oder weniger, vorzugsweise 5 µm oder weniger, stärker bevorzugt 1 µm oder weniger. Diese mechanischen Filter können jeweils allein oder in einer Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden.

[0053] Das Filtrat nach der Filtration wird von flüchtigen Bestandteilen unter Erwärmen unter vermindertem Druck in einem geschlossenen System abgestrippt, so dass kein Fremdmaterial von außen eindringen kann, und dann abgekühlt und in einer Umgebung hochgradiger Reinheit in einem Reinraum und unter streng kontrollierten Reinheitsbedingungen der Klasse 1000 oder besser, vorzugsweise Klasse 100 oder besser, pelle-

tiert.

(E) Formmaterial

[0054] In der vorliegenden Erfindung wird das Polymer auf Cycloolefinbasis als Formmaterial verwendet. Das erfindungsgemäße Formmaterial kann mit verschiedenen Vermischbestandteilen vermischt werden, die herkömmlich auf dem Fachgebiet der Harzindustrie verwendet werden.

[0055] In der vorliegenden Erfindung kann insbesondere durch Vermischen eines Stabilisators die Stabilität des Formmaterials deutlich verbessert werden und die Erzeugung von Fremdmaterialien zum Zeitpunkt der chemischen Behandlung und Ultraschallreinigung kann weiter verringert werden. Der Stabilisator kann zum Beispiel Phenolantioxidationsmittel, Phosphor enthaltende Antioxidationsmittel und Schwefel enthaltende Antioxidationsmittel sein. Von diesen Stabilisatoren sind Phenolantioxidationsmittel bevorzugt und insbesondere bevorzugt sind Alkyl-substituierte Phenolantioxidationsmittel.

[0056] Die Phenolantioxidationsmittel können bekannte sein und schließen zum Beispiel Verbindungen vom Acrylat-Typ, offenbart in JP-A-63-179953 und JP-A-1-168643, wie 2-tert-Butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenylacrylat und 2,4-Di-tert-amyl-6-(1-(3,5-di-tert-amyl-2-hydroxyphenyl)ethyl)phenylacrylat; Alkyl-substituierte Verbindungen vom Phenoltyp, wie 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-Butylidenbis(6-tert-butyl-m-cresol), 4,4'-Thiobis(3-methyl-6-tert-butylphenol), Bis(3-cyclohexyl-2-hydroxy-5-methylphenyl)methan, 3,9-Bis(2-(3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionyloxy-1,1-dimethylethyl)-2,4, 8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecan, 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, Tetrakis(methylen-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat)methan [das heißt Pentaerythritoltetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]], Triethylenglycolbis(3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionat) und Tocopherol; und eine Triazingruppe enthaltende Verbindungen vom Phenoltyp, wie 6-(4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylanilino)-2,4-bisocetylthio-1,3,5-triazin, 6-(4-Hydroxy-3,5-dimethylanilino)-2,4-bisocetylthio-1,3,5-triazin, 6-(4-Hydroxy-3-methyl-5-tert-butylanilino)-2,4-bisocetylthio-1,3,5-triazin und 2-Octylthio-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-oxylanilino)-1,3,5-triazin ein.

[0057] Die Phosphor enthaltenden Antioxidationsmittel können jedes sein, das herkömmlich in der Harzindustrie verwendet wird, und schließen zum Beispiel Verbindungen vom Monophosphit-Typ, wie Triphenylphosphit, Diphenylisodecylphosphit, Phenylidiodecylphosphit, Tris(nonylphenyl)phosphit, Tris(dinonylphenyl)phosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Tris(2-tert-butyl-4-methylphenyl)phosphit, Tris(cyclohexylphenyl)phosphit, 2,2'-Methylenbis(4,6-di-tert-butylphenyl)octylphosphit, 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid, 10-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid und 10-Decyloxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren; und Verbindungen vom Diphosphit-Typ, wie 4,4'-Butylidenbis(3-methyl-6-tert-butylphenyl)ditridecylphosphit, 4,4'-Isopropylidenbis(phenyldialkyl(C₁₂-C₁₅)Phosphit), 4,4'-Isopropylidenbis(diphenylmonoalkyl(C₁₂-C₁₅)Phosphit), 1,1,3-Tris(2-methyl-4-ditridecylphosphit-5-tert-butylphenyl)butan, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphit, cyclisches Nonapentantetraylbis(octadecylphosphit), cyclisches Neopentantetraylbis(isodecylphosphit), cyclisches Neopentantetraylbis(nonylphenylphosphit), cyclisches Neopentantetraylbis(2,4-di-tert-butylphenylphosphit), cyclisches Neopentantetraylbis(2,4-dimethylphenylphosphit) und cyclisches Neopentantetraylbis(2,6-di-tert-butylphenylphosphit) ein. Unter diesen Verbindungen sind Verbindungen vom Monophosphit-Typ bevorzugt und Tris(nonylphenyl)phosphit, Tris(dinonylphenyl)phosphit und Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit sind insbesondere bevorzugt.

