



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119923426 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 02

(21) 申请号 202380067563.X

(22) 申请日 2023.10.11

(30) 优先权数据

2022-168588 2022.10.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/036933 2023.10.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/085043 JA 2024.04.25

(71) 申请人 RIMTEC株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 竹内正基 原笃

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

专利代理师 杨卫萍 刘继富

(51) Int.Cl.

C08G 61/06 (2006.01)

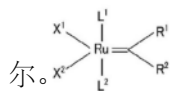
权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

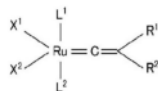
催化剂溶液和聚合性组合物

(57) 摘要

本发明提供一种催化剂溶液,其包含易位聚合催化剂、含有磷原子的配位化合物以及溶剂,上述易位聚合催化剂为下述通式(1)或通式(2)所表示的钌卡宾络合物,相对于上述易位聚合催化剂中的1摩尔的钌原子,上述含有磷原子的配位化合物的含量以磷原子换算计为6~1000摩

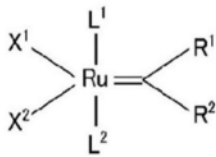


(1)

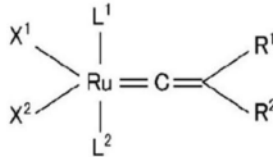


(2)

1. 一种催化剂溶液,其包含易位聚合催化剂、含有磷原子的配位化合物以及溶剂,所述易位聚合催化剂为下述通式(1)或通式(2)所表示的钌卡宾络合物,相对于所述易位聚合催化剂中的1摩尔的钌原子,所述含有磷原子的配位化合物的含量以磷原子换算计为6~1000摩尔,



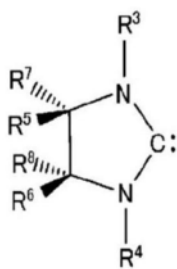
(1)



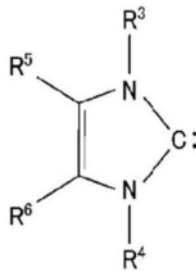
(2)

所述通式(1)和(2)中, R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子、卤原子、或者能够包含卤原子、氧原子、氮原子、硫原子、磷原子或硅原子的碳原子数为1~20的有机基团,这些基团能够具有取代基,并且能够相互键合形成环, X^1 和 X^2 各自独立地为任意的阴离子配体, L^1 和 L^2 为含杂原子卡宾化合物或膦类, L^1 和 L^2 中的至少一者为膦类。

2. 根据权利要求1所述的催化剂溶液,其中,所述 L^1 为下述通式(3)或(4)所表示的化合物,所述 L^2 为膦类,



(3)

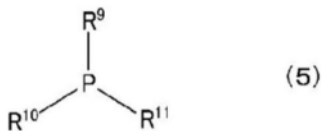


(4)

所述通式(3)和(4)中, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 以及 R^8 各自独立地为氢原子、卤原子、或者能够包含卤原子、氧原子、氮原子、硫原子、磷原子或硅原子的碳原子数为1~20个的有机基团,这些基团能够具有取代基,并且能够相互键合形成环。

3. 根据权利要求1或2所述的催化剂溶液,其中,所述膦类为能够具有取代基的三烷基膦。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的催化剂溶液,其中,所述含有磷原子的配位化合物为下述通式(5)所表示的化合物,



(5)

所述通式(5)中, R^9 ~ R^{11} 各自独立地为能够具有取代基的烷基、或能够具有取代基的芳基。

5. 一种聚合性组合物,其是在权利要求1~4中任一项所述的催化剂溶液中配合作为聚合性单体的降冰片烯系单体而成的。

催化剂溶液和聚合性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及保存稳定性优异、即使在长期保存后也发挥优异的催化活性的催化剂溶液以及可以使用这样的催化剂溶液得到的聚合性组合物。

背景技术

[0002] 已知通过使降冰片烯系单体开环聚合而得到的降冰片烯系树脂的机械强度、耐热性、低吸湿性、介电特性等优异,被用于各种用途。

[0003] 例如,在专利文献1中,作为用于使降冰片烯系单体开环聚合的易位聚合催化剂,公开了一种具有膦类作为配体的钌卡宾络合物。此外,专利文献1中还公开了使用这样的钌卡宾络合物的聚合性组合物。

[0004] 然而,专利文献1中公开的钌卡宾络合物通常通过溶解或分散在溶剂等中以催化剂溶液的状态使用,而另一方面存在如果以催化剂溶液的状态保存,则保存稳定性不充分这样的问题。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2001-139668号公报。

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 本发明的目的在于提供保存稳定性优异、即使在长期保存后也发挥优异的催化活性的催化剂溶液。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明人等为了实现上述目的而进行了研究,结果发现在含有具有膦类作为配体的钌卡宾络合物作为易位聚合催化剂的催化剂溶液中配合特定量的含有磷原子的配位化合物,由此能够使催化剂溶液的保存稳定性优异,即使在长期保存后也能够发挥优异的催化活性,从而完成了本发明。

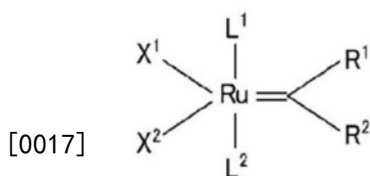
[0012] 即,根据本发明,提供了以下的发明。

[0013] [1]一种催化剂溶液,其包含易位聚合催化剂、含有磷原子的配位化合物以及溶剂,

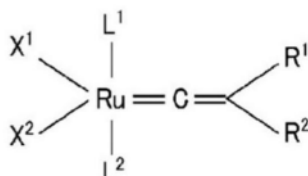
[0014] 上述易位聚合催化剂为下述通式(1)或通式(2)所表示的钌卡宾络合物,

[0015] 相对于上述易位聚合催化剂中的1摩尔的钌原子,上述含有磷原子的配位化合物的含量以磷原子换算计为6~1000摩尔。

[0016] [化学式1]



(1)

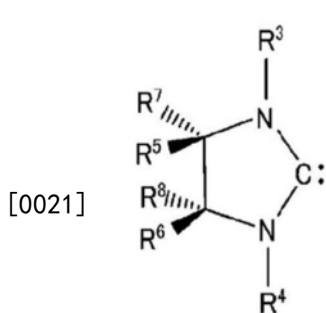


(2)

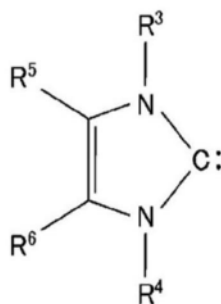
[0018] (上述通式(1)和(2)中, R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子、卤原子、或者能够包含卤原子、氧原子、氮原子、硫原子、磷原子或硅原子的碳原子数为1~20的有机基团,这些基团能够具有取代基,并且能够相互键合形成环, X^1 和 X^2 各自独立地为任意的阴离子配体, L^1 和 L^2 为含杂原子卡宾化合物或膦类, L^1 和 L^2 中的至少一者为膦类。)

