

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F132/08
C08F 2/38



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02155761.6

[43] 公开日 2003 年 9 月 3 日

[11] 公开号 CN 1439658A

[22] 申请日 2002.12.6 [21] 申请号 02155761.6
[30] 优先权
[32] 2001.12.6 [33] US [31] 60/338,439
[71] 申请人 克尔公司
地址 美国加利福尼亚州
[72] 发明人 克里斯托·安杰莱塔基斯 陈明飞

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 于辉

权利要求书 5 页 说明书 13 页

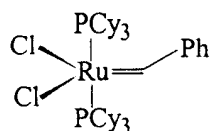
[54] 发明名称 易位催化加速剂
[57] 摘要

一种可聚合的组合物，包括一种树脂体系，该树脂含有由通过开环易位聚合反应可固化的基团官能化的低聚物或聚合物，一种易位催化剂和一种催化加速剂。在本发明的实施例中，组合物包括一种可以引发组合物的开环易位聚合的钨碳烯络合物催化剂和一种能加速由催化剂引发的聚合反应的硅酮基磺基丁二酸酯盐。在另一个实施例中，本发明包括糊剂/糊剂体系，其中基础糊剂包括可聚合的低聚物或聚合物和催化加速剂，而催化剂糊剂包括溶解在惰性溶剂中的催化剂。

ISSN 1008-4274

1. 一种组合物，包括：
 - 一种能发生易位反应的含烯烃体系；
 - 一种易位催化剂，其中催化剂可以引发组合物的易位反应；以及
 - 一种能加速由催化剂引发的易位反应的硅酮基阴离子聚合物。
2. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述的含烯烃体系包括能发生选自下列一组易位反应的环烯烃基团：开环易位聚合和开环易位。
3. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述的含烯烃体系包括能发生选自下列一组易位反应的直链烯烃基团：直链二烯易位聚合、交叉易位和闭环易位。
4. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述的硅酮基阴离子聚合物是硅酮基磺基丁二酸酯盐。
5. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述的催化剂是钨碳烯络合物。
6. 一种可聚合的组合物，包括：
 - 一种树脂体系，该体系含有至少一种低聚物或聚合物，它们被至少一个通过开环易位聚合反应可固化的基团官能化；
 - 一种易位催化剂，其中催化剂可以引发组合物的开环易位聚合从而形成固化的材料；和
 - 一种能加速由催化剂引发聚合反应的硅酮基阴离子聚合物。
7. 根据权利要求 6 的组合物，其中所述的硅酮基阴离子聚合物是硅酮基磺基丁二酸酯盐。
8. 根据权利要求 7 的组合物，其中所述的盐类是聚二甲基硅氧烷共聚醇磺基丁二酸酯铵盐。
9. 根据权利要求 7 的组合物，其中所述的盐类是聚二甲基硅氧烷共聚醇磺基丁二酸酯钠盐。
10. 根据权利要求 6 的组合物，其中所述的催化剂是钨碳烯络合物。

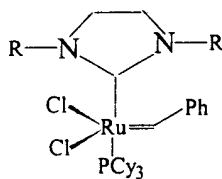
- 11.根据权利要求 6 的组合物,其中所述的催化剂是具有下列通式的
苯亚甲基钌络合物:



A

这里, Cy 表示环己基, Ph 表示苯基。

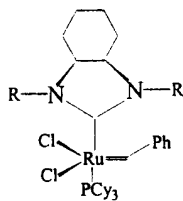
- 12.根据权利要求 6 的组合物,其中所述的催化剂是 4,5-二氢化咪唑-
2-亚基取代的钌碳烯络合物。
- 13.根据权利要求 6 的组合物,其中所述的络合物是具有下列通式的
络合物:



B

这里, Cy 表示环己基, Ph 表示苯基, R 表示苄基。

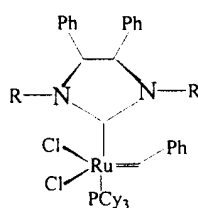
- 14.根据权利要求 6 的组合物,其中所述的络合物是具有下列通式的
络合物:



C

这里, Cy 表示环己基, Ph 表示苯基, R 表示苄基。

- 15.根据权利要求 6 的组合物,其中所述的络合物是具有下列通式的
络合物:



