

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 32/08

C08F 4/60



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410049561.7

[43] 公开日 2004年12月15日

[11] 公开号 CN 1554680A

[22] 申请日 1999.12.8

[21] 申请号 200410049561.7

分案原申请号 99815696.5

[30] 优先权

[32] 1998.12.9 [33] US [31] 60/111, 585

[71] 申请人 住友电木株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 A·拜尔 L·F·罗德斯

B·L·谷达尔 J·C·范德兰

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

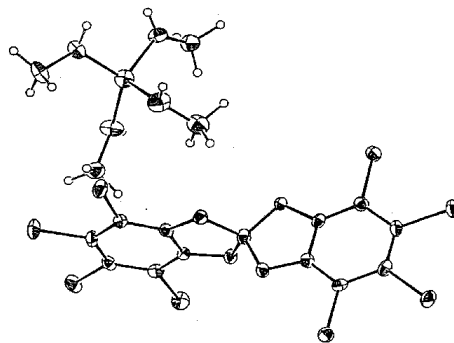
代理人 王 杰

权利要求书 16 页 说明书 141 页 附图 2 页

[54] 发明名称 降冰片烯型单体的模内加成聚合用
反应物组合物，及其交联加成聚合
物

[57] 摘要

公开了用于多环烯烃的模内加成聚合的反应物组合物，多环烯烃例如降冰片烯、甲基降冰片烯、乙基降冰片烯、丁基降冰片烯、或己基降冰片烯，1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-八氢-1, 4: 5, 8-二亚甲基萘、5, 5'-(1, 2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯、和1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 8b-八氢-1, 4: 5, 8-二亚甲基亚二苯基。聚合可在反应注射成型过程中进行，得到具有高玻璃化转变温度的热塑性和热固性聚合物模塑制品。



ISSN 1008-4274

1. 一种反应物组合物，包含多环烯烃单体和 10 族过渡金属前催化剂，其中所述多环烯烃单体含有一种含至少两个可聚合的降冰片烯型部分的多官能多环烯烃。

2. 权利要求 1 的反应物组合物，其中所述前催化剂选自



其中 M 代表 10 族过渡金属；R' 代表阴离子性烃基配体；L' 代表 15 族中性给电子配体；A' 是阴离子性离去基团；x 是 1 或 2。

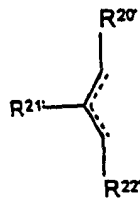
3. 权利要求 2 的反应物组合物，其中 M 选自镍、钯和铂。

4. 权利要求 2 的反应物组合物，其中 R' 选自氢；直链和支链 C₁-C₂₀ 烷基；直链和支链 C₂-C₂₀ 烯基；烯丙基配体及其正则形式；取代和未取代的 C₅-C₁₀ 环烷基；取代和未取代的 C₆-C₁₅ 环烯基；取代和未取代的 C₇-C₃₀ 芳烷基；取代和未取代的 C₆-C₃₀ 芳基；C₆-C₃₀ 含杂原子的芳基；其中所述杂原子选自硫、氧、氮、磷，其中上述基团中的取代基选自直链或支链 C₁-C₅ 烷基、直链或支链 C₁-C₅ 卤代烷基、直链或支链 C₂-C₅ 烯基、卤代烯基、卤素，以及任选地被直链或支链 C₁-C₅ 烷基、直链或支链 C₁-C₅ 卤代烷基和卤素取代的苯基；和选自下式的含烃基的配体：



其中每个配体与 10 族金属形成金属环或含杂原子的金属环，其中 d' 代表 3-10 的整数，X→ 代表与 10 族金属中心配位的烯基或含杂原子的部分。

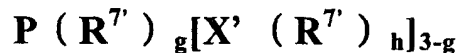
5. 权利要求 4 的反应物组合物，其中所述烯丙基配体由下式表示：



其中 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 各自独立地代表氢、卤素、直链和支链 C_1 - C_5 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、直链和支链 C_2 - C_5 烯基、 C_6 - C_{30} 芳基、 C_7 - C_{30} 芳烷基，上述基团各自任选地被取代基所取代，其中取代基选自直链和支链 C_1 - C_5 烷基、直链和支链 C_1 - C_5 卤代烷基、卤素，以及任选地被直链和支链 C_1 - C_5 烷基、直链和支链 C_1 - C_5 卤代烷基和卤素取代的苯基；任何两个 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 可以与和其连接的碳原子连接形成环状或多环，各自任选地被直链或支链 C_1 - C_5 烷基、直链或支链 C_1 - C_5 卤代烷基和卤素取代。

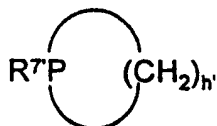
6. 权利要求 2 的反应物组合物，其中所述 15 族给电子配体选自胺、吡啶、膦、腈以及含有机磷的化合物。