[0058] Die Schwefel enthaltenden Antioxidationsmittel können zum Beispiel Dilauryl-3,3'-thiodipropionat, Dimyristyl-3,3'-thiodipropionat, Distearyl-3,3'-thiodipropionat, Laurylstearyl-3,3'-thiodipropionat, Pentaerythritoltetrakis(β-laurylthiopropionat) und 3,9-Bis(2-dodecylthioethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecan sein.

[0059] Diese Stabilisatoren können jeweils allein oder in einer Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden. Die zugegebene Menge des Stabilisators kann geeignet gemäß den gewünschten Verwendungen gewählt werden. Sie liegt im Bereich von üblicherweise 0,001–10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,05 – 5 Gew.-Teilen, stärker bevorzugt 0,01–3 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Polymers auf Cycloolefin-Basis.

[0060] Die anderen Vermischbestandteile als die vorstehend beschriebenen schließen zum Beispiel Gleitmittel, Antiblockmittel, Farbstoffe, Pigmente, Schmiermittel, Flammverzögerungsmittel, Antistatikmittel, Fettsäu-

remetallsalze, wie Zinkstearat, Calciumstearat und Calcium-1,2-hydroxystearat; und mehrwertige Alkoholfettsäureester, wie Glycerolmonostearat, Glyceroldistearat, Pentaerythritdistearat und Pentaerythrittristearat, ein. Diese anderen Bestandteile können jeweils allein oder in einer Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden. Die Menge dieser anderen zu vermischenden Bestandteile kann wie gewünscht innerhalb Grenzen, die für die Aufgabe der vorliegenden Erfindung nicht nachteilig sind, und in einem solchen Bereich gewählt werden, dass die Zahl der Fremdmaterialteilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 µm oder mehr 3×10^4 nicht überschreiten kann. Vorzugsweise werden jene anderen Bestandteile verwendet, die keinen größeren Teilchendurchmesser als 0,5 µm aufweisen.

[0061] Obwohl diese Vermischbestandteile mit dem Polymer auf Cycloolefinbasis nach Isolieren des Polymers gemischt werden können, werden sie vorzugsweise zugegeben und in eine Lösung gemischt, die das Polymer vor der Filtration enthält. So umfasst ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung des Formmaterials, das mit den Vermischbestandteilen vermischt ist, gemäß der vorliegenden Erfindung zum Beispiel Lösen des Bestandteils in der Polymer enthaltenden Lösung, dann Filtrieren der Lösung unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen und dann Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat in einer Umgebung einer Reinheit von Klasse 1000 oder besser.

(F) Formgegenstand

[0062] Das erfindungsgemäße Formmaterial kann zu verschiedenen Formgegenständen mit herkömmlichen Formverfahren, wie Spritzformen, Pressformen, Extrusions- und Rotationsformen, geformt werden. Insbesondere kann das erfindungsgemäße Formmaterial spritzgeformt werden, um verschiedene Formgegenstände herzustellen.

