

# 水素化されたメタセシス開環重合体の開発と工業化

## Development and Commercialization of Hydrogenated Ring-opening Metathesis Polymers

大月敏敬  
Toshihiro Ohtsuki

後藤幸平  
Kohei Goto

小宮 全  
Zen Komiya

New hydrogenated ring-opening metathesis polymers have been developed and commercialized. These polymers are prepared by ring-opening metathesis polymerization of ester substituted tetracyclododecene monomers followed by hydrogenation of main chain double bond. It was necessary to be hydrogenated as completely as possible to obtain a thermally stable polymer. This polymer is heat-resistant transparent resin with excellent optical properties, and is alternative to glass or other transparent polymers such as polymethylmethacrylate and polycarbonate.

### 1 はじめに

メタセシス開環重合 (ROMP) は独特の重合方法として興味を持たれ、多くの研究が行われており、様々なタイプの環状オレフィン化合物が重合可能であり<sup>1,2)</sup>、適切な触媒を選定することにより極性基を含有する環状オレフィンモノマーのメタセシス開環重合が可能であることが報告されている<sup>3-19)</sup>。一方、メタセシス開環重合体に関しては、一部工業的に生産が行われているポリ(1-オクテニレン)<sup>3)</sup>やポリ(ノルボルネン)<sup>4)</sup>を除いてその熱的、物理的性質に関する報告例がほとんど無いのが実状である。

バルキーな構造を有する多環状モノマーの開環重合体は、その主鎖に剛直な多環状構造を有することから高ガラス転移温度を示し、かつ環状構造が非対称であるために重合体の結晶化を阻害し、優れた透明性を示すことが期待できる。また、非等方性の性質を有する多環状構造が主鎖に対して直角方向に配置されることから、主鎖の配向による複屈折を緩和し、低複屈折性を示す重合体を得られることが期待できる。

これらの観点から、バルキーな多環状オレフィンモノマーから誘導される開環重合体は、高耐熱性、優れた透明性、低複屈折性を兼ね備えていることが期待できる。こうした

設計指針に従い、新しい水素化メタセシス開環重合体であるARTON<sup>®</sup> (商標名)が開発され、工業化された。ARTON<sup>®</sup>は優れた光学特性を有する透明耐熱樹脂であり、様々な光学用途への応用が進められている<sup>22-24)</sup>。

### 2 実験

#### 2.1 試薬

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン 1bはジシクロペンタジエンとメタクリル酸メチルから下記の手順に従って合成した。つまり、市販のジシクロペンタジエン(132g、1.0mol)とメタクリル酸メチル(100g、1.0mol)をオートクレーブに投入し、175℃で9時間加熱攪拌後、得られた粗生成物を減圧蒸留して、精製物を得た(収率10%、bp 102 / 0.6mmHg)。

他の多環状モノマーはジシクロペンタジエンと対応するビニルモノマーから同様の方法により合成した。収率と沸点は下記の通りである。

8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン 1a(収率12%、bp 115-120 / 0.6mmHg)、8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.

<sup>125</sup>, <sup>17,10</sup>] ドデセン 1c (収率10%, bp 104 / 0.6 mmHg) 8 - メチル - 8 - n - ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. <sup>125</sup>, <sup>17,10</sup>] ドデセン 1d (収率11%, bp 118-124 / 0.3mmHg) 8 - メチル - 8 - シクロヘキシロキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. <sup>125</sup>, <sup>17,10</sup>] ドデセン 1e (収率12%, bp 150-153 / 0.6mmHg)

8 - シアノテトラシクロ [4. 4. 0. <sup>125</sup>, <sup>17,10</sup>] ドデセン 1f はアクリロニトリルとジシクロペンタジエンから合成し (収率17%, bp 142-149 / 5mmHg) 8 - メチル - 8 - シアノテトラシクロ [4. 4. 0. <sup>125</sup>, <sup>17,10</sup>] ドデセン 1g はメタクリロニトリルとジシクロペンタジエンから合成した (収率15%, bp 128-133 / 1mmHg)