7. 权利要求 6 的反应物组合物，其中所述含有机磷的配体选自下式的化合物：



其中 X' 是氧、硫、氮或硅； g 是 0、1、2 或 3； h 是 1、2 或 3，前提是当 X' 是硅原子时， h 是 3，当 X' 是氧或硫原子时， h 是 1，当 X' 是氮原子时， h 是 2； R^7 独立地选自氢、直链和支链 C_1 - C_{10} 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、直链和支链 C_1 - C_{10} 烷氧基、烯丙基、直链和支链 C_2 - C_{10} 烯基、 C_6 - C_{12} 芳基、 C_6 - C_{12} 芳氧基、 C_6 - C_{12} 芳基硫化物、 C_7 - C_{18} 芳烷基、环醚和硫醚，三（直链和支链 C_1 - C_{10} 烷基）甲硅烷基、三（ C_6 - C_{12} 芳基）甲硅烷基、三（直链和支链 C_1 - C_{10} 烷氧基）甲硅烷基、三芳氧基甲硅烷基，三（直链和支链 C_1 - C_{10} 烷基）甲硅烷氧基，以及三（ C_6 - C_{12} 芳基）甲硅烷氧基，其中上述每个基团可任选地被直链或支链 C_1 - C_5 烷基、直链或支链 C_1 - C_5 卤代烷基、 C_1 - C_5 烷氧基和卤素及其组合取代；当 g 是 0 且 X' 是氧时，任何两个或 3 个 R^7 可一起与和其连接的氧

原子形成环状部分；当 g 是 3 时，任何两个 R^7 可与和其连接的磷原子代表下式的磷杂环：



其中 R^7 如上定义， h' 是 4-11 的整数。

8. 权利要求 7 的反应物组合物，其中 g 是 3，且 R^7 独立地选自氢、直链和支链 C_1 - C_{10} 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、直链和支链 C_1 - C_{10} 烷氧基、烯丙基、直链和支链 C_2 - C_{10} 烯基、 C_6 - C_{12} 芳基、和 C_6 - C_{12} 芳氧基。

9. 权利要求 6 的反应物组合物，其中所述含有机磷的配体是一种磷，选自三甲基磷、三乙基磷、三正丙基磷、三异丙基磷、三正丁基磷、三仲丁基磷、三异丁基磷、三叔丁基磷、三环戊基磷、三烯丙基磷、三环己基磷、三苯基磷、三萘基磷、三对甲苯基磷、三邻甲苯基磷、三间甲苯基磷、三苄基磷、三（对-三氟甲基苯基）磷、三（三氟甲基）磷、三（对-氟苯基）磷、三（对-三氟甲基苯基）磷、烯丙基二苯基磷、苄基二苯基磷、二（2-呋喃基）磷、二（4-甲氧基苯基）苯基磷、二（4-甲基苯基）磷、二（3,5-二（三氟甲基）苯基）磷、叔丁基二（三甲基甲硅烷基）磷、叔丁基二苯基磷、环己基二苯基磷、二烯丙基苯基磷、二苄基磷、二丁基苯基磷、二丁基磷、二叔丁基磷、二环己基磷、二乙基苯基磷、二叔丁基磷、二甲基苯基磷、二甲基（三甲基甲硅烷基）磷、二苯基磷、二苯基丙基磷、二苯基（对-甲苯基）磷、二苯基（三甲基甲硅烷基）磷、二苯基乙烯基磷、二乙烯基苯基磷、乙基二苯基磷、（2-甲氧基苯基）甲基苯基磷、三正辛基磷、三（3,5-二（三氟甲基）苯基）磷、三（3-氟苯基）磷、三（4-氟苯基）磷、三（2,6-二甲氧基苯基）磷、三（3-氟苯基）磷、三（2-呋喃基）磷、三（2-甲氧基苯基）磷、三（3-甲氧基苯基）磷、三（4-甲氧基苯基）磷、三（3-甲氧基丙基）磷、三（2-噻吩基）磷、三（2,4,6-三甲基苯

基)膦、三(三甲基甲硅烷基)膦、异丙基二苯基膦、二环己基苯基膦、(+)-新盖基二苯基膦、三苄基膦、二苯基(2-甲氧基苯基)膦、二苯基(五氟苯基)膦、二(五氟苯基)苯基膦、以及三(五氟苯基)膦。

10. 权利要求 2 的反应物组合物, 其中所述不稳定的中性给电子配体选自 DMF、DMSO、环辛二烯、水、氯化烷烃、醇、醚、酮、腈、芳烃、氧化膦、有机碳酸酯和酯类。

