

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/80

C08F 32/04

C08F 32/08



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97193507.6

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1204151C

[22] 申请日 1997.2.7 [21] 申请号 97193507.6

[30] 优先权

[32] 1996. 2. 8 [33] US [31] 60/011,284

[32] 1996. 12. 2 [33] US [31] 08/759,018

[32] 1997. 2. 4 [33] US [31] 037,373

[32] 1997. 2. 6 [33] US [31] 796,865

[86] 国际申请 PCT/US1997/002092 1997.2.7

[87] 国际公布 WO1997/029135 英 1997.8.14

[85] 进入国家阶段日期 1998.9.29

[71] 专利权人 先进聚合物技术公司

地址 美国路易斯安纳州

[72] 发明人 小 C·S·乌德森

R·H·格鲁布斯

审查员 金 华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

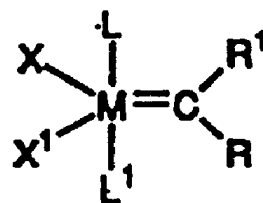
代理人 杨九昌

权利要求书 7 页 说明书 27 页

[54] 发明名称 使用烯烃复分解催化剂的低级二聚环戊二烯单体的聚合。

[57] 摘要

本发明涉及通过使用钌或钨烯配位催化剂,经低级 DCPD 原料的 ROMP 合成聚 DCPD 的方法。聚 DCPD 材料透明或半透明。所述钌或钨烯配位催化剂具有下式(I): ∴ 式中 M 可以是 Os 或 Ru; R 和 R¹ 可以相同或不同,可以是氢或包括下列的一个取代基: C₂-C₂₀ 链烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₁-C₂₀ 烷基、芳基、C₁-C₂₀ 羧酸酯基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₂-C₂₀ 链烯氧基、C₂-C₂₀ 炔氧基、芳氧基、C₂-C₂₀ 烷氧羰基、C₁-C₂₀ 烷硫基、C₁-C₂₀ 烷基磺酰基和 C₁-C₂₀ 烷基亚磺酰基; X 和 X¹ 可相同或不同,可以是任何阴离子配位体; L 和 L¹ 可相同或不同,可以是中性电子给体。所述低级 DCPD 原料含低于约 97% (重量) 的 DCPD 单体

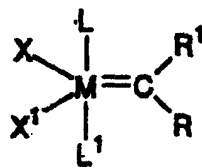


(I)

ISSN 1008-4274

1. 通过以 DCPD 表示的二聚环戊二烯原料的开环复分解聚合作用
 制备以聚 DCPD 表示的聚二聚环戊二烯材料的方法, 该方法包括以下步
 5 骤:

(a) 将含有低于 97 重量%的官能化或未官能化的 DCPD 单体的
 DCPD 原料与包含一个钌或铱金属中心的钌或铱碳烯配位催化剂接触,
 以形成聚 DCPD 材料, 所述钌或铱金属中心是以 +2 氧化态、具有 16
 10 的电子数并且是五配位的, 其中所述钌或铱碳烯配位催化剂具有下
 式:



15 式中:

M 选自 Os 和 Ru;

R 和 R' 独立地选自氢和选自下列的一个取代基: C₂-C₂₀ 链烯基、
 C₂-C₂₀ 炔基、C₁-C₂₀ 烷基、芳基、C₁-C₂₀ 羧酸酯基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₂-
 -C₂₀ 链烯氧基、C₂-C₂₀ 链炔氧基、芳氧基、C₂-C₂₀ 烷氧羰基、C₁-C₂₀
 20 烷硫基、C₁-C₂₀ 烷基磺酰基和 C₁-C₂₀ 烷基亚磺酰基;

X 和 X' 独立地选自任何阴离子配位体; 和

L 和 L' 独立地选自任何中性电子给体。

2. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述取代基被一个或多个选自下
 列的基团取代: C₁-C₅ 烷基、卤素、C₁-C₅ 烷氧基和苯基。

25 3. 按照权利要求 2 的方法, 其中所述苯基被一个或多个选自下列
 的基团所取代: 卤素、C₁-C₅ 烷基和 C₁-C₅ 烷氧基。

4. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述取代基被一个或多个选自下
 述的官能团取代: 羟基、硫羟基、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、

硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳化二亚胺、羰基烷氧和卤素。

5. 按照权利要求 1 的方法, 其中 R 和 R¹ 独立地选自氢、被取代的芳基、未被取代的芳基、被取代的乙烯基和未被取代的乙烯基; 和

5 其中所述被取代的芳基和被取代的乙烯基各自为被一个或多个选自下列的基团取代: 羟基、硫羟基、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳化二亚胺、羰基烷氧基、卤素、C₁-C₅烷基、C₁-C₅烷氧基、未被取代的苯基、和被卤素、C₁-C₅烷基或 C₁-C₅烷氧基取代的苯基。

10 6. 按照权利要求 1 的方法, 其中 L 和 L¹ 独立地选自磷、磺化的磷、亚磷酸盐、次磷酸盐、磷酸盐、膦、脒、醚、胺、酰胺、亚砷、羧基、亚硝酰基、吡啶和硫醚。

7. 按照权利要求 6 的方法, 其中 L 和 L¹ 独立地选自 PR³R⁴R⁵ 的磷, 其中 R³ 选自仲烷基和环烷基, 及其中 R⁴ 和 R⁵ 独立选自芳基、C₁-C₁₀伯烷基、仲烷基和环烷基。

8. 按照权利要求 7 的方法, 其中 L 和 L¹ 独立地选自 -P(环己基)₃、-P(环戊基)₃ 和 -P(异丙基)₃。

9. 按照权利要求 6 的方法, 其中 L 和 L¹ 均为 -P(苯基)₃。

10. 按照权利要求 6 的方法, 其中 L 和 L¹ 相同。

20 11. 按照权利要求 1 的方法, 其中 X 和 X¹ 独立地选自卤素、氢, C₁-C₂₀烷基、芳基、C₁-C₂₀烷氧化物、芳氧化物、C₃-C₂₀烷基二酮酸酯、芳基二酮酸酯、C₁-C₂₀羧酯酯、芳基或 C₁-C₂₀烷基磺酸酯、C₁-C₂₀烷硫基、C₁-C₂₀烷基磺酰基或 C₁-C₂₀烷基亚磺酰基; 每个均可任选地被 C₁-C₅烷基、卤素、C₁-C₅烷氧基取代或可任选地被卤素、C₁-C₅烷基或 C₁-C₅烷氧基取代的苯基取代。

25 12. 按照权利要求 11 的方法, 其中 X 和 X¹ 独立地选自 Cl、Br、I、H; 苯甲酸酯、C₁-C₅羧酸酯、C₁-C₅烷基、苯氧基、C₁-C₅烷氧基、C₁-C₅烷硫基、芳基或 C₁-C₅烷基磺酸酯; 每个均可任选地被 C₁-C₅烷基或

可任选地被卤素、C₁-C₅烷基或C₁-C₅烷氧基取代的苯基取代。

13. 按照权利要求12的方法, 其中X和X¹独立地选自Cl、CF₃CO₂、CH₃CO₂、CFH₂CO₂、(CH₃)₃CO、(CF₃)₂(CH₃)CO、(CF₃)(CH₃)₂CO、PhO、MeO、EtO、甲苯磺酸酯、甲磺酸酯和三氟甲烷磺酸酯。

5 14. 按照权利要求13的方法, 其中X和X¹均为Cl。

15. 按照权利要求1的方法, 其中所述钌或铑碳烯配位催化剂具有下式:



式中:

M 是 Ru;

15 R¹ 是氢;

R 是被取代的芳基、未被取代的芳基、被取代的乙烯基或未被取代的乙烯基;

X 和 X¹ 是 Cl; 和

L 和 L¹ 是三苯膦或三环烷基膦。

20 16. 按照权利要求15的方法, 其中所述的被取代的芳基被一个或多个选自下述的基团取代: C₁-C₅烷基、卤素、C₁-C₅烷氧基、未被取代的苯基和被卤素、C₁-C₅烷基或C₁-C₅烷氧基取代的苯基。

25 17. 按照权利要求15的方法, 其中所述被取代的乙烯基是被一个或多个选自下列的基团取代: C₁-C₅烷基、卤素、C₁-C₅烷氧基、未被取代的苯基和被卤素、C₁-C₅烷基或C₁-C₅烷氧基取代的苯基。

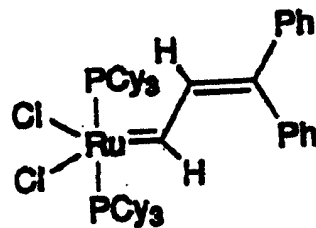
18. 按照权利要求15的方法, 其中所述被取代的芳基是被一个或多个选自下列的官能团取代: 羟基、巯基、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳化二亚胺、羧

基烷氧基和卤素。

19. 按照权利要求 15 的方法，其中所述被取代的乙烯基是被一个或多个选自下列的官能团取代：羟基、巯基、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳化二亚胺、羰基烷氧基和卤素。

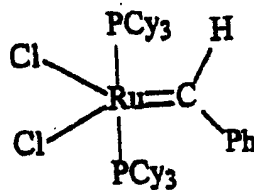
20. 按照权利要求 1 的方法，其中所述催化剂选自：

10



和

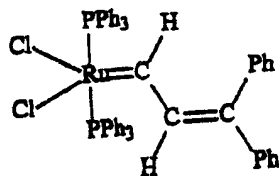
15



式中 Cy 是环己基或环戊基，Ph 为苯基。

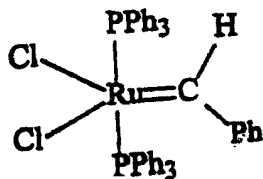
21. 按照权利要求 1 的方法，其中所述催化剂选自：

20



和

25



式中 Ph 为苯基。

22. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述 DCPD 原料在电子给体或路易斯碱的存在下与钨或钼碳烯配位催化剂接触。

23. 按照权利要求 22 的方法, 其中所述电子给体或路易斯碱选自磷、磺化的磷、亚磷酸盐、次磷酸盐、磷酸盐、胂、胂、醚、胺、酰胺、亚砷、羧基、亚硝酰基、吡啶、硫醚、腈、噻吩和咪喃。

24. 按照权利要求 23 的方法, 其中所述电子给体或路易斯碱是三烷基或三芳基磷。

25. 按照权利要求 22 的方法, 其中所述电子给体或路易斯碱选自 P(环己基)₃、P(环戊基)₃、P(异丙基)₃和吡啶。

26. 按照权利要求 22 的方法, 其中所述电子给体或路易斯碱是 P(苯基)₃。

27. 按照权利要求 22 的方法, 其中所述电子给体或路易斯碱选自三环戊(基)磷、三环己(基)磷、亚磷酸三苯基酯、吡啶、丙胺、三丁磷、苄腈、三苯胂、无水乙腈、噻吩和咪喃。

28. 按照权利要求 22 的方法, 其中所述电子给体或路易斯碱含一个或多个选自下列的官能团: 羟基、硫羟基、酮、醛、酯、醚、胺、酰胺、硝基酸、羧酸、二硫化物、碳酸酯、烷氧羰基羧酸、异氰酸酯、碳化二亚胺、羰基烷氧基和卤素。

29. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述 DCPD 单体是官能化的 DCPD 单体, 它含一个或多个选自下列的官能团: 羟基、硫羟基、酮、醛、酯、醚、胺、酰胺、硝基酸、羧酸、二硫化物、碳酸酯、烷氧羰基羧酸、异氰酸酯、碳化二亚胺、羰基烷氧基和卤素。

30. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述 DCPD 原料含 94 重量%官能化或未官能化的 DCPD 单体。

31. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述 DCPD 原料含 81 - 86 重量%的官能化或未官能化的 DCPD 单体。

32. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述 DCPD 原料包括一种交联剂。

33. 按照权利要求 32 的方法, 其中所述交联剂包括选自下列的过氧化物: 叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3、二叔丁基过氧化物和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷或其混合物。

5 34. 按照权利要求 32 和 33 中任一项的方法, 其中所述的交联剂的量按体积计为 DCPD 原料、催化剂和交联剂的混合物量的 0.01%-10%。

35. 权利要求 32 的方法, 还包括下列步骤:

(b) 分解所述交联剂以形成交联剂的活性组分; 和

(c) 利用所述活性组分以在聚 DCPD 材料中形成交联。

10 36. 权利要求 1 的方法, 其中将所述 DCPD 原料在与钌或钨碳烯配位催化剂接触前回流。

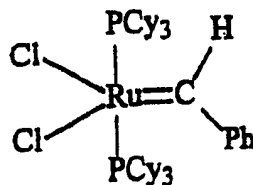
37. 一种聚合材料, 该材料包含通过权利要求 1 中所述的方法制备的聚 DCPD, 其中所述的聚合材料含有低于 97 重量%的聚 DCPD。

15 38. 按照权利要求 37 的聚合材料, 其中所述聚合材料是透明或半透明的。

39. 按照权利要求 36 的聚合材料, 还包含彩色颜料或彩色染料。

40. 按照权利要求 39 的聚合材料, 其中所述彩色颜料或彩色染料包括聚醚多醇。

20 41. 通过 DCPD 原料的开环复分解聚合作用制备聚 DCPD 的方法, 该方法包括将含低于 97 重量%的 DCPD 单体的 DCPD 原料与具有下式的钌或钨碳烯配位催化剂接触的步骤:



25

式中 Cy 是环己基或环戊基, Ph 为苯基。

42. 按照权利要求 41 的方法, 其中使所述 DCPD 原料在三苯膦的存

在下与钕或钺碳烯配位催化剂接触。

43. 按照权利要求 41 的方法，其中所述 DCPD 原料含高于 81 重量 % 的 DCPD 单体。

5 44. 按照权利要求 41 的方法，其中使所述 DCPD 原料在一种交联剂的存在下与钕或钺碳烯配位催化剂接触，所述交联剂包含选自下列的过氧化物：叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3、二叔丁基过氧化物和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷或其混合物。

使用烯烃复分解催化剂的
低级二聚环戊二烯单体的聚合

5

背景

本发明涉及聚二环戊二烯(聚 DCPD)材料及其合成方法。更具体地说,本发明涉及将开环复分解聚合(ROMP)反应用于聚 DCPD 的合成。

10

聚 DCPD 是工艺上和商业上极其重要的聚合材料。它是具有高模量、优良冲击强度及优良耐化学剂性的韧性、刚性、热固性聚合物。由于具有这些特性,这种材料被广泛用于需要韧性和耐化学剂性的用途中,包括工业用机壳、制氯电解池盖、废水处理设备、船舶和雪地汽车。

15

由于聚 DCPD 商品化的重要性,对其制备方法已有广泛的研究。其中吸引众多注意力的一种方法是通过使用复分解催化剂体系的二聚环戊二烯(DCPD)单体的 ROMP 进行聚 DCPD 的制备。通过 ROMP 反应产生的聚 DCPD 可被后固化以提高这种聚 DCPD 材料的交联点密度。最初用于 DCPD 的 ROMP 的催化剂体系是齐格勒催化剂。这些催化剂是十分不定的,它们是通过靠前的过渡金属卤化物和还原剂如烷基铝卤化物的反应形成的。基于钨和钼也已开发了众多其它催化剂体系;但是所有这些先有催化剂体系至少具有二个重要缺陷。

20

25

其一,所述先有催化剂体系均易杂质中毒,因此单体原料必须高度纯化,反应混合物必须不含水和醇类。参见例如美国专利 4661575,该文献指出“水的存在干扰所述催化剂和活化剂的聚合作用”,以及“原料的含水量应低于约 100ppm”。常规方法所用的单体原料通常含约 99% 以上纯 DCPD 单体,这种原料比纯度稍低的低级单体昂贵得多。实际上,在常规方法中,低级商品单体在用作 ROMP 反应的原

料前必须预处理。美国专利 4661575 指出“优选的商品原料 [endo-DCPD]一般具有 96 - 97 % 的纯度”以及“这种商品原料必须纯化以防止杂质抑制聚合”。在常规方法中，除了购买和纯化所用原料所增加的费用外，必须使用高纯单体的另一缺陷是原料必须贮存在严格的条件下以确保不受污染。这些缺陷导致原料处理费用和处理难度的增加；这方面的考虑在聚 DCPD 制品的大规模生产中变得极其重要。

常规方法的第二个缺陷在于不仅原料昂贵及难于处理，而且用这些方法生产的聚 DCPD 可能具有非所需的物理性质。更重要的是，用常规催化剂体系生产的一些聚 DCPD 制品外观上变黑及不透明。这些材料的黑色使得通过将颜料或染料加入到聚合材料中来生产不同颜色的聚 DCPD 制品变得困难。另外，由于所述材料不透明，所以它们不能用于需要透明或半透明材料的用途中。这些非所需的物理性质降低了常规生产的材料在一些工商业重要应用领域中使用的可能性。

由于这些原因，存在着对无需使用高纯 DCPD 单体作为原料的聚 DCPD 制备方法的需求。还存在对制备无添加剂时本身为透明或半透明，而加入染料或颜料就可产生各种颜色，同时仍保持优良的理化性质的聚 DCPD 材料的需求。

概述

本发明通过提供以不纯 DCPD 单体为原料制备聚 DCPD 的方法来满足这些需求。本发明也提供本身为透明或半透明且具有优良的诸如耐腐蚀性和韧性等性质的聚 DCPD 材料。本发明的聚 DCPD 材料也可通过加入染料或颜料产生或不同颜色。

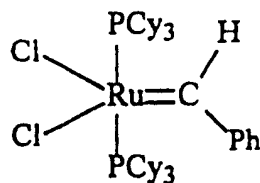
本发明的一个实施方案是通过不纯 DCPD 原料的 ROMP 制备聚 DCPD 的方法。在该方法中，使钪或钪碳烯配位催化剂与含低于 97 % (重量)DCPD 单体的 DCPD 原料接触。可用的具体钪或钪碳烯配位催化剂包括 + 2 氧化态、具有 16 的电子数且是五配位的钪或钪金属中

心。这些催化剂在许多官能团存在下是稳定的，所述官能团包括羟基、硫羟基、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳二亚胺、羰基烷氧基和卤素；所以，DCPD原料可包括含这些官能团任何一个的杂质。另外，DCPD单体本身可在不使催化剂中毒的情况下，用上述一种或多种官能团官能化。所述钌或钌碳烯配位催化剂的优选形式具有下式：



式中M可以是Os或Ru；R和R¹可以相同或不同，可以是氢或包括下列的一个取代基：C₂-C₂₀链烯基、C₂-C₂₀炔基、C₁-C₂₀烷基、芳基、C₁-C₂₀羧酸酯基、C₁-C₂₀烷氧基、C₂-C₂₀链烯氧基、C₂-C₂₀炔氧基、芳氧基、C₂-C₂₀烷氧羰基、C₁-C₂₀烷硫基、C₁-C₂₀烷基磺酰基和C₁-C₂₀烷基亚磺酰基；X和X¹可以相同或不同，可以是任何一种阴离子配位体；L和L¹可以相同或不同，可以是中性电子给体。取代基R和R¹可由一个或多个基团所取代，所述基团包括C₁-C₅烷基、卤化物、C₁-C₅烷氧基和苯基。所述苯基可被一个或多个基团所取代，所述基团包括卤化物、C₁-C₅烷基和C₁-C₅烷氧基。除了上述基团外，所述取代基可被一个或多个官能团取代，所述官能团包括羟基、硫羟基、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳化二亚胺、羰基烷氧基和卤素。

25 优选用于本发明的催化剂具有下式



式中 Cy 是环己基或环戊基, Ph 是苯基。

在本发明的另一实施方案中,所述 ROMP 反应可在可用于控制 ROMP 反应速率的凝胶 (gel) 改性添加剂的存在下进行。合适的凝胶改性添加剂包括电子给体和路易斯碱。优选的凝胶改性添加剂是三苯膦。

5 DCPD 原料可任选地含有引发另外的后固化交联反应的交联剂。后固化交联反应可在没有交联剂的存在下引发;但是,由交联剂引发的另外的交联可使材料具有超强的耐化学剂性。

10 本发明的再一个实施方案提供半透明或透明以及可通过掺入染料或颜料上色的聚 DCPD 材料。这种透明或半透明材料可通过使用上述钨或钼碳烯催化剂的 DCPD 的 ROMP 聚合反应制备。所述透明或半透明聚 DCPD 材料可用上述方法制备;但是,与只限于使用 DCPD 单体含量低于约 97% (重量) 的 DCPD 原料的上述方法相反,所述透明或半透明聚 DCPD 材料可用任何纯度的 DCPD 原料制备。

15 详述

我们发现使用某些钨和钼碳烯配位催化剂可以催化用不纯 DCPD 原料的 DCPD 的 ROMP 反应。我们也发现使用钨和钼碳烯配位催化剂对于纯和不纯的 DCPD 原料均可制备出透明或半透明的聚 DCPD 材料。正如在背景部分所述的那样,本发明的这二个方面大大地优于现有方法和材料。
20 在此提供了通过一种 DCPD 起始物料的开环易位聚合作用 (ROMP) 来制造聚 DCPD 物料的方法。该方法包括将含有低于约 97% 重量的功能化的或非功能化的 DCPD 单体的一种 DCPD 起始物料,与一种钨或钼碳烯配位催化剂相接触,以形成一种聚 DCPD 材料,该钨或钼碳烯配位催化剂包含了一种以 +2 氧化态、具有 16 的电子数并且是五配位的钨或钼金属中心。
25 以下将较详细地叙述这种方法的催化剂。在本部分,我们首先叙述可用于本发明的钨和钼碳烯配位催化剂。在三个独立的子章节中,我们然后阐述所述 DCPD 原料的一般特性、反应条件和本发明的聚 DCPD 材料。最后我们给出为说明本发明的实施方案所进行的具体实验的结果。

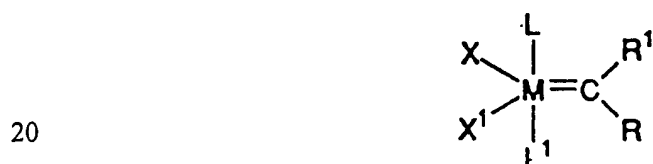
30 可用于本发明的催化剂

可用于本发明的钨和钼碳烯配位催化剂和合成这些催化剂的方

法可参见本说明书和下列参考文献(均通过引用并入本发明中): 美国专利 5312940 和 5342909; 美国专利说明书 08/282827(1994 年 7 月 29 日提出)、08/282826(1994 年 7 月 29 日提出)和 08/693789(1996 年 7 月 31 日提出); 和美国临时专利说明书 “Synthesis of Ruthenium
5 Metathesis Catalysts from Ruthenium Hydride Complexes”, 1996 年 11 月 15 日提出, 发明人为 Robert H. Grubbs、Tomas Belderrain 和 Seth Brown, Attorney Docket No. CTCH 8600。

本发明的钌和钨碳烯配位催化剂在多种官能团的存在下是稳定的, 这些官能团包括羟基、硫羟基、酮、醛、酯、醚、胺、酰胺、硝酸
10 酸、羧酸、二硫化物、碳酸酯、烷氧羰基羧酸(carboalkoxy acid)、异氰酸酯、碳化二亚胺、羰基烷氧基和卤素。因为所述催化剂在这些基团存在下是稳定的, 所以 DCPD 原料杂质、DCPD 单体本身和催化剂上的任何取代基均可包含一个或多个上面所列的基团而不会使所述催化剂失活。

15 一般来说, 可用在本发明中的钌或钨碳烯配位催化剂包括 + 2 氧化态、具有电子数 16 和五配位的钌或钨金属中心。这些钌或钨碳烯配位催化剂可具有下式:



式中 M 是 Os 或 Ru;

R 和 R¹ 可以相同或不同, 可以是氢或下列的一个取代基: C₂ - C₂₀ 链烯基、C₂ - C₂₀ 炔基、C₁ - C₂₀ 烷基、芳基、C₁ - C₂₀ 羧酸酯基、
25 C₁ - C₂₀ 烷氧基、C₂ - C₂₀ 链烯氧基、C₂ - C₂₀ 炔氧基、芳氧基、C₂ - C₂₀ 烷氧羰基、C₁ - C₂₀ 烷硫基、C₁ - C₂₀ 烷基磺酰基和 C₁ - C₂₀ 烷基亚磺酰基。所述取代基可任选地被一个或多个选自下列的基团取代: C₁ - C₅ 烷基、卤化物、C₁ - C₅ 烷氧基和苯基。所述苯基可任选

地被一个或多个选自下列的基团取代：卤化物、 $C_1 - C_5$ 烷基和 $C_1 - C_5$ 烷氧基。所述取代基可任选用一个或多个选自下述的官能团取代：羟基、硫羟基、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳化二亚胺、羰基烷氧基和卤素。在优选的实施方案中，R和 R^1 相同或不同，可以是氢、取代芳基、未取代芳基、取代乙烯基和未取代乙烯基；其中所述取代芳基和取代乙烯基各自由一个或多个选自下述的基团取代：羟基、硫羟基、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳化二亚胺、羰基烷氧基、卤素、 $C_1 - C_5$ 烷基、 $C_1 - C_5$ 烷氧基、未取代的苯基和被卤化物、 $C_1 - C_5$ 烷基或 $C_1 - C_5$ 烷氧基取代的苯基。

X和 X^1 可以相同或不同，一般可以是任何一种阴离子配位体。在优选的实施方案中，X和 X^1 相同或不同，可以是卤素、氢或选自下述的取代基： $C_1 - C_{20}$ 烷基、芳基、 $C_1 - C_{20}$ 烷氧化物(alkoxide)、芳氧化物(aryloxiide)、 $C_3 - C_{20}$ 烷基二酮酯、芳基二酮酯、 $C_1 - C_{20}$ 羧酸酯、芳基或 $C_1 - C_{20}$ 烷基磺酸酯、 $C_1 - C_{20}$ 烷基硫基、 $C_1 - C_{20}$ 烷基磺酰基和 $C_1 - C_{20}$ 烷基亚磺酰基。所述取代基可任选地用 $C_1 - C_5$ 烷基、卤素、 $C_1 - C_5$ 烷氧基或苯基取代。所述苯基可任选地用卤素、 $C_1 - C_5$ 烷基或 $C_1 - C_5$ 烷氧基取代。在更优选的实施方案中，X和 X^1 相同或不同，可以是Cl、Br、I、H或选自下述的一个取代基：苯甲酸酯、 $C_1 - C_5$ 羧酸酯、 $C_1 - C_5$ 烷基、苯氧基、 $C_1 - C_5$ 烷氧基、 $C_1 - C_5$ 烷基硫基、芳基和磺酸 $C_1 - C_5$ 烷基酯。所述取代基可任选地用 $C_1 - C_5$ 烷基或苯基取代。所述苯基可任选地用卤素、 $C_1 - C_5$ 烷基或 $C_1 - C_5$ 烷氧基取代。在更进一步优选的实施方案中，X和 X^1 相同或不同，并选自Cl、 CF_3CO_2 、 CH_3CO_2 、 CFH_2CO_2 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、PhO、MeO、EtO、甲苯磺酸酯、甲磺酸酯和三氟甲烷磺酸酯。在最优选的实施方案中，X和 X^1 均是Cl。

L和 L^1 可以相同或不同，一般可以是任何中性电子给体。在优选

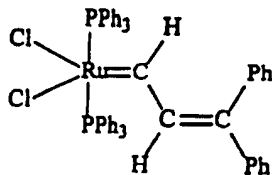
的实施方案中，L和L¹可以相同或不同，可以是膦、磺化的膦、亚磷酸盐、次膦酸盐、膦酸盐、胂、胂、醚、胺、酰胺、亚砷、羧基、亚硝酰基、吡啶和硫醚。在更优选的实施方案中，L和L¹相同或不同，是式PR³R⁴R⁵的膦，式中R³是仲烷基或环烷基，R⁴和R⁵相同或不同，是芳基、C₁-C₁₀伯烷基、仲烷基或环烷基。在最优选的实施方案中，L和L¹相同或不同，是-P(环己基)₃、-P(环戊基)₃或-P(异丙基)₃。L和L¹也可以是-P(苯基)₃。

优选的用于本发明的催化剂是这样的一些催化剂：其中M为Ru；R¹是氢；R是取代或未取代的芳基或取代或未取代的乙烯基；X和X¹是Cl；L和L¹是三苯膦或三环烷基膦如三环戊基膦和三环己基膦。所述取代的芳基和取代的乙烯基可各用一个或多个包括C₁-C₅烷基、卤化物、C₁-C₅烷氧基和苯基的基团取代，这里的苯基可任选地用一个或多个卤化物、C₁-C₅烷基或C₁-C₅烷氧基取代。所述取代的芳基和取代的乙烯基也可用一个或多个包括下述的官能团取代：羟基、硫羟基、酮、醛、酯、醚、胺、酰胺、硝基酸、羧酸、二硫化物、碳酸酯、烷氧羰基羧酸、异氰酸酯、碳化二亚胺、羰基烷氧基和卤素。

特别优选的钌或铑碳烯配位催化剂的实例包括

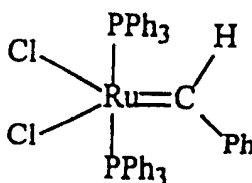


5



和

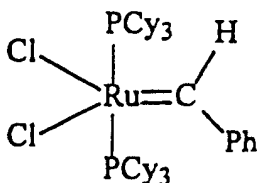
10



式中 Cy 是环戊基或环己基。

最优的钌或铑碳烯配位催化剂的实例是

15



式中 Cy 是环戊基或环己基。

20

DCPD 原料

上面钌和铑催化剂对众多官能团的稳定性使得本发明可以使用比原先所用纯度低的 DCPD 原料。具体实验表明上述的钌和铑碳烯配位催化剂能催化使用含低至约 83 % (重量) 的 DCPD 单体的原料的 DCPD 的 ROMP。然而，由于催化剂的稳定性，可能采用的 DCPD 原料纯度的低限希望不但由催化剂的中毒方面来控制，而且也由聚 DCPD 材料的所需物理性质来控制。如果 DCPD 原料含太少的 DCPD 单体，得到的聚合物可能没有在所需用途中所需的结构完整性。因此在本发明方法中所用原料纯度的低限是一实用限。当然，所述催化剂

不但可用于低级、不纯的 DCPD，也可用于高纯的 DCPD 原料。

可用于本发明的 DCPD 单体包括内异构体和外异构体两者。此外，钌和钨碳烯配位催化剂的官能团容限是指 DCPD 单体可官能化而包括一个或多个官能团。除非另外说明，“DCPD 单体”是指未官能化或官能化的 DCPD 单体。所述 DCPD 单体可用下列各种官能团来官能化：羟基、硫羟基、酮、醛、酯、醚、胺、酰胺、硝基酸、羧酸、二硫化物、碳酸酯、烷氧羰基羧酸、异氰酸酯、碳化二亚胺、羰基烷氧基和卤素。

所述 DCPD 原料可以包含下列各种杂质：水、醇类、芳族或非芳族有机类和无机类杂质。可能存在的杂质的具体例子包括水、醇类、C₅ 和 C₆ 裂解馏分、苯、甲苯、环戊二烯及 C-9、C-10 和 C-11 共二聚体。另外，所述 DCPD 原料可以包括 DCPD 的三聚物和更高的低聚物。所述钌和钨碳烯催化剂的官能团容限意味着所述杂质可包含下列各种官能团：羟基、硫羟基、酮、醛、酯、醚、胺、酰胺、硝基酸、羧酸、二硫化物、碳酸酯、烷氧羰基羧酸、异氰酸酯、碳化二亚胺、羰基烷氧基和卤素。

所述 DCPD 原料可任选地包括一种或多种用来控制反应混合物适用期的凝胶改性添加剂。凝胶改性添加剂的用途在 1996 年 12 月 2 日提出的申请号为 08/759018 的实用申请，名为“METHOD FOR EXTENDING THE POT LIFE OF AN QLEFIN METATHESIS POLYMERIZATION REACTION”，代理人案号 APTI - 110，发明人 Charles S. Woodson 和 Robert H. Grubbs 中被详细介绍，在此结合到本文中作为参考。一般来说，所述凝胶改性添加剂可以是电子给体或路易斯碱。在优选的实施方案中，所述凝胶改性添加剂是中性电子给体或中性路易斯碱诸如膦、磺化的膦、亚磷酸盐、次膦酸盐、膦酸盐、胂、胂、醚、胺、酰胺、亚砷、羧基、亚硝酰基、吡啶、硫醚、腈、噻吩和咪唑。所述电子给体或路易斯碱可任选地含一个或多个选自下列的官能团：羟基、硫羟基、酮、醛、酯、醚、胺、酰胺、硝基酸、

羧酸、二硫化物、碳酸酯、烷氧羰基羧酸、异氰酸酯、碳化二亚胺、
羰基烷氧基和卤素。在更优选的实施方案中，所述凝胶改性添加剂可
以是三苯膦、三环戊膦、三环己膦、亚磷酸三苯酯、吡啶、丙胺、三
丁膦、苜腈、三苯肿、无水乙腈、噻吩或咪喃。优选的凝胶改性添加
5 剂包括 P(环己基)₃、P(环戊基)₃、P(异丙基)₃、P(苯基)₃ 和吡啶。三
苯膦是最优选的凝胶改性添加剂。

所述 DCPD 原料可任选包含用于引发所述聚 DCPD 的另外的后固
化交联的一种或多种交联剂。交联剂的用途在 1996 年 7 月 2 日提出的
题目为“PEROXIDE CROSSLINKING OF ROMP POLYMERS”(发
10 明者 Robert H.Grubbs 和 Charles S. Woodson)的申请号为 08/678397 的
申请中详细被介绍，在此结合到本文中作为参考。优选的交联剂为过
氧化物，例如烷基过氧化物，尤其叔丁基过氧化物或二叔丁基过氧
化物，2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基
过氧)己烷或其混合物。在反应混合物中的过氧化物含量优选为总的
15 DCPD 原料/催化剂/交联剂混合物的 0.01V%-10V%。

所述 DCPD 原料可任选地包含添加剂例如本领域已知的填充剂、
粘合剂、增塑剂、颜料、染料等。然而，由于所述催化剂的官能团的
容限，可利用的添加剂的范围比常规催化剂体系可能利用的添加剂范
围大得多。重要的是，所述 DCPD 原料可以包含可用来生产具有不同
20 色泽的聚 DCPD 制品的颜料和染料。如上所述，这正是超出不能生产
有色的聚 DCPD 材料的原有方法的一大优势。已用于使本发明的聚
DCPD 材料着色的颜料包括由 Ferro Corporation of Cleveland, Ohio 制
造的 34 系列颜料。这些颜料包括聚醚多醇载体，所用的具体实例包括
34 - 58000(颜料蓝 15 酞菁铜颜料，50 % - 75 % 载体)34 - 88030(5
25 % - 20 % 炭黑，>75 % 载体)，34 - 18000(白，20 % - 50 % 载体，
50 - 75 % TiO₂)和 34 - 48000(C.I. 颜料绿 7 氯化酞菁铜颜料，50 %
- 75 % 载体)。

反应和操作条件

一般来说, DCPD 的 ROMP 通过将所需的钨或钼碳烯配位催化剂加到已加热至起始树脂温度的 DCPD 原料中来进行。或者, 所述催化剂可首先加入到 DCPD 原料中, 然后再将其混合物加热到所需温度。起始树脂温度并不关键; 而据已知情况, 该温度确实影响聚合反应速率。催化剂与原料的比率并不关键。优选该比率(重量比)在约 1:100 至 1:15000 之间。使用催化剂/原料比值大于约 1:15000 制备的聚 DCPD 材料质地软而似橡胶, 因此不可能用于需要坚韧、刚性材料的用途中; 但是这种材料可用于要求不同物理性质的其它用途中。本发明也可使用上述范围以外的催化剂/原料比值来实施。在催化剂加入前, 所述 DCPD 原料可任选地回流、过滤和脱气, 尽管如此, 但这些步骤没有一步是实施本发明所必需的。

尽管并不关键, 但是如果使用凝胶改性添加剂、交联剂或其它添加剂, 那末最好将添加剂先于催化剂加入。

尽管优选所述反应在无溶剂下进行, 但是这并不重要。可用的溶剂包括在反应条件下惰性的有机溶剂、质子(protic)溶剂或含水溶剂。适用的溶剂的例子可包括芳香烃、氯代烃、醚、脂肪烃、醇类、水或其混合物。

聚合完成(即制品“固化”后), 可将聚 DCPD 制品后固化处理以使交联度增加。据我们所知, 附加的交联可通过在较高温度下的后固化处理来完成。正如本领域人员熟知的, 也可采用其它方法来将聚 DCPD 材料后固化。

与先有催化剂体系不同, 本发明的催化剂/DCPD 原料混合物可能依温度和凝胶改性添加剂存在量的不同而维持于液态相当长的时间。本催化剂体系的特性可使聚 DCPD 制品采用众多聚合物加工技术来制备, 包括模塑、敞模成型、铸塑、表面涂布、长丝缠绕、真空浸渍、灌塑、RIM、RTM 和本领域已知的其它技术。

聚 DCPD 材料

除非另有说明,“聚 DCPD 材料”是指后固化或未经后固化的材料;也就是 DCPD 聚合物链基本上交联或基本上未交联的材料。另外,除非另有说明,“聚 DCPD 材料”是指用官能化或未官能化 DCPD 单体制备的聚合物。

正如上面所讨论的,本发明的聚 DCPD 材料具有使其克服了先有材料中固有的一些缺陷的物理性质。本发明材料最明显有用的性质之一是它们可制成对可见光透明或半透明,同时保持优良的理化性能。这些性质可使用本发明的聚 DCPD 制造的制品可用于众多先前的不透明材料不能使用的用途中。例如,很容易通过一片 0.5”厚的本发明的聚 DCPD 材料来阅读报章。该实例提供了按照本发明的聚 DCPD 透明性的定性测量。相当清澈透明的本发明的聚 DCPD 也可使待加工的聚 DCPD 制品通过加入各种颜料或染料制成各种颜色。

实验结果

在该部分,我们介绍显示本发明的 ROMP 反应中使用低级 DCPD 原料的试验结果。在第 2 - 5 节中,我们介绍使用 81 - 86 % DCPD 原料的实验结果;然后在第 6 节,我们介绍使用其它低级 DCPD 原料的实验结果;以及第 7 节中,我们介绍使用低级 DCPD 原料以及凝胶改性添加剂的实验结果。

1. 钨配位催化剂的合成

在下面实验中所用的具体催化剂可用上面催化剂部分中所列的参考文献中的所述方法合成。

2.81 - 86 % 低级 DCPD 单体的组成

在 3 和 5 节的实验中所用的 81 - 86 % DCPD 单体的各组分重量百分比组成如下:

	C5' 和 C6'	0.01
	苯	0.01
	甲苯	0
5	CPD	0.22
	C-9 共二聚体	1.9
	C-10 共二聚体	10.53
	DCPD	82.94
	C-11 共二聚体	4.39

10

3.DCPD 聚合实验方法

下面是 5 节中报告的实验中所用实验方法的实施例。

a. 没有将 DCPD 单体回流预处理的聚合

15 将低级的 81 - 86 % DCPD(80.86g, 5000 当量)加入到含搅棒的烧瓶中，加热到约 64 °C 的初始树脂温度。然后将 $(P(\text{环戊基})_3)_2\text{Cl}_2\text{RuCHCHPh}_2$ (90mg, 1 当量)加入到混合物中并往烧瓶导入缓慢的氩气流。搅拌所述溶液并以约 2 分钟间隔取出少量溶液，进行丙酮试验(见下面的第 4 节)。当丙酮试验得到“扁球”结果时，也就是所述混合物

20 开始部分聚合时，将所述溶液敞口倾倒入原先在约 60 °C 储放的模具中。从所述单体和催化剂的开始混合到灌料的时间被称为聚合反应混合物的“灌料时间”。在本实施例中，所述溶液在约 10 分钟后灌料。然后监测反应温度并记录峰值放热温度的时间和温度。反应完成后，

从模具中转移出聚 DCPD 制品。

25 b. 将 DCPD 单体回流预处理的聚合

在该方法中，在加入催化剂前先将低级的 81 - 86 % DCPD 单体回流。除了在 DCPD 加入烧瓶后，加入催化剂前，将所述 DCPD 的温度升到约 150 °C 至约 180 °C 之间，同时将所述 DCPD 在此温度下回流

一定时间外，其余步骤和上面相同。在这里报告的结果中，将 DCPD 单体回流约 1 - 8 小时。回流后，将 DCPD 冷却到初始树脂温度，加入催化剂，进行丙酮试验，将反应混合物倾入模具中，记录放热温度，最后从模中转移出聚 DCPD 制品。

5 c.用过氧化物改性剂的聚合

在本方法中，将用于引发附加的后固化交联的过氧化物改性剂和催化剂同时加到低级的 81 - 86 % DCPD 单体中。该方法的一个实施例如如下：

10 将经过滤(用氧化铝过滤以除去抑制剂如 4 - 叔丁基邻苯二酚)的低级 81 - 86 % DCPD(67.639g, 5000 当量)加到含搅棒的烧瓶中，并加热到约 24 °C 的起始树脂温度。然后将叔丁基过氧化物(2.005g, 3% v/v)和(P(环戊基)₃)₂Cl₂RuCHCHPh₂(75mg, 1 当量)加入该混合物中并将缓慢氩气流导入烧瓶中。搅拌该溶液，并且以约 2 分钟的间隔取出少量溶液，进行丙酮试验(见下面的第 4 节)。当丙酮试验得到“扁球”
15 结果时，也就是所述混合物已经开始部分聚合时，将所述溶液敞口倾入原先在约 60 °C 储放的模具中。从所述单体和催化剂的开始混合到灌料的时间被称为聚合反应混合物的“灌料时间”。在本实施例中，所述溶液在约 10 分钟后灌料。然后监测反应温度并记录峰值放热温度的时间和温度。反应完成后，从模具中转移出聚 DCPD 制品。

20 所述 DCPD 单体可任选在叔丁基过氧化物和催化剂加入前回流处理。

4. 丙酮试验

丙酮试验是用来测量聚合反应的程度。在该试验中，用小吸管吸出几滴催化的 DCPD 反应混合物并滴到丙酮试管中。目测得到聚合物形成程度的定性测量结果。目测结果记录为“无”(无聚合)、“混浊”、
25 “扁球”(部分聚合)和“球”。

5. 回流时间、模温和树脂温度对适用期和峰值放热的影响

采用不同回流时间、不同模温和不同树脂温度、以及不同过氧化

物浓度进行上述实验操作。对于每个实验均记录胶凝时间(即混合与聚合之间的时间)和峰值放热的时间。这些结果总结于表 1 中。

在所有情况下,所述催化剂均成功地将低级的 81 - 86 % DCPD 单体聚合成聚 DCPD。

5

表 1

10

实验	叔丁基 过氧化物	单体/ 催化剂	回流时间	树脂 温度 [°C]	模温 [°C]	胶凝 时间 [min. 大约]	峰值放热	
							时间 [min:sec]	温度 [°C]
A1 ^(a)	No	5000:1	无回流	64	60	>30	-	-
A2	No	5000:1	1 hr. 5 min.	60	60	6	6:50	138.1
A3 ^(a)	No	5000:1	1 hr. 5 min.	45	60	>10	-	-
A4	No	5000:1	8 hr.	41	40	3.5	6:29	156.5
A5	No	5000:1	8 hr.	24	61.5	15	16:15	174.5
A6	Yes	5000:1	8 hr.	24	60	>14	16:50	166.1

15

(a):从样品 A1 和 A3 没有观察到峰值放热。

6.使用其它低级 DCPD 单体的实验 B1 - B7

进行下面的实验(# B1 - B7)是为了验证本发明可以在使用不同纯度的低级 DCPD 单体原料以及采用或不采用凝胶改性添加剂的情况下实施。

20

实验 # B1

没有用凝胶改性添加剂的未经过滤但经回流的 81 - 86 % DCPD

将约 87g 经回流 8 小时的 Texmark 81-86% DCPD 倾入带搅棒的 250ml 烧瓶中。不过滤。将 DCPD 置于 40.5 °C 浴中恒温。加入 0.066g 催化剂(P(环戊基)₃Cl₂RuCHPh)。混合约 2 分钟。这时丙酮试验表明聚合达到“圆球”程度。倾入 50 °C 模中。峰温 149.5 °C 出现在 6 分 31 秒处。1 小时 200 °C 下的后固化后, 264psi HDT 是 99.5 °C。

25

实验 # B2

没有用凝胶改性添加剂的未过滤未经回流的 94 % DCPD

5 将约 64g Lyondell 94% DCPD 倾入带搅棒的 250ml 烧瓶中。不过滤或不脱气。加入 0.079g 催化剂(P(环己基)₃)₂Cl₂RuCHPh 并混合 3 分钟。初始单体温度为室温。倾入 45 °C 模中。43 分时聚合物温度大致与模温相同，达到 49.9 °C。这时样品触摸起来非常软。将模温升到 76 - 78 °C。在 63.5 分出现明显的放热。峰温在 63.5 分为 87.1 °C。试验在 95 分停止。样品变得硬得多。将样品在 130 °C 后固化 1.25 小时。

10 实验 # B3

用凝胶改性添加剂的未过滤、未回流的 94 % DCPD

15 将约 300g Lyondell 94% DCPD 倾入 500ml 带搅棒的烧瓶中。不过滤或不脱气。加入 0.187g 三苯膦并混合直至溶解。然后加入 0.425g 催化剂(P(环己基)₃)₂Cl₂RuCHPh 并混合。模温约 32 °C，单体为室温。47 °C 的峰温出现在 23.5 分。27.5 分后再加热模。在 55.5 分试验结束，这时聚合物和模温约 61 °C。在 135 °C 后固化 1 小时 10 分钟后，样品非常硬，具 120.5 °C 的 264psi HDT。

实验 # B4

20 用凝胶改性添加剂的过滤、未回流的 94 % DCPD

25 将约 64g 已过滤，然后脱气约 10 分钟的 Lyondell 94% DCPD 倾入 250ml 带搅棒的烧瓶中。加入 0.055g 三苯膦并混合 5 分钟。加入 0.054g 催化剂(P(环己基)₃)₂Cl₂RuCHPh 并混合 3 分钟。模温约 38 °C，单体温度约 32 °C。在约 29 分胶凝。留样品在模中过夜。第二天样品变得非常坚硬但在顶部可能稍软。在 130 °C 后固化 1.25 小时。264psi HDT 为 114 °C。

实验 # B5

没有改性添加剂的经过滤但未经回流的 94 % DCPD

5 将约 300g Lyondell 94% DCPD 倾入 250ml 带搅棒的烧瓶中。过滤并脱气。加入 0.247g 催化剂 $(P(\text{环戊基})_3)_2\text{Cl}_2\text{RuCHPH}$ 并混合。倾入 33 °C 模中。反应开始时单体处于室温下。在 22 分出现胶凝。峰温约 50 °C (观察到的最大值)。

实验 # B6

没有凝胶改性添加剂的经过滤未经回流的 94 % DCPD

10 重复上面实施例 B5 的步骤，但把模温升到 44.1 °C。在 7 分钟观察到峰值放热，温度为 147.4 °C。

实验 # B7

没有凝胶改性添加剂的经过滤未经回流的 94 % DCPD

15 重复上面实施例 B6 的步骤，但把模温降到 41.5 °C 并将催化剂比率升到 3750:1。在 5 分 35 秒出现峰温，其值为 192 °C。

7. 用凝胶改性添加剂条件下低级 DCPD 单体的使用

下列实验用于显示凝胶改性添加剂和低级 DCPD 单体的使用。

20

DCPD 单体的纯化和脱气

通过一个含一英寸氧化铝的 150ml 中等孔隙度的烧结多孔玻璃漏斗将 500ml DCPD 真空过滤到一个一升的园底烧瓶中。具较低冰点的更低级的 DCPD 也可经类似的纯化处理后使用。

25

往上述的含经纯化 DCPD 的园底烧瓶中加入一个一英寸的磁力搅棒。将烧瓶置于 30 - 35 °C 水浴中并在 0.10mmHg 真空下搅拌 20 分至 1 小时。然后将这种经脱气的 DCPD 在真空下储放并避光以防过早发生自由基聚合。

我们发现由于本发明催化剂的官能团容限，我们在进行聚合前不需要进行 DCPD 单体的纯化和脱气。

5 使用(P(环戊基)₃)₂Cl₂Ru(=CHCH=CPh₂)催化剂的没有凝胶改性添加剂的 DCPD 聚合

将上述经纯化和脱气的 DCPD(147.9g, 150ml, 1.12mol, 5000 当量)和(P(环戊基)₃)₂Cl₂Ru(=CHCH=CPh₂)(188.5mg, 0.224mmol, 1 当量)加入到含一个 1 英寸磁搅棒的 250ml 锥形烧瓶中。开始搅拌并可任选地将缓慢的氩气流导入到烧瓶中。在室温、氩气氛下，搅拌所述橙色溶液 8 分钟直到变得很粘稠。然后将所述溶液敞口倾倒入预先存放在 120 °C 下的结晶皿(直径 14.6cm)中。2 分钟后，溶液开始胶凝，在其后 2 分钟里观察到烟雾产生。这时显示聚合完成，将结晶皿冷却至室温。很容易从结晶皿面上脱离出聚合物。将所述聚合物在 120 °C 后固化 3 小时，得到聚 DCPD(141.1g, 收率 95.4%)。

15

使用(P(环戊基)₃)₂Cl₂Ru(=CHCH=CPh₂)催化剂的具凝胶改性添加剂的 DCPD 聚合

将三苯膦(95mg)和按上述纯化和脱气的 DCPD(63.991g)加入到含搅棒的烧瓶中。在真空下搅拌约 5 分钟。然后，将(P(环戊基)₃)₂Cl₂Ru(=CHCH=CPh₂)(71mg)加入所述混合物中并将缓慢氩气流导入到烧瓶中。然后，在室温及氩气氛下搅拌所述溶液。59 分钟后，丙酮试验(见下)给出“扁球”的结果。然后将该溶液敞口倾入预先贮放在 60.2 °C 下的模中。灌料后约 10 分钟出现反应的峰温，其值为约 158 °C。

25 使用(P(环戊基)₃)₂Cl₂Ru(=CHCH=CPh₂)催化剂情况下适用期对凝胶改性添加剂浓度的依赖性: 表 2

将 203mg 三苯膦加入到试管中的 4.052g 95% DCPD 中，振摇试管直到三苯膦溶解。然后加入 74mg(P(环戊基)₃)₂Cl₂Ru(=CHCH

=CPh₂), 用手振摇后用搅棒混合约 1 - 2 分钟. 然后将该混合物静置. 3 小时 20 分后, 所述混合物仍为流体, 就是说只发生了部分聚合. 所以, 这种反应混合物的适用期大于 3 小时 20 分. 将反应混合物加到 60.06g DCPD 中. 在真空下(可任选的)缓慢再搅拌混合物 5 分钟, 然后倾入预热至 60.8 °C 的模中. 在约 19 分钟后, 于约 69.5 °C 的温度处出现峰值放热. 然后让模冷却至室温后从模中取出聚合物并在 190 °C 后固化 1 小时.

在不同凝胶改性添加剂浓度下进行上述实验步骤, 其结果总结于表 2 中.

10

表 2

实验	单体/ 催化剂	PPh ₃ (g)	催化剂(g)	适用期 ⁺	峰值 放热时间 (min)
1	5000:1	.203	.074	>3hr 20min	19
2	5000:1	.079	.071	2hr 14 min	~6
3	5000:1	.044	.071	49 min	~4½

20

⁺实验 2 和 3 的适用期是指聚合混合物正变粘稠但仍可倾倒的时间。

胶凝时间对凝胶改性添加剂浓度的依赖性:表 3

25 使用催化剂(P(环己基)₃)₂Cl₂RuCHPh

下列反应使用式(P(环己基)₃)₂Cl₂RuCHPh 的催化剂来进行, 其结果总结于表 3 中. 实验编号与表 3 项目相对应.

实验 # 4

5 将经真空过滤和脱气(注: 过滤和脱气步骤是可任选的)的约 64.6g Velsicol VHP DCPD(约 99% DCPD 单体)倾入具搅棒的 250ml 烧瓶中。加入 0.054g 催化剂(P(环己基)₃)₂Cl₂RuCHPh 并搅拌约 3 分钟。然后倾入模中。模温为 34.4 °C, DCPD 单体温度为 31.5 °C。胶凝时间小于 2 分 45 秒, 于 4 分 11 秒出现峰值放热, 峰温为 133.8 °C。

注: 胶凝时间定义为 a) 在催化剂/单体混合时, 250ml 烧瓶中搅棒停止转动的的时间; 或 b) 玻璃吸管插入到非常高粘度的倾倒样品中不再吸到聚合样品或有任何聚合物样品“粘附到”吸管上的时间。

10

实验 # 5

15 将经真空过滤和脱气的约 64.0g Velsicol VHP DCPD 倾入具搅棒的 250ml 烧瓶中。(注: 过滤和脱气步骤是可任选的)。加入 0.030g 三苯膦并混合约 5 分钟。加入 0.054g 催化剂(P(环己基)₃)₂Cl₂RuCHPh 并搅拌约 3 分钟。倾入模中。模温为 35.0 °C, DCPD 单体温度为 31.5 °C。

实验 # 6

20 将经真空过滤和脱气的约 64.0g Velsicol VHP DCPD 倾入具搅棒的 250 ml 烧瓶中。(注: 过滤和脱气步骤是可任选的)。加入 0.065g 三苯膦并混合约 5 分钟。加入 0.054g 催化剂(P(环己基)₃)₂Cl₂RuCHPh 并搅拌约 3 分钟。倾入模中。模温为 37.8 °C, DCPD 单体温度为 33 °C。

实验 # 7

25 将经真空过滤和脱气的约 64.0g Velsicol VHP DCPD 倾入具搅棒的 250 ml 烧瓶中。(注: 过滤和脱气步骤是可任选的)。加入 0.200g 三苯膦并混合约 5 分钟。加入 0.054g 催化剂(P(环己基)₃)₂Cl₂RuCHPh

并搅拌约 3 分钟。倾入模中。模温为 36.3 °C， DCPD 单体温度为 31 °C。

实验 # 8

5 在一个 25 × 150mm 试管中，加入约 8.132g 经真空过滤和脱气的 Velsicol VHP DCPD。(注：过滤和脱气步骤是可任选的)。加入 0.060g 三苯膦并混合直至溶解 - 约 3 - 5 分钟。加入 0.054g 催化剂(P(环己基)₃)₂Cl₂RuCHPh 并搅拌约 3 分钟。然后将试管放到干冰/丙酮浴中冷却约 30 秒钟，然后将样品置于 35 ° F 冷冻过夜。

10 第二天，称出约 56g 经真空过滤和脱气的 Velsicol VHP。(注：过滤和脱气步骤是可任选的)。将冷冻的催化剂/三苯膦/DCPD 浓缩物粒料加到 56g DCPD 单体中，混合至溶解 - 约 49 秒钟。树脂温度为 35 °C。再混合 3 分钟后倾入到 33.8 °C 模中。倾倒时树脂温度为 35.4 °C。

15 实验 # 9

 将经真空过滤和脱气的约 64.0g Lyondell 108 94.04% DCPD 加到具搅棒的 250 ml 烧瓶中。加入 0.055g 三苯膦并混合约 5 分钟。加入 0.054g 催化剂(P(环己基)₃)₂Cl₂RuCHPh 并混合约 3 分钟。倾入模中。模温为 38 °C， DCPD 单体温度为 32 °C。

20

实验 # 10

 将经真空过滤和脱气的约 64.0g Lyondell 108 94.04% DCPD 加到具搅棒的 250 ml 烧瓶中。加入 0.054g 催化剂(P(环己基)₃)₂Cl₂RuCHPh 并混合约 3 分钟。倾入模中。模温为 38 °C， DCPD 单体温度为 32 °C。

25

实验 # 11

 将经真空过滤和脱气的约 64.1g Velsicol VHP DCPD 倾入具搅棒的 250 ml 烧瓶中。(注：过滤和脱气是可任选的)。加入 0.200g 三苯膦

并且混合约 5 分钟。加入 0.080g 催化剂 $(P(\text{环己基})_3)_2Cl_2RuCHPh$ 并且搅拌约 3 分钟。倾入模中。模温为 32 °C, DCPD 单体温度为 33 °C。

实验 # 12

- 5 在一个 25 × 150mm 试管中, 加入约 6.0g 经真空过滤和脱气的 Velsicol VHP DCPD。(注: 过滤和脱气是可任选的)。加入 0.011g 三苯膦并混合直至溶解 - 约 3 - 5 分钟。加入 0.054g 催化剂 $(P(\text{环己基})_3)_2Cl_2RuCHPh$ 并搅拌约 3 分钟。将 58g Velsicol VHP DCPD 放入烧瓶
- 10 中, 并在试管中与催化剂/单体/三苯膦混合物混合 1 分钟。倾入模中。模温为 37.9 °C。树脂温度约 31.8 °C。

胶凝时间对凝胶改性添加剂的依赖性:表 4

- 下列实验采用与表 3 所列实验相类似的方式进行, 只是凝胶改性催化剂不同。实验结果归纳于表 4 中。这些实验使用二种不同的催化剂:
- 15 (P(环己基) $_3$) $_2Cl_2RuCHPh$ 和 $(PPh_3)_2Cl_2Ru(=CHCH=CMe_2)$ 。除了下面所述的五个具体实验(实验 # 29 - 33)外, 在表 4 中所列的所有结果均是用(P(环己基) $_3$) $_2Cl_2RuCHPh$ 催化剂的结果。其实验编号和表 4 中的项目相对应。

20 使用催化剂 $(P(\text{环己基})_3)_2Cl_2RuCHPh$: 实验 # 13 - 28

将约 64.0g 经过滤和脱气的 Velsicol VHP DCPD 加入到 250ml 烧瓶中。加入所述凝胶改性添加剂。混合至溶解或 5 分钟后, 加入催化剂 $(P(\text{环己基})_3)_2Cl_2RuCHPh$ 。混合约 3 分钟(或者如已发生胶凝则无需 3 分钟)后将混合物倾入模中。

25

使用催化剂 $(PPh_3)_2Cl_2Ru(=CHCH=CMe_2)$: 实验 # 29 - 33

下列反应使用 $(PPh_3)_2Cl_2Ru(=CHCH=CMe_2)$ 催化剂来进行。

实验 # 29

5 将经真空过滤和脱气的约 64.0g Velsicol VHP DCPD 倾入具搅棒的 250ml 烧瓶中。(注: 过滤和脱气是可任选的)。加入 0.020g 三环己基膦并且混合约 5 分钟。加入 0.049g 催化剂 $(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CHCH= CMe}_2)$ 并混合 3 分钟。倾入模中。模温为 39.2 °C, 树脂温度为 33.6 °C。

实验 # 30

10 将经真空过滤和脱气的约 64.0g Velsicol VHP DCPD 倾入具搅棒的 250ml 烧瓶中。(注: 过滤和脱气是可任选的)。加入 0.054g 三环己基膦并且混合约 5 分钟。加入 0.049g 催化剂 $(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CHCH= CMe}_2)$ 并混合 3 分钟。倾入模中。模温为 37.5 °C, 树脂温度为 32.0 °C。

实验 # 31

15 将经真空过滤和脱气的约 64.0g Velsicol VHP DCPD 倾入具搅棒的 250ml 烧瓶中。(注: 过滤和脱气是可任选的)。加入 0.032g 三环己基膦并且混合约 5 分钟。加入 0.049g 催化剂 $(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CHCH= CMe}_2)$ 并混合 3 分钟。倾入模中。模温为 39.3 °C, 树脂温度为 32.0 °C。

实验 # 32

20 将经真空过滤和脱气的约 64.0g Velsicol VHP DCPD 倾入具搅棒的 250ml 烧瓶中。(注: 过滤和脱气是可任选的)。加入 0.049g 催化剂 $(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CHCH= CMe}_2)$ 并混合 3 分钟。倾入模中。模温为 40.6 °C, 树脂温度为 34.0 °C。

实验 # 33

25 在一个 25 × 150mm 试管中, 加入 0.051g 催化剂 $(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CHCH= CMe}_2)$ 和 4 - 6g 二氯甲烷。加入搅棒并混合 5 分钟或混合至催化剂看起来已溶解为止。然后加入 0.052g 三环己基膦并且用氩气

清洗试管。盖上试管并在室温下混合 2 小时。2 小时后真空脱去二氯甲烷，并且用另外的二氯甲烷洗液洗涤催化剂混合物。这时向试管中加入约 10.0g 没经过滤或脱气的 Velsicol VHP DCPD 并且快速混合约 1 分钟或混合直到催化剂混合物溶于 DCPD 中。将 DCPD/催化剂混合物加到含有 54.0g 未经过滤或脱气的 Velsicol VHP DCPD 烧瓶中。继续混合使总混合时间约为 3 分钟。倾入模中。模温为 38.3 °C，树脂温度为 32.0 °C。

表 3
三苯膦水平与胶凝时间

实验 #	单体/ 催化剂	重量 DCPD(g)	PPh ₃ (g)	催化剂(g)	模温℃	树脂温度 ℃	胶凝时间 (min)	峰值放热 时间(min)	峰值放热 温度℃	部分固化 安排	264 psi HDT °C
4	7500:1	64.6	0	.054	34.4	31.5	<2.75	4.18	133.8	a	59
5	7500:1	64.0	.030	.054	35.0	31.5	11.00	16.28	143.6	a	122.5
6	7500:1	64.0	.065	.054	37.8	33.0	25.00	27.00	42.0	a	126.5
7	7500:1	64.0	.200	.054	36.3	31.0	>99.00	53.00	37.6	a	69
8	7500:1	64.0	.060	.054	33.8	35.4	16.00	17.00	38.2	a	130
9	7500:1	64.0	.055	.054	38.0	32.0	>109.00	-	-	a	114
10	7500:1	64g	0	.054	38.0	32.0	<7.00	18.58	68.3	a	109
11	5000:1	64.1g	.200	.080	32.0	33.0	>154.00	-	-	a	128
12	7500:1	64.0	.011	.054	37.9	31.8	<4.00	9.56	161.1	-	-

固化安排

a:于130 °C下, 1 小时 15 分钟

实验 #	催化剂重量(g)	DCPD 重量 (g)	*凝胶改性添加剂	添加剂量	模温℃	树脂温度℃	凝胶时间 (min)	峰值放热	
								时间 (min)	温度 °C
13	.054	64.0	#1	.010g	36.4	31.0	6.00	7.33	160.3
14	.054	64.0	#1	.028g	36.2	31.0	9.00	10.83	173.2
15	.054	64.0	#1	.073g	36.3	31.0	21.00	38.30	91.5
16	.054	64.1	#2	.069g	38.6	33.3	6.00	7.20	190.4
17	.054	64.0	#2	.150g	36.3	33.2	11.00	13.75	184.9
18	.054	64.0	#3	.084g	35.9	32.5	无	无	无
19	.054	64.0	#4	.061g	37.1	31.0	10.00	15.10	145.1
20	.054	64.0	#5	.046g	36.6	32.0	无	无	无
21	.054	64.6	#6	.062g	35.0	31.0	无	无	无
22	.056	64.0	#7	.066g	33.1	32.0	1.50	太快无法测量	无
23	.054	64.0	#7	.150g	33.0	32.0	≈2.50	4.03	148.4
24	.054	64.3	#8	.062g	34.0	32.0	1.50	太快无法测量	无
25	.054	64.0	#8	.290g	≈35.0	32.0	2.75	-	-
26	.054	64.0	#9	.150ml	35.6	32.0	1.23	太快无法测量	无
27	.054	64.0	#10	.150ml	33.9	32.0	1.88	太快无法测量	无
28	.054	64.0	#11	.150ml	33.6	32.0	1.32	太快无法测量	无

5

10

15

20

25

29	.049	64.0	#2	.020g	39.2	33.6	9.00	15.00	44.2
30	.049	64.0	#2	.054g	37.5	32.0	12.00	21.00	48.00
31	.049	64.0	#1	.032g	39.3	32.0	>16.00	14.00	14.00
32	.049	64.0	无	无	40.6	34.0	>60.0	-	-
33	.051	64.0	#2	.052g	38.3	32.0	13.00	20.75	111.7

凝胶改性添加剂

- *#1 三环戊(基)膦
- *#2 三环己(基)膦
- *#3 三苯膦
- *#4 吡啶
- *#5 丙胺
- *#6 三丁膦
- *#7 苄腈
- *#8 三苯肿
- *#9 无水乙腈
- *#10 噻吩
- *#11 咪喃6