[0063] Der erfindungsgemäße Formgegenstand weist ausgezeichnete physikalische und chemische Eigenschaften, einschließlich Transparenz, Wärmebeständigkeit, Wasserbeständigkeit, Säure- und Alkalibeständigkeit, auf und ist außerdem durch seinen sehr geringen Gehalt an Fremdmaterialien mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 µm oder mehr gekennzeichnet. Daher ist er als verschiedene Träger, z.B. IC-Träger, Wafer-Träger, Träger für Informationsaufzeichnungsmedium, Trägerbänder und Wafer-Verlader; Klappen für diese Träger; Ausrüstungsmaterialien für hochreines Wasser, wie Behälter für hochreines Wasser und Leitungsmaterialien für hochreines Wasser; Leitungsverbindungen, Behälter für Chemikalien und Reinigungsgefäße, geeignet.

[0064] Der erfindungsgemäße Formgegenstand kann auch als optische Aufzeichnungsmedien, z.B. optische Scheiben, wie CD, CD-ROM, Laserdisks und digitale Videodisks, optische Karten und optische Bänder; optische Linsen, Prismen, Strahlteiler, Linsenprismen, optische Spiegel, optische Fasern, LED-Dichtungsmaterialien, Substrate für Flüssigkristalldisplay, Flüssigkristalldisplayfilme, optische Leiterplatten für Flüssigkristalldisplay und optischen Film, verwendet werden.

[0065] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend im Einzelnen in Bezug auf die Bezugsbeispiele, Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben, aber die Erfindung ist nicht auf diese Beispiele beschränkt. In den folgenden Beispielen sind Teile und % jeweils auf das Gewicht bezogen, wenn nicht anders angegeben.

Bezugsbeispiel 1

[0066] 20 Teile 6-Methyl-1,4:5,8-dimethano-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalin (nachstehend als MTD bezeichnet) wurden in 300 Teilen Cyclohexan gelöst und als Mittel zum Einstellen des Molekulargewichts wurden 1 Teil 1-Hexen, 10 Teile 15%ige Cyclohexanlösung von Triethylaluminium und 3 Teile Triethylamin zugegeben. Die erhaltene Lösung wurde bei 30°C gehalten, und 80 Teile MTD und 9 Teile einer 20%igen Cyclohexanlösung von Titan-tetrachlorid wurden kontinuierlich zum Reaktionssystem über einen Zeitraum von 2 Stunden gegeben, um eine Ringöffnungspolymerisation zu bewirken.

[0067] Nach Zugabe der Gesamtmengen an MTD und Titan-tetrachlorid wurden 5 Teile 0,8%ige Cyclohexanlösung von Wolframhexachlorid zum Reaktionssystem zu dem Zeitpunkt gegeben, wenn die Umwandlung von MTD in Polymer 82% betrug, und das Reaktionssystem wurde weiter 30 Minuten gerührt, um die Polymerisation fortzusetzen. Die Umwandlung von MTD in Polymer betrug 99%.

Bezugsbeispiel 2

[0068] Eine Ringöffnungspolymerisation wurde wie in Bezugsbeispiel 1 durchgeführt, außer dass das anfäng-

lich eingebrachte Monomer von 20 Teilen MTD auf 5 Teile MTD und 15 Teile Dicyclopentadien (nachstehend als DCP bezeichnet) geändert wurde und das später eingebrachte Monomer von 80 Teilen MTD auf 20 Teile MTD und 60 Teile DCP geändert wurde.

[0069] Die Umwandlungen von MTD und DCP in Polymer betrugen 99% bzw. 99%.

Beispiel 1

[0070] Zu 100 Teilen der ringöffnenden Polymerlösung, die in Bezugsbeispiel 1 erhalten wurde, wurden 0,5 Teile Isopropylalkohol und 0,5 Teile Wasser gegeben und das erhaltene Gemisch wurde bei 80°C 1 Stunde gerührt. Nach vollständiger Umsetzung wurden 1,5 Teile wasserfreies Magnesiumsulfat zugegeben, die Lösung wurde auf 30°C unter Rühren abgekühlt und die erhaltene Lösung, die unlösliche Substanzen enthielt, wurde unter einem Druck von 2,5 kg/cm² unter Verwendung eines Druckfilters (Honda Filter, hergest. von Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.) mit Diatomeenerde (Radiolite #800, hergest. von Showa Chemical Industry Co., Ltd.) als Filterschicht druckfiltriert, wobei eine klare durch Ringöffnung erhaltene Polymerlösung erhalten wurde.