D

这里，Cy 表示环己基，Ph 表示苯基，R 表示苄基。

16.根据权利要求 6 的组合物，其中所述的基团是环烯基基团。

17.根据权利要求 6 的组合物，其中所述的基团是降冰片烯基团。

18.一种可聚合的组合物，包括：

一种基础糊剂，该基础糊剂包括：一个树脂体系，该体系含有至少一种低聚物或聚合物，它们被至少一个通过开环易位聚合反应可固化的基团官能化，以及硅酮基阴离子聚合物；和

一种催化剂糊剂，该催化剂糊剂包含溶解在可与基础糊剂互溶的溶剂中的钌碳烯络合物催化剂，

其中所述的催化剂可以引发所述组合物的开环易位聚合反应以形成固化的材料，以及

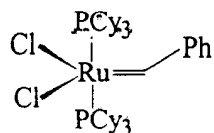
其中所述的硅酮基阴离子聚合物能加速催化剂引发的易位反应。

19.根据权利要求 18 的组合物，其中所述的硅酮基阴离子聚合物是硅酮基磺基丁二酸酯盐。

20.根据权利要求 19 的组合物，其中所述的盐类是聚二甲基硅氧烷共聚醇磺基丁二酸酯铵盐。

21.根据权利要求 19 的组合物，其中所述的盐类是聚二甲基硅氧烷共聚醇磺基丁二酸酯钠盐。

22.根据权利要求 18 的组合物，其中所述的催化剂是具有下列通式的苯亚甲基钌络合物：

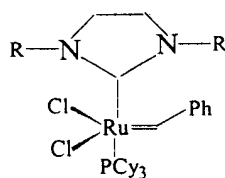


A

这里，Cy 表示环己基，Ph 表示苯基。

23. 根据权利要求 18 的组合物，其中所述的催化剂是 4,5-二氢化咪唑-2-亚基取代的钌碳烯络合物。

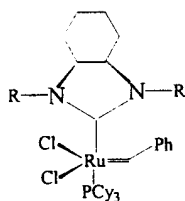
24. 根据权利要求 18 的组合物，其中所述的络合物是具有下列通式的络合物：



B

这里，Cy 表示环己基，Ph 表示苯基，R 表示烷基。

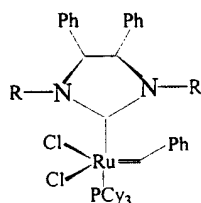
25. 根据权利要求 18 的组合物，其中所述的络合物是具有下列通式的络合物：



C

这里，Cy 表示环己基，Ph 表示苯基，R 表示烷基。

26. 根据权利要求 18 的组合物，其中所述的络合物是具有下列通式的络合物：



D

这里，Cy 表示环己基，Ph 表示苯基，R 表示烷基。

- 27.根据权利要求 18 的组合物，其中所述的基团是环烯基基团。
- 28.根据权利要求 18 的组合物，其中所述的基团是降冰片烯基团。

易位催化加速剂

技术领域

本发明涉及进行由易位催化剂引发的易位反应的组合物，特别涉及一种加速易位反应的化合物。

背景技术

可聚合的组合物可用于多种用途。对于化学固化体系来说，可聚合的组合物最好由两种糊状体系组成，在使用前进行混合。两种糊剂混合后引发生成可凝固材料的化学反应。例如，可固化添加剂硅酮具有较快的固化速度和较低的收缩率，一般采用一种含铂的硅氢化催化剂。这类催化剂需要使用乙烯基官能化的含硅低聚物，通常是很昂贵的。此外，该体系中氢化硅烷交联剂的分解可能释放不受欢迎的氢。

近来开发成功了另一类可聚合体系，其中固化通过开环易位聚合机理(ROMP)实现。按通常理解，易位是指在金属催化下的碳碳双键的重新分配。可聚合组合物包含含有通过开环易位聚合 (ROMP) 可固化的官能团或基团的树脂体系和易位催化剂，如钨碳烯络合物。通常，一个 ROMP 可固化配方的最昂贵的组分是易位催化剂。为了减小费用，提高对聚合过程的速度控制，必须增加易位催化剂的效率。因为 ROMP 体系相对新颖，所以仍然有必要开发利用易位反应高效固化的可聚合组合物。

除了 ROMP，其它的易位反应体系也使用易位催化剂，例如，闭环易位、直链二烯易位聚合、开环易位和交叉易位。在这些其它的易位反应体系中，也有必要增加易位催化剂的效率。

