

申請日期	80.10.12 ✓
案 號	80108045
類 別	W8f4/58

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明 新型 專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

一、發明 創作名稱	中 文	純鎢氧苯氧錯合物作為DCPD聚合觸媒
	英 文	Pure tungsten oxyphenolate complexes as dcpd polymerization catalysts
二、發明人	姓 名	安德魯貝爾 (Andrew Bell)
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所	美國賓夕維尼亞州19390西格羅夫威克頓農場 沃辛頓路10號
三、申請人	姓 名 (名稱)	赫克力士公司 Hercules Incorporated
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國德拉威爾州19894威敏頓市赫克力士廣場
	代表人 姓 名	米契爾B.基漢 (Michael B. Keehan)

五、發明說明 (1)

本發明係為一種方法，用於複分解可聚合環烯類之塊狀聚合作用，特指對於二環戊二烯，以這方法製備聚合物及在這方法中使用之觸媒系統。

經由複分解觸媒製備熱固性環烯聚合物在聚合物技藝中是一相當新的發展。克勞維茲 (Klosiewicz) 在美國專利第 4,400,340 及 4,520,181 號裏有教導從二環戊二烯及其他類似之環烯經由一種二物流射出成型技術製備如此聚合物，該二物流中，第一物流含有觸媒，第二物流含有觸媒活化劑，二道物流在混合頭處結合後立即射入模具內，幾秒內聚合作用且模塑成永久固定形狀同時發生。

根據克勞維茲氏之典型系統，觸媒為鎢或鹵化鎢，活化劑為烷基鋁化合物。大多數應變環非共軛聚環狀環烯類為複分解可聚合的。其例如包括：二環戊二烯，高級環戊二烯低聚物，去甲蒎烯，去甲蒎二烯，4-亞烷基去甲蒎烯，二甲氧八氫茛，二甲氧六氫茛及其這些化合物之衍生物，如 5-乙基-去甲蒎烯，5-亞乙基-2-去甲蒎烯，5-甲基-2-去甲蒎烯，5-苯基-2-去甲蒎烯，亞乙基-四環十二烷，甲基四環十二烷，5,6-二甲基-2-去甲蒎烯，5-乙基-2-去甲蒎烯，5-丁基-2-去甲蒎烯，5-己基-2-去甲蒎烯，5-辛基去甲蒎烯，5-十二基-2-去甲蒎烯，四環十二烷，六環十六烯，甲基四環十二烯及亞乙基四環十二烯，較佳之環烯單體為二環戊二烯或由二環戊

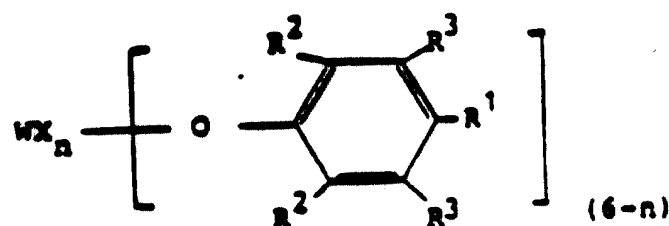
五、發明說明 (2)

二烯與其他應變環以比例 1 至 99 莫耳 % 混合之混合物，較佳為約 75 至 99 莫耳 % 之二環戊二烯。

複分解觸媒系統是由二部分所構成，即觸媒成分與活化劑。克勞維茲氏教導較佳之觸媒成分為鹵化鎢，且較佳為六氯化鎢 (WCl_6) 與氧四氯化鎢 ($WOCl_4$) 之混合物或錯合物。

克勞維茲氏之鎢或鉬化合物通常不溶解於環烯，但若與酚類化合物錯合則可溶。

在美國專利第 4,981,931，貝雷 (Bell) 氏揭示鎢觸媒組成物用於複分解聚合，包括：



其中 X 為氯或溴，n 為 2 或 3， R^1 為 H，Cl，具 10 個碳之烷基，具 1 至 8 個碳之烷氧基，或苯基， R^2 為 H 或具 1 至 9 個碳原子之烷基， R^3 為 H 或具 1 至 10 個碳原子之烷基用以與氫化三烷基錫或氫化三苯基錫活化劑。一種程序使用該錫活化劑化合物於系統中，該系統之膠凝及聚合作用延遲一段時間至少足夠讓反應混合物充填入模具內。觸媒及活化劑化合物都已改善安定性以抗氧化及水分。其中觸媒化合物可容易被分離，不像先前技藝裏是混在混合物內。雖然某些優點發現，但是這些化

五、發明說明 (3)

物當使用於聚合應變環環烯類時，製出之聚合物中之殘餘單體的量超過所欲者。

因此本發明之一目的在於提供一種觸媒組成其聚合應變環聚環狀環烯類時，殘餘單體之量能相當低。

對於克勞維茲氏所述聚合物型態尚有一需求，即是能具有高耐熱性同時保持其他性質如：耐衝擊強度與抗張強度相同於先前技藝之應變環環烯聚合物者。先前者是以使用共單體和二環二戊烷 (DCPD) 以改善耐熱性，但是此會犧牲付出減損抗衝擊性的代價。因此本發明之再一目的，即為提供一種觸媒組成物其聚合之應變環聚環狀環烯類聚合物之耐熱性比先前技藝者高，而且保持耐衝擊強度。

本發明之另一目的，在於尋獲可很有效的聚合二環戊二烯之觸媒。

本發明為一種方法，用於製備聚合物，其包括使一應變環聚環狀聚烯與一實質上純之鎢錯合物接觸。該鎢錯合物具有式 $WOX_{4-x}(OAr)_x$ ，其中 X 代表鹵素選自溴，氯和氟。OAr 代表單，二，三，四或五取代之苯氧基，X 為 1，2 或 3。在本發明之較佳實施例中，X 為氯。這些觸媒能有效的促進二環戊二烯之催化，當觸媒濃度 1 份對單體 4000 份或較少時。

上述已經說明可用各種活化劑化合物與鎢觸媒錯合物使應變環聚環狀環烯類產生聚合作用。本發明可用的活

五、發明說明 (4)

活化劑化合物為氫化三烷錫，氫化三芳錫，烷基鋁化合物，鹵化烷基烷氧鋁，氯化二乙鋁，二乙鋅，二丁鋅及三乙基矽烷。二個或更多之活化劑化合物之混合物可以產生較滿意之聚合條件及較滿意之聚合物特性比起只有單一活化劑化合物在某些情況。

如上所述，此處如用DCPD單體為高純度等級著，其不純度少於2%。以下實例所用之DCPD為約98.99%純單體。其他單體或共單體可實用於本發明者亦須有這樣的純度。然而，亦可料想到只要選擇適當之鎢觸媒化合物，活化劑化合物及其他成分，本發明之聚合進料組成的作用可聚合純度等級稍低之二環戊二烯。

當這含有鎢觸媒及錫活化劑二成份之觸媒系統結合，結果之環烯（例DCPD）對觸媒化合物之比為500:1至15,000:1左右之莫耳比，較佳2000:1且鎢錯合物對錫活化劑化合物之莫耳比為約1:2至1:6。

一般聚合作用發明於塊狀聚合，但是觸媒成分可溶解在一少量之溶劑如甲苯。較佳為使用DCPD當溶劑。若使用液態氫化三-正-丁錫活化劑化合物，則無需添加溶劑，而氫化三苯錫亦易於溶於DCPD。

本發明一較佳方法於實份DCPD之聚合作用為使含有鎢化合物觸媒之成分物流與含有錫化合物活化劑成分物流相接觸。其中至少一物流含有DCPD，例如：可能的，將鎢觸媒溶解於DCPD且不是將活化劑溶於DCPD就是溶於其

五、發明說明 (5)

他溶劑或者不需任何溶劑。通常鎢觸媒及錫活化劑最初分別溶於各物流中，然後再混合該物流。

各物流相互接觸後，產生之混合物注入或灌入模具內，其間聚合作用發生。聚合作用為放熱的，但是模具之溫度較佳為50至100℃。

並不需要添加任何溶劑以使 $WOX_{4-x}(OAr)_x$ 錯合物溶於DCPD溶液中。一般而言，該溶液於DCPD中相當穩定。該溶液可立即使用或在48小時內使用，以使用於DCPD與一適當之活化劑之聚合。當儲存鎢錯合物於二環戊二烯/2-甲氧基乙基醚 (diglyme) 溶液 (於40℃儲存達四星期久)，成分的粘度仍維持恒定。加(2-甲氧乙)醚或不加並無發現對反應性有何差別。溶劑的安定性可由添加抗氧化劑如2,6-二-四-丁基-4-甲酚以改善使至八星期時間或更長。以電化學測量如環狀電位測定法來監視溶液中之鎢-苯氧化物，顯示鎢化合物在儲存中保持完整性。

在DCPD聚合中，各種添加劑可加入反應混合物中以調節本發明聚合物成品之性質。可能的添加劑包括填充劑，色素，抗氧化劑，光安定劑，助塑劑及聚合調節劑。

本發明更關於一種二成分觸媒系統，其中第一成分為鎢化合物化學式為 $WOX_{4-x}(OAr)_x$ ，其中X為1, 2或3；X為F, Cl或Br；Ar代表苯環被一個或多個以下取代基取代者：氫基(H)，溴基(Br)，氯基(Cl)，氟基(F)，碘