[0071] Dann wurde 1 Teil eines Nickel-Aluminiumoxid-Katalysators (hergest. von NIKKI CHEMICAL Co., Ltd.) als Hydrierungskatalysator zu 100 Teilen der vorstehend durch Ringöffnung erhaltenen Polymerlösung gegeben, ein Druck von 50 kg/cm² wurde mit Wasserstoff angelegt, das Reaktionsgemisch wurde bis auf 200°C unter Rühren erwärmt und dann ließ man es 4 Stunden umsetzen, um das hydrierte Polymer des durch Ringöffnung erhaltenen Polymers zu synthetisieren.

[0072] Die Reaktionsflüssigkeit, die einen Polymergehalt von etwa 23% aufweist und einen heterogenen Hydrierungskatalysator enthält, wurde wie vorstehend beschrieben unter einem Druck von 2,5 kg/cm² mit Diatomeenerde (Radiolite #500, hergest. von Showa Chemical Industry Co., Ltd.) als Filterschicht druckfiltriert, um eine klare farblose Lösung (Lösung I) zu erhalten.

[0073] Zu 100 Teilen der Lösung (I) wurden 0,02 Teile Pentaerythrittrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] als Antioxidationsmittel gegeben, um eine Lösung zu bilden, und die Lösung wurde durch ein Metallfaserfilter (Porendurchmesser 3 µm, hergest. von NICHIDAI Co., Ltd.) und ein Metallfaserfilter (Porendurchmesser 0,2 µm, hergest. von NICHIDAI Co., Ltd.) filtriert, um Fremdmaterialien zu entfernen und eine Lösung (II) zu erhalten.

[0074] Die Lösung (II) wurde mit einem zylindrischen Konzentratorrockner (hergest. von Hitachi, Ltd.) behandelt, um Cyclohexan des flüchtigen Bestandteils unter Betriebsbedingungen einer Temperatur von 270°C und eines Drucks von 100 Torr im ersten Schritt und einer Temperatur von 270°C und eines Drucks von 5 Torr im zweiten Schritt zu entfernen. In einem Reinraum der Klasse 100 wurde das Polymer im geschmolzenen Zustand durch eine Düse extrudiert, dann mit Wasser gekühlt und mit einem Pelletierer (OSP-2, hergest. von NAGATA MFG. Co., Ltd.) geschnitten, wobei 21 Teile Pellets (Polymer A) erhalten wurden.

[0075] Das Polymer A wurde in einen geschlossenen Edelstahlbehälter, dessen Oberfläche poliert worden war, gefüllt und gelagert. Die gaschromatographische Analyse einer 10%igen Toluollösung des Formmaterials A zeigte, dass die Menge des restlichen Cyclohexans geringer als die Nachweisgrenze war.

[0076] Das Polymer A war farblos und klar und wies eine Grenzviskosität $[\eta]$, bestimmt in Decalin bei 80°C, von 0,41 dl/g und eine Tg, bestimmt mit DSC-Analyse, von 150°C auf. Das mit ¹H-NMR Spektroanalyse mit einer Lösung von Polymer A in Deuteriochloroform bestimmte Hydrierungsverhältnis betrug etwa 100%. Das Formmaterial A wurde zu einer Lösung mit einer Konzentration von 1,5% unter Verwendung von durch Filtration durch ein 0,2 µm Kartuschenfilter gereinigtem Toluol geformt und es wurde die Teilchenzahl an Fremdmaterial mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 µm oder mehr unter Verwendung eines Mikroteilchendetektors mit Lichtstreuverfahren (KS-58, hergest. von RION Co., Ltd.) gemessen. Es wurde festgestellt, dass die Zahl $6,5 \times 10^3$ /g betrug. Das Verhältnis Mw/Mn, umgerechnet auf Polystyrol, bestimmt mit GPC unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel, betrug 2,1.

Beispiel 2

[0077] Zu 100 Teilen der in Beispiel 1 erhaltenen Lösung (I) wurden 0,02 Teile Pentaerythrittrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] als Antioxidationsmittel gegeben, um eine Lösung zu bilden. Die Lösung wurde zweimal durch das gleiche Filter mit einem Porendurchmesser von 3 µm und mit einem Po-

rendurchmesser von 0,2 µm wie in Beispiel 1 verwendet filtriert, um Fremdmaterialien zu entfernen und eine Lösung (III) zu erhalten. Aus der Lösung (III) wurden wie in Beispiel 1 die flüchtigen Bestandteile entfernt und 19 Teile Pellets (Polymer B) wurden erhalten.