五塩化タングステン、塩化モリブデン、塩化ルテニウムおよび四エチル錫は和光純薬(株)製を、オキシ塩化タングステンはAldrich製を未精製で使用した。ジエチルアルミニウムクロライドは東京化成(株)製の15% n - ヘキサン溶液を購入し、1.0 mol/Lの濃度に希釈して使用した。

パラジウム/アルミナ [5% (w/w)] は市販品をそのまま使用した。

$\text{RuHC}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2^{25}$ ,  $\text{RuH}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2^{25}$ ,  $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2^{25}$ ,  $\text{RuH}(\text{OCOMe})(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2^{26}$  は文献記載の方法に従って合成し、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  はエヌ・イーケムキャット(株)製を未精製で使用した。

全ての溶剤と1 - ヘキセンは窒素雰囲気下でモレキュラーシーブ (type4A) で乾燥して使用した。

## 2.2 重合

代表的な重合反応法を下記に記載する。攪拌機を付け、dry 窒素で置換した100mlのフラスコ中で、1b (10g, 43mmol) と1 - ヘキセン (0.72g, 8.6mmol) をトルエン25mlに溶解した。この溶液に0.17mLのジエチルアルミニウムクロライド溶液、次いで六塩化タングステン (3.4mg,  $8.6 \times 10^{-3}$  mmol) を添加した。反応混合物は80 °Cで攪拌を3時間行った後、激しく攪拌しながら大量のメタノール中に投入し凝固させた。凝固したポリマーを単離、真空乾燥 (80 °C、一昼夜) を行って、白色固体状のポリマー9.9gを得た (収率99%)。得られたポリマーの固有粘度は0.84 dL/g (30 °Cのクロロホルム中0.5 g/dLの濃度で測定) であった。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1735 (C=O, ester)

<sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 3.64 (s, -OCH<sub>3</sub>) 5.41 (bs, CH=CH)

## 2.3 水素化

### 2.3.1 不均一系パラジウム触媒による 2b の水素化

2Lのオートクレーブ中で、50gの2bを500mLの脱気

したテトラヒドロフラン (THF) に溶解させた。これに10gのパラジウム/アルミナを添加し、3.9MPaの圧力、165 °Cの条件で4時間加熱攪拌を行った。反応終了後、反応混合物を室温まで冷却した後、触媒をろ過により除去した。濾液を大量のメタノール中に投入し、水素化された重合体を単離し、真空乾燥させた。

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 3.64ppm (s, -OCH<sub>3</sub>) 水素化によりビニルプロトンの吸収は消失した。

### 2.3.2 均一系ルテニウム触媒による 2b の水素化

ルテニウム系水素化触媒による代表的な水素化反応例 (表3, entry 1) を下記に示す。窒素バージを行った100 mLのオートクレーブに2bを5g、 $\text{RuHC}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  を2.4mg加え、50mLのキシレンに溶解させた。オートクレーブ内の窒素を水素に置換後、水素圧を3.9MPa、内温を165 °Cまで上げ、4時間攪拌させた。反応終了後、反応混合物を室温まで冷却し、大量のメタノール中に注いでポリマーを凝固させた。凝固したポリマーはろ過により単離し、80 °Cで一昼夜真空乾燥させた。

### 2.4 測定

IRスペクトルはJASCO IR-810分光光度計により測定した。<sup>1</sup>H-NMRはJEOL EX-270フーリエ変換スペクトロメーターを用いて測定した。水素化率はエステル基のメチルあるいはメチレン水素に対するビニル水素の強度比から求めた。DSC (示差走査熱量測定) およびTGA (熱重量測定) はセイコー DSC-20 示差走査熱量計およびTG/DTA-20熱分析装置により測定した。