五、發明說明 (6)

基 (I), 硝基 (NO_2), 氰基 (CN), 醛基 (CHO), 羧基 (COOH), 羟甲基 (CH_2OH), 烷氧基 (OR), 烷硫基 (SR), 芳硫基 (SAa), 酯基 (COR), 芳酯基 (COAr), 醯氨基 (OCOR), 烷氧羰基 (COOR), 環烷類 (環-R), 二烷基基 (NR_2), 二芳基基 (NAr_2), 烷磺基 (SO_2R), 芳磺基 (SO_2Ar), 磺酸烷基 (SO_2OR), 磺酸芳基 (SO_2OAr), 芳基 (Ar), 芳烷基 (CH_2Ar), 芳氧基 (OAr), 含有 1-20 碳原子之烷基, 含有 1 至 10 個碳原子六氟烷基, 及烯丙基。較佳之取代於苯環上之分子或基, 包括: 甲基, 乙基, 異丙基, 第三丁基, 環己基, 辛基, 壬基, 苯基, 溴基, 氯基, 氟基, 乙氧基 (OEt), 甲氧基 (OMe), 環丙烷 (環- C_3H_5), 三氯甲基, 甲磺基 (SO_2Me), 及苯甲基 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)。於這個苯環上的取代基並不需要相等, 例如: 三取代基之苯環如 2,4-二氯-6-甲基苯基。將混合之取代基納入考慮則通式為例如: $\text{WOCl}_p(\text{OAr})_q(\text{OAr})_r$ 其中 $p+q+r=4$ 。本發明尚可使用單, 二, 四, 五取代基酚及上述之三取代酚作用製造鎢化合物。在溶液中反應適當之酚和 WOCl_4 以製備所欲之鎢化合物, 酚與 WOCl_4 之莫耳比約等於通式 $\text{WOCl}_{4-x}(\text{OAr})_x$ 之 X 值。亦可將想到, 本發明包括使用兩種或更多不同之鎢化合物之混合物。上述之苯環其符號為 Ar 者可有 R 取代基在 1,2,3,4 或 5 之位置。在單取代基苯環中, R 可在 2,3 或 4 位置。在二取代基苯環中, 取代基 R_1 及 R 可在 2,6; 2,5; 2,4; 2,3; 3,4;

五、發明說明 (7)

或 3,5 位置。R 可與 R_1 相同或不同之基。在三取代基苯環中，取代基 R, R_1 及 R_2 可在 2,3,4; 2,3,5; 2,3,6; 2,4,5; 2,4,6 或 3,4,5 位置，R 與 R_1 及 R_2 可相同或不同。在四取代基苯環結構中，取代基在 2,3,4,6; 2,3,5,6 或 2,3,4,5 位置，R 與 R_1 及 R_2 和 R_3 可相同或不同。一個例子為 2,3,5,6-四氯-酚。在五取代基苯環中，取代基在 2,3,4,5 及 6 位置，而各個取代基可相同或不同。一個五取代基結構例子為 C_6F_5OH 。

觸媒系統之第二成分為活化劑，其與鎢化合物結合後能夠產生一觸媒使 DCPD 作塊狀聚合。如此的活化劑或共一觸媒包括：例如：有機化合物如三烷鋁，鹵化二烷鋁，二鹵化烷鋁，二烷基（烷氧）鋁，鹵化烷基（烷氧）鋁，二烷鋅，鹵化烷鋅，二芳鋅，鹵化芳鋅，烷基矽烷（ $RSiH_3$ ， R_2SiH_2 及 $RSiH$ ，R 為烷基），四烷錫，鹵化三烷錫，二鹵化二烷錫，鹵化三芳錫及相應之烷基及芳基鉛鹵化物。活化劑之特殊例子包括：二氯化乙鋁，氯化二乙鋁，三乙鋁，二乙鋅，二丁鋅，氯化乙基—正—丙氧鋁，二苯鋅，氫化三丁鋅，氫化三辛錫，氫化二苯錫，氫化三苯錫。較佳之活化劑包括：氫化三苯錫及氫化三烷錫，如氫化三丁錫。

為了本發明之鎢化合物穩定性之保持，對於 98-99% 二環二戊烯而無過早之膠凝，通常必須加安定劑化合物入含有鎢化合物之溶液中，及加速率減速劑至含有錫活化

五、發明說明 (8)

劑化合物之溶液中。較合宜為將鎢化合物存於二環戊二烯溶液中。當省略安定劑化合物時，儲存容器內之單體會慢速進行聚合作用。安定劑化合物包括：乙醚 (OEt_2)，乙二醇-甲醚 (monoglyme)，2-甲氧乙基醚 (diglyme)，三乙二醇甲醚 (triglyme)，四乙二醇甲醚 (tetraglyme)，苯氧，乙氧，四氫呋喃，具有一芳環之酚類 {如 2,6-二第三丁基-4-甲酚 (BHT) 或 2,6-二第三丁基-4-第二丁酚，例如 Isonox 132}，具有二芳環之雙酚類 {如商品名 Lowinox 44M6 為 Akorn。俄亥俄州之 Lowi 化學公司所生產，4,4'-亞甲基雙 (2,6-二第三丁酚，其販賣之商品名為 Vanox 1290，2,2'-亞甲基雙 (4-乙基-6-(1-甲基-環己基) 酚，其販賣之商品名為 Permanax WSP，4,4'-亞丁基雙 (6-第三丁基-3-甲酚)，其販賣之商品名為 Lowinox 44B25，4,4'-硫雙 (6-第三丁基-3-甲酚)，其販賣之商品名為 Lowinox 44S36，1,1'-硫雙 (2-苯醇)，其販賣之商品名為 SAO-30，2,2'-硫雙 (4-甲基-6-第三丁酚)，其販賣之商名為 SAO-6，2,2'-異亞丁基雙 (4,6-二甲酚)，其販賣之商品名為 Lowinox 22IB46，或 2,2'-亞甲基雙 (4-甲基-6-環己酚)，其販賣之商品名為 Vulkanox ZKF} 或具有二個以上芳環之多酚類 {如 1,3,5-三甲基-2,4,6-三 (3,5-二第三丁基-4-羥基) 苯，其販賣之商品名為 Ethyl Antioxidant 330，立體受阻多核酚類，其販賣之商品名為 Lowinox 22CP46 或 Lowinox CPL

五、發明說明 (9)

係為 Lowi 化學公司所製造，或對甲苯酚之丁基化反應產物及二環戊二烯如 Wingstay L 粉，其由固特異輪胎橡膠公司（位於俄亥俄州之 Akron）販售。另外，上述安定劑化合物之混合物如（2-甲氧乙基）醚（diglyme）與一個或以上之酚類或其他之路以士鹼之混合物皆能使用於本發明之實施中。

速率減速劑防止聚合程序進行太快，供予觸媒之適當混合，且讓模具能完全被填充。速率減速劑包括各種氮或磷化合物，其用於此目的者已述於美國專利第 4,727,125, 4,883,849, 及 4,933,402 號。速率減速劑通常選自：磷，亞磷酸酯，亞磷酸酯，磷酸酯，吡啶，嗒咩。較佳之速率減速劑包括：吡啶（Py），嗒咩（Pyz），2,6-二甲基嗒咩（Me₂Pyz），三丁磷（Bu₃P），三乙磷（PEt₃），三環己磷（PCy₃），三乙磷（PPh₃），甲二苯磷（PMePh₂），二甲基苯基磷（PMe₂Ph），三乙基亞磷酸鹽（P(OEt)₃），三丁基亞磷酸酯（P(OBu)₃），三異丙基亞磷酸酯（P(O-i-Pr)₃），乙基二苯基磷磷酸酯（P(OEt)Ph₂），三甲基亞磷酸酯（P(OPh)₃），三異丙磷（P-i-Pr₃），三甲基亞磷酸酯（P(OMe)₃），三第三丁磷（P-tert-Bu₃），二乙基苯基亞磷酸酯（P(OEt)₃Ph），及三苄磷（P(CH₂Ph)₃）。最佳之速率減速劑包括：磷及亞磷酸鹽，例如：三丁磷（Bu₃P）及三丁基亞磷酸酯（(BuO)₃P）。當使用較低純度之二環二戊烯時並不需要安定劑和速

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (10)

率減速劑化合物，除非儲存時間長。當不想將觸媒在單體內長期為著時則安定劑也非必要者。

本發明之一實施例中，將可溶於反應物物流之預形成彈性體加入複分解一觸媒系統中以增加聚合物之抗衝擊強度。彈性體可溶在其一或兩者之反應物物流中，溶入量為約3至15重量%（佔單體重量）。做例證的彈性體包括：天然橡膠，丁基橡膠，聚異戊二烯，聚丁二烯，聚異丁烯，乙烯丙烯共聚物，苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段橡膠，無規苯乙烯-丁二烯橡膠，苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯三嵌段橡膠，乙烯-丙烯-二烯三聚物，乙烯醋酸乙烯酯，腈橡膠。也可使用各種極性彈性體。彈性體的量由其之分子量來決定並受合成之反應物物流的粘度所限制。合成之反應物物流不能太粘以致使混合不可能。雖然彈性體可溶於其一或兩者物流，但若溶於兩者則很好。

除了測試凝膠及熟化時間和殘餘DCPD單體水平，也測試潤脹值。潤脹值為聚合物交連程度之指標，換言之，愈低的潤脹值愈高度的交連。一般測定潤脹值的方法如下：由試管中移除5克之聚合物試樣（打破試管玻璃），小心以瓷切刀斷過試樣之圓柱軸使試樣被分割成1-2毫米厚度薄片，粗糙部分移除。每一薄片秤至調克，然後串於不銹鋼絲或銅絲，須注意記在它們的次序。每個試樣皆如此作。將銅絲作成密閉圈狀然後置入甲苯中

五、發明說明 (11)

(每克聚合物對50毫升甲苯)，加熱燒瓶回流16小時(過夜)然後冷卻。各個線圈依次從燒瓶中取出放在新鮮甲苯之小碟中。移出薄片，輕拍乾，然後各個稱重，再小心不再擾亂它們的次序或撕裂這潤脹的試樣。使用以下公式計算潤脹值：

$$\text{潤脹}(\%) = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$$

其中 W_1 = 聚DCPD試樣之最初重量， W_2 = 溶劑潤脹過聚DCPD試樣之重量。因潤脹值為聚合物交連程度之指標，故低值較好。

以下實例用以說明實施本發明之最佳模式，惟此等例子非用以局限本發明於實例中之特定物料或條件。

在以下例子中，較宜為鎢錯合物，六氯化鎢(WCl_6)得自GTE Sylvania化學公司為普遍接受使用者。2,6-二異丙基酚及2,6-二氯酚($HOC_6H_3-2,6-Cl_2$)購自Aldrich化學公司為普遍受使用者。六甲基矽氣烷($M_3SiOSiMe_3$)(Aldrich)使用時先以氮氣佈灑。以4A分子篩乾燥環戊烷，乙醚，己烷且使用前先以氮氣佈灑。甲苯與13X分子篩接觸且使用前先以氮氣佈灑。

所有實施皆於氮氣環境下或真空中進行，使用真空環境德里-來伯(Vacuum Atmospheres Dri-Lab)(以氬氣惰化)或用希涅克(Schleck)手法。所有溶劑皆以插管或注射筒移傳以保持在惰性環境中。所有操作皆於無氧下於氮氣佈灑廣用(POP bottle)或在氬

五、發明說明 (12)

氣環境 (Vacuum Atmospheres Dri-Lab) 或使用 Schlenk 手法。三-氯化正丁錫 (包裝於安全密封之瓶內) 係購自 Aldrich 化學公司且冷藏存放 (0°C)。(2-甲氧乙基) 醚通過 3A 分子篩以乾燥並在使用前以氮氣佈灑。必要之速率減速劑如三丁基亞磷酸酯，通過分子篩而被乾燥且在使用前以氮氣佈灑。

在氮氣佈灑過之試管中進行聚合作用：一起加入觸媒及活化劑成分 (各 2.5 毫升)，在旋渦混合器上混合然後將試管插入 80°C 或更高溫度之油浴中或插入約 33°C 之熱塊台 (heated block)。觀察最初粘度變化以估計凝膠時間且當聚合作用增進放熱至 100°C ($T_{100^{\circ}\text{C}}$) 或 180°C ($T_{180^{\circ}\text{C}}$) 及至最高聚合溫度 (T_{max}) 時，取得時間值。試樣在甲苯中回流 16 小時，冷卻 4 小時而使得聚合物潤脹，然後測定重量百分率。使用在所有觸媒製備之錫起始物質為氧四氯化錫錯合物 (WOCl_4)。此化合物以下述方法製得。含六甲基-二矽氧烷 (HMDS) (13.40 毫升，0.063 莫耳) 與甲苯 (100 毫升) 之溶液逐滴添加入 500 毫升圓底燒瓶內含有 WCl_6 (25 克，0.063 莫耳) 與甲苯 (200 毫升) 之攪拌溶液中，過 75 分鐘。待 HMDS 添加完成後，移去管柱並讓反應混合物於氮氣下攪拌過夜。在乾燥箱內過濾褐色溶液以產出粗品橙色 WOCl_4 (19.02 克，88% 產率)。在使用前，立即將此粗品物質在 100°C 減壓下經過昇華而得亮橙色結晶之 WOCl_4 。任何純質之 WOCl_4 商品也可代替此觸媒製備

五、發明說明 (13)

者。

例 1

具式 $\text{WOCl}_2 (\text{OC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{-Pr}_2)_2$ 之鎢酚鹽觸媒係以下述方法製得。二莫耳的酚對-莫耳 WOCl_4 以製得所欲之鎢酚鹽化合物。 WOCl_4 (5克, 0.0146莫耳)置入有攪拌棒之實用瓶 (POP bottle) 內。經由插管將甲苯 (50毫升) 加至 WOCl_4 ，隨後滴加純淨之 2,6-二異丙酚 ($\text{HOC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{-Pr}_2$) (5.42毫升, 0.0296莫耳)。使反應混合物於氮氣佈灑下及室溫中被攪拌三天。之後，將反應混合物拿至乾燥箱內，從瓶底挖出，再於減壓下乾燥。得到暗紫色 $\text{WOCl}_2 (\text{OC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{-Pr}_2)_2$ (8.83克, 97%產率) 錯合物固體。

另一種製備觸媒之方法可依以下程序：將 WOCl_4 (5克, 0.0146莫耳) 與環戊烷 (100毫升) 之攪拌液滴加入 2,6-二異丙酚 ($\text{HOC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{-Pr}_2$) (5.42毫升, 0.0296莫耳) 與環戊烷 (50毫升) 之溶液中。經過 30 分鐘逐步滴加此酚性溶液步驟完成，且溶液從橙色變為深紅色。在室溫中攪拌兩小時，之後，將反應產物移至乾燥箱並過濾，無收集到固體，將此濾液於減壓下蒸發乾燥。得到錯合物 $\text{WOCl}_2 (\text{OC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{-Pr}_2)_2$ (8.22克, 90%產率) 為晶形暗紫色固體。

例 2

鎢酚鹽觸媒具式 $\text{WOCl}_3 (\text{OC}_6\text{H}_3-2,6-\text{Cl}_2)$ 如下製備

五、發明說明 (14)

：於 $WOCl_4$ (3.79克，0.0111莫耳)與環戊烷(50毫升)混合液中，將環戊烷(50毫升)與2,6-二氯酚(1.18毫升，0.111莫耳)之溶液於30分鐘期間滴加入。在此酚溶液滴加過程，溶液由橙色變為深紅色且紫色晶體從反應溶液中沈澱出來。讓反應在室溫下攪拌2小時，之後，將反應混合物移至乾燥箱然後過濾。經由過濾而收集到的固體，以10毫升戊烷洗然後於真空中乾燥。產出4.20克(81%)。於減壓下將濾液蒸發至乾。得到錯合物 $WOCl_3(OC_6H_3-2,6-Cl_2)$ 為暗紅紫色固體。其他之 $WOCl_3(OAr)$ 化合物可以其他酚類取代基代替2,6-二氯酚而製備。

例 3

例 2 之產物取量(3.5克，7.475莫耳)以製造具式 $WOCl_3(OC_6H_3-2,6-Cl_2)_2$ 之鎢酚鹽化合物。將該量之產物溶於最少量之乙醚中(50毫升)。將乙醚(約8毫升)含2,6-二氯酚化鋰($LiOC_6H_3-2,6-Cl_2$)(1.28克毫升，7.53毫莫耳)之飽和溶液緩慢滴加入。紅色晶體幾乎立即發生並沈澱。在室溫下攪拌反應混合物且用氮氣緩慢沖洗此醚溶液上面150分鐘。在多一小攪拌後，過濾反應混合物以得到暗紅色晶體 $WOCl_2(OC_6H_3-2,6-Cl_2)_2$ 。以小量之乾戊烷(5毫升)洗此固體，再於真空中乾燥此固體(3.90克)。溶此固體於二氯甲烷(約25毫升)中然後過濾以除去副產物氯化鋰。將濾液於減壓下乾燥以得

五、發明說明 (15)

到純產物 72%，(3.21克)。

例 4

在例 4 觸媒混合物之原料溶液係於 10 盎司爆瓶充入適量稱過之 $WOCl_3$ ($O_6H_3-2,6-Cl_2$) (依例 2 方法製得) (關於此例及以下例中之鎢觸媒化合物以縮寫 "W" 表示) 及 DCPD 和 (2-甲氧乙基) 醚 (DG) 而製備。活化劑溶液係由混合氫化三正丁錫 ($n-Bu_3SnH$) 及適量三丁基亞磷酸酯 (TBP) 和 DCPD 於 10 盎司之廣用瓶而製備。下表顯示用於製備此二溶液之原料的量。

反應比 DCPD:W:DG: $n-Bu_3SnH$:TBP	A 成分 DCDP: $n-Bu_3SnH$:TBP	B 成分 DCPD:W:DG
2000:1:2:2:3	1000:2:3 50:0.39:0.60 (毫升)	1000:1:2 50:0.172:0.11 (毫升)
2000:1:2:3:3	1000:3:3 50:0.59:0.60 (毫升)	1000:1:2 50:0.172:0.11 (毫升)

被混合之觸媒及活化劑成分之最終反應比變化 DCPD:W:
(2-甲氧乙基) 醚: $n-Bu_3SnH$:TBP=2000:1:2:2:3 至 2000:1:
:2:3:3 (參閱表 1)

.....裝.....訂.....線.....