[0078] Das Polymer B wurde in einen geschlossenen Edelstahlbehälter wie in Beispiel 1 gefüllt und gelagert. Das Polymer B war klar und farblos. Wie in Beispiel 1 erstellte Analysen zeigten, dass die Menge an restlichem Cyclohexan geringer als die Nachweisgrenze war, die Grenzviskosität $[\eta]$ 0,41 dl/g betrug, Tg 150°C betrug, Mw/Mn 2,1 betrug und die Teilchenzahl an Fremdmaterial mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 µm oder mehr $3,1 \times 10^3$ /g betrug.

Beispiel 3

[0079] Zu 100 Teilen der in Beispiel 1 erhaltenen Lösung (I) wurden 0,02 Teile Pentaerythrittrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] als Antioxidationsmittel gegeben, um eine Lösung zu bilden. Die Lösung wurde durch das gleiche Filter mit einem Porendurchmesser von 3 µm, wie in Beispiel 1 verwendet, dann durch ein Zetaplus Filter 30S (Porendurchmesser 0,5 – 1 µm, hergest. von CUNO Co., Ltd.) und weiter durch das gleiche Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 µm wie in Beispiel 1 verwendet, filtriert, um Fremdmaterialien zu entfernen und eine Lösung (IV) zu erhalten. Aus der Lösung (IV) wurden wie in Beispiel 1 die flüchtigen Bestandteile entfernt und 20 Teile Pellets (Polymer C) wurden erhalten.

[0080] Das Polymer C war klar und farblos. Wie in Beispiel 1 erstellte Analysen zeigten, dass die Menge an restlichem Cyclohexan geringer als die Nachweisgrenze war, die Grenzviskosität $[\eta]$ 0,41 dl/g betrug, Tg 150°C betrug, Mw/Mn 2,1 betrug und die Teilchenzahl an Fremdmaterialien mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 µm oder mehr $2,0 \times 10^3$ /g betrug.

Beispiel 4

[0081] Die Verfahren von Beispiel 1 wurden wiederholt, außer dass das Polymer in eine Papiertüte mit einer Polyethylen-Innentüte statt des geschlossenen Edelstahlbehälters gefüllt und gelagert wurde, wobei 18 Teile Pellets (Polymer D) erhalten wurden. Wie in Beispiel 1 erstellte Analysen zeigten, dass die Menge an restlichem Cyclohexan geringer als die Nachweisgrenze war, die Grenzviskosität $[\eta]$ 0,41 dl/g betrug, Tg 150°C betrug, Mw/Mn 2,1 betrug und die Teilchenzahl an Fremdmaterialien mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 µm oder mehr $2,5 \times 10^4$ /g betrug.

Beispiel 5

[0082] 100 Teile in Bezugsbeispiel 2 erhaltene, durch Ringöffnung erhaltene Polymerlösung wurden wie in Beispiel 1 hydriert, wobei eine klare farblose hydrierte durch Ringöffnung erhaltene Polymerlösung (Lösung V) erhalten wurde. Zu 100 Teilen der Lösung (V) wurden 0,02 Teile Pentaerythrittrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] als Antioxidationsmittel gegeben, um eine Lösung zu bilden. Die Lösung wurde wie in Beispiel 3 behandelt, um die flüchtigen Bestandteile zu entfernen und 19 Teile Pellets (Polymer E) zu erhalten.

[0083] Das Polymer E wurde wie in Beispiel 1 in einen geschlossenen Edelstahlbehälter gefüllt und gelagert. Das Polymer E war klar und farblos. Wie in Beispiel 1 erstellte Analysen zeigten, dass die Menge an restlichem Cyclohexan geringer als die Nachweisgrenze war, die Grenzviskosität $[\eta]$ 0,45 dl/g betrug, Tg 106°C betrug, Mw/Mn 2,0 betrug und die Teilchenzahl an Fremdmaterialien mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 µm oder mehr $1,9 \times 10^3$ betrug.