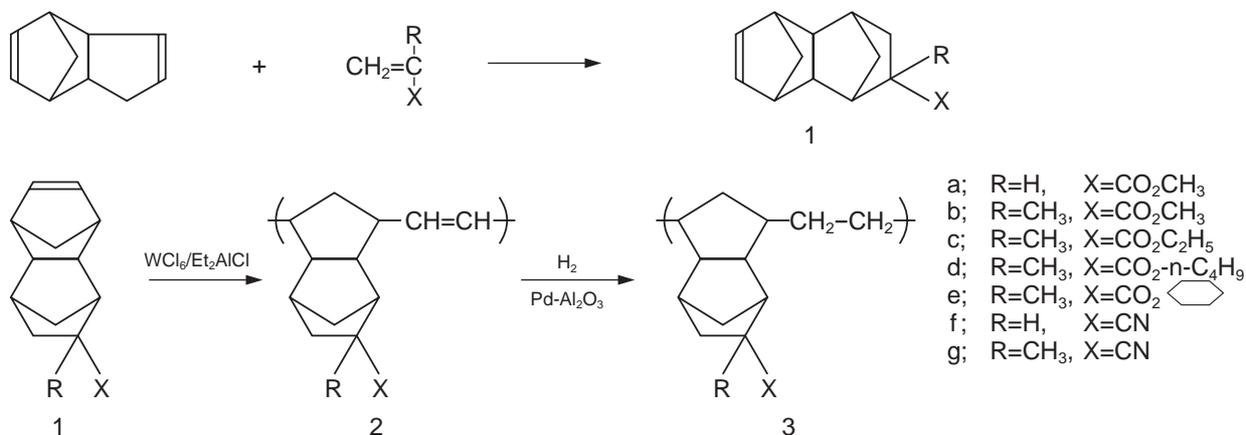
## 3 結果と考察

### 3.1 ROMP 水素化重合体の合成経路

Scheme 1にROMP水素化重合体の合成経路を示す。モノマーはビニル化合物とジシクロペンタジエンのDiels-Alder反応により合成した。ROMP水素化重合体はモノマーをタングステン系触媒を用い開環メタセシス重合した後、主鎖二重結合を完全水素化することにより得た。

### 3.2 重合

表1に種々の触媒系を用いた開環重合の結果を示す。タングステン系の触媒はビシクロヘプテン誘導体の重合に対して高活性を示すことが報告されている<sup>27,28</sup>。エステル置換基を有するテトラシクロドデセンモノマーの重合に関しては、タングステン、モリブデン系の触媒は高収率でROMP重合体を得られた。図1にエステル置換ビシクロヘプテン誘導体 (4b) とテトラシクロドデセン誘導体 (1b) の開環重合転化率の時間依存性を示す。タングステン系触



Scheme 1

Table 1 ROMP of 1b by various Catalyst Systems<sup>a</sup>

Entry	Catalyst	Monomer/W, Mo, Ru (mol/mol)	Al, Sn/W, Mo (mol/mol)	Yield (%)
1	WCl <sub>6</sub> /(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	5000	20	99
2	WOCl <sub>5</sub> /(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	5000	20	99
3	MoCl <sub>5</sub> /(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	5000	15	99
4	WCl <sub>6</sub> /(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Sn	5000	5	89
5	RuCl <sub>3</sub>	100	—	92

<sup>a</sup> All polymerization was performed at 80°C for 3h.

媒によるエステル置換テトラシクロドデセン誘導体 (1b) の重合反応は非常に速く、10分以内に完了するのに対して、エステル置換ビシクロヘプテン誘導体 (4b) は低い反応性を示した。テトラシクロドデセン誘導体の高反応性は、本化合物がより高い環歪みを有しており、メタセシス開環重合反応により環歪みが開放されることが推進力となることで説明できる。更に、テトラシクロドデセン誘導体の場合、

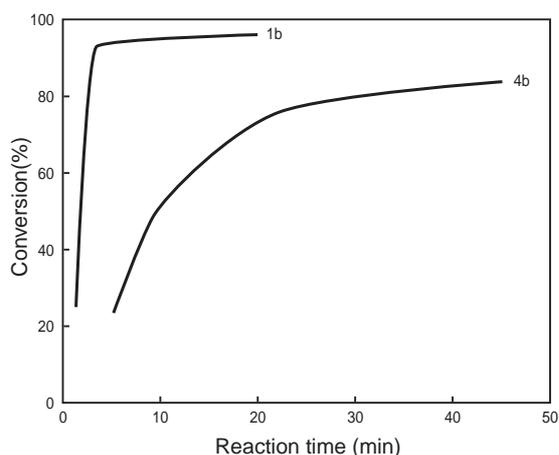


Fig. 1 Dependence of conversion on time in ring-opening polymerization of 1b and 4b.