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (16)

表 1									
DCPD:W:Dg:Sn:TBP	以 $WOCl_3$ (OC ₆ H ₅ -2,6-Cl ₂)/n-Bu ₃ SnH 混合物聚合 DCPD	初溫 (°C)	凝膠 (秒)	t _{100°C} (秒)	t _{180°C} (秒)	t _{T 最大} (秒)	T _{最大} (°C)	潤脹 (%)	殘餘單體 (%)
2000:1:2:2:3	30	1	8	13	26	206	78.8	0.09	
2000:1:2:2:3	30	1	7	13	29	206	-	-	
2000:1:2:2:3	80	1	8	13	26	210	85.0	0.25	
2000:1:2:3:3	30	1	4	11	24	195	-	-	
2000:1:2:3:3	30	1	4	10	22	203	79.2	0.12	
2000:1:2:3:3	80	1	5	12	26	207	82.7	0.23	

五、發明說明 (17)

例 5

在例 5 中，觸媒原料溶液之製備係將適量之 $\text{WOCl}_2 (\text{OC}_6\text{H}_3-2,6-\text{Cl}_2)_2$ ，DCPD及 DG 充入 10 盎司之廣用瓶內而得。活化劑原料溶液之製備係將適量之 $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ 及 TBP 充入 10 盎司之廣用瓶內而得。下表指出所用物料之量。

.....
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....
裝.....
訂.....
線.....

.....裝.....訂.....線.....

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

A 6
B 6

203616

五、發明說明 (18)

反應比	A成分	B成分
DCPD:W:Dg:n-Bu ₃ SnH:TBP	DCPD:n-Bu ₃ SnH:TBP	DCPD:W:Dg
2000:1:2:2:3	1000:3:2	1000:1:2
	100毫升:0.39毫升:0.40毫升	100毫升:0.44g:0.22毫升
	2000:3:2	2000:1:2
4000:1:2:2:3	100毫升:0.20毫升:0.20毫升	100毫升:0.22g:0.11毫升
	4000:3:2	4000:1:2
8000:1:2:2:3	100毫升:0.10毫升:0.10毫升	100毫升:0.11g:0.05毫升
	1000:3:2	1000:1:2
2000:1:2:3:3	100毫升:0.59毫升:0.59毫升	100毫升:0.44g:0.22毫升
	2000:3:2	2000:1:2
4000:1:2:3:3	100毫升:0.30毫升:0.30毫升	100毫升:0.22g:0.11毫升
	4000:3:2	4000:1:2
8000:1:2:3:3	100毫升:0.15毫升:0.15毫升	100毫升:0.11g:0.05毫升

五、發明說明 (19)

被混合之觸媒及活化劑成分之最終反應比變化 DCPD:W
:(2-甲氧乙基)醚:n-Bu₃SnH:TBP=2000:2:8:3至8000:1:2
:8:3(參閱表2)。

.....
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....
裝.....
訂.....
線.....

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝.....訂.....線.....

五、發明說明 (20)

表 2

以 WOC1_2 (OC_6H_4 - 2,6- Cl_2) / $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ 混合物聚合 DCPD
 DCPD: WOC1_2 (OC_6H_4 - 2,6- Cl_2)₂ 對殘餘 DCPD 水平之影響

DCDP: W: D₆: S_n: TBP 初溫 (°C) 凝膠 t₁₀₀ (秒) t₁₈₀ (秒) t_{最大} (秒) 最大轉膜 (%) 殘餘單體 (%)

2000:1:2:2:3	30	10	32	38	51	208	79.0	0.04
2000:1:2:2:3	80	8	17	22	34	208	90.5	0.09
4000:1:2:2:3	33	6	22	27	40	208	76.5	0.07
4000:1:2:2:3	80	8	16	22	36	211	85.7	0.21
8000:1:2:2:3	33	7	33	36	51	209	76.7	0.17
8000:1:2:2:3	80	6	21	28	39	192	91.3	0.57
2000:1:2:3:3	30	3	25	31	43	204	80.6	0.11
2000:1:2:3:3	80	8	17	21	32	212	94.9	0.16
4000:1:2:3:3	33	4	21	27	39	207	80.0	0.12
4000:1:2:3:3	80	4	16	22	37	215	91.6	0.22
8000:1:2:3:3	33	5	23	29	42	204	75.6	0.40
8000:1:2:3:3	80	5	19	24	38	209	90.0	0.44

五、發明說明 (21)

例 6

在例 6 中，錫媒原料溶劑之製備係將適量之 $WOCl_2$ ($OC_6H_3-2,6-i-Pr_2$)₂，DCDP 及 (2-甲氧乙基) 醚 (DG) 充入 10 盎司之廣用瓶內而得。活化劑原料溶液之製備係將適量之 $n-Bu_3SnH$ 及 TBP 充入 10 盎司之廣用瓶內而得。下表指出所用物料之量：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

.....裝.....訂.....線.....

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (22)

反應比 DCPD:W:Dg:n-Bu ₃ SnH:TBP	A 成分 DCPD:n-Bu ₃ SnH:TBP	B 成分 DCPD:W:Dg
2000:1:2:1:3	1000:1:3 100 毫升:0.20 毫升:0.60 毫升	1000:1:2 100 毫升:0.44g:0.22 毫升
2000:1:2:2:3	1000:2:3 100 毫升:0.40 毫升:0.60 毫升	1000:1:2 100 毫升:0.44g:0.22 毫升
2000:1:2:3:3	1000:3:2 100 毫升:0.59 毫升:0.60 毫升	1000:1:2 100 毫升:0.44g:0.22 毫升
2000:1:2:6:3	1000:6:3 100 毫升:0.18 毫升:0.60 毫升	1000:1:2 100 毫升:0.44g:0.22 毫升
2000:1:2:8:3	1000:8:3 100 毫升:1.58 毫升:0.60 毫升	1000:1:2 100 毫升:0.44g:0.22 毫升

五、發明說明 (23)

被混合之觸媒及活化劑成分之最終反應之變化 DCPD:W
:(2-甲氧乙基)醚:n-Bu₃SnH:TBP=2000:1:2:1:3至2000:1
:2:8:3(參閱表3)。

.....
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....
裝.....
訂.....
線.....

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (24)

表 3

以 WOC1_2 (OC_6H_4 -2,6- Cl_2)/ n - Bu_3SnH 混合物聚合 DCPD

WOC1_2 (OC_6H_4 -2,6- Cl_2) 之 n - Bu_3SnH 比對殘餘 DCPD 水平之影響

DCDP:W:DG:Sn:TBP 初溫 凝膠 100℃ 180℃ 殘餘 DCPD 最大 最大 潤脹 殘餘單體

	(%)	(秒)	(秒)	(秒)	(秒)	(%)	(%)	(%)
2000:1:2:1:3	33	15	50	55	70	210	88.1	0.12
2000:1:2:1:3	80	12	29	41	49	190	103.8	2.04
2000:1:2:2:3	33	8	30	34	46	208	90.8	0.06
2000:1:2:2:3	80	7	19	22	34	211	102.1	0.12
2000:1:2:3:3	33 ⁰	8	25	31	43	204	80.6	0.11
2000:1:2:3:3	80	8	17	21	32	212	94.9	0.16
2000:1:2:6:3	33	1	13	17	30	200	94.9	0.30
2000:1:2:6:3	80	1	12	17	29	210	109.5	0.38
2000:1:2:8:3	34	1	10	16	29	211	97.6	0.54
2000:1:2:8:3	80	1	10	16	29	202	103.1	0.50

五、發明說明 (25)

例 7

在例 7 中，觸媒原料溶液之製備係混合適量之 $WOC1_2$ ($OC_6H_3-2,6-i-Pr_2$)₂，DCPD 及 DG 於 10 盎司廣用瓶內而得。活化劑原料溶液之製備係充入 10 盎司廣用瓶適量之 $n-Bu_3SnH$ 及 TBP 而得。下表指出所用物料之量。

被混合觸媒及活化劑成分之最終反應比之變化 DCPD:W : (2-甲氧乙基)醚 : $n-Bu_3SnH$: TBP = 2000:1:2:3:0 至 2000:1:2:3:4 (參閱表 4)。

例 8

在例 8 中，各種路以士鹼用來遲延以 $WOC1_2$ ($OC_6H_3-2,6-Pr_2$)₂ 觸媒化合物及 $n-Bu_3SnH$ 活化劑化合物之聚合作用這些路以士鹼包括：三丁基亞磷酸酯 (BuO)₃P)，吡啶 (Py)，2,6-二甲吡啶 (2,6-Me₂Py)，嗒咩 (Pyz)，2,6-二甲基嗒咩 (2,6-Me₂Pyz)，三異丙基亞磷酸酯 ((i-PrO)₃P)，二丁基亞磷酸酯 ((BuO)₂P(O)H 及三丁磷 (Bu_3P) 採用前途相同一般之聚合程序。二環戊二烯 (DCPD): 鎢觸媒 (w): (2-甲氧乙基)醚 (diglyme): 氫化三正丁錫 (Sn): 路以士鹼 (LB) 之比例顯示於表 5 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

203616

A 6
B 6

五、發明說明 (26)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 . . . 訂 . . . 線 . . .

反應比 DCPD:W:Dg:n-Bu ₃ SnH:TBP	A 成分 DCPD:n-Bu ₃ SnH:TBP	B 成分 DCPD:W:Dg
2000:1:2:3:2	1000:3:2	1000:1:2
2000:1:2:3:2	100 毫升:0.59 毫升:0.40 毫升	100 毫升:0.50g:0.21 毫升
	1000:3:3	1000:1:2
2000:1:2:3:3	100 毫升:0.59 毫升:0.59 毫升	100 毫升:0.50g:0.21 毫升
	1000:3:4	1000:1:2
2000:1:2:3:4	100 毫升:0.59 毫升:0.79 毫升	100 毫升:0.50g:0.21 毫升
	1000:3:8	1000:1:2
2000:1:2:3:8	100 毫升:0.59 毫升:1.59 毫升	100 毫升:0.50g:0.21 毫升

.....裝.....訂.....線.....
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (27)

表 4

以 WOC1 2 (OC ₆ H ₃ -2,6-Cl ₂)/n-Bu ₃ SnH 混合物聚合 DCPD WOC1 2 (OC ₆ H ₃ -2,6-Cl ₂) ₂ /TBP 對殘餘 DCPD 水平之影響 DCDP:W:DG:Sn:TBP 初溫 t 凝膠 t 100℃ t 180℃ t _{殘餘 DCPD} 最大 t _{最大} 潤脹 殘餘單體	(℃)	(秒)	(秒)	(秒)	(秒)	(℃)	(%)	(%)
2000:1:2:3:2	33	5	16	21	33	207	91.4	0.10
2000:1:2:3:2	33	4	18	23	35	208	-	-
2000:1:2:3:2	80	5	14	18	30	210	102.9	0.15
2000:1:2:3:2	80	4	14	19	31	207	-	-
2000:1:2:3:3	30	8	25	31	43	204	80.6	0.11
2000:1:2:3:3	30	8	29	34	47	205	-	-
2000:1:2:3:3	80	8	17	21	32	212	94.9	0.16
2000:1:2:3:3	80	8	17	21	37	215	-	-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (28)

表 4 (續)									
以 $WOC1_2$ (OC 6 H ₃ -2,6-Cl ₂) / n-Bu ₄ SnH 混合物聚合 DCPD									
DCPD:W:DG:Sn:TRP	$WOC1_2$ (OC 6 H ₃ -2,6-Cl ₂) (%)	初溫 (°C)	t _{凝膠} (秒)	t _{100%} (秒)	t _{180°C} (秒)	殘餘 DCPD 水平之影響 t _{最大} (秒)	殘餘 DCPD 水平之影響 t _{最大} (°C)	殘餘 DCPD 水平之影響 t _{最大} (%)	殘餘電體 (%)
2000:1:2:3:4	33	9	31	37	49	207	96.0	0.15	
2000:1:2:3:4	33	9	33	38	49	199	-	-	
2000:1:2:3:4	80	8	18	23	36	212	111.1	0.27	
2000:1:2:3:4	80	9	19	24	36	213	-	-	
2000:1:2:3:4	33	16	63	66	80	206	96.7	0.17	
2000:1:2:3:8	33	19	66	72	85	202	-	-	
2000:1:2:3:8	80	13	25	31	45	217	106.8	0.26	
2000:1:2:3:8	80	14	24	30	45	217	-	-	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

A6
B6

修正
補充
20361970 月 06 日

表5
以 n-Bu₃SnH 活化 WOC1₂ (OC₆H₃-2,6-i-Pr)₂
：各種路以士齡之影響

DCPD:W:DG:Sn:LB	路以士齡 (L.B)	初溫 (°C)	t _{凝膠} (秒)	t _{100°C} (秒)	t _{180°C} (秒)	t _T 最大 (秒)	T _{最大} (°C)	潤脹 (%)	殘餘單體 (%)
2000:1:2:3:3	(BuO) ₃ P	30	7	23	28	41	206	75.9	0.35
2000:1:2:3:3	(BuO) ₃ P	80	9	24	30	45	211	95.5	0.33
2000:1:2:3:3	PY	31	90	319	-	345	175	160.4	0.39
2000:1:2:3:3	PY	80	40	53	57	78	212	145.2	0.63
2000:1:2:3:3	2,6-Me ₂ FY	30	1	15	21	33	204	94.1	0.37
2000:1:2:3:3	PY ₂	30	14	331	-	275	175	176.9	0.34
2000:1:2:3:3	PY ₂	80	10	49	52	65	211	162.2	0.77
2000:1:2:3:3	2,6-Me ₂ PY ₂	30	12	60	69	85	198	147.0	0.39
2000:1:2:3:3	2,6-Me ₂ PY ₂	80	10	32	37	48	208	143.0	0.49
2000:1:2:3:3	(i-PrO) ₃ P	30	14	25	30	47	210	71.8	0.29
2000:1:2:3:3	(i-PrO) ₃ P	80	10	15	22	38	204	82.0	0.65
2000:1:2:3:3	(BuO) ₂ P(O)H	31	44	86	91	108	205	91.9	0.31
2000:1:2:3:3	(BuO) ₂ P(O)H	80	22	31	39	58	212	98.4	0.68
2000:1:2:3:3	iBu ₃ P	80	100	120	128	140	220	115.8	0.63

五、發明說明(29)

五、發明說明 (30)

例 9

在例 9 中，各種路以士鹼對聚合作用影響，而聚合物是用 $WOCl_2 (OC_6H_3-2,6-Cl_2)_2$ 鈾鎢觸媒及氫化三丁錫活化劑製造。表 6 中之縮寫同例 8 所解釋者。

例 10

在例 10 中，當使用固定之 $WOCl_2 (OC_6H_3-2,6-i-Pr_2)_2$ (例 1) 觸媒，三丁磷對聚合作用之影響如表 7 所示。

例 11

在例 11 中，類似例 9 使用 $WOCl_2 (OC_6H_3-2,6-Cl_2)_2$ 為鎢觸媒，而比較三丁磷之影響，結果示於表 8 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

A6
B6

表6
以 $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ 活化 $\text{WOC}1 = (\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{-2,6-Cl}_2$:
各種路以士酸之影響

DCPD:W:DG:Sn:TBP	路以士酸 (LB)	初溫 ($^{\circ}\text{C}$)	凝膠 t (秒)	t 100 $^{\circ}\text{C}$ (秒)	t 180 $^{\circ}\text{C}$ (秒)	t 最大 (秒)	T 最大 ($^{\circ}\text{C}$)	潤脹 (%)	殘餘單體 (%)
2000:1:2:3:3	(BuO) $_3\text{P}$	30	7	25	31	47	207	82.1	0.12
2000:1:2:3:3	(BuO) $_3\text{P}$	80	7	20	24	40	212	994.1	0.20
2000:1:2:3:3	PY	30	120	254	268	282	198	91.7	0.35
2000:1:2:3:3	PY	80	29	36	39	55	219	114.6	0.26
2000:1:2:3:3	PYZ	30	1	33	42	58	195	98.9	0.37
2000:1:2:3:3	2,6-Me $_2$ PY	30	8	31	41	48	188	88.6	0.50
2000:1:2:3:3	2,6-Me $_2$ PYZ	80	5	16	24	35	200	94.1	0.43
2000:1:2:3:3	(i-PrO) $_3\text{P}$	30	1	134	19	31	203	78.1	0.17
2000:1:2:3:3	(BuO) $_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	30	66	202	212	230	200	87.3	0.13
2000:1:2:3:3	(BuO) $_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	80	23	30	33	47	213	90.6	0.23
2000:1:2:3:3	Bu $_3\text{P}$	80	90	123	129	140	230	95.3	0.28

五、發明說明(31)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

表 7
用 WOC1_2 ($\text{OCeH}_2-2,6\text{-i-Pr}_2$) $_2$ / $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ 之聚合作
用：三丁基錫 (Bu_3P) 之影響

DCPD:M:DG:Sn:Bu ₃ P	初溫 (°C)	t _{凝膠} (秒)	t _{100°C} (秒)	t _{180°C} (秒)	t _{T最大} (秒)	T _{最大} (°C)	潤脹 (%)	殘餘單體 (%)
2000:1:2:3:1	80	56	73	76	90	223	-	-
2000:1:2:3:1	80	55	76	78	100	229	129.8	1.36
2000:1:2:3:2	80	76	98	102	118	224	145.5	0.66
2000:1:2:3:2	80	70	93	98	116	222	--	--
2000:1:2:3:3	80	100	120	128	248	220	115.8	0.63
2000:1:2:3:3	80	100	124	128	150	228	120.6	0.96

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(33)

表 8
用 WOC1_2 ($\text{OCeH} = -2, 6\text{-Cl}_2$) $_2$ / $n\text{-Bu} = \text{SnII}$ 之聚合作
用：三丁基錫 ($\text{Bu} = \text{P}$) 之影響

DCPD:M:Dg:Sn:Bu:P	初溫 ($^{\circ}\text{C}$)	t 凝膠 (秒)	t 100 $^{\circ}\text{C}$ (秒)	t 180 $^{\circ}\text{C}$ (秒)	t _T 最大 (秒)	T _{最大} ($^{\circ}\text{C}$)	潤脹 (%)	殘餘單體 (%)
2000:1:2:3:1	32	81	160	163	177	205	83.9	0.17
2000:1:2:3:1	32	150	218	223	235	202	-	-
2000:1:2:3:1	80	24	30	46	60	215	-	-
2000:1:2:3:1	80	30	40	46	64	222	89.1	0.24
2000:1:2:3:2	80	74	84	87	112	227	-	-
2000:1:2:3:2	80	66	84	87	103	233	93.3	0.35
2000:1:2:3:3	80	90	123	129	140	230	95.3	0.28
2000:1:2:3:3	80	114	136	140	159	232	-	-

203816

五、發明說明 (34)

例 12-13

在例 12 及 13 中，使用各種活化劑，其之使用如前例中使用氫化三丁錫。這些被試驗的活化劑包括：氫化三苯錫 (Ph_3SnH)，氯化二乙鋁 (Et_2AlCl)，二乙鋅 (DEZ)，二異丁鋅 (DIBZ)，及氯化乙基正丙氧鋁 ($\text{Et}(\text{n-Pro})\text{AlCl}$) (ENPAC)。例 12 使用例 1 之二異丙基取代之鎢化合物。在表 9 中可見此些活化劑對 DCPD 單體之聚合的影響。

在例 13 中，例 3 之鎢化合物與各種活化劑一起使用。表 10 顯示，以這些活化劑聚合 DCPD 之結果。

例 14

使用 WOCl_3 (OAr) 觸媒及 n-BuSnH 以完成聚合二環戊二烯。製備 WOCl_3 (OAr) 觸媒係依照例 2 之一般程序。

例 15-16

在例 15 及 16 中，所用之活化劑為氫化三正丁錫與三乙基矽烷 (Et_3SiH)。例 1 之鎢化合物被使用在例 5 之聚合，結果示於表 11。例 3 之鎢化合物被使用在例 16 之聚合，結果示於表 12。

(請先閱讀封面之注意事項再填寫本頁)

裝

封

線

表 9
使用各種活化劑與 WOC1_2 ($\text{OCeH}_3-2,6\text{-i-Pr}_2$) $_2$ 組合之 DCPD 聚合

DCPD:W:DG:Act	活 化 劑	初溫 ($^{\circ}\text{C}$)	$t_{\text{凝膠}}$ (秒)	$t_{100^{\circ}\text{C}}$ (秒)	$t_{180^{\circ}\text{C}}$ (秒)	t_{T} 最大 (秒)	$T_{\text{最大}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	潤 脹 (%)	殘 餘 單 體 (%)
2000:1:2:3	n-Bu ₃ SnH*	30	7	23	28	41	206	75.9	0.35
2000:1:2:3	n-Bu ₃ SnH*	80	9	24	30	45	211	95.5	0.33
2000:1:2:3	Ph ₃ SnH	30	1	27	31	48	210	65.6	0.28
2000:1:2:3	Ph ₃ SnH	80	1	26	30	45	214	76.1	0.73
2000:1:2:3	Ph ₃ SnH*	80	40	79	84	98	229	83.7	0.58
2000:1:2:3	Et ₂ AlCl	30	1	160	169	190	193	58.1	0.55
2000:1:2:3	Et ₂ AlCl	80	2	44	47	61	220	--	--
2000:1:2:3	Et ₂ AlCl**	80	16	147	159	168	212	69.3	2.04
2000:1:2:3	DIBZ**	80	25	1.5	245	260	196	92.9	1.71

35
五、發明說明 ()
* 每莫耳活化劑添加一莫耳當量之(2-甲基亞磷酸酯(TBP))。
** 每莫耳活化劑添加一莫耳當量之(2-甲氧乙基醚(DG))。

(請先閱讀封面之注意事項再填寫本頁)

裝

線

A6
B6

表 10
用各種活化劑與



組合之 DCPD 聚合

DCPD:W:DG:Act	活 化 劑	初溫 ($^{\circ}\text{C}$)	$t_{\text{凝膠}}$ (秒)	$t_{100^{\circ}\text{C}}$ (秒)	$t_{180^{\circ}\text{C}}$ (秒)	$t_{T\text{最大}}$ (秒)	$T_{\text{最大}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	潤 脹 (%)	殘 餘 單 體 (%)
2000:1:2:3	n-Bu ₃ SnH*	30	7	19	25	41	209	94.1	0.12
2000:1:2:3	n-Bu ₃ SnH*	80	4	18	24	39	209	82.1	0.20
2000:1:2:3	Ph ₃ SnH	30	1	74	85	99	200	-	-
2000:1:2:3	Ph ₃ SnH	80	1	30	34	48	214	110.0	0.27
2000:1:2:3	Ph ₃ SnH*	80	72	172	182	200	222	114.9	1.10
2000:1:2:3	Et ₂ AlCl**	30	12	104	114	130	202	67.7	1.8
2000:1:2:3	Et ₂ AlCl**	80	9	35	39	48	207	89.1	2.9
2000:1:2:3	ENPAC	80	90	279	282	300	239	126.1	0.41
2000:1:2:3	DEZ**	25	1	7	13	23	193	-	-
2000:1:2:3	DIBZ**	30	1	19	25	36	205	-	-
2000:1:2:3	DIBZ**	28	1	29	33	50	208	-	-
2000:1:2:3	DIBZ**	80	1	24	27	46	209	-	-

** 每莫耳活化劑添加一莫耳當量之三丁基亞磷酸酯 (TBP)。
** 每莫耳活化劑添加一莫耳當量之 (2-甲氧乙基) 配 (DG)。

五、發明說明 (36)

203516
修正
補充
81年10月6日

.....裝.....訂.....線.....

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 11
用不同比率之氯化三正丁錫與三乙基矽烷時，
WOC12 (OC₆H₅-2,6-i-Pr₂)₂ 之反應性

活 化 劑	初溫 (°C)	t _{凝膠} (秒)	t _{100°C} (秒)	t _{180°C} (秒)	t _{最大} (秒)	T _{最大} (°C)	潤脹 (%)	殘餘單體 (%)
75\ n-Bu ₃ SnH: 25\ Et ₃ SiH	30	12	33	37	53	209	104.1	0.09
75\ n-Bu ₃ SnH: 25\ Et ₃ SiH	80	9	24	28	44	215	105.6	0.28
50\ n-Bu ₃ SnH: 50\ Et ₃ SiH	30	15	58	64	80	202	87.1	0.11
50\ n-Bu ₃ SnH: 50\ Et ₃ SiH	80	11	27	31	46	213	93.8	0.31
25\ n-Bu ₃ SnH: 75\ Et ₃ SiH	30	28	-	-	300	56	-	-
25\ n-Bu ₃ SnH: 75\ Et ₃ SiH	80	15	-	-	300	88	-	-

五、發明說明 (37)

203516

A 6
B 6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

表12
用不同比例之氯化三正丁錫與三乙基胺時，
WOC1₂ (OC₆H₅-2,6-Cl₂)₂之反應性

活 化 劑	初 溫 (°C)	t _{凝膠} (秒)	t _{100°C} (秒)	t _{180°C} (秒)	t _{T最大} (秒)	T _{最大} (°C)	潤 脹 (%)	殘 餘 單 體 (%)
75\ n-Bu ₃ SnH: 25\ Et ₃ SiH	30	10	29	33	52	210	83.9	0.07
75\ n-Bu ₃ SnH: 25\ Et ₃ SiH	80	9	19	23	39	218	94.3	0.19
50\ n-Bu ₃ SnH: 50\ Et ₃ SiH	30	12	46	51	68	199	82.7	0.05
50\ n-Bu ₃ SnH: 50\ Et ₃ SiH	80	10	22	27	44	217	90.8	0.18
25\ n-Bu ₃ SnH: 75\ Et ₃ SiH	30	19	102	109	120	202	90.2	0.3
25\ n-Bu ₃ SnH: 75\ Et ₃ SiH	80	16	39	44	59	213	83.9	0.98

五、發明說明 (38)

五、發明說明 (39)

例 17-18

依照例 3 之類似方法製備 $WOCl_2(OAr)$ 觸媒。以適當之酚代替例 3 所揭示者。以這些觸媒所生聚合作用之結果示於表 13。

依照例 2 之類似方法製備 $WOCl_3(OAr)$ 觸媒。以這些觸媒所生聚合作用之結果示於表 14。

例 19

檢查 $WOCl_2(OC_6H_3-2,6-i-Pr_2)_2$ 之合成，發現於室溫下反應，釜內可生成 $WOCl(OC_6H_3-2,6-i-Pr_2)_3$ 。純 $WOCl(OC_6H_3-2,6-i-Pr_2)_3$ 僅能由添加一莫耳當量之 2,6-二異丙基酚鋰（於 $-30^\circ C$ 之乙醚中）來合成。在 $80^\circ C$ 時， $WOCl(OC_6H_3-2,6-i-Pr_2)_3$ 能被氫化三正丁錫 ($n-Bu_3SnH$) 活化而產生一聚合物種（表 15）。在室溫下無觀察到聚合作用之放熱。類似上述 2,6-二氯酚取代之鎢化合物 $WOCl(OC_6H_3-2,6-Cl_2)_3$ 之 2,6-二氯酚被發現非常容易被 $n-Bu_3SnH$ 所活化，因此聚 DCPD 不但可在室溫形成也可在甚典型之模製溫度形成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(40)

以上之聚合作用係在以下比例時進行

DCPD: M: DG: Sn: TBP

2000 : 1: 2: 3: 3

表 13

試 樣	初溫 (°C)	t _{凝膠} (秒)	t _{100%} (秒)	t _{180%} (秒)	t _{T最大} (秒)	T _{最大} (°C)	潤脹 (%)	殘餘單體 (%)
WCl ₂ (OC ₆ H ₂ -2,4-Cl ₂ -6-Me) ₂	31	11	24	33	51	196	64.2	0.44
WCl ₂ (OC ₆ H ₂ -2,4-Cl ₂ -6-Me) ₂	80	10	21	26	41	209	75.1	0.66
WCl ₂ (OC ₆ H ₃ -2,6-Ph ₂) ₂	30	15	38	43	60	203	121.3	0.16
WCl ₂ (OC ₅ H ₃ -2,6-Ph ₂) ₂	80	11	21	27	39	202	137.9	0.29

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(41)

觸媒

表 14

觸媒	初溫 (°C)	t _{凝膠} (秒)	t _{100°C} (秒)	t _{180°C} (秒)	t _{T最大} (秒)	T _{最大} (°C)	潤脹 (%)	殘餘單體 (%)
MOCl ₃ (OC ₆ H ₃ -2,6-Br ₂)	30	5	15	22	40	205	72.5	0.10
MOCl ₃ (OC ₆ H ₃ -2,6-Br ₂)	80	4	12	18	36	209	79.9	0.23
MOCl ₃ (OC ₆ H ₃ -2,6-OMe ₂)	31	40	84	89	105	208	68.5	0.28
MOCl ₃ (OC ₆ H ₃ -2,6-OMe ₂)	80	15	23	30	46	218	86.2	0.58

以上之聚合作用係在以下比例時進行

DCPD: W: DG: Sn: TBP
2000: 1: 2: 3: 3

A6
B6

表 15

$\text{WOC1(0Ar)}_3 / n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ 混合物之聚合作用數據
溫度及速率減速劑之影響

WOC1(OAr) ₃ 觸媒	W:Sn:TBP	初溫	t _{凝膠}	t _{100℃}	t _{180℃}	t _{T最大}	T _{最大}	
		(℃)	(秒)	(秒)	(秒)	(秒)	(℃)	
WOC1(OC ₆ H ₃ -2,6-i-Pr ₂) ₃	1:3:0	31	1		no polymerization at 420s			
WOC1(OC ₆ H ₃ -2,6-i-Pr ₂) ₃	1:3:0	80	1	224	231	243	214	
WOC1(OC ₆ H ₃ -2,6-i-Pr ₂) ₃	1:3:0	80	1	211	219	239	225	
WOC1(OC ₆ H ₃ -2,6-Cl ₂) ₃	1:3:0	31	1	23	27	42	205	
WOC1(OC ₆ H ₃ -2,6-Cl ₂) ₃	1:3:0	31	1	29	37	53	206	
WOC1(OC ₆ H ₃ -2,6-Cl ₂) ₃	1:3:0	80	1	21	29	41	201	

42 全體反比DCPD:W前觸媒:(2-甲氧乙基)醚:n-Bu₃SnH=2000:1:2:3

五、發明說明()

203616

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 15 (續)

WOC1(OAr)₃ / n-Bu₃SnH 混合物之聚合作用數據
溫度及速率減速劑之影響

WOC1(OAr) ₃ 觸媒	W:Sn:TBP	初溫 (°C)	t _{凝膠} (秒)	t _{100°C} (秒)	t _{T 180°C} (秒)	T _{最大} (°C)	最大 (°C)
WOC1(OC ₆ H ₃ -2,6-Cl ₂) ₃	1:3:0	80	1	22	29	42	194
WOC1(OC ₆ H ₃ -2,6-i-Pr ₂) ₃	1:3:3	80	11	96	105	115	214
WOC1(OC ₆ H ₃ -2,6-i-Pr ₂) ₃	1:3:3	80	13	87	93	107	221
WOC1(OC ₆ H ₃ -2,6-i-Pr ₂) ₃	1:3:3	80	13	85	92	109	223
WOC1(OC ₆ H ₃ -2,6-Cl ₂) ₃	1:3:3	31	8	59	66	78	199
WOC1(OC ₆ H ₃ -2,6-Cl ₂) ₃	1:3:3	31	8	60	64	82	208
WOC1(OC ₆ H ₃ -2,6-Cl ₂) ₃	1:3:3	80	7	28	31	46	219
WOC1(OC ₆ H ₃ -2,6-Cl ₂) ₃	1:3:3	80	7	28	32	47	214

全體反應比 DCPD:W 前觸媒:(2-甲氧乙基醚):n-Bu₃SnH=2000:1:2:3

五、發明說明 (43)

03516

A 6
B 6

五、發明說明 (44)

例 20

在此例中，使用例 1-4 之鎢觸媒組成物以模製與氫化三正丁錫組合之 98-99% 純度 DCPD [被在 3.5% Royalene 301T (乙烯-丙烯-二烯單體 (EPDM) 橡膠化配方之三丁基亞磷酸酯所減速]。當使用例 1 之觸媒時，部分以 1.2% 殘餘單體製造。反應比為 DCPD:W:DG:n-Bu₃SnH:TBP=2000:1:2:3:2。其性質可與先前技藝者相比擬，除了熱變形溫度 (HDT) 顯著有意義高於已經發現者除了當一定量的三環戊二烯或其他單體被加到 DCPD 單體。發現 HDT 約 117-118℃，超過對照標準 15℃。添加抗氧化劑 Irganox 1035 不會影響刮痕尹若得值 (Notched Izod) 但是會減少熱變形溫度約 6℃。加 10% 三環戊二烯 (Cp-三聚體) 於配方中則使增加 HDT 8℃。更重要的是，刮痕尹若得值 (Notched Izod) 與先前技藝相比較下仍較高，即使老化後。橡膠化材料試樣，不含抗氧化劑者，在 70℃ 中老化，刮痕尹若得 (Notched Izod) 之變化相對於時間之函數被記錄下。四天後刮痕尹若得在約 5.0 呎·磅/吋壓板成。而先前技藝之刮痕尹若得值在老化後為 2.5 呎·磅/吋。

具式 $\text{WOCl}_2 (\text{OC}_6\text{H}_3-2,6-\text{Cl}_2)_2$ 之純鎢觸媒係依例 3 之程序製備且當被氫化三正丁錫活化時製得用於二環戊二烯聚合之極活性觸媒溶液。在 80/60℃ 之模製溫度，以 $\text{WOCl}_2 (\text{OC}_6\text{H}_3-2,6-\text{Cl}_2)_2$ (被兩莫耳當量之 (2-甲

五、發明說明 (45)

氧基乙) 醚安定) 與 $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ (被二當量之三丁基磷酸酯 (TBP) 減速) 之組合而聚合 3.5% 羅尹林 (Royalene) 301T 橡膠化 DCPD 溶液 ($\text{DCPD}:\text{W}:\text{Sn}=2000:1:3$) 產出聚 DCPD 含有僅 0.37% 殘餘 DCPD 且具有高熱變形溫度 118°C 。

製備 $\text{WOC}_6\text{H}_3(2,6\text{-Cl}_2)$ 係依照例 2 之程序。所製得之獨媒系統對於 DCPD 之固化及凝膠化非常快。例如比例為 $\text{DCPD}:\text{W}:\text{DG}:n\text{-Bu}_3\text{SnH}:\text{TBP}$ 等於 $2000:1:2:3:3$ 於 30°C 時, $t_{\text{凝膠}}$ 少於 1 秒, $t_{100^\circ\text{C}}$ 為 4 秒, $t_{180^\circ\text{C}}$ 為 10 秒。已經發現可能製得具有非常低水平之殘餘單體 (0.28%) 之聚 DCPD 板其並具有優良性質者 (表 13) 123°C 之熱變形溫度為非常高的水平。表 16 顯示依據上述說明所模製成分之性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

.....裝.....訂.....線.....
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 16

試樣	模數 (Kpsi)	抗張強度 (Kpsi)	伸長 (%)	撓曲模數 (Kpsi)	強度 (Kpsi)	刮痕尹若得 (磅/吋)	HDT (264 psi) (°C)	殘餘單體 (wt%)	Tg (DMA) (°C)
例 1 觸媒 (2 eq. DG/2 eq. TBP)	249.0	5.5	28.0	277.4	9.8	11.7	117	1.2	154
例 1 觸媒 (2 eq. DG/2 eq. TBP) 2\ Irganox 1035	-	-	-	-	-	11.7	111	0.86	-
例 1 煤觸媒 (2 eq. DG/2 eq. TBP) 10\ Cp-三聚苯單體	237.6	5.9	37.9	283.1	9.8	7.6	125	1.3	165
例 1 觸媒 (2 eq. DG/2 eq. TBP)	237.6	5.9	37.1	252.0	8.9	9.1	118	0.38	148
例 1 觸媒 (2 eq. DG/2 eq. TBP)	250.4	6.7	66.6	280.3	10.0	9.1	123	0.28	146

在所有情況下，反應比為DCPD:W:Sn=2000:1:3
(2-甲氧基乙基) 加入當作觸媒安定劑。三丁基亞磷酸酯 (TBP)
加入當作速率減速劑。

2035
五、五

93
94

四、中文發明摘要(發明之名稱：純鎢氧苯氧錯合物作為DCPD聚合觸媒)

本發明係關於一種適合複分解可聚合環烯類之聚合作用的二成分觸媒系統，包括：

(a) 如式 $WOX_{4-x}(OAr)_x$ 之鎢化合物，其中 X 代表氯，溴或氟，Ar 代表受阻苯環具有 1-5 個取代基，X=1, 2 或 3；

(b) 活化劑化合物，其較宜為氫化三苯錫或氫三烷錫或氫化三丁錫。

取代於該鎢化合物之分子或基，較合宜者包括：氯基，溴基，苯基，甲氧基及異丙基。Ar 亦可代表一多取代之苯基，如 2,4-二氯-6-甲基苯基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

附註：本業已向 美 國(地區) 申請專利，申請日期：1990年 業號：596,265號
10月12日

四、英文發明摘要(發明之名稱: Pure tungsten oxyphenolate complexes)
as dcpd polymerization catalysts

This invention relates to a two component catalyst system for polymerization of metathesis polymerizable cycloolefins, comprising

(a) a tungsten compound of the formula $WOX_{4-x}(OAr)_x$, wherein X represents chlorine, bromine or fluorine, Ar represents a hindered phenyl ring having 1-5 substituents and x = 1, 2 or 3; and

(b) an activator compound that preferably is triphenyltin hydride or trialkyltin hydride, preferably a tributyltin hydride.

Among the preferred molecules or groups that are substituted on the phenyl ring of the tungsten compound include chlorine, bromine, phenyl, methoxy and isopropyl. Ar may also represent a multisubstituted phenyl group, such as 2,4-dichloro-6-methyl phenyl.

裝

訂

線

附註：本案已向

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

六、申請專利範圍

第 80108045 號「純鎢氧苯氧錯合物作為 dcpd 聚合觸媒」

專利案

(82年3月修正)

1. 一種觸媒組成物，其包括 (1) 通式 $WOX_{4-x}(OAr)_x$ 之鎢化合物，其中 X 係選自包括氧，溴及氟；x 為 1, 2 或 3；Ar 為單取代，二取代，三取代，四取代或五取代苯環，該苯環有一取代基選自包括硝基，氰基，醛基，羧基，經甲基，烷氧基，烷硫基，芳硫基，醯基，芳醯基，醯氧基，烷氧羰基，環烷類，二烷胺基，二芳胺基，烷砒基，芳砒基，磷酸烷基，磷酸芳基，芳基，芳烷基，芳氧基，含 8-20 個碳原子之烷基，及烯丙基，及 (2) 觸媒活化劑選自包括三烷鋁，鹵化二烷鋁，二鹵化烷鋁，二烷(烷氧)鋁，鹵化烷(烷氧)鋁，二烷鋅，鹵化烷鋅，二芳鋅，鹵化芳鋅，烷基矽烷類，四烷錫，氫化三烷錫，二氫化二烷錫，氫化三芳錫，氫化烷鉛及氫化芳鉛。
2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組成物，其中取代基係選自包括，環己基，辛基，壬基，苯基，乙氧基，甲氧基，環丙烷，甲砒基，及苯甲基。
3. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組成物，其更包括安定劑化合物。
4. 如申請專利範圍第 3 項之觸媒組成物，其中安定劑化合物為路以士鹼。

六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第3項之觸媒組成物，其中安定劑化合物係選自包括乙醚，乙二醇甲醚，(2-甲氧乙基)醚，三乙二醇甲醚，四乙二醇甲醚，苯氧，乙氧，四氫呋喃，具有一個芳環之酚類，具有二芳環之雙酚類，具有二個以上芳環之多酚類及其之混合物。
6. 如申請專利範圍第5項之觸媒組成物，其中酚類係選自包括2,6-二第三丁基-4-甲酚及2,6-二第三丁基-4-第二丁酚，該雙酚類係選自包括4,4'-亞甲基雙(2,6-二甲酚)，4,4'-亞甲基雙(2,6-二第三丁酚)，2,2'-亞甲基雙(4-乙基-6-丁酚)，2,2'-亞乙基雙(4,6-二第三丁酚)，2,2'-亞甲基雙(4-乙基-6-(1-甲基環己基)酚)，4,4'-亞丁基雙(6-第三丁基-3-甲酚)商品名為若尹克斯(Lowinox)44B25，4,4'-硫雙(6-第三丁基-3-甲酚)，1,1'-硫雙(2-萘醇)商品名為SAO-30，2,2'-硫雙(4-甲基-6-第三丁酚)，2,2'-異亞丁基雙(4,6-二甲酚)及2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-環己基)酚，該多酚類係選自包括1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二第三丁基-4-羥基苯)苯，立體受阻多核酚類及對甲苯酚之丁基化反應產物和二環戊二烯。
7. 如申請專利範圍第1項之觸媒組成物，其中觸媒有效於聚合二環戊二烯時之濃度為單體對觸媒比為4000:1或較低。

六、申請專利範圍

8. 一種聚合進料組成物，其包括：

(a) 一複分解可聚合環烯烴；

(b) 一以通式 $WOX_{4-x}(OAr)_x$ 代表之複分解聚合觸媒，其中 X 係選自包括溴，氯，氟，x 為 1, 2 或 3，Ar 為單取代，二取代，三取代，四取代或五取代苯環，該苯環有一取代基選自包括硝基，氰基，醛基，羧基，經甲基，烷氧基，烷硫基，芳硫基，醯基，芳醯基，醯氧基，烷氧羰基，環烷類，二烷基胺基，二芳胺基，烷砒基，芳砒基，磷酸烷基，磷酸芳基，芳基，芳烷基，芳氧基，含 8-20 個碳原子之烷基，及烯丙基，及

(c) 一觸媒活化劑，選自包括三烷基鋁，鹵化二烷基鋁，二鹵化烷基鋁，二烷(烷氧)鋁，鹵化烷(烷氧)鋁，二烷基鋅，鹵化烷基鋅，二芳基鋅，鹵化芳基鋅，烷基矽烷類，四烷基錫，氫化三烷基錫，二氫化二烷基錫，氫化三芳基錫，氫化烷基鉛及氫化芳基鉛。

9. 如申請專利範圍第 8 項之聚合進料組成物，其中 x 為氯。

10. 如申請專利範圍第 8 項之聚合進料組成物，其中觸媒活化劑係選自包括二氯化乙鋁，氯化二乙鋁，三乙鋁，二乙鋅，二丁鋅，氯化乙基正丙氧鋁，二苯基鋅，氫化三正丁錫，氫化三辛錫，二氫化二苯錫，

六、申請專利範圍

及氫化三苯錫。

11. 如申請專利範圍第8項之聚合進料組成物，其中環烯烴為單體選自包括二環戊二烯，高級環戊二烯低聚物，去甲蒎烯，去甲蒎二烯，4-亞烷基去甲蒎烯，二甲氧六氫萜，二甲氧八氫萜，5-乙烯-去甲蒎烯，5-亞乙基-2-去蒎烯，亞乙基四環十二烷，甲基四環十二烷，5,6-二甲基-2-去甲蒎烯，5-乙基-2-去甲蒎烯，5-丁基-2-去甲蒎烯，5-己基-2-去甲蒎烯，5-辛基去甲蒎烯，5-十二基-2-去甲蒎烯，四環十二烷，六環十六烯，甲基四環十二烯，亞乙基四環十二烯及該單體之二個或以上之混合物。
12. 如申請專利範圍第11項之聚合進料組成物，其中苯環被選自包括下列之取代基所取代：環己基，辛基，壬基，苯基，乙氧基，甲氧基，環丙基，甲基，及苯甲基。
13. 如申請專利範圍第8項之聚合進料組成物，其更包括速率減速劑化合物。
14. 如申請專利範圍第13項之聚合進料組成物，其中速率減速劑化合物係選自包括磷，亞磷酸酯，亞磷酸酯，磷酸酯，吡啶，及嗒咭。
16. 如申請專利範圍第8項之聚合進料組成物，其中複分解聚合觸媒更包含有安定劑化合物。

六、申請專利範圍

16. 如申請專利範圍第15項之聚合進料組成物，其中安定劑化合物為路以士鹼。
17. 如申請專利範圍第16項之聚合進料組成物，其中安定劑化合物係選自包括乙醚，乙二醇甲醚，(2-甲氧乙基)醚，三乙二醇甲醚，四乙二醇甲醚，苯氧，乙氧，四氫勒喃，具有一個芳環之酚類，具有二芳環之雙酚類，具有二個以上芳環之多酚類及其之混合物。
18. 如申請專利範圍第16項之聚合進料組成物，其中安定劑化合物更包含有酚。
19. 一種製備模製物件之方法，其包括將含申請專利範圍第8,9,10,11或12項之聚合進料組成物之液態反應團塊充填入模具內，然後反應團塊在模具內聚合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線