Vergleichsbeispiel 1

[0084] Zu 100 Teilen der in Beispiel 1 erhaltenen Lösung (I) wurden 0,02 Teile Pentaerythrittrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] als Antioxidationsmittel gegeben, um eine Lösung zu bilden. Die Lösung wurde durch das gleiche Filter mit einem Porendurchmesser von 3 µm, wie in Beispiel 1 verwendet, und dann durch ein Metallfaserfilter (Porendurchmesser 0,5 µm, hergest. von NICHIDAI Co., Ltd.) filtriert, um die Fremdmaterialien zu entfernen und eine Lösung (VI) zu erhalten. Die Lösung (VI) wurde wie in Beispiel 1 behandelt, um die flüchtigen Bestandteile zu entfernen und 20 Teile Pellets (Polymer F) zu erhalten.

[0085] Das Polymer F wurde in eine Papiertüte mit einer Polyethylen-Innentüte wie in Beispiel 4 gefüllt und gelagert. Das Polymer F war klar und farblos. Wie in Beispiel 1 erstellte Analysen zeigten, dass die Menge an restlichem Cyclohexan geringer als die Nachweisgrenze war, die Grenzviskosität $[\eta]$ 0,41 dl/g betrug, Tg 150°C

betrug und die Teilchenzahl an Fremdmaterialien mit einem Teilchendurchmesser von $0,5\ \mu\text{m}$ oder mehr $6,3 \times 10^4/\text{g}$ betrug.

Beispiel 6

[0086] Unter Verwendung des in Beispiel 1 erhaltenen Polymers A als Formmaterial wurde ein Behälter mit einer Länge von 150 mm und einer Breite von 130 mm oben, einer Länge von 145 mm und einer Breite von 120 mm am Boden und einer Tiefe von 130 mm mit einer Spritzformvorrichtung (DISKS, hergest. von SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES, Ltd.) geformt, die in einen Reinraum mit einer Reinheit von Klasse 1000 gebracht worden war und dessen Düsenteil in einer Umgebung einer Reinheit von Klasse 100 in einer Reinkabine gehalten wurde. Der erhaltene Behälter wurde durch Waschen mit einer 15%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung, erwärmt auf 60°C , entfettet und dann gründlich mit Wasser gewaschen. Schließlich wurde der Behälter in einer Umgebung mit einem Reinheitsgrad von Klasse 100 oder besser auf einer Reinbank in einem Reinraum mit einem Reinheitsgrad von Klasse 1000 eingebracht und mit destilliertem Wasser gewaschen, das durch Filtration durch ein $0,2\ \mu\text{m}$ Membranfilter gereinigt worden war.

[0087] In den so gewaschenen Behälter wurden 1,5 l destilliertes Wasser gegeben, das durch Filtration durch das vorstehend beschriebene $0,2\ \mu\text{m}$ Membranfilter gereinigt worden war. Dann wurde vom Wasser im Behälter eine Probe genommen und die Teilchenzahl an Fremdmaterialien mit einem Teilchendurchmesser von $0,5\ \mu\text{m}$ oder mehr in 100 ml der Probe wurde 5mal mit einem Mikroteilchendetektor mit Lichtstreuverfahren (KS-58, hergest. von RION Co., Ltd.) bestimmt, wobei Zahlen von 0–3/100 ml festgestellt wurden. Danach wurde 1,5 l destilliertes Wasser, das durch Filtration durch das $0,2\ \mu\text{m}$ Filter gereinigt worden war, wieder in den Behälter gegeben und 5 Minuten unter Reinigungsbedingungen eines Ultraschallreinigers (UT-104, hergest. von Sharp Corp.) von 39 kHz und 100 W gehalten. Von dem Wasser im Behälter wurde eine Probe genommen und die Teilchenzahl an Fremdmaterial mit einem Teilchendurchmesser von $0,5\ \mu\text{m}$ oder mehr in 100 ml wurde 5mal wie vorstehend beschrieben bestimmt, wobei Zahlen von 0–4/100 ml festgestellt wurden.