Conditions: WCl<sub>6</sub>/Et<sub>2</sub>AlCl=1/20 (mol/mol)  
 WCl<sub>6</sub>/Monomer=1/5000 (mol/mol)  
 Reaction temperature; 80°C

反応活性種であるメタルカルベンとエステル基の距離が離れているため、エステル基と活性種の相互作用による触媒の不活性化効果が小さいことも要因として作用していると考えられる。

重合体の分子量は1-ヘキセンを連鎖移動剤として使用することによりコントロールされる (図2)

表2に開環重合体のガラス転移温度を示す。バルキーなトリシクロデカン構造を有する重合体は、対応するシクロペンタン構造を有する重合体の報告例<sup>27-29)</sup>に比較して高いガラス転移温度を示した。一方、エステル基のアルキル鎖長が長くなるに従って、ガラス転移温度が大きく低下することは興味深い。また、シアノ基置換重合体 3f と 3g のガラス転移温度は非常に高く、分解温度以下の温度では検出できなかった。

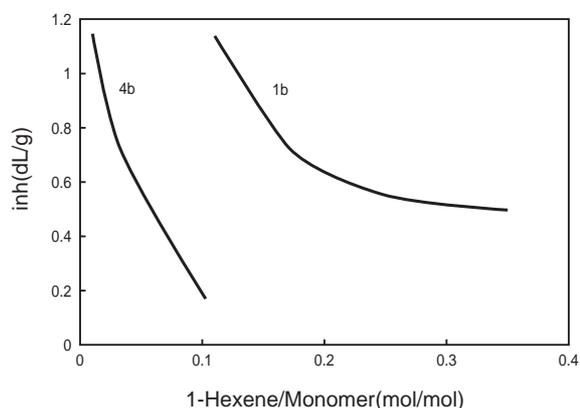


Fig. 2 Molecular weight control of 1b and 4b by 1-hexene.

Conditions: WCl<sub>6</sub>/Et<sub>2</sub>AlCl=1/20 (mol/mol)  
 WCl<sub>6</sub>/Monomer=1/5000 (mol/mol)  
 Reaction temperature; 80°C

Table 2 Glass Transition Temperatures of Ring-Opening Polymers 2

R	X	Tg (°C)
H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	206
CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	204
CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	160
CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> -n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	100
CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> 	127
H	CN 	>220
CH <sub>3</sub>	CN	>220

### 3.3 水素化

開環重合体は主鎖に熱的に不安定な二重結合を含むため熱安定性に劣る問題点がある。我々は、開環重合体の熱安定性を改良するために主鎖二重結合の水素化を検討した。水素化反応はアルミナ担持パラジウム触媒あるいは均一系ルテニウム触媒を使用した。図3に開環重合体2bとパラジウム触媒による水素化重合体3bの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す。水素化重合体においては5.4ppm付近のビニルプロトンの吸収が消失しており、主鎖二重結合がほぼ完全に水素化されていることを示している。

アルミナ担持の不均一系パラジウム触媒は高水素化率を達成させることができるが、粘性の高い重合体溶液からの触媒分離が煩雑であるという問題点がある。この問題点の解決法として均一系水素化触媒を使用することが有効と考えられ、我々は種々の均一系水素化触媒の検討を行った。検討結果を表3に示すが、Ru(HCl)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>がエス