发明简介

本发明提供了一种发生易位反应的组合物，其中包括加速易位反应的加速剂。例如，本发明提供了通过 ROMP 固化的可聚合组合物，其中包括加速由易位催化剂引发的聚合反应的加速剂。组合物包括具有可发生易位反应的烯烃官能团的可聚合树脂体系，以及引发组合物开环易位聚合的易位催化剂。本发明组合物的加速剂是硅酮基阴离子聚合物，如硅酮基磺基丁二酸酯盐的聚二甲基硅氧烷共聚醇磺基丁二酸酯化合物，其作用是加速易位催化剂引发的易位反应。

在本发明的一个实施方案中，组合物是基础/催化剂体系，其中基础糊剂包括可聚合树脂和加速剂，催化剂糊剂包括溶解在惰性溶剂中的易位催化剂。在本发明的另一个实施例中，可聚合树脂是至少具有一个环烯烃基团（如降冰片烯基团）的低聚物或聚合物，如聚二甲基硅氧烷；催化剂是钨碳烯络合物。在本发明的另一个实施例中，加速剂是聚二甲基硅氧烷共聚醇磺基丁二酸酯铵盐。

发明详述

本发明提供了一种在易位催化剂和催化加速剂存在下发生易位反应的组合物，该组合物包括含有烯烃的体系，如含环烯烃的树脂体系或含直链烯烃的体系。该组合物可能包括在一个糊剂/糊剂体系中能彼此均匀混合的催化剂糊剂和基础糊剂。在该体系中，催化剂糊剂通常包括可引发聚合的易位催化剂，以及能使催化剂溶于或分散于基础糊剂中的溶剂。基础糊剂通常包括通过 ROMP 可固化的可聚合低聚物和/或聚合物树脂体系，以及易位反应的加速剂。

在本发明中，催化加速剂可以配入到含烯烃的体系中（例如，在基础糊剂中）以进一步加快易位反应的速度（如 ROMP 速度）从而提高易位催化剂的效率。硅酮基阴离子聚合物可用作易位催化剂

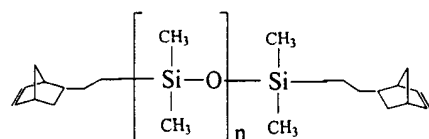
（如钌络合催化剂）的加速剂。聚二甲基硅氧烷共聚醇磺基丁二酸酯是硅酮基阴离子聚合物的一个实施例。聚二甲基硅氧烷共聚醇磺基丁二酸酯可通过两步合成，即聚二甲基硅氧烷共聚醇首先和马来酐反应，然后再与亚硫酸盐反应。两步合成过程的完整内容描述于 US4,717,498 和 US4,849,127，在此将上述两专利作为参考并入本专利。在这些专利中，聚二甲基硅氧烷共聚醇磺基丁二酸酯用作洗发剂等的表面活性剂。但是，在通过 ROMP 固化的可聚合组合物或在发生其它易位反应的组合物中，将这些化合物作为催化加速剂完全是意想不到的。

在两步合成中，第一步的聚二甲基硅氧烷共聚醇是在铂催化剂作用下，利用相应的甲基氢聚硅氧烷和末端具有一个烯烃基团的多元醇进行硅氢化反应得到。用于本过程的这类聚二甲基硅氧烷共聚醇的例子是 Dow Corning 190 和 193。此外，在上述的硅氢化反应中，使用苯基氢聚硅氧烷的地方也可以使用其它的硅酮基共聚醇。可以得到的商用加速剂的一个实施例是聚二甲基硅氧烷共聚醇磺基丁二酸酯铵盐，如 Chicago IL 的 McIntyre 化学公司的 DC-30A。用于本发明的另一个加速剂实施例是聚二甲基硅氧烷共聚醇磺基丁二酸酯钠盐，如同样来自 McIntyre 化学公司的 DC-30。

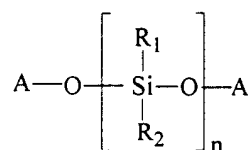
除了磺基丁二酸酯盐外，利用其它酸性基团官能团化的聚二甲基硅氧烷共聚醇也可作为上述易位反应的加速剂。这样的基团包括（但并不限于）羧基、磷酸盐和膦酸盐基团。这些基团可以和主族 I 的金属如钠或钾，或者主族 II 的金属如钙和锶中和。此外，这些基团也可以和氮化物如氨、烷基胺或烷酸化胺中和。

作为实施例但是并不限制本发明，在本发明可聚合组合物中可以使用的一类低聚物和/或聚合物包括具有任意主干的遥爪（链端有官能基/端封）聚合物，只要这些聚合物的链端具有活性烯烃基团（如环烯烃基团）即可。例如，树脂可以是终端为降冰片烯基团的遥爪

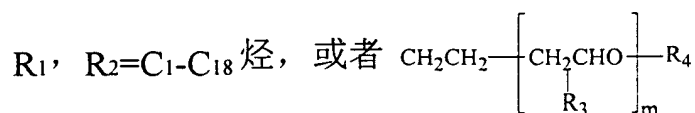
聚二甲基硅氧烷，见下列结构式：



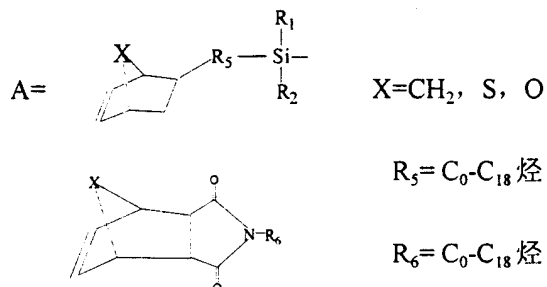
式中， $n=5-5000$ ，例如 27-1590。遥爪聚合硅氧烷的其它实施例是具有下列结构的聚合物。



式中 $n=5-5000$ ，如 27-1590；



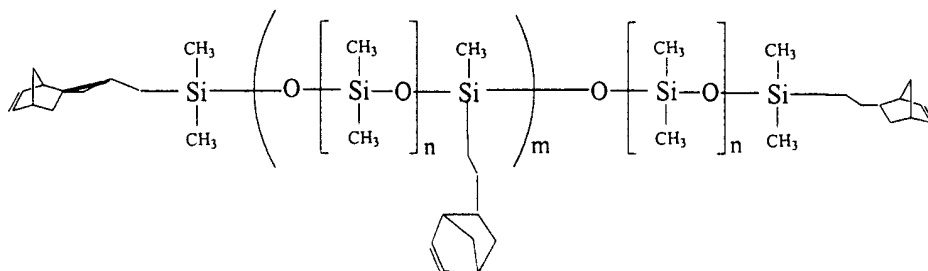
式中 $R_3, R_4 = C_1-C_{18}$ 烃， $m=0-2$ 以及



另一个可选实施例是，树脂可以为用降冰片烯基团端封的聚四氢呋喃-聚乙烯氧化物共聚物。而另一个可选实施例是，树脂可以为降冰片烯羧酸酯端封的聚丁二烯。

在本发明可聚合组合物中可以使用的另一类低聚物和/或聚合物包括用易位反应可固化的基团（例如环烯烃基团）接枝(tethered)和端封的低聚物或聚合物。低聚物或聚合物可以具有任意主干，特别是含硅的主干如聚二甲基硅氧烷，在主干或突出的主链上带有侧基，从而形成接枝结构。和遥爪聚合物类似，链端用活性基团（如环烯烃基团中的降冰片烯基）官能团化或端封。侧基也可以是环烯烃基

团，如降冰片烯基团。例如，树脂可以是降冰片烯乙基基团接枝和端封的聚二甲基硅氧烷，结构如下图所示。

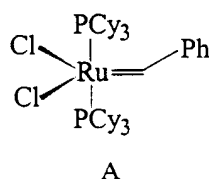


式中， $n=5-5000$ ，例如 27-1590， $m=1-100$ ，如 1-10。

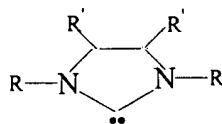
在本发明可聚合组合物中可以使用的另一类低聚物和/或聚合物还包括三或四官能团的低聚物或聚合物，由易位反应可固化基团（如环烯烃基团中的降冰片烯基）进行链端官能团化或端封。这类聚合物的一个实施例是利用降冰片烯乙基基团端封的四官能聚二甲基硅氧烷。

除了上面几类低聚物和聚合物外，可聚合树脂体系可以包括任何利用 ROMP 机理进行聚合反应的环烯烃官能化低聚物或聚合物，或任何可以发生直链二烯易位聚合反应的直链烯烃官能化低聚物或聚合物。其它这样的实施例包括二环戊二烯或其它环烯烃。另外，组合物还可以包括能发生闭环易位、开环易位或交叉易位反应的非聚合含烯烃体系。

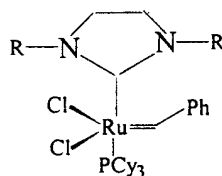
本发明使用的催化剂包括所有可引发烯烃体系易位反应的催化剂。例如，所述催化剂可以是金属基催化剂如钼、钨和钌碳烯。实施例催化剂包括钌碳烯催化剂。例如，原始的苯亚甲基钌络合物 A 结构如下，该络合物具有很好的空气和水稳定性：



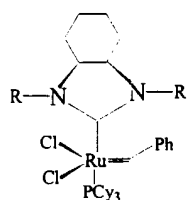
使用饱和咪唑配位体取代三环己基膦配位体可以提高原始络合物 A 的开环易位活性。配位体可以是 4,5-二氢化咪唑-2-亚基，基本结构如下：



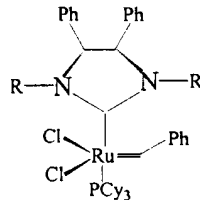
这些取代配位体的碱度比三环己基膦配位体高，即 pKa 更高，而一般认为碱度越高，活性越高。络合物 A 的衍生物——钌络合物 B 结构如下，它是包括这样一个配位体的取代基钌碳烯络合物。



原始络合物 A 的其它衍生物也可以用于本发明所说组合物的含烯烃体系，例如具有下列结构的取代钌碳烯络合物 C 和 D：



C



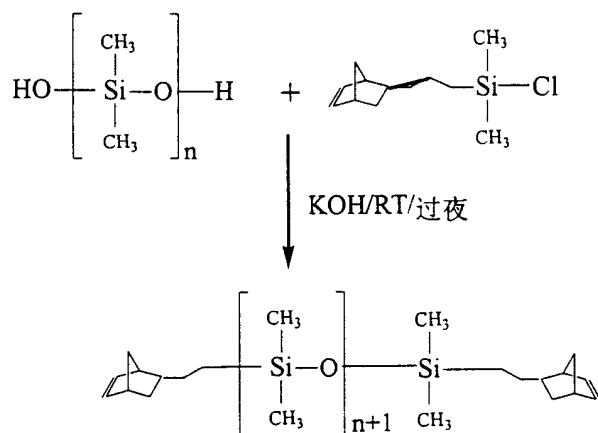
D

通过将钌基碳烯络合物溶解在惰性溶剂中配制组合物的催化剂组分。溶剂，或稀释剂的选择原则为：溶剂、络合物与基础糊剂可以互混（可溶解）或可以分散；溶剂不干扰反应。例如，溶剂可以是 3-苯基-7 甲基-三硅氧烷。另一个典型溶剂是部分苯基取代的聚二甲基硅氧烷，如 Dow Corning 流体 556。组合物还可以包括填料体系和/或优选的不干扰反应的适合特殊用途（如颜料）的添加剂。

实施例 1

以 KOH 作为除酸剂，按照下图合成降冰片烯基端封遥爪聚二

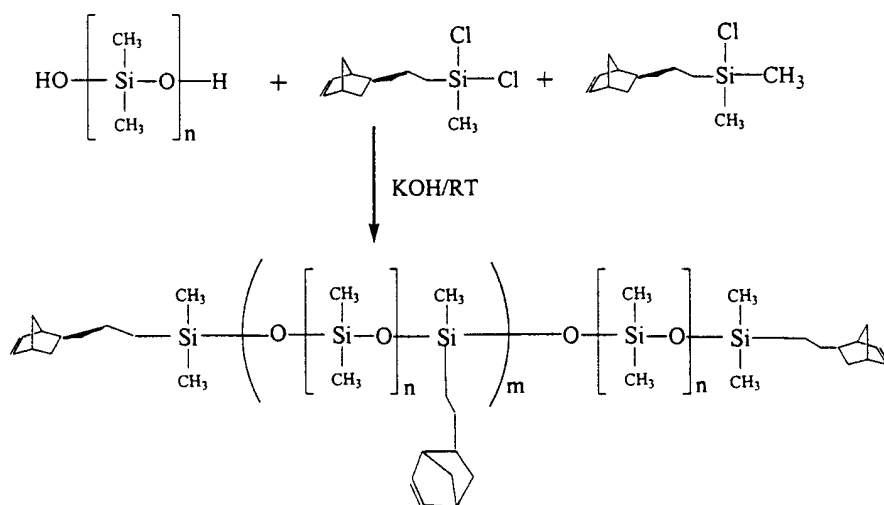
甲基硅氧烷（化合物 1）。



化合物 1

将 260 克分子量为 26000 的端基为硅烷醇的聚二甲基硅氧烷（PDMS）（10mmol，DMS-S31， $n=350$ （平均），Gelest 公司）、1.2 克 KOH（22mmol）和 4.3 克 2-（5-降冰片烯）乙基-二甲基氯硅烷（21mmol）加入到 500mL 带有机机械搅拌器的反应釜中。混合物在室温下（RT）搅拌过夜。加入 2L 正己烷稀释反应混合物，并加入约 100 克硅藻土（Celite[®]，Spectrum 化学品公司）搅拌。过滤溶液，并利用旋转蒸发器除去溶剂得到化合物 1。化合物 1 为透明的液体产品，它的主要性质如下： $n=350$ （平均），粘度为 4.9Pa.s，GPC（甲苯） $M_n 32000$ ， $M_w 67000$ 。

以 KOH 作为除酸剂，按照下图合成用降冰片烯基接枝和端封的聚二甲基硅氧烷（化合物 2）。



化合物 2

将 260 克分子量为 26000 的端基为硅烷醇的聚二甲基硅氧烷 (DMS-S31, $n=350$ (平均), 10mmol, Gelest 公司)、1.23 克 KOH (22mmol)、2.02 克 2-(5-降冰片烯)乙基-甲基双氯硅烷 (8.56mmol) 和 0.617 克 2-(5-降冰片烯)乙基-二甲基氯硅烷 (2.87mmol) 加入到 500mL 带有机械搅拌器的反应釜中。混合物在室温下 (RT) 搅拌过夜。利用正己烷稀释粘的树脂, 并加入约 100 克硅藻土 (Celite[®], Spectrum 化学品公司) 搅拌。然后过滤溶液, 并利用旋转蒸发器除去溶剂得到化合物 2。化合物 2 的主要性质如下: 粘度为 61.6Pa.s, GPC (甲苯) M_n74000 , M_w67000 。

根据下列步骤合成以降冰片烯为端基的四官能聚二甲基硅氧烷 (化合物 3)。四官能聚二甲基硅氧烷称作 Q-树脂。向 500mL 配备 Dean-Stark 圈和磁自旋棒的圆底烧瓶中加入 300mL 甲苯, 根据共沸原理, 回流 2 小时除去其中的水。然后, 向干燥的甲苯中溶入 90 克端基为硅烷醇的 Q-树脂 (SQO-299, $M_w3000-4000$, OH 1.7-2.0%, Gelest 公司)。在冷却之后, 加入 12.9 克含 1%4-(N,N-二甲基)-氨基吡啶 (0.13 克, 1.1mmol) 的三乙基胺 (0.13mol)。然后, 滴加 22.4 克 2-(5-降冰片烯)乙基-二甲基氯硅烷 (0.104mol)。反应物在室温下 (RT) 搅拌过夜。过滤掉白色沉淀。用 5%HCl (300mL) 和去离子水 (300mL) 分别洗涤甲苯溶液三次, 然后利用 Na_2SO_4 干燥溶液。利用旋转蒸发器除去溶剂得到固体产品——化合物 3。产率为 80%。产品的核磁共振分析结果如下: NMR (1H) 0.15 δ (CH_3-Si), 5.9, 6.1 δ (乙烯基 H)。

配制含有这些树脂的 5 种可聚合组合物用于实验, 基础糊剂组合物如表 1 所示。

表 1

实验基础糊剂组合物（%，重量比）	
基础树脂组成	59.2
硅酸钙硅灰石（平均粒度，2-10 微米）	36.8
亚微米氧化硅（平均粒度，2-10 微米）	4
总计	100

用于基础糊剂组合物的基础树脂成分如表 2 所示。其中，实验 1 不包含催化加速剂，实验 2-5 包含依据本发明的加速剂。

表 2

基础树脂组合物（%，重量比）					
基础树脂成分	实验 1	实验 2	实验 3	实验 4	实验 5
端封 PDMS, 1	30	29.8	29.8	29.8	29.9
接枝 PDMS, 2	70	70.12	69.45	59.55	69.7
NB 官能化 Q-树脂, 3	0	0	0	9.9	0
加速剂（DC-30A） ¹	0	0.08	0.25	0.25	0.15
表面活性剂（Igepal® CO-520） ²	0	0	0.50	0.50	0.25

¹ 聚二甲基硅氧烷共聚醇磺基丁二酸铵盐，从 Chicago IL 的 McIntyre 化学公司获得。

² 乙氧基烷基酚，从 Cranbury NJ 的 Rhone-Poulenc 获得。

所用的催化剂为具有上述结构的 1,3-二⁴苯基(mesityl)-4,5-二氢咪唑-2-亚基取代钨碳烯络合物(B)，该催化剂从 Pasadena, CA 的 Materia 公司获得。然后，通过将钨碳烯络合物 B 溶解到苯基部分取代的聚二甲基硅氧烷中（最好使用 Dow Corning 流体 556）制得催化剂糊剂。然后，溶液与硅酸钙硅灰石、二氧化硅在离心式的混合器中（速度混合型 AM501T，Hauschild 工程公司制造，Hamm，德国）配制，并混合 60 秒。这些悬浮物称作催化剂成分或催化剂糊剂，进一步的描述如表 3 所示。

表 3

实验催化剂糊剂组合物（%，重量比）	
Dow Corning 流体 556	39.05
硅酸钙硅灰石（平均粒度，2-10 微米）	53.30
亚微米氧化硅（平均粒度，2-10 微米）	7.40
催化剂 B	0.25
总计	100

表 4 给出了固化参数和一些物理性质。实验材料 1-5 包括表 3 中的催化剂糊剂和含有树脂成分 1-5（分别列于表 2）的表 1 中的基础糊剂。所有 ROMP 固化的实验材料都按基础糊剂/催化剂糊剂为 10: 1 的比例混合。测定已固化组合物的物理性质。按照 ISO 4823 规范评价工作时间、凝固时间，并且按照 ASTM 标准评价抗拉强度（ASTM D412, Die D）和伸长率（ASTM D412, Die D）。在室温下，使用接触角测角器测定一滴去离子水滴到本发明已固化组合物后 60 秒时的水接触角（所用接触角测角器为 Mountain Lakes, NJ 的 Rame-Hart 公司制造的型号 100 测角器）。

表 4

ROMP 材料的物理性质					
对比	实验 1	实验 2	实验 3	实验 4	实验 5
催化剂用量 (%)	0.40	0.25	0.25	0.25	0.25
树脂粘度, $\eta \cdot 25^\circ\text{C}$ (Pa.s)	11.63(0.07)	10.68(0.10)	10.79(0.11)	8.88(0.10)	11.0(0.1)
工作时间 (秒)	147	118	112	140	74
凝固时间 (秒)	304	272	217	304	187
第一次粘度, 流变仪上 (~20 秒) $\eta \cdot 25^\circ\text{C}$ (Pa.s)	49	53	80	57	77
抗拉强度 (MPa) (Die D ³)	2.20(0.31)	2.23(0.13)	1.12(0.16)	1.60(0.11)	1.44(0.19)
伸长率 (% , Die D)	224(27)	320(14)	438(68)	299(36)	423(106)
接触角 (度)	101(1)		39(7)	51(2)	58(1)

结果显示所加入的聚二甲基硅氧烷共聚醇磺基丁二酸酯的作用是作为钨络合催化剂的加速剂。可以看到，相对于未加加速剂的实验 1，加入加速剂的实验 2、3 和 5 具有更短的工作时间和固化时间。由此可见，配制时可以使用更少的催化剂，从而节省催化剂。例如，本发明的可固化组合物在不使用聚二甲基硅氧烷共聚醇磺基丁二酸酯时，可包含约 0.4-0.5%（重量）催化剂；或可以包含 0.25%（重量）催化剂和 0.25-0.5%（重量）聚二甲基硅氧烷共聚醇磺基丁二酸酯，两种组合物具有类似的物理性质。在实验 4 中，在加速剂的存在下，向基础树脂组合物中添加 NB 官能化的 Q-树脂不会导致固化的工作时间显著减少，但是与实验 1 相比，使用的催化剂的量更少。而且，很明显由于 Q-树脂具有更高的交联趋势，实验 4 具有较高的

抗拉强度。

对 McIntyre 化学公司的这些类型的化合物（作为加速剂）进行了附加实验。这些化合物为 Mackanate DC-30（二钠 PEG-12 二甲基酮磺基丁二酸酯）和 Mackanate DC-30A（联铵 PEG-12 二甲基酮磺基丁二酸酯）。第一个化合物是商业产品，而第二个则是正在开发的产品。

将上面提到的两种聚二甲基硅氧烷共聚醇磺基丁二酸酯材料置于真空度为 1mmHg 的真空烘箱中，在 50℃下放置过夜除去存在的水分（约 17%）。向与实验 3 很相似的配方中加入不同数量的 DC-30A。结果表明工作和凝固时间随 DC-30A 浓度的增加而变化，具体结果如表 5 所示。从这些结果可以很明显看到适合的浓度为 0.25%（重量比）。

表 5 工作时间随加速剂浓度变化				
对比	实验 6	实验 7	实验 8	实验 9
干基 DC-30A %（重量）	0	0.1	0.25	0.4
工作时间 WT（秒）	320	147	97	93
凝固时间 ST（秒）	未定	496	330	308
到 400Pa.s 时间（WT）（秒）	365	134	100	96
到 5000Pa.s 时间（ST）（秒）	未定	427	274	259

对比两类材料的物理性质，结果如表 6 所示。从结果可以看出，DC-30A 是更有效的加速剂，说明铵离子在改变反应速度的过程中起到关键的作用。

表 6 加速剂 DC-30 和 DC-30A 的效率对比			
对比	实验 1	实验 10	实验 11
加速剂	无	0.08%干基 DC-30	0.08%干基 DC-30A
催化剂量（%）	0.40	0.25	0.25
树脂粘度 η * 25℃（Pa.s）	11.63(0.07)	11.14(0.04)	11.28(0.11)
工作时间 WT（秒）	147	202	80
凝固时间 ST（秒）	304	660	222
抗拉强度（MPa）（Die D）	2.20(0.31)	2.18(0.16)	1.98(0.07)
伸长率（%，Die D）	224(27)	252(12)	269(18)

应该可以理解，催化加速剂不只对本实施例的钕碳烯络合物有

效，对于其它的易位催化剂，如对以其它过渡金属（如钼和钨）为基础的易位催化剂也是有效的。

同样也可以理解，虽然前面详细描述了 ROMP 机理，但是可以确信除了 ROMP 外，催化加速剂对于其它的易位反应也是有效的，如闭环易位、直链二烯易位聚合、开环易位和交叉易位等。在上述每个使用易位催化剂的易位反应中，根据本发明的加速剂有利于加速这些催化剂。

也可以从理论上进行讨论，虽然这并不意味本发明会受到理论限制。近来实施例钌碳烯络合催化剂的机理被描述为两步过程：第一步，膦配位体从催化剂的金属中心处可逆离解；第二步，烯烃基团键合到金属中心上。（见 Sanford 等写的“New Insights into the Mechanism of Ruthenium Catalyzed Olefin Metathesis Reactions（对钌催化烯烃易位反应机理的新的理解），”一文，123 J. Am. Chem. Soc. 749（2001））。可逆离解意味着自由的氢化膦配位体可能重新配位到金属上，并与烯烃基团和金属中心的键合作用进行竞争。本发明的阴离子聚合物加速剂被认为是作为可离解配位体（如三环己基膦）的捕获器，因此阻止或者干扰它重新配位到金属中心上，从而使烯烃基团键合到金属中心。这样的话，通过消除或减少自由基膦和烯烃基团的竞争，可以提高催化剂的活性。不管形成金属中的过渡金属种类是什么以及正在发生的易位反应的特定类型是什么，这个理论都适用。例如，ROMP 和开环易位是以环烯烃开始，而直链二烯易位聚合、闭环易位和交叉易位以直链烯烃开始。被加速的反应包括通过捕获自由配位体，促进烯烃（不管环烯烃或直链烯烃）到催化剂的金属中心的键合。

在本实施例中，硅酮基阴离子聚合物是聚二甲基硅氧烷共聚醇磺基丁二酸酯盐，盐的相关阳离子被认为在捕获可离解配位体方面起到重要的作用。在实验 10 和 11 中，具有铵离子的盐很明显比钠

离子的盐类对加速速度的影响更大。因此，在上面描述的可能机理中，硅酮基阴离子聚合物和其相关阳离子一起捕获可离解配位体，捕获作用的效率可能随阳离子的性质改变而改变。

虽然以实施例的形式进一步描述了本发明，而描述实施例时又涉及到大量细节描述，但这并不是有意以任何方式限制本发明的权利要求。对于本领域的技术人员可容易地作出修改和得到其它的优点。所列出和描述的实施例、特定细节和有代表性的方法并不因此限制发明的更广泛的方面，即这些实施例仅仅是说明性的。因此，在不脱离本发明人的总发明概念的范围和本质的前提下，可以与这些细节有所偏差。