Beispiele 7–9

[0088] Unter Verwendung der in den Beispielen 2–5 erhaltenen Polymere B–E wurden Behälter wie in Beispiel 6 geformt und gewaschen. Unter Verwendung dieser Behälter wurde die Menge der in Wasser suspendierenden Fremdmaterialien wie in Beispiel 6 bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 2

[0089] Unter Verwendung des in Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Polymers F wurde ein Behälter wie in Beispiel 6 geformt und gewaschen. Unter Verwendung des Behälters wurde die Menge der in Wasser suspendierenden Fremdmaterialien wie in Beispiel 6 bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

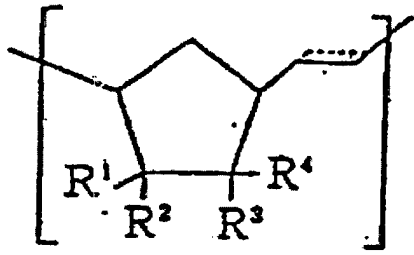
Tabelle 1

	Polymer	Zahl der Fremdmaterialien mit Teilchendurchmesser von 0,5 µm oder mehr im Formmaterial (Teilchen/g)	Zahl der Fremdmaterialien mit Teilchendurchmesser von 0,5 µm oder mehr in Wasser in Lösung (Teilchen/100 ml)	
			Vor Ultraschallbehandlung	Nach Ultraschallbehandlung
Beispiel 6	A	$6,5 \times 10^3$	0 - 3	0 - 4
Beispiel 7	B	$3,1 \times 10^3$	0 - 2	0 - 4
Beispiel 8	C	$2,0 \times 10^3$	0 - 3	0 - 2
Beispiel 9	D	$2,5 \times 10^4$	0 - 3	2 - 6
Beispiel 10	E	$1,9 \times 10^3$	0 - 3	0 - 2
Vergleichsbeispiel 2	F	$6,3 \times 10^4$	0 - 3	11 - 35

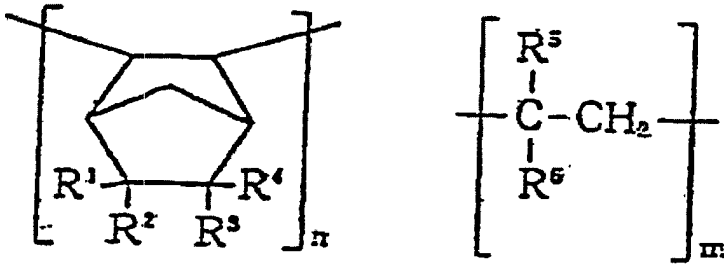
[0090] Gemäß der vorliegenden Erfindung werden ein Polymer auf Cycloolefin-Basis mit sehr geringem Gehalt an Fremdmaterialien mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 µm oder mehr, ein Formgegenstand, erhalten unter Verwendung des Polymers auf Cycloolefin-Basis, und ein Verfahren zur Herstellung des Polymers auf Cycloolefin-Basis bereitgestellt. Das erfindungsgemäße Polymer auf Cycloolefin-Basis kann bevorzugt zur Herstellung verschiedener Formgegenstände verwendet werden, die auf Fachgebieten zu verwenden sind, auf denen das Vorhandensein oder die Erzeugung von winzigen Fremdmaterialien sehr schädlich ist und bei denen ein hoher Grad an Oberflächenglätte erforderlich ist, zum Beispiel Kunststoffbehälter, die als Träger von Siliciumwafern verwendet werden, die zur Herstellung integrierter Schaltungen verwendet werden.

Patentansprüche

1. Formmaterial, umfassend ein Polymer auf Cycloolefinbasis mit einer durch die Formel (1) oder die Formel (2) dargestellten Wiederholungseinheit



(1)



(2)

wobei R^1 bis R^4 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Kohlenwasserstoffrest, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, einen Esterrest, einen Alkoxyrest, eine Cyanogruppe, eine Amidogruppe, eine Imidogruppe oder Silylgruppe oder einen mit einem polaren Rest substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeuten, mit der Maßgabe, dass zwei oder mehrere R^1 bis R^4 miteinander kombiniert sein können, um eine ungesättigte Bindung, einen einzelnen Ring oder Mehrfachring zu bilden, wobei der einzelne Ring oder Mehrfachring eine Doppelbindung aufweisen kann oder einen aromatischen Ring bilden kann, und R^1 zusammen mit R^2 oder R^3 zusammen mit R^4 einen Alkylidenrest bilden kann;