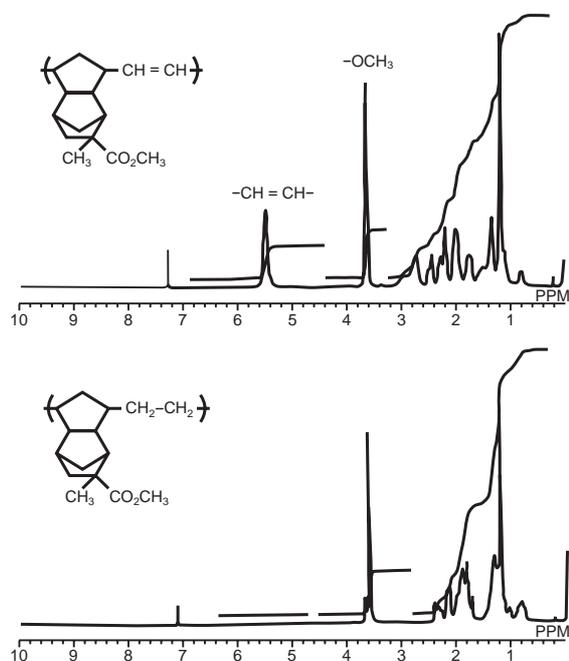


Fig. 3 270MHz <sup>1</sup>H NMR spectrum of ring-opening polymer 2b and hydrogenated polymer 3b.

テル基置換開環重合体の水素化に高活性を示し、キシレン中9.8MPaの水素圧の条件で高水素化率が得られることを見出した。厳しい反応条件に関わらず、溶剤の芳香環の水素化は観察されていない。ルテニウム触媒の使用量は同一反応条件下で20ppmまで低減させても高水素化率を維持することができた。

表4に開環重合体と水素化重合体のガラス転移温度、熱安定性の比較を示す。水素化により顕著な熱安定性の改善が観察された。主鎖二重結合の飽和により5%重量減少温度の約70の改善とガラス転移温度の低下が認められた。ガラス転移温度の低下は剛直な主鎖二重結合の水素化により生成した炭素-炭素単結合の回転によりポリマー鎖の可動性が改善されることで説明できる。

Table 3 Hydrogenation of 2b with Various Hydrogenation Catalysts

Catalysts	Solvent	catalyst/g-polymer (mol/g-polymer)	Hydrogen pressure (MPa)	Hydrogenation degree (%)
RuHCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Xylene	9.9 × 10 <sup>-7</sup> (100ppm) <sup>a</sup>	3.9	99.6
RuHCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Butyl acetate	9.9 × 10 <sup>-7</sup> (100ppm) <sup>a</sup>	3.9	99.1
RuH <sub>2</sub> (CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Xylene	9.9 × 10 <sup>-7</sup> (100ppm) <sup>a</sup>	3.9	99.4
Ru(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Xylene	9.9 × 10 <sup>-7</sup> (100ppm) <sup>a</sup>	3.9	42.8
RuH(OCOMe)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Xylene	5.0 × 10 <sup>-7</sup> (50ppm) <sup>a</sup>	3.9	99.8
RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Xylene	3.0 × 10 <sup>-7</sup> (30ppm) <sup>a</sup>	3.9	67.2
RuHCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Xylene	9.9 × 10 <sup>-7</sup> (100ppm) <sup>a</sup>	9.8	>99.9
RuHCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Xylene	2.9 × 10 <sup>-7</sup> (20ppm) <sup>a</sup>	9.8	>99.9
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	THF	20wt%	4.9	>99.9

<sup>a</sup> Ruthenium metal concentration in the polymer.

Table 4 Hydrogenation Results of Ring-Opening Polymers<sup>a</sup>

		Tg (°C)	Hydrogenation degree (%)	5% weight loss temperature (°C)
Ring-opening polymer	2b	204	—	378
Hydrogenated polymer	3b	171	>99.9	446
Ring-opening polymer	2c	160	—	358
Hydrogenated polymer	3c	130	99.6	410

<sup>a</sup> Hydrogenation was performed by palladium/alumina catalyst.

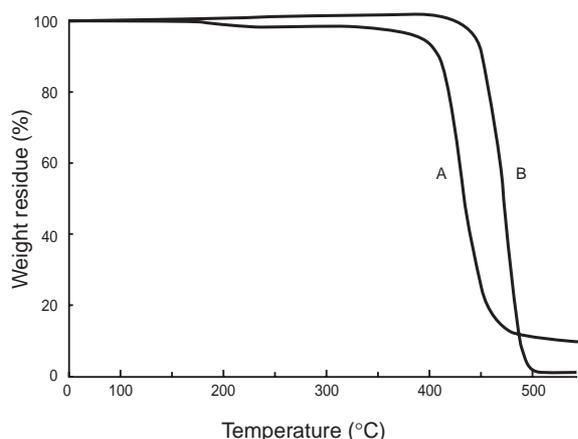


Fig. 4 TG curves of ring-opening polymer 2b(A) and hydrogenated polymer 3b(B) at a heating rate of 10°C/min in nitrogen.

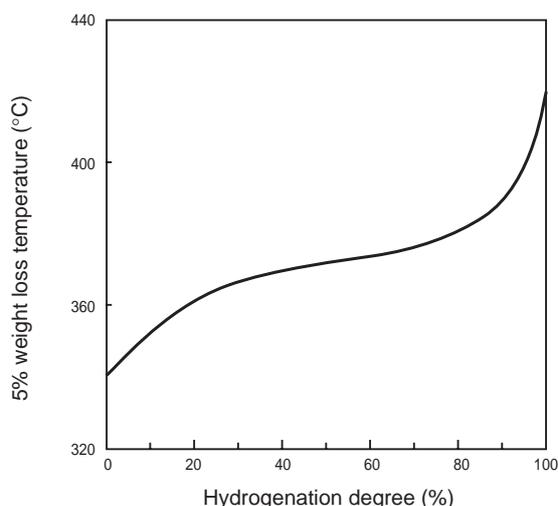


Fig. 5 Plot of 5% weight loss temperature of 3b versus hydrogenation degree.

水素化されたポリ(ノルボルネン)誘導体が結晶性を示すことが報告されている<sup>30,31)</sup>のに対して、水素化重合体3では結晶性を示す証拠は得られていない。これら水素化重合体3の非晶性はモノマーに多くの立体異性体を含むことと、生成したポリマーが非対称な構造を有していることに起因すると考えられる。

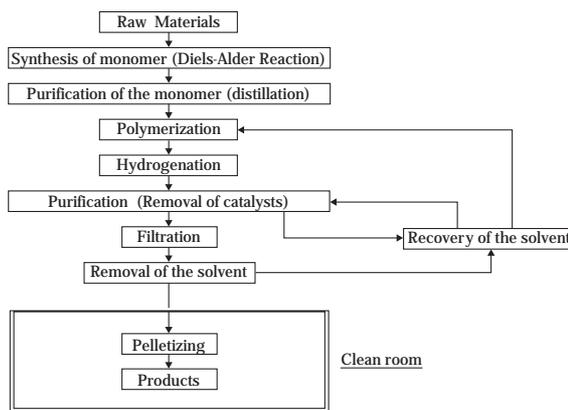


Fig. 6 The production process of hydrogenated ring-opening polymer.

図4に開環重合体と水素化重合体の熱分解曲線を示す。水素化により熱分解開始温度の顕著な改善が認められ、水素化された重合体は高温での射出成形が可能であると考えられる。図5にポリマーの5%重量減少温度に及ぶ水素化率の関係を示すが、80%の水素化率までは熱安定性の改善度は緩やかであるのに対して、水素化率が100%に近づくにつれて熱安定性の劇的な改善が認められた。この結果から熱安定性に優れた樹脂を得るためには可能な限り二重結合を水素化することが必要と考えられる。

#### 4 製造プロセス

ARTON®の製造プロセスを図6に示す。モノマーはDCP(ジシクロペンタジエン)とメタクリル酸エステルのDiels-Alder反応により合成される。蒸留精製されたモノマーを開環重合させた後、水素化触媒を用いて水素存在下で二重結合を完全に水素化させる。引き続き脱触工程で脱触助剤を用いて貧溶媒中に重合・水素化触媒金属の抽出除去を行う。脱触精製されたポリマー溶液は精密ろ過により微細な異物を除去した後、脱溶剤してペレット化される。製造プロセスの構築に当たっては、ポリマーの高純度化を達成するための高活性触媒の開発、ポリマー精製技術の開発、さらには低異物化技術の開発が鍵であった。以下に製造プロセスの特徴を説明する。

#### 4.1 モノマー合成・精製技術

モノマーの合成反応は高温条件下で行われるため、副生成物が生成する。この副生成物はモノマー収率低下の原因となるのみならず、重合反応の阻害、ゲル発生の原因となり得る。これらの副反応を抑制するため、反応系中に添加する重合禁止剤の種類と量を工夫すると共に、反応温度、時間、原料組成比等の反応条件の最適化を行った。モノマーの精製は減圧蒸留により行い、純度 99.5 % 以上のモノマーを重合工程に供給している。

#### 4.2 高活性重合、水素化技術の開発

光学用樹脂として用いるためには、着色の原因となる金属触媒残さを低レベルに抑えることが要求されるため、少量の使用量で反応が可能な高活性重合触媒、水素化触媒を開発した。重合触媒は特殊なタングステン系化合物と有機アルミニウムからなる二元系触媒、水素化触媒は均一系の Ru 錯体を用いており、いずれも数十 ppm という少量の触媒量で重合転化率 95 % 以上、水素化率 99.9 % 以上を達成している。

また、重合触媒は水素化反応の触媒毒とならない化合物を開発したため、重合反応終了後、少量の重合停止剤の添加だけで水素化反応が可能であり、水素化反応終了後に、脱触工程で重合触媒金属と水素化触媒金属を同時に除去する経済的なプロセスとなっている。

#### 4.3 ポリマー精製技術の開発

重合体中の触媒金属残留物を除去するために、溶剤抽出による精製を実施している。脱触法の開発に当たっては、抽出溶剤と脱触助剤の選定に注力した結果、ペレット中の残留触媒金属量を ppm オーダーに効率的に低減できる脱

触プロセスを確立した。

#### 4.4 低異物樹脂製造技術の開発

脱触精製後のポリマー溶液を精密ろ過すると共に、ろ過工程以降の工程で使用される副原料、ユーティリティー等の厳密な異物管理、さらにはペレット化以降の工程をクリーンルーム内で行うことにより、光学用樹脂に要求される厳しい異物量レベルをクリアする低異物量樹脂の製造技術を確立した。

### 5 水素化された ROMP 重合体の特性

表 5 に水素化された ROMP 重合体 3b と PMMA、PC 樹脂の特性比較を示す。3b は主鎖にバルキーで非対称な特徴を持つトリシクロデカン構造を有するため、非晶性で高いガラス転移温度を持つ重合体である。全光線透過率は PMMA と同等の値を示し、高い透明性を有している。本重合体の光弾性係数の絶対値は PMMA と同等の値を示し、PC に比較して 1桁小さい値を有している。このことは、本ポリマーを成形することにより、複屈折が小さい成形品が得られることを示している。3b のガラス転移温度は 171 °C であり、PC に比較して 20 °C 以上高い値を有している。また、側鎖に極性基であるエステル基を有していることから、金属膜、ハードコート膜等に対して優れた密着性を兼ね備えていることも大きな特徴である。

この様に、本水素化開環重合体は最先端のオプトエレクトロニクス用光学樹脂に要求される耐熱性、光学特性、密着性を兼ね備えており、光学レンズ、光ディスク、光学フィルム、LCD用導光板およびプラスチック光ファイバー等の用途に採用されている。

Table 5 Properties of hydrogenated ring-opening polymer 3b

Properties	Unit	Method	3b	Polycarbonate	PMMA
Mechanical Properties					
Tensile strength	MPa	ASTM D638	75	64	70
Tensile elongation	%	ASTM D638	15	120	10
Flexural strength	MPa	ASTM D790	125	100	110
Izod impact strength	J/M	ASTM D256	20	120	10
Optional Properties					
Refractive index	—	ASTM D542	1.51	1.58	1.49
Total light transmittance	%	ASTM D1003	93	91	93
Photoelastic coefficient	MPa <sup>-1</sup>	JSR Method	3 × 10 <sup>-8</sup>	80 × 10 <sup>-8</sup>	-6 × 10 <sup>-8</sup>
Thermal Properties					
Glass transition temperature	°C	DSC Method	171	150	100
Heat deflection temperature	°C	ASTM D648	162	140	89
Physical Property					
Water absorption (water immersion at 23°C)	%	ASTM D570	0.2	0.2	0.4

## 6 結論

我々は、新しい水素化された開環メタセシス重合体を開発し、工業的なプロセスを確立した。本重合体はエステル基置換テトラシクロドデセンモノマーのメタセシス開環重合に引き続いて主鎖二重結合の完全な水素化により合成される。開環重合体の熱安定性に対して水素化率は非常に重要な要因であり、成形加工に用いることのできる重合体を得るためには、可能な限り水素化を完全に行う必要がある。水素化重合体は優れた熱安定性、光学特性を有し、ガラス及びPMMAやPC等の従来の透明樹脂の代替となりうるものである。

## 参考文献

- 1) K. J. Ivin, "Olefin Metathesis", Academic Press, New York, 1983.
- 2) V. Dragtan, A. T. Balaban, M. Dimonie, "Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefins", Wiley-Interscience, New York, 1985.
- 3) K. J. Ivin, J. J. Rooney, L. Bencze, J. G. Hamilton, L. M. Lam, G. Lapienis, B. S. R. Reddy, H. T. Ho, *Pure. Appl. Chem.*, **54**, 447(1982).
- 4) F. W. Michelotti, W. P. Keaveney, *J. Polym. Sci., Part B*, **3**, 895(1965).
- 5) R. E. Rinehart, H. P. Smith, *J. Polym. Sci., Part B*, **3**, 1049(1965).
- 6) W. Ast, G. Rheinwald, R. Kerber, *Makromol. Chem.*, **177**, 1349(1976).
- 7) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 158(1990).
- 8) M. Schimetta, F. Stelzer, *Macromolecules*, **27**, 3769(1994).
- 9) M. G. Perrott, B. M. Novak, *Macromolecules*, **29**, 1817(1996).
- 10) V. Heroguez, S. Breunig, Y. Gnanou, M. Fontanille, *Macromolecules*, **29**, 4459(1996).
- 11) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3974(1992).
- 12) G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9856(1993).
- 13) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9858(1993).
- 14) Z. Wu, A. D. Benedicto, R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **26** 4975(1993).
- 15) P. E. Schwab, M. B. France, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2039(1995).
- 16) S. Kanaoka, R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **28**, 4707(1995).
- 17) D. M. Lynn, S. Kanaoka, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 784(1996).
- 18) M. Wech, P. Schwab, R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **29**, 1789(1996).
- 19) B. R. Maughon, R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **30**, 3459(1997).
- 20) R. J. Streck, *Mol. Catal.*, **15**, 3(1982).
- 21) R. F. Ohm, *Chem. Technol.*, 183(1980).
- 22) Y. Hara, *The Rubber Industries*, **33**, 38(1997).
- 23) O. Aoki, *Optical and Electro-Optical Engineering Contact.*, **34**, 15(1996).
- 24) T. Otsuki, *Function & Materials.*, **16**, 28(1996).
- 25) N. Ahmad, J. J. Levison, S. D. Robinson, M. F. Uttley, *Inorg. Synth.*, **15**, 45(1974).
- 26) S. D. Robinson, M. F. Uttley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1912(1973).
- 27) S. Matsumoto, K. Komatsu, K. Igarashi, *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.*, **59**, 303(1977).
- 28) S. Matsumoto, K. Komatsu, K. Igarashi, *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **18**, 110(1977).
- 29) R. E. Rinehart, H. P. Smith, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **B3**, 1053(1965).
- 30) W. Abboud, A. Revillon, A. Guyot, *New. Polym. Mater.*, **1**, 110(1989).
- 31) N. Seehof, W. Risse, *Macromolecules*, **26**, 5971(1993).