[0019] [2]根据[1]所述的催化剂溶液,其中,上述 L^1 为下述通式(3)或(4)所表示的化合物,上述 L^2 为膦类。

[0020] [化学式2]



(3)



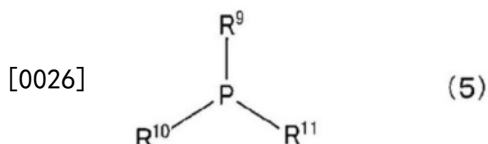
(4)

[0022] (上述通式(3)和(4)中, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 以及 R^8 各自独立地为氢原子、卤原子、或者能够包含卤原子、氧原子、氮原子、硫原子、磷原子或硅原子的碳原子数为1~20个的有机基团,这些基团能够具有取代基,并且能够相互键合形成环。)

[0023] [3]根据[1]或[2]所述的催化剂溶液,其中,上述膦类为能够具有取代基的三烷基膦。

[0024] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的催化剂溶液,其中,上述含有磷原子的配位化合物为下述通式(5)所表示的化合物。

[0025] [化学式3]



[0027] (在上述通式(5)中, R^9 ~ R^{11} 各自独立地为能够具有取代基的烷基、或能够具有取代基的芳基。)

[0028] [5]一种聚合性组合物,其是在[1]~[4]中任一项所述的催化剂溶液中配合作为聚合性单体的降冰片烯系单体而成的。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明,能够提供一种保存稳定性优异、即使在长期保存后也发挥优异的催

化活性的催化剂溶液以及可以使用这样的催化剂溶液得到的聚合性组合物。

具体实施方式

[0031] <催化剂溶液>

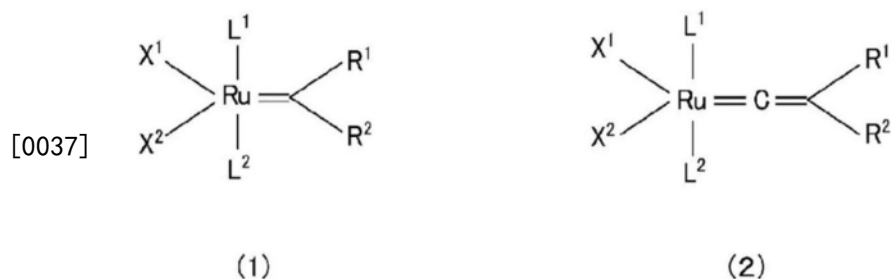
[0032] 本发明的催化剂溶液包含易位聚合催化剂、含有磷原子的配位化合物以及溶剂，

[0033] 上述易位聚合催化剂为后述的通式(1)或通式(2)所表示的钌卡宾络合物，

[0034] 相对于上述易位聚合催化剂中的1摩尔的钌原子，上述含有磷原子的配位化合物的含量以磷原子换算计为6~1000摩尔。

[0035] 本发明使用的易位聚合催化剂为下述通式(1)或通式(2)所表示的钌卡宾络合物。

[0036] [化学式4]



[0038] 在上述通式(1)和(2)中， R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子、卤原子、或者能够包含卤原子、氧原子、氮原子、硫原子、磷原子或硅原子的碳原子数为1~20的有机基团，这些基团能够具有取代基，并且能够相互键合形成环。作为 R^1 和 R^2 相互键合形成环的例子，可举出苯基亚苈基等能够具有取代基的亚苈基。

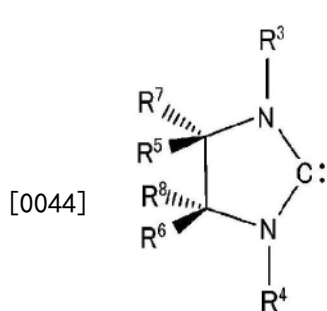
[0039] 作为能够包含卤原子、氧原子、氮原子、硫原子、磷原子或硅原子的碳原子数为1~20的有机基团的具体例子，能够举出碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为2~20的炔基、碳原子数为6~20的芳基、碳原子数为1~20的烷氧基、碳原子数为2~20的烯氧基、碳原子数为2~20的炔氧基、碳原子数为6~20的芳氧基、碳原子数为1~8的烷硫基、羰基、碳原子数为1~20的烷氧基羰基、碳原子数为1~20的烷基磺酰基、碳原子数为1~20的烷基亚磺酰基、碳原子数为1~20的烷基磺酸基、碳原子数为6~20的芳基磺酸基、膦酸基、碳原子数为6~20的芳基膦酸基、碳原子数为1~20的烷基铵基、以及碳原子数为6~20的芳基铵基等。这些能够包含卤原子、氧原子、氮原子、硫原子、磷原子或硅原子的碳原子数为1~20的有机基团也能够具有取代基。作为取代基的例子，能够举出碳原子数为1~10的烷基、碳原子数为1~10的烷氧基、以及碳原子数为6~10的芳基等。

[0040] X^1 和 X^2 各自独立地表示任意的阴离子配体。阴离子配体是从中心金属原子分离时带负电荷的配体，能够举出例如卤原子、二酮基、取代环戊二烯基、烷氧基、芳氧基、羧基等。

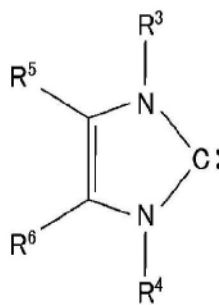
[0041] L^1 和 L^2 为含杂原子卡宾化合物或膦类， L^1 和 L^2 中的至少一者为膦类。

[0042] 作为上述含杂原子卡宾化合物，优选下述通式(3)或(4)所表示的化合物，从提高催化活性的观点出发，进一步优选下述通式(3)所表示的化合物。

[0043] [化学式5]



(3)



(4)

[0045] 上述通式(3)和(4)中, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 以及 R^8 各自独立地表示氢原子、卤原子、或者能够包含卤原子、氧原子、氮原子、硫原子、磷原子或硅原子的碳原子数为1~20个的有机基团。能够包含卤原子、氧原子、氮原子、硫原子、磷原子或硅原子的碳原子数为1~20的有机基团的具体例子与上述通式(1)和(2)的情况相同。

[0046] 此外, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 以及 R^8 也可以通过任意的组合相互键合形成环。

[0047] 另外,从使本发明的效果更进一步显著的方面出发,优选上述通式(3)的 R^5 、 R^6 、 R^7 以及 R^8 、上述通式(4)的 R^5 和 R^6 为氢原子。此外, R^3 和 R^4 优选能够具有取代基的芳基,更优选具有碳原子数为1~10的烷基作为取代基的苯基,进一步优选均三甲苯基。

[0048] 作为膦类,没有特别限定,从催化活性的观点出发,可举出能够具有取代基的三烷基膦或者能够具有取代基的三芳基膦等,优选能够具有取代基的三烷基膦,更优选不具有取代基的三烷基膦。作为不具有取代基的三烷基膦的具体例,可举出三甲基膦、三乙基膦、三正丙基膦、三正丁基膦、三正辛基膦、三正十八烷基膦、三环戊基膦、三环己基膦等,在这些之中,更优选三环烷基膦,特别优选三环己基膦。