R^5 und R^6 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest oder Arylrest bedeuten;

das Symbol \equiv der Hauptkette eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung oder -Doppelbindung bedeutet;

n und m durch die mathematischen Ausdrücke $n + m = 1$, $n = 0,2$ bis 1 und $m = 0$ bis $0,8$ beschriebene Zahlen sind;

einer in Decalin bei 80°C bestimmten Grenzviskosität $[\eta]$ von $0,01$ bis 20 dl/g und einem Gehalt an Fremdmaterialien mit einem Teilchendurchmesser von $0,5\ \mu\text{m}$ oder mehr von 3×10^4 Teilchen/g oder weniger.

2. Formmaterial gemäß Anspruch 1, wobei die Wiederholungseinheit durch die Formel (1) dargestellt ist.

3. Formmaterial gemäß Anspruch 2, wobei 95% oder mehr der durch das Symbol dargestellten Doppelbindungen der Hauptkette hydriert sind.

4. Formmaterial gemäß Anspruch 1, wobei die Wiederholungseinheit durch die Formel (2) dargestellt ist.

5. Formmaterial gemäß Anspruch 1, wobei der Gehalt von Fremdmaterialien mit einem Teilchendurchmesser von $0,5\ \mu\text{m}$ oder mehr 1×10^4 Teilchen/g oder weniger beträgt.

6. Formmaterial gemäß Anspruch 1, wobei der Gehalt von Fremdmaterialien mit einem Teilchendurchmesser von $0,5\ \mu\text{m}$ oder mehr $0,5 \times 10^4$ Teilchen/g oder weniger beträgt.

7. Verfahren zur Herstellung eines Formmaterials, umfassend ein Polymer auf Cycloolefinbasis mit einer in Decalin bei 80°C bestimmten Grenzviskosität $[\eta]$ von $0,1$ bis 20 dl/g und einem Gehalt an Fremdmaterialien mit einem Teilchendurchmesser von $0,5\ \mu\text{m}$ oder mehr von 3×10^4 Teilchen/g oder weniger, welches die Schritte des Filtrierens einer Lösung, in welcher ein Polymer auf Cycloolefinbasis mit einer durch die Formel (1) oder die Formel (2) dargestellten Wiederholungseinheit gelöst ist, durch einen mechanischen Filter, und dann des Filtrierens der Lösung durch einen Filter, der eine auf elektrischen Ladungen basierende Einfangfunktion aufweist, umfasst, und wobei das Filtrat nach der Filtration einer Behandlung unterzogen wird, die Pelletisieren

unter kontrollierten Reinheitsbedingungen von Klasse 1000 oder besser einschließt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei das Filtrat nach der Filtration von flüchtigen Bestandteilen befreit und dann gekühlt und unter kontrollierten Reinheitsbedingungen von Klasse 1000 oder besser pelletisiert wird.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8, wobei die Filtration bei einem Gesamtfeststoffgehalt [total solid, TS] der Lösung, in welcher das Polymer auf Cycloolefinbasis gelöst ist, von 1 bis 40 Gew.% durchgeführt wird.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei der Filter, der eine auf elektrischen Ladungen basierende Einfangfunktion aufweist, ein Zeta-Potentialfilter ist.

11. Formgegenstand, erhalten durch Formen des Formmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

12. Formgegenstand gemäß Anspruch 11, welcher ein Spritzgussformgegenstand ist.

13. Verwendung eines Formmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von IC-Trägern, Wafer-Trägern, Trägerbändern, Wafer-Verladern, Klappen für diese Träger oder Ausrüstungsmaterialien für hochreines Wasser, Behältern für Chemikalien oder Reinigungsgefäßen.

14. Verwendung gemäß Anspruch 13, wobei das Ausrüstungsmaterial für hochreines Wasser ein Behälter für hochreines Wasser oder ein Rohrmaterial für hochreines Wasser ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen