

201762

申請日期	80.7.25
案 號	80107574
類 別	C08 F4/637. 32/08

公 告 本

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)

一、發明 名稱	中 文	安定複分解觸媒之混合活化劑
	英 文	MIXED ACTIVATORS FOR STABILIZED METATHESIS CATALYSTS
二、發明 人	姓 名	安德烈 E. 馬丁 ANDREA E. MARTIN
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所	美國賓州 19311 亞芬得爾 RD.#1 蘇尼德爾路 121B
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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係關於二環戊二烯及其他使用開環觸媒系統之多環環烯烴之觸媒活化系統。

利用複分解觸媒製備熱硬化環烯聚合物是最近聚合物技術上之發展。Klosiewicz在美國專利 4,400,340 及 4,520,180 說明透過雙流反應注射模造技術，從二環戊二烯及其他類似的環烯烴製造此類高分子之有效技術。其中，第一流(含觸媒)及第二流(含觸媒活化劑)在一混合頭(mixed head)合而為一，再立即注入模具，其間聚合作用及模造定形同時發生。

在Klosiewicz所說明的特殊系統中，開環複分解觸媒是來自六氟化鎢或四氟化鎢。亦知對應之鉬化合物也是有效的開環複分解觸媒。

鎢或鉬觸媒與酚化合物混合後，可溶解而形成一均勻的觸媒 / DCPD 溶液。為避免溶有觸媒的 DCPD 單體未熟成前發生離子聚合作用，觸媒須與螯合劑或路易士鹼作用使之穩定。螯合劑如戊二酮，二苯醌甲烷及烷基醋酸脂或路易士鹼如苯甲腈或四氫呋喃可以用做安定劑。螯合劑是較佳的安定劑，特別是戊二酮(2,4-戊二酮)。觸媒之安定作用可避免離子聚合，使該溶液在沒有任何活化機構發生的情形下，幾乎可以有無限的保存時間。有關觸媒製備的整個敘述，參見美國專利 4,568,660。

典型上，安定之觸媒是以具高路易士鹼度之烷化劑活化，以剝離其安定的配位基。為達此目的而最常用的活

五、發明說明 (>)

活化劑是烷基鋁化合物或烷基鋁鹵化物。已知也可用三烷基鋁化合物與二烷基鋁鹵化物的混合物。較佳的是溴化二正辛烷鋁及三正辛烷鋁的混合物。

雖然上述觸媒系統相當良好，但有時會因其對空氣與潮溼的高度敏感而造成操作上的困難。特別是對烷基鋁鹵化物活化劑更為明顯。在整個操作的各階段，如運送，貯存與使用，皆須避免與大氣接觸，直到要進料入模具為止。

此一困難已由 Sjardijn 等人在美國專利 4,729,976 中之技藝加以了解並指出。Sjardijn 揭示一種觸媒系統，乃透過利用不安定的 WCl_6 / 酚複合物並以三烷——或氫化三苯錫活化。如 Sjardijn 所指出，此活化劑對氧與溼氣並不敏感，故操作時不須隔離大氣。然而，由於其方法移去安定的配位基，此系統並不適於用在安定觸媒複合物。進一步研究指出其他已知之錫化合物之作用亦十分相似。

美國專利 4,426,502 則指示使用烷基鉬酸或鎢酸鉍時，可用烷氧基烷基鋁化合物作為活化劑（或共同觸媒）。設計上，為獲得烷氧基烷基鋁之非常低活化之特性所帶來之優點，此系統運作要相當緩慢。對多數考慮商業目的的之研究而言，尋求更快速的反應是必須的，是以，烷氧基烷基鋁就不被視為合適的活化劑。

此發明的複分解觸媒活化劑組成是包含了錫化合物及

五、發明說明 (3)

烷氧基烷基鋁鹵化物，其比例是每莫耳的錫化合物含 0.15 到 2 莫耳的烷氧基烷基鹵化物。

又依此發明所述，此一活化劑組成是用於多環環烯的聚合方法，其中有許多道液態流，至少有一道含多環環烯與複分解聚合觸媒，且至少有一道含複解聚合觸媒活化劑，將此二者合而為一，並立即注入模具中，使聚合與模造在其內同時進行，其中觸媒是安定化，不會離子聚合之鎢或鉬鹽。

烷氧基烷基鋁鹵化物的活化劑組成，一般式是 $(RO)R'Al$ ，其中 R 是具有 1 至 18 (但最好是 2 至 4) 個碳原子的烷基或一個苯基，而 R' 是具有 1 至 18 (但最好是 2 至 4) 個碳原子的烷基，而 X 則是一個鹵化物基，最好是氯化物或碘化物。特別好的一個例子是乙烷基，正-丙氧基鋁氯化物 $[C_2H_5(C_3H_7O)-AlCl]$ ，其他的類種有，乙基乙氧基鋁氯化物，乙基異丙氧基鋁氯化物，甲基乙氧基鋁氯化物，丙基乙氧基鋁氯化物，乙基丙氧基鋁碘化物及乙基甲氧基鋁碘化物。

活化劑組成中錫化合物可以是任何可與不安定的鎢或鉬鹽的活化劑一起使用的四價錫化合物，例如氫化烷基錫，氫化芳香基錫，四烷基錫化合物，六烷基及六芳香基二錫化合物，烷基錫鹵化物等，用於此項發明的烷基鹵化物的化學通式為 R_3-Sn-H 。其中，R 是具有 1 到 10 個碳原子的直線或具分枝的鏈狀烷基。較佳的實例是氫

五、發明說明 (4)

化三丁烷基錫。較佳的氫化芳香基錫是苯基類似物 (phenyl analog)。

具有 1 至 5 個碳烷基取代基的四烷基錫化合物，是眾所周知的烯烴複分解活化劑，但作用於安定的鎢及鉬鹽觸媒系統卻不是很有效。本項發明中將之與烷氧基乙烷基鋁鹵化物結合所表現的卻十分有效。較佳的四烷基錫定四甲基錫與四丁基錫。

六芳香基與六烷基的二錫化合物通式為 $R_3-Sn-Sn-R_3$ 其中 R 是 1 至 5 個碳原子的苯基或烷基。R 取代基可是相同或不同的。較好的實例是六甲基，六丁基或六苯基二錫。

本發明可用的烷基錫鹵化物通式為 $R_nSnX_{(4-n)}$ ，其中 n 等於 1 到 3，而 R 與 X 的定義同上。

氫化烷氧基烷基鋁與四價錫化合物的比例在 0.15 至 2 之間。低於此限，使二環戊二烯變為交錯連結，完全成熟的產品所須時間已失去商業價值。超出此限，則聚合度會下降，結果就似合成的聚合物中增加了許多未反應的單體一般。

一般而言，本發明係用於多環環烯單體的聚合。而較特殊的，也能用於此單體的塊狀聚合，亦即，不需溶劑。舉例而言，這些單體包括二環戊二烯，高環戊二烯寡聚合體，原冰片烯，原冰片二烯，4-烷基叉原片烯，二甲醇八氫化萘，二甲醇六氫化萘，這些單體與單環環烯

五、發明說明 (5)

的合成物以及這些化合物經取代之衍生物。較佳的環烯單體是二環戊二烯或是二環戊二烯與其他多環環烯單體的混合物，其比例為莫耳比1至99%的每一單體，最好是75至99%莫耳比的二環戊二烯。

下例中的成分與百分比若非特別指明，皆以重量為準。

這些例子中，乙基丙氧基鋁氯化物(EPAC)的製備，是以一當量的正-丙醇與一當量的二乙基鋁鹵化物(DEAC)反應而得。一氮氣噴霧的4"(10.2公分)聚合管，以萃取的(extracted)橡膠襯裡罩住且具有一填滿礦物油的噴水器，填入2.78毫升1.8M的DEAC甲苯溶液。加入6.85毫升乾燥甲苯。再加入0.37毫升的正-丙醇(小心地以注射器注入)。此時會快速地產生氣體，同時也會放熱。此溶液是0.5M的鋁，不須其他操作即可使用。

利用交錯連結的複分解聚合系統以進行塊狀模造(bulk molding)時，有兩項重要變因。當液態流初混合時，可觀察到一短暫的感應時間，接著反應開始，而黏度開始快速上升導致該物因太黏而無法打入模具中。此一時距稱為膠固時間。當膠固時間到達時，反應物必須已在模具中了。膠固時間後不久，當剩餘的聚合作用及大量的交錯連結發生時，溫度會急速上升。由混合至溫度達100°C的時間被稱為聚合作用時間(熟成時間)，雖然溫度會上升至175°C甚至更高。

五、發明說明 (b)

依此發明進行操作時，其他目前商業上實際運用的其他精製程序亦可使用。例如，加入添加物以減少未反應的單體數。也可加入填料或加強劑，以及抗氧化劑與安定劑。

添加物必須加入起始溶液，因為至少在DCPD的操作上，它們就不能加入聚合中的溶液中。添加物可加入觸媒流或活化劑流，亦可二者都加。添加物必須實質上不與觸媒或活化劑的成分起反應，而且必須不會抑制聚合作用的進行。若是添加物與觸媒組成物或活化劑組成物的反應是無法避免的，但基本上不會抑制聚合作用，那麼可先將添加物與單體混合製成第三溶液，再於聚合作用進行前立即將之與第一或(及)第二溶液相混合。若添加物是具有空隙的固態填料，且該空隙足以使混合液能在聚合作用進行前或進行時注入其間，則可在模具注入反應溶液之前先填入填料。

為了減少殘餘的單體含量，可加入少量的活性鹵素化合物，如三氯甲基甲苯，二氯二苯基甲烷，乙基三氯醋酸酯或異鄰苯二甲醯氯；亦可加入酸酐，如苯甲酸酐。

許多添加物可納入本發明的程序中，以增進或維持模造物的特性。例如填充物，顏料，抗氧化劑，輕安定劑(light stabilizers)，耐燃劑，巨分子修飾劑等。加強物質與填料作為添加物可以增加聚合物的彈性係數。如玻璃纖維，雲母，碳黑，矽灰石及其他類似物質皆可。

201762

五、發明說明 (7)

本發明中所製備的多數模造聚合物必須加入抗氧化劑。最好是事先就將酚或胺抗氧化劑加入溶液中。舉例而言，2,6-第三-丁基-對-甲酚，N,N-二苯基-對-苯二胺及四〔甲烯(3,5-二-第二-丁基-4-羥基肉桂酸鹽)〕-甲烷皆是抗氧化劑。

本發明之一些具體實施例中，將可溶於反應物流之預形之(performed)彈性物加入置換觸媒系統以增加聚合物的衝擊強度。彈性物可溶於任一反應物流，亦可同時溶入此二反應物流，添加量是重量百分比3至5%，以單體重為基準。典型的彈性物包括天然橡膠，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-苯乙烯三塊狀橡膠，不規則苯乙烯-丁二烯橡膠，苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯三塊狀橡膠，乙烯基-次丙烯基-二烯三聚合物(terpolymer)及腈橡膠。彈性物的用量取決於其分子量，並受限於最終反應物的黏度。含有彈性物的最終反應物流不能太黏，以至於無法進行混合。雖然彈性物可加於任一反應物流，但最好是兩邊都加。

下例中，聚合作用是在可噴氣的15×125毫米試管中進行，該試管以橡膠蓋塞住，再以電線(electrical ties)固定。使用前，可丟式的注射器與針頭須先噴氣處理，且只能使用一次。

以觸媒(B)及活化劑(A)組成物聚合時，在試管加入2.0

五、發明說明 (8)

ml的觸媒組成物。其次，插入一連接到數位溫度計的熱電偶。希望的起始溫度 ($33^{\circ}\text{C} \pm 2$) 可用加熱槍加熱達到。最後2.0毫升的活化劑組成物很快地注入，並用馬錶開始計時。激烈搖晃使充分混合。膠固時間 (t_{gel} , seconds) 的決定，是指將試管反轉時液體不會流動的時刻。熱成時間 (t_{100} , seconds) 則是指達到 100°C 的時間。只有在起始溫度高於 50°C 時，才有時會以達到 110°C 或 120°C 的時間為熱成時間。由於是放熱反應，溫度上升速率太高，故不同定義下的熱成時間其實差別很小。起始與最高溫度 (T_0 及 T_f) 皆被記下，以記錄放熱 (T_{exo})，即 T_0 與 T_f 的差。

例 1

本例以三丁烷錫氫化物 (TBTH) 作為觸媒活化劑。在氮大氣條件下，將一當量的 (WCl_6) 加入氮苯以製備 0.5M 觸媒溶液。接著，加入 0.25 當量的第三丁醇，1 當量的 2,6-二異丙烷基酚及 2 當量的戊二酮 (2,4-戊二酮)。形成可溶性的二異丙烷基酚 $\text{WCl}_6 / \text{WOCl}_4$ 複合物，乃離子藉性 DCPD 聚合觸媒之去活性而安定。此複合物溶入 DCPD 形成 0.0074M 的鈎濃度。

製備一系列具標準 TBTH 濃度 0.22M 在 DCPD 中的活化劑濃液。將不同量的乙基丙氧基鋁氫化物 (EPAC) 加入其中。

依上述一般聚合程序，以同量的觸媒與活化劑溶液進行一系列的聚合作用。錫對鈎的反應量比為 3/1。鋁對

五、發明說明 (9)

鎢的比則是 0.5 到 3.5，並量取聚合(熟成)時間。所得數據見表 1，又使用三辛烷基鋁與二辛烷基鋁碘化物之混合物為活化劑的控制(std)操作亦記錄於表 1。

表 1

Al / W	T _{exo}	t ₁₀₀	DCPD	% 膨潤
0.5	180	207	1.51	52.1
1.0	177	118	0.93	53.4
1.5	188	72	0.75	57.1
2.0	193	42	0.74	56.5
2.5	176	30	0.87	55.9
3.0	188	29	0.53	105.8
3.5	186	30	1.02	101.0
std	188	36	0.78	109.8

由上表，可知當鋁對鎢比例達到 2 之後，熟成時間達一實際點(practical point)，隨後則近乎保持不變。我們要指出，此一比例也是觸媒複合物中戊二酮對鎢的比例。由此表也可看出，當只使用 TBTH 或 EPAC 時，則只有很少或沒有活化發生。

例 2

使用相同的聚合技術，進行另一系列的聚合作用，其中 Al / W 比維持不變，而變化 Sn / W 的比例。此時，熟成時間隨著錫濃度的增大而減小，但聚合效率則隨錫濃度的增加而減少及正如殘餘 DCPD 的結果所指出的。數據見

五、發明說明 (10)

表 2。

表 2

Sn / W	T _{exo}	t ₁₀₀	DCPD	% Swell
3 / 1	188	43	1.28	53.9
6 / 1	176	31	9.29	47.5
10 / 1	159	27	13.32	48.6
2 / 1	191	39	1.90	43.9
1 / 1	195	67	0.62	39.1

例 3

為了表現出混合 TBTH / EPAC 觸媒系統對空氣的容許度，如例 1 的一系列 DCPD 聚合作用依次進行，其中 TBTH / EPAC 活化劑溶液最初在 0.25 莫耳 O₂ 每莫耳 Sn 的乾燥空氣下操作，其 DCPD 對 TBTH 的比維持在 1000 / 3 而改變 EPAC 濃度。將之與含觸媒組成物相結合，其中 DCPD / 鎢的比固定在 1000 / 1。所以，反應溶液的 DCPD / W / Sn 比例為 2000 / 1 / 3。聚合作用的進程序如上述，所得結果記於表 3。

五、發明說明 (11)

表 3

Al/Sn	Control		15 minutes*		72 hours*	
	t ₁₀₀	DCPD	T ₁₀₀	DCPD	t ₁₀₀	DCPD
0.5	207	1.51	373	2.76	497	3.22
1.0	118	0.93	170	0.94	251	1.41
1.5	72	0.75	80	0.95	260	1.88
2.0	42	0.74	66	0.74	160	1.35
2.5	30	0.87	33	0.82	148	1.02
3.0	29	0.53	33	0.56	124	0.76
3.5	30	1.02	38	0.74	94	1.52
std	36	0.78	58	0.55	7200	----

* (暴露至空氣後時間)

表 3 的數據中，所謂控制是指在暴露至空氣前即已使用活化劑的操作。"std"是傳統的不含 TBTH 與 EPAC 的活化劑，但其中含有 DCPD / 三辛烷基鋁 / 二辛烷基鋁碘化物 / 雙-2-甲氧基乙基醚，其比例為 1000 / 3 DCPD / A1

混合的活化劑對空氣抵抗力增加十分明顯。

比較實例

此例中，表現出僅使用 EPAC 或 TBTH 活化安定觸媒所得的不良活化結果。

所有聚合作用使用與例 1 製備的相同的觸媒，除了溶劑是甲苯，而酚是壬酚而非 2,6-二異丙基酚。最後單體對觸媒比是 2000 / 1。起始溫度是 $33 \pm 2^\circ\text{C}$ ，以下程序如

五、發明說明 (12)

例 1。結果見表 4，其中三丁烷基錫氫化物 (TBTH) 與乙基丙氧基鋁氫化物 (EPAC) 的數據是相對於鎢的莫耳比。

表 4

TBTH	EPAC	t_{gel}	t_{100}	T_{exo}	% 膠固	% swell	% DCPD
3	0	無 膠 固 或 聚 合					
3	3	5 秒	130	180°C	100	57	2.47
0	3	無 膠 固 或 聚 合*					

* 當加熱至 75°C，此混合物聚合約 1 小時，產生之聚合物膨脹 144% 而殘餘單體為 0.62%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 安定複分解觸媒之混合活化劑)

烷氧基烷基鋁鹵化物及烷基或芳香基錫化合物的組合，是用作安定複分解觸媒系統的活化劑，以進行二環戊二烯及其他多環環烯的聚合作用。

英文發明摘要(發明之名稱： MIXED ACTIVATORS FOR STABILIZED)
METATHESIS CATALYSTS

A combination of an alkoxyalkylaluminum halide and an alkyl or aryl tin compound is used as an activator for a stabilized metathesis catalyst system for the polymerization of dicyclopentadiene and other polycyclic cycloolefins.

附註：本案已向 美 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號：
1990年10月12日 596,263

201762

公告本

81.12.22

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

第 80107574 號「安定複分解觸媒之混合活化劑」專利案

(81年 12月 修正)

1. 一種用以安定複分解觸媒系統的活化劑組成物，其係由乙基丙氧鋁氯化物及三丁烷錫氫所構成，且乙基丙氧鋁氯化物與每莫耳三丁烷錫氫之莫耳比為 0.15 至 2 莫耳。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其特徵為該組成物以 1000 單位的二環戊二烯 / 1 單位三丁烷錫氫 / 0.15 至 2 單位乙基丙氧鋁氯化物之莫耳比例濃度溶解於二環戊二烯以進行二環戊二烯之模造反應。
3. 一種多環環烯的聚合方法，其中至少有一種反應物流要含多環環烯與一種複分解聚合觸媒，且至少有一種反應物流要含複分解聚合觸媒活化劑將所有反應物流合併再立即注入模具中，使聚合與模造作用在其中同時進行，觸媒是用已安定化不會離子聚合的鎢或鉬鹽，而活化劑是來自乙基丙氧鋁氯化物與三丁烷錫氫的混合物，且乙基丙氧鋁氯化物與每莫耳三丁烷錫氫之莫耳比為 0.15 至 2 莫耳。