[0049] 在上述通式(1)和(2)中, R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 L^1 以及 L^2 可以分别单独和/或通过任意的组合相互键合而形成多齿螯合配体。

[0050] 此外,本发明使用的易位聚合催化剂优选 L^1 为上述通式(3)或(4)所表示的化合物, L^2 为膦类。作为上述通式(3)或(4)所表示化合物的具体例子,可举出1,3-双(1-金刚烷基)咪唑烷-2-亚基、1,3-二均三甲苯基八氢苯并咪唑-2-亚基、1,3-二(1-苯乙基)-4-咪唑啉-2-亚基、1,3,4-三苯基-2,3,4,5-四氢-1H-1,2,4-三唑-5-亚基、1,3-二环己基六氢嘧啶-2-亚基、N,N,N',N'-四异丙基甲脒亚基、亚苈基(1,3-二均三甲苯基咪唑烷-2-亚基)、1,3-二均三甲苯基咪唑烷-2-亚基、1,3-二环己基咪唑烷-2-亚基、1,3-二异丙基-4-咪唑啉-2-亚基、1,3-二均三甲苯基-2,3-二氢苯并咪唑-2-亚基等。在这些之中,优选1,3-二均三甲苯基咪唑烷-2-亚基。

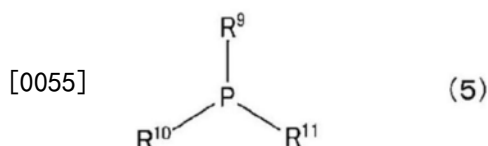
[0051] 本发明使用的易位聚合催化剂为上述通式(1)或通式(2)所表示的钨卡宾络合物,优选上述通式(1)所表示的钨卡宾络合物。作为上述通式(1)所表示的易位聚合催化剂的具体例子,可举出亚苈基(1,3-二均三甲苯基咪唑烷-2-亚基)(三环己基膦)二氯化钨、(1,3-二均三甲苯基咪唑烷-2-亚基)(3-甲基-2-丁烯-1-亚基)(三环戊基膦)二氯化钨、亚苈基(1,3-二均三甲苯基八氢苯并咪唑-2-亚基)(三环己基膦)二氯化钨、亚苈基[1,3-二(1-苯乙基)-4-咪唑啉-2-亚基](三环己基膦)二氯化钨、亚苈基(1,3-二均三甲苯基-2,3-二氢苯并咪唑-2-亚基)(三环己基膦)二氯化钨、亚苈基(三环己基膦)(1,3,4-三苯基-2,3,4,5-四

氢-1H-1,2,4-三唑-5-亚基)二氯化钇、(1,3-二异丙基六氢嘧啶-2-亚基)(乙氧基亚甲基)(三环己基膦)二氯化钇、亚苄基(1,3-二均三甲苯基咪唑烷-2-亚基)吡啶二氯化钇等。在这些之中,从使本发明的作用效果更加显著的观点出发,优选亚苄基(1,3-二均三甲苯基咪唑烷-2-亚基)(三环己基膦)二氯化钇、(1,3-二均三甲苯基咪唑烷-2-亚基)(3-甲基-2-丁烯-1-亚基)(三环戊己基膦)二氯化钇。

[0052] 本发明的催化剂溶液包含含有磷原子的配位化合物,相对于易位聚合催化剂中的1摩尔的钇原子,含有磷原子的配位化合物的含量以磷原子换算计为6~1000摩尔。根据本发明,通过在催化剂溶液中以上述特定量包含含有磷原子的配位化合物,即使在使易位聚合催化剂溶解或分散于溶剂而制成催化剂溶液时,也能够使保存稳定性优异,由此,即使在长期保存后,也能够发挥优异的催化活性。

[0053] 作为含有磷原子的配位化合物,只要是通过含有磷原子且具有配位性而作为路易斯碱发挥作用的化合物即可,从能够进一步提高本发明的作用效果的方面出发,优选为下述通式(5)所表示的化合物。

[0054] [化学式6]



[0056] 在上述通式(5)中, $R^9 \sim R^{11}$ 各自独立地为能够具有取代基的烷基、或能够具有取代基的芳基。在这些之中,优选能够具有取代基的芳基,作为能够具有取代基的芳基,可举出:苯基等未取代的芳基;甲苯基、甲氧基苯基、乙氧基苯基等具有供电子基团作为取代基的芳基等。在上述通式(5)中, $R^9 \sim R^{11}$ 可以为相同的基团,也可以为彼此不相同的基团,优选为相同的基团。

[0057] 作为上述通式(5)所表示的化合物,没有特别限定,可举出例如三苯基膦、三对甲苯基膦、三间甲苯基膦、三邻甲苯基膦、环己基二苯基膦、三甲氧基苯基膦、三乙氧基苯基膦等。上述通式(5)所表示的化合物可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。在这些之中,尤其优选三苯基膦、三甲氧基苯基膦,也优选并用三苯基膦和三甲氧基苯基膦。在并用三苯基膦和三甲氧基苯基膦的情况下,以磷原子换算计的“三苯基膦:三甲氧基苯基膦”的摩尔比例计,它们的使用比例优选为1:2~10:1,更优选为1:1~5:1。

[0058] 本发明的催化剂溶液中的含有磷原子的配位化合物的含量相对于易位聚合催化剂中的1摩尔的钇原子以磷原子换算计为6~1000摩尔,优选为10~850摩尔,更优选为20~700摩尔,进一步优选为40~500摩尔,特别优选为120~200摩尔。此外,本发明的催化剂溶液中的含有磷原子的配位化合物的以重量换算计的含量相对于1质量份的易位聚合催化剂优选为2~320质量份,更优选为3~270质量份,进一步优选为6~220质量份,更进一步优选为15~160质量份,特别优选为35~65质量份。当含有磷原子的配位化合物的含量过少时,催化剂溶液的保存稳定性降低,另一方面,当含有磷原子的配位化合物的含量过多时,存在以下问题:配合作为聚合性单体的降冰片烯系单体而制成聚合性组合物时的催化活性变得不充分,聚合反应不能充分进行。

[0059] 本发明的催化剂溶液除了含有易位聚合催化剂和含有磷原子的配位化合物之外,还含有溶剂。作为溶剂,只要是相对于易位聚合催化剂和含有磷原子的配位化合物为非活

性的溶剂即可,没有特别限定,可举出:甲苯、二甲苯、乙苯、三甲苯等芳香族烃;甲乙酮、环戊酮、环己酮、2-庚酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮等酮类;四氢呋喃等环状醚类;二乙醚、二氯甲烷、二甲亚砜、乙酸乙酯等。在这些之中,优选酮类,更优选环戊酮。溶剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0060] 本发明的催化剂溶液中的溶剂的含量没有特别限定,根据催化剂溶液的黏度适当调节即可,相对于1质量份的易位聚合催化剂优选为10~1000质量份,更优选为20~800质量份,进一步优选为30~500质量份。

[0061] 本发明的催化剂溶液的制备方法没有特别限定,通过混合易位聚合催化剂、含有磷原子的配位化合物以及溶剂来制备即可。

[0062] <聚合性组合物>

[0063] 本发明的聚合性组合物是在上述本发明的催化剂溶液中配合作为聚合性单体的降冰片烯系单体而成的。

[0064] 作为降冰片烯系单体,只要是具有降冰片烯环结构的化合物即可,没有特别限定,可举出:降冰片烯、降冰片二烯等二环体;双环戊二烯等三环体;四环十二碳烯等四环体;三环戊二烯等五环体;四环戊二烯等七环体;以及它们的具有碳原子数为2~10的烯基、碳原子数为2~10的炔基、碳原子数为1~10的亚烷基、环氧基、或(甲基)丙烯酰基((meth)acrylyl group) [$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ 和/或 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$]的衍生物等。另外,在本说明书中,“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基(以下,“(甲基)丙烯酰基((meth)acryloyl group)”等也这样)。降冰片烯系单体能够单独使用一种,或组合使用两种以上。作为降冰片烯系单体,从能够进一步提高本发明的作用效果的观点出发,优选上述三环体,特别优选双环戊二烯。使用的降冰片烯系单体优选包含50质量%以上的上述三环体、尤其是双环戊二烯。

[0065] 本发明的聚合性组合物中的降冰片烯系单体的含量没有特别限定,在聚合性组合物中含有的100质量%的聚合性单体整体中,优选为80~100质量%,更选为80~99.5质量%,进一步优选为85~99质量%,特别优选为87~98质量%。通过使降冰片烯系单体的含量为上述范围,能够进一步提高得到的降冰片烯系树脂的强度。

[0066] 此外,在本发明中,作为聚合性组合物中含有的聚合性单体,还可以使用单环环烯烃。

[0067] 作为单环环烯烃,没有特别限定,可举出环丁烯、环戊烯、环己烯、环辛烯、环十二碳烯、环戊二烯、1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯以及它们的具有碳原子数为2~10的烯基、碳原子数为2~10的炔基、碳原子数为1~10的亚烷基、环氧基、或(甲基)丙烯酰基的衍生物等。单环环烯烃能够单独使用一种,或组合使用两种以上。

[0068] 此外,本发明的聚合性组合物除了含有降冰片烯系单体和根据需要使用的单环环烯烃以外,还可以含有能够与它们聚合的其他聚合性单体。作为这样的其他聚合性单体,可举出其他环烯烃单体、苯氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯系单体等。

[0069] 本发明的聚合性组合物中的除了降冰片烯系单体以外的聚合性单体的含量没有特别限定,在聚合性组合物中含有的100质量%的聚合性单体整体中,优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,也可以为0质量%。

[0070] 另外,本发明的聚合性组合物中的聚合性单体整体的含量的下限在100质量%的

聚合性组合物整体中,能够优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上,进一步优选为20质量%以上,更进一步优选为50质量%以上,特别优选为80质量%以上,聚合性单体整体的含量的上限在100质量%的聚合性组合物整体中,能够优选为99.5质量%以下,更优选为99质量%以下,进一步优选为95质量%以下,更进一步优选为93质量%以下,特别优选为90质量%以下。

[0071] 此外,本发明的聚合性组合物中的易位聚合催化剂的含量相对于1摩尔的包含环状烯烃单体的聚合性单体的总量,优选为0.005毫摩尔以上,更优选为0.01~50毫摩尔,进一步优选为0.015~20毫摩尔,特别优选为1~3毫摩尔。此外,本发明的聚合性组合物中的易位聚合催化剂的以重量换算计的含量相对于10000质量份的包含环状烯烃单体的聚合性单体的总量,优选为0.004质量份以上,更优选为0.008~45质量份,进一步优选为0.012~20质量份,特别优选为0.8~2.5质量份。

[0072] 进而,在本发明的聚合性组合物中,为了调节聚合反应时间(固化时间),除了上述本发明的催化剂溶液所包含的含有磷原子的配位化合物之外,还可以进一步追加添加含有磷原子的配位化合物。在此,作为追加添加的含有磷原子的配位化合物,能够使用与上述本发明的催化剂溶液所包含的含有磷原子的配位化合物相同的配位化合物或具有多个磷原子的配位化合物,能够单独使用一种或组合使用两种以上。此外,作为追加添加的含有磷原子的配位化合物可以是与上述本发明的催化剂溶液所包含的含有磷原子的配位化合物相同的化合物,或者不同的化合物。

[0073] 在追加添加含有磷原子的配位化合物时,作为追加添加的含有磷原子的配位化合物的量,没有特别限定,根据聚合反应时间(固化时间)来决定即可,本发明的聚合性组合物中包含的含有磷原子的配位化合物的总量(即,上述本发明的催化剂溶液所包含的含有磷原子的配位化合物和追加添加的含有磷原子的配位化合物的合计量)相对于聚合性组合物中包含的易位聚合催化剂中的1摩尔的钨原子,以磷原子换算计,优选为6~2000摩尔,更优选为10~1700摩尔,进一步优选为20~1400摩尔,更进一步优选为40~1000摩尔,特别优选为120~400摩尔。此外,关于本发明的聚合性组合物中的含有磷原子的配位化合物的以重量换算计的含量,以含有磷原子的配位化合物的总量(即,上述本发明的催化剂溶液所包含的含有磷原子的配位化合物和追加添加的含有磷原子的配位化合物的合计量)计,相对于1质量份的易位聚合催化剂,优选为2~630质量份,更优选为3~540质量份,进一步优选为6~450质量份,更进一步优选为15~350质量份,特别优选为35~150质量份。

[0074] 此外,本发明的聚合性组合物可以根据期望包含自由基产生剂、二异氰酸酯化合物、多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、偶联剂以及其他任意成分。

[0075] 自由基产生剂具有通过加热产生自由基,由此在降冰片烯系树脂中引发交联反应的作用。自由基产生剂引发交联反应的部位主要是降冰片烯系树脂中包含的碳-碳双键,但有时饱和键部分也会产生交联。作为自由基产生剂,可举出例如有机过氧化物、重氮化合物、以及非极性自由基产生剂。

[0076] 本发明的聚合性组合物中的自由基产生剂的含量,相对于100质量份的聚合性单体的总量,优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~5质量份。

[0077] 作为二异氰酸酯化合物,可举出例如:4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)、甲苯-2,4-二异氰酸酯、4-甲氧基-1,3-亚苯基二异氰酸酯、4-异丙基-1,3-亚苯基二异氰酸

酯、4-氯-1,3-亚苯基二异氰酸酯、4-丁氧基-1,3-亚苯基二异氰酸酯、2,4-二异氰酸酯二苯醚、1,4-亚苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯(XDI)、1,5-萘二异氰酸酯、联苯胺二异氰酸酯、邻硝基联苯胺二异氰酸酯、以及4,4'-二苄基二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯化合物；亚甲基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯以及1,10-十亚甲基二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯化合物；4-亚环己基二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、1,5-四氢萘二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化MDI、以及氢化XDI等脂环式二异氰酸酯化合物等、使这些二异氰酸酯化合物与低分子量的多元醇、多胺以末端成为异氰酸酯的方式反应而得到的聚氨酯预聚物等。此外,能够没有特别限定地使用将这些化合物制成异氰脲酸酯体、缩二脲体、加合物或聚合物而得到的多官能的具有异氰酸酯基的、以往使用的公知的化合物。作为这样的化合物,可举出例如2,4-甲苯二异氰酸酯的二聚体、三苯基甲烷三异氰酸酯、三(对异氰酸酯基苯基)硫代亚磷酸酯、多官能芳香族异氰酸酯化合物、多官能芳香族脂肪族异氰酸酯化合物、多官能脂肪族异氰酸酯化合物、脂肪酸改性多官能脂肪族异氰酸酯化合物、封端化多官能脂肪族异氰酸酯化合物等多官能封端型异氰酸酯化合物、聚异氰酸酯预聚物等。在这些之中,从获得的容易性和操作的容易性优异的方面出发,优选使用作为多官能非封端型异氰酸酯化合物的芳香族二异氰酸酯化合物、脂肪族二异氰酸酯化合物、以及脂环式二异氰酸酯化合物。

[0078] 这些化合物能够分别单独使用,或者组合两种以上使用。

[0079] 另外,多官能封端型异氰酸酯化合物是使分子内的至少两个异氰酸酯基与含有活性氢的化合物反应而成为在常温为非活性的化合物。该异氰酸酯化合物通常具有异氰酸酯基被醇类、酚类、 ϵ -己内酰胺、脲类、以及活性亚甲基化合物类等封端剂掩蔽的结构。多官能封端型异氰酸酯化合物通常在常温不反应,因此保存稳定性优异,通常通过140~200℃的加热,再次生成异氰酸酯基,能够显现优异的反应性。

[0080] 二异氰酸酯化合物可以分别单独使用,或者组合两种以上使用。相对于100质量份的反应中使用的聚合性单体的总量,本发明的聚合性组合物中的二异氰酸酯化合物的配合量优选为0.5~20质量份,更优选为1~15质量份,进一步优选为2~10质量份。

[0081] 此外,从进一步提高在使降冰片烯系树脂与其他材料复合化时对其他材料的黏合强度的观点出发,可以使用多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。推断通过将多官能(甲基)丙烯酸酯化合物与二异氰酸酯化合物一起使用,二异氰酸酯化合物的活性氢反应性基团与多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中存在的羟基形成化学键,由此能够进一步提高对其他材料的黏合强度。作为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,可举出乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、以及新戊二醇二甲基丙烯酸酯作为优选的例子。

[0082] 多官能(甲基)丙烯酸酯化合物可以分别单独使用或者组合两种以上使用。相对于100质量份的反应中使用的聚合性单体的总量,聚合性组合物中的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物的配合量优选为0.5~20质量份,更优选为1~15质量份,进一步优选为2~10质量份。

[0083] 作为偶联剂,没有特别限定,从提高在使降冰片烯系树脂与其他材料复合化时对其他材料的黏合性的观点出发,优选具有至少一个有降冰片烯结构(降冰片烯骨架)的羟基的硅烷偶联剂。作为该硅烷偶联剂的具体例子,可举出双环庚烯基三甲氧基硅烷、双环庚烯

基三乙氧基硅烷、双环庚烯基乙基三甲氧基硅烷、双环庚烯基乙基三乙氧基硅烷、双环庚烯基己基三甲氧基硅烷、双环庚烯基己基三乙氧基硅烷等,优选双环庚烯基乙基三甲氧基硅烷、双环庚烯基乙基三乙氧基硅烷、双环庚烯基己基三甲氧基硅烷以及双环庚烯基己基三乙氧基硅烷,更优选双环庚烯基乙基三甲氧基硅烷和双环庚烯基乙基三乙氧基硅烷,进一步优选双环庚烯基乙基三甲氧基硅烷。

[0084] 作为本发明的聚合性组合物中的具有至少一个有降冰片烯结构的烃基的硅烷偶联剂的含量,优选为0.1~5质量%,更优选为0.3~2质量%,进一步优选为0.5~1质量%。

[0085] 此外,本发明的聚合性组合物中也可以含有不具有有降冰片烯结构的烃基的硅烷偶联剂;硫醇偶联剂、铝酸酯偶联剂、钛酸酯偶联剂、脂肪酸酯类等硅烷偶联剂以外的偶联剂。

[0086] 作为其他的任意成分,可举出活性剂、弹性体、抗氧化剂(防老剂)、着色剂、光稳定剂、阻燃剂等。

[0087] 活性剂是作为上述易位聚合催化剂的助催化剂发挥作用、提高该催化剂的聚合活性的化合物。作为活性剂,可使用例如:二氯化乙基铝、氯化二乙基铝等卤化烷基铝;这些卤化烷基铝的烷基的一部分被烷氧基取代的卤化烷氧基烷基铝;有机锡化合物等。活性剂的使用量没有特别限定,相对于在聚合性组合物中使用的1摩尔的全部易位聚合催化剂,优选为0.1~100摩尔,更优选为1~10摩尔。

[0088] 作为弹性体,可举出例如天然橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIS)、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)以及它们的氢化物等。通过将弹性体溶解在聚合性组合物中使用,能够调节其黏度。此外,通过添加弹性体,能够改良该组合物的本体聚合而形成的降冰片烯系树脂的耐冲击性。相对于聚合性组合物中的100质量份的聚合性单体的总量,弹性体的使用量优选为0.5~20质量份,更优选为2~10质量份。

[0089] 作为抗氧化剂(防老剂),可举出酚系、磷系、胺系等各种塑料/橡胶用抗氧化剂。

[0090] 作为着色剂,可以使用染料、颜料等。染料种类繁多,适当选择使用公知的染料即可。此外,作为颜料,可举出例如炭黑、石墨、铬黄、氧化铁黄、二氧化钛、氧化锌、四氧化三铅、铅丹、氧化铬、普鲁士蓝、钛黑等。

[0091] 作为光稳定剂,可举出例如苯并三唑系紫外线吸收剂、二苯甲酮系紫外线吸收剂、水杨酸酯系紫外线吸收剂、氰基丙烯酸酯系紫外线吸收剂、N,N'-草酰二苯胺系紫外线吸收剂、受阻胺系紫外线吸收剂、苯甲酸酯系紫外线吸收剂等。

[0092] 作为阻燃剂,可举出磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、卤素系阻燃剂、氢氧化铝或氢氧化镁等金属氢氧化物系阻燃剂等。

[0093] 此外,本发明的聚合性组合物中可以配合填充材料作为任意成分。作为填充材料,能够使用各种填充材料,没有特别限定,优选使用颗粒状的无机填充材料。

[0094] 颗粒状的无机填充材料优选具有1~2的长径比,更优选具有1~1.5的长径比。此外,颗粒状的无机填充材料的50%体积累积径优选为0.1~50 μm ,更优选为1~30 μm ,特别优选为1~10 μm 。在此,长径比是指填充材料的平均长轴径与50%体积累积径的比。平均长轴径是对在光学显微镜照片中随机选取的100个填充材料的长轴径进行测定、作为其算术平均值而算出的数均长轴径。此外,50%体积累积径是通过用X射线透过法测定粒度分布而求

出的值。

[0095] 作为颗粒状的无机填充材料的具体例子,能够举出碳酸钙、氢氧化钙、硅酸钙、硫酸钙、氢氧化铝、氢氧化镁、氧化钛、氧化锌、钛酸钡、二氧化硅、氧化铝、氧化钆、炭黑、石墨、氧化锑、红磷、各种金属粉、金属合金粉、黏土、各种铁氧体、水滑石等。在这些之中,优选氢氧化镁、氢氧化铝、二氧化硅、氧化铝,特别优选氢氧化铝、二氧化硅。

[0096] 颗粒状的无机填充材料可以是对其表面进行疏水化处理后的材料。通过使用疏水化处理后的颗粒状的无机填充材料,能够防止聚合性组合物中的颗粒状的无机填充材料的凝聚、沉淀,此外,能够使所得到的降冰片烯系树脂中的颗粒状的无机填充材料的分散均匀。而且,结果能够进一步提高降冰片烯系树脂的强度。作为在疏水化处理中使用的处理剂,能够举出乙烯基硅烷等硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝偶联剂、硬脂酸等脂肪酸、油脂、表面活性剂、蜡等。另外,也可以通过使疏水化处理中使用的处理剂预先与颗粒状的无机填充材料反应,对其表面进行疏水化处理,或者也可以为如下方式:不使疏水化处理中使用的处理剂预先与颗粒状的无机填充材料反应,将其配合在聚合物组合物中,在聚合物组合物中对颗粒状的无机填充材料的表面进行疏水化处理。

[0097] 相对于100质量份的聚合性单体的总量,本发明的聚合性组合物中的颗粒状的无机填充材料的配合量优选为10~1000质量份,更优选为100~500质量份。

[0098] 此外,在本发明的聚合性组合物中除可以含有颗粒状的无机填充材料以外,还可以含有纤维状的无机填充材料。作为纤维状的无机填充材料,优选具有5~100的长径比的纤维状的无机填充材料,更优选具有10~50的长径比的纤维状的无机填充材料。此外,纤维状的无机填充材料的50%体积累积径优选为0.1~50 μm ,更优选为1~30 μm 。

[0099] 作为纤维状的无机填充材料的具体例子,能够举出玻璃纤维、硅灰石、钛酸钾、蛭石、碱式硫酸镁、硼酸铝、四针状氧化锌、石膏纤维、磷酸酯纤维、氧化铝纤维、晶须状碳酸钙、晶须状勃姆石等。在这些之中,优选硅灰石和晶须状碳酸钙。此外,纤维状的无机填充材料可以是与上述的颗粒状的无机填充材料同样地对其表面进行疏水化处理后的纤维状的无机填充材料。

[0100] 本发明的聚合性组合物可按照公知的方法通过上述的本发明的催化剂溶液中适当混合上述各成分来制备。本发明的聚合性组合物可以通过以下方式制备:预先制备一种或两种以上的上述本发明的催化剂溶液和单体溶液等其他预配液,在即将制成降冰片烯系树脂之前,使用混合装置等混合催化剂溶液和单体溶液等其他预配液。催化剂溶液和单体溶液等其他预配液是以如下方式制备的:在仅一种液体时不进行本体聚合,但在将所有的液体混合时,成为以规定的比例包含各成分的聚合性组合物(各成分含量的合计为100质量%)。

[0101] 自由基引发剂、二异氰酸酯化合物、多官能(甲基)丙烯酸酯化合物等任意成分可以含有在催化剂溶液和单体溶液等其他预配液中的任一种中,或者也可以以除这些以外的混合液的形式添加。

[0102] 作为用于混合催化剂溶液和单体溶液等其他预配液的混合装置,例如,除了反应注射成型法中通常使用的碰撞混合装置以外,可举出动态混合器、静态混合器等低压混合机等。

[0103] <降冰片烯系树脂>

[0104] 本发明的降冰片烯系树脂是使上述本发明的聚合性组合物本体聚合而成的树脂。

[0105] 作为制造本发明的降冰片烯系树脂的方法,可举出例如:除了直接混合上述的催化剂溶液和单体溶液等其他预配液以外,使用具有搅拌机的混合装置,或使用各溶液单独导入混合头而瞬间混合的碰撞混合装置,在模具内、基材上进行本体聚合的方法等。

[0106] 作为成型模具,没有特别限定,能够使用例如由阳模和阴模形成的金属模具。此外,使用的模具并不一定必须是刚性高的昂贵的金属模具,不限于金属制的模具,能够使用树脂制的模具或仅为模框。作为使用金属制的模具的情况下材质没有特别限定,可举出钢、铝、锌合金、镍、铜、铬等,可以通过铸造、锻造、热喷涂、电铸等中的任一方法制造的模具,此外,也可以是镀敷的模具。模具的结构优先考虑向模具注入聚合性组合物时的压力来决定。此外,金属模具的合模压力通常以表压计为0.1~9.8MPa左右。

[0107] 模具温度根据使用的降冰片烯系单体的种类适当选择即可,优选为比降冰片烯系单体的凝固点高5℃以上的温度,更优选为比凝固点高10℃以上的温度。

[0108] 本体聚合中聚合性组合物变得不流动之后,为了进行充分聚合而得到所期望的机械物性,优选加热模具,以二个阶段进行固化。作为加热温度,优选为90~200℃,更优选为100~170℃,更进一步优选为110~150℃。

[0109] 作为调节模具温度的方法,可举出例如:利用加热器调节模温度;对埋设于模具内部的配管中循环的冷控温水、油等介质的温度进行调节等。

[0110] 在本体聚合结束后,能够通过例如将模具开模并脱模来得到降冰片烯系树脂。

[0111] 实施例

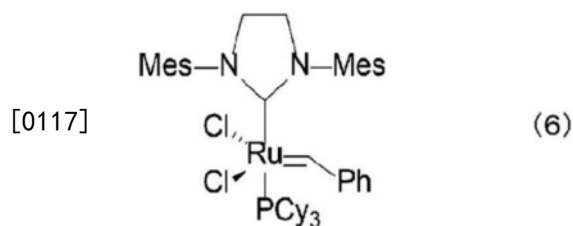
[0112] 以下,基于实施例对本发明进行说明,但本发明并不限于这些实施例。另外,如果没有特别说明,“份”和“%”是质量基准。

[0113] <实施例1>

[0114] (催化剂溶液的制备)

[0115] 将2份的作为易位聚合催化剂的下述式(6)所表示的钌卡宾络合物(亚苄基(1,3-二均三甲苯基咪唑烷-2-亚基)(三环己基膦)二氯化钌、C848)和100份的三苯基膦(TPP)溶解在100份的环戊酮中,制备催化剂溶液。另外,得到的催化剂溶液中的以磷原子换算计的三苯基膦的量相对于下述式(6)所表示的钌卡宾络合物中的1摩尔的钌为162摩尔。

[0116] [化学式7]



[0118] (催化剂溶液的保存试验)

[0119] 将上述制备的催化剂溶液在氮气气氛下在25℃的条件下保存1个月。

[0120] (聚合性组合物的制备、固化时间的测定)

[0121] 接着,在上述以外,将10000份的RIM单体(日本瑞翁株式会社制)制成单体溶液。然后,在具备具有热电偶的温度计的玻璃或者塑料制容器内混合全部量的得到的单体溶液与全部量的上述保存了1个月的催化剂溶液,由此制成聚合性组合物,进行聚合性组合物的固

化时间的测定。固化时间的测定在初始温度为30℃的条件下进行,将测量温度因聚合产生的热而成为100℃的时间作为固化时间。结果示于表1。另外,上述的RIM单体的组成由约90份的双环戊二烯和约10份的三环戊二烯构成(由约90%的双环戊二烯和约10%的三环戊二烯构成)。

[0122] <实施例2>

[0123] 将以与实施例1同样的方式得到的催化剂溶液在与实施例1同样的条件下保存1个月。此外,进一步配合100份的三苯基膦(TPP),除此以外,以与实施例1同样的方式得到单体溶液。然后,将全部量的得到的单体溶液与全部量的保存了1个月的催化剂溶液混合,由此制成聚合性组合物,以与实施例1同样的方式进行聚合性组合物的固化时间的测定。结果示于表1。

[0124] 另外,得到的聚合性组合物中的以磷原子换算计的三苯基膦的量相对于上述式(6)所表示的钉卡宾络合物中的1摩尔的钉为324摩尔(添加至催化剂溶液的162摩尔与制备聚合性组合物时添加的162摩尔的合计)。

[0125] <比较例1>

[0126] 不配合三苯基膦(TPP),除此以外,以与实施例1同样的方式得到催化剂溶液,将得到的催化剂溶液在与实施例1同样的条件下保存1个月。此外,以与实施例1同样的方式制备单体溶液。然后,将全部量的得到的单体溶液与全部量的保存了一个月的催化剂溶液混合,由此制成聚合性组合物,以与实施例1同样的方式进行聚合性组合物的固化时间的测定。结果示于表1。

[0127] [表1]

[0128] 表1

[0129]

			实施例		比较例
			1	2	1
聚合性组合物	催化剂溶液	催化剂(C848) [份]	2	2	2
		TPP [份]	100	100	-
		环戊酮 [份]	100	100	100
		催化剂溶液的保管期间	1个月	1个月	1个月
	单体溶液	TPP [份]	-	100	-
		单体 [份]	10000	10000	10000
	固化时间 [s]		278	494	>3600
固化物物性	弯曲强度 [MPa]		-	-	-
	弯曲模量 [GPa]		-	-	-
	HDT(边缘) [°C]		-	-	-
	加热损失 [重量%]		-	-	-

[0130] “催化剂(C848)”是亚苕基(1,3-二均三甲苯基咪唑烷-2-亚基)(三环己基膦)二氯化钌、

[0131] “TPP”是三苯基膦。

[0132] 如表1所示,通过使作为含有磷原子的配位化合物的三苯基膦(TPP)的以磷原子换算计的三苯基膦的量相对于钌卡宾络合物中的1摩尔的钌为6~1000摩尔的范围,得到的催化剂溶液即使在长期保存(保存1个月)后也能够发挥优异的催化活性,结果固化反应在比较短的时间内进行(实施例1,2)。

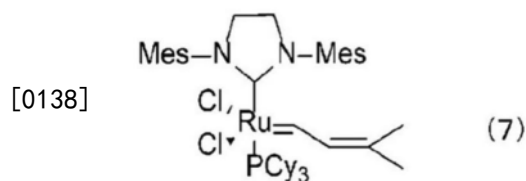
[0133] 另一方面,没有配合作为含有磷原子的配位化合物的三苯基膦(TPP)的催化剂溶液由于长期保存(保存1个月),催化活性降低,固化反应进行不充分,即使经过3600秒后,固化反应也不能充分进行(比较例1)。

[0134] <实施例3>

[0135] (催化剂溶液的制备)

[0136] 将2份的作为易位聚合催化剂的下述式(7)所表示的钌卡宾络合物((1,3-二均三甲苯基咪唑烷-2-亚基)(3-甲基-2-丁烯-1-亚基)(三环戊基膦)二氯化钌、C827)和100份的三苯基膦(TPP)溶解在100份的环戊酮中,制备催化剂溶液。另外,得到的催化剂溶液中的以磷原子换算计的三苯基膦的量相对于下述式(7)所表示的钌卡宾络合物中的1摩尔的钌为158摩尔。

[0137] [化学式8]



[0139] (催化剂溶液的保存试验)

[0140] 将上述制备的催化剂溶液在氮气气氛下、25℃的条件下保存6个月。

[0141] (聚合性组合物的制备、固化时间的测定)

[0142] 接着,在上述以外,将10000份的RIM单体(日本瑞翁株式会社制)制成单体溶液。在具备具有热电偶的温度计的玻璃或者塑料制容器内混合全部量一半的单体溶液与全部量一半的上述保存了6个月的催化剂溶液,由此制成聚合性组合物,进行聚合性组合物的固化时间的测定。固化时间的测定在初始温度为30℃的条件下进行,将测量温度因聚合产生的热而成为100℃的时间作为固化时间。结果示于表2。另外,上述的RIM单体的组成由约90份的双环戊二烯和约10份的三环戊二烯构成(由约90%的双环戊二烯和约10%的三环戊二烯构成)。

[0143] (降冰片烯系树脂的制造)

[0144] 准备经过脱模处理的内尺寸长度300mm、宽度250mm、深度4mm的铝5052制金属模具,将铝5052制平板作为盖子。接着,将模具设定为25℃后,将上述得到的单体溶液的剩余部分与上述保存了6个月的催化剂溶液的剩余部分混合,注满模具内部。将模具放置1小时后,将模具冷却至10℃,继续放置1小时,由此聚合性组合物不再在模具内流动。接着将模具升温至120℃,放置1小时。接着,将模具冷却至常温后,通过脱模得到降冰片烯系树脂。

[0145] 按照下述方法对得到的降冰片烯系树脂测定弯曲强度、弯曲模量、HDT(边缘

(edgewise))以及加热损失。结果示于表2。

[0146] • 弯曲强度、弯曲模量

[0147] 按照ISO178使用万能试验机AG5000(株式会社岛津制作所制),进行弯曲强度和弯曲模量的测定。

[0148] • HDT(边缘)

[0149] 按照ISO75-2使用东洋精机株式会社制HDT测定装置进行HDT(边缘)的测定。

[0150] • 加热损失

[0151] 使用TG/DTA6200(株式会社日立高新技术科学制)以升温速度20°C/分钟进行TG/DTA测定,测定以30°C为基准的、直至150°C的重量损失。

[0152] <实施例4>

[0153] 将与与实施例3同样的方式得到的催化剂溶液在与实施例3同样的条件下保存6个月。此外,进一步配合200份的三苯基膦(TPP),除此以外,将与实施例3同样的方式得到单体溶液。然后,将全部量一半的得到的单体溶液与全部量一半的保存了6个月的催化剂溶液混合,由此制成聚合性组合物,将与实施例3同样的方式进行聚合性组合物的固化时间的测定。此外,使用得到的单体溶液的剩余部分与保存了6个月的催化剂溶液的剩余部分,将与实施例3同样的方式得到降冰片烯系树脂,同样地进行评价。结果示于表2。

[0154] 另外,得到的聚合性组合物中的以磷原子换算计的三苯基膦的量相对于上述式(7)所表示的钌卡宾络合物中的1摩尔的钌为474摩尔(添加至催化剂溶液的162摩尔与制备聚合性组合物时添加的324摩尔的合计)。

[0155] <实施例5>

[0156] 将与与实施例3同样的方式得到的催化剂溶液在与实施例3同样的条件下保存6个月。此外,进一步配合200份的三苯基膦(TPP)和100份的三甲氧基苯基膦(TMPP),除此以外,将与实施例3同样的方式得到单体溶液。然后,将全部量一半的得到的单体溶液与全部量一半的保存了6个月的催化剂溶液混合,由此制成聚合性组合物,将与实施例3同样的方式进行聚合性组合物的固化时间的测定。此外,使用得到的单体溶液的剩余部分与保存了6个月的催化剂溶液的剩余部分,将与实施例3同样的方式得到降冰片烯系树脂,同样地进行评价。结果示于表2。

[0157] 另外,得到的聚合性组合物中的以磷原子换算计的三苯基膦和三甲氧基苯基膦的合计的量相对于上述式(7)所表示的钌卡宾络合物中的1摩尔的钌为591摩尔(添加至催化剂溶液的158摩尔与制备聚合性组合物时添加的433摩尔的合计)。

[0158] <实施例6>

[0159] 将1份的作为易位聚合催化剂的上述式(7)所表示的钌卡宾络合物((1,3-二均三甲苯基咪唑烷-2-亚基)(3-甲基-2-丁烯-1-亚基)(三环戊基膦)二氯化钌、C827)和20份的三甲氧基苯基膦(TMPP)溶解在90份的环戊酮中,制备催化剂溶液。另外,得到的催化剂溶液中的以磷原子换算计的三甲氧基苯基膦的量相对于下述式(7)所表示的钌卡宾络合物中的1摩尔的钌为47摩尔。接着,将上述制备的催化剂溶液在氮气气氛下、25°C的条件下保存6个月。

[0160] 然后,将与实施例3同样的方式制备的全部量的单体溶液与全部量的保存了6个月的催化剂溶液混合,由此制成聚合性组合物,将与实施例3同样的方式进行聚合性组合物的

固化时间的测定。结果示于表1。

[0161] 另外,得到的聚合性组合物中的以磷原子换算计的三甲氧基苯基膦的量相对于上述式(7)所表示的钨卡宾络合物中的1摩尔的钨为47摩尔。

[0162] <实施例7>

[0163] 将2份的作为易位聚合催化剂的上述式(7)所表示的钨卡宾络合物((1,3-二均三甲苯基咪唑烷-2-亚基)(3-甲基-2-丁烯-1-亚基)(三环戊基膦)二氯化钨、C827)和40份的三甲氧基苯基膦(TMPP)溶解在180份的环戊酮中,制备催化剂溶液。另外,得到的催化剂溶液中的以磷原子换算计的三甲氧基苯基膦的量相对于下述式(7)所表示的钨卡宾络合物中的1摩尔的钨为47摩尔。接着,将上述制备的催化剂溶液在氮气气氛下、25℃的条件下保存6个月。

[0164] 然后,将与实施例3同样的方式制备的全部量的单体溶液与全部量的保存了6个月的催化剂溶液混合,由此制成聚合性组合物,以与实施例3同样的方式进行聚合性组合物的固化时间的测定。结果示于表1。

[0165] 另外,得到的聚合性组合物中的以磷原子换算计的三甲氧基苯基膦的量相对于上述式(7)所表示的钨卡宾络合物中的1摩尔的钨为47摩尔。

[0166] <比较例2>

[0167] 不配合三苯基膦(TPP),除此以外,以与实施例3同样的方式得到催化剂溶液,将得到的催化剂溶液在与实施例3同样的条件下保存6个月。此外,以与实施例3同样的方式制备单体溶液。然后,将全部量的得到的单体溶液与全部量的保存了6个月的催化剂溶液混合,由此制成聚合性组合物,以与实施例3同样的方式进行聚合性组合物的固化时间的测定。结果示于表2。

[0168] [表2]

[0169] 表2

[0170]

			实施例					比较例
			3	4	5	6	7	2
聚合性组合物	催化剂溶液	催化剂(C827) [份]	2	2	2	1	2	2
		TPP [份]	100	100	100	-	-	-
		TMPP [份]	-	-	-	20	40	-
		环戊酮 [份]	100	100	100	90	180	100
		催化剂溶液的保管期间	6个月	6个月	6个月	6个月	6个月	6个月
	单体溶液	TPP [份]	-	200	200	-	-	-
		TMPP [份]	-	-	100	-	-	-
		单体 [份]	10000	10000	10000	10000	10000	10000
	固化时间 [s]		210	540	1551	573	414	>3600
	固化物物性	弯曲强度 [MPa]		77	81	81	-	-
弯曲模量 [GPa]		2	2.01	2.038	-	-	-	
HDT(边缘) [°C]		101	101	97	-	-	-	
加热损失 [重量%]		0.7	0.4	0.4	-	-	-	

[0171] “催化剂(C827)”是(1,3-二均三甲苯基咪唑烷-2-亚基)(3-甲基-2-丁烯-1-亚基)(三环戊基膦)二氯化钨、

[0172] “TPP”是三苯基膦、

[0173] “TMPP”是三甲氧基苯基膦。

[0174] 如表2所示,通过使作为含有磷原子的配位化合物的三苯基膦(TPP)和三甲氧基苯基膦(TMPP)的以磷原子换算计的三苯基膦的量相对于钨卡宾络合物中的1摩尔的钨为6~1000摩尔的范围,得到的催化剂溶液即使在长期保存(保存6个月)后也能够发挥优异的催化活性,结果固化反应在比较短的时间内进行(实施例3~5)。

[0175] 另一方面,没有配合作为含有磷原子的配位化合物的三苯基膦(TPP)的催化剂溶液由于长期保存(保存6个月),催化活性降低,固化反应进行不充分,即使经过3600秒后,固化反应也不能充分进行(比较例2)。