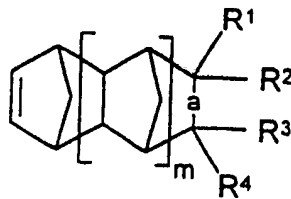
11. 权利要求 2 的反应物组合物, 其中所述阴离子性离去基团选自卤素、硝酸盐、三氟甲磺酸盐、三氟甲磺酰亚胺、三氟乙酸盐、甲苯磺酸盐、 AlBr_4^- 、 AlF_4^- 、 AlCl_4^- 、 $\text{AlF}_3\text{O}_3\text{SCF}_3^-$ 、 AsCl_6^- 、 SbCl_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 HSO_4^- 、羧酸盐、乙酸盐、乙酰丙酮化物、碳酸盐、铝酸盐和硼酸盐, 烃基和卤代烃基, 选自氢化物、直链和支链 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基、直链和支链 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 卤代烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 环烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 卤代环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基、和 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 卤代芳基, 其中所述卤代烷基和卤代芳基被卤素基团单取代或多取代, 卤素选自溴、氯、氟和碘。

12. 权利要求 2 的反应物组合物, 其中所述前催化剂选自以下化合物:

- 二(三异丙基膦)(氢化)氯化钯,
- 二(三异丙基膦)(氢化)钯硝酸盐,
- 二(三异丙基膦)(氢化)钯三氟甲磺酸盐,
- (烯丙基)钯(三异丙基膦)氯化物,
- (甲代烯丙基)钯(三异丙基膦)氯化物,
- (巴豆基)钯(三异丙基膦)氯化物,
- (烯丙基)钯(三异丙基膦)三氟乙酸盐,
- (1,1-二甲基- π -烯丙基(三异丙基膦)钯三氟乙酸盐,
- (2-氟烯丙基)钯(三异丙基膦)三氟乙酸盐,
- (烯丙基)钯(三异丙基膦)三氟甲磺酸盐,
- (巴豆基)钯(三异丙基膦)三氟甲磺酸盐,
- (甲代烯丙基)钯(三异丙基膦)三氟甲磺酸盐,

(烯丙基)钨(三异丙基膦)三氟甲磺酰亚胺,
 (甲代烯丙基)钨(三异丙基膦)三氟甲磺酰亚胺,
 二(三环己基膦)(氢化)氯化钨,
 二(三环己基膦)(氢化)钨硝酸盐,
 二(三环己基膦)(氢化)钨三氟乙酸盐,
 二(三环己基膦)(氢化)钨甲酸盐,
 (烯丙基)钨(三环己基膦)氯化物,
 (甲代烯丙基)钨(三环己基膦)氯化物,
 (烯丙基)钨(三环己基膦)三氟乙酸盐,
 (烯丙基)钨(三环己基膦)三氟甲磺酸盐,
 (甲代烯丙基)钨(三环己基膦)三氟甲磺酸盐,
 (巴豆基)钨(三环己基膦)三氟甲磺酸盐,
 (甲代烯丙基)钨(三环己基膦)三氟甲磺酰亚胺,
 (烯丙基)钨(三环己基膦)对-甲苯磺酸盐,
 (烯丙基)钨(三环己基膦)三氟甲磺酰亚胺,
 (烯丙基)钨(三环戊基膦)氯化物,
 (甲代烯丙基)钨(三环戊基膦)氯化物,
 (巴豆基)钨(三环戊基膦)三氟甲磺酸盐,
 (烯丙基)钨(三环戊基膦)三氟甲磺酸盐,
 (甲代烯丙基)钨(三环戊基膦)三氟甲磺酸盐,
 (烯丙基)钨(三环戊基膦)三氟甲磺酰亚胺,
 (甲代烯丙基)钨(三环戊基膦)三氟甲磺酰亚胺,
 (烯丙基)钨(三异丙基膦)C₆F₅,
 (烯丙基)钨(三环己基膦)C₆F₅, 和
 [(烯丙基)钨(HOCH₃)(三异丙基膦)][B(O₂-3,4,5,6-Cl₄C₆)₂].

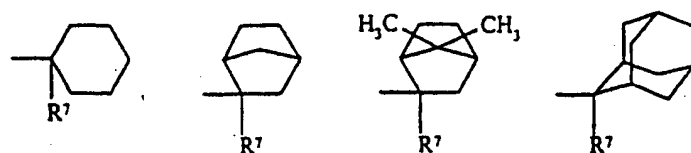
13. 权利要求 1 的反应物组合物, 其中所述多环烯烃单体组合物包括选自下式化合物的单体:



其中“a”代表单键或双键；m是0-5的整数；当“a”是双键时，R¹、R²之一和R³、R⁴之一不存在；R¹至R⁴独立地代表氢、取代和未取代的直链和支链C₁-C₁₀烷基、直链和支链C₁-C₁₀卤代烷基、取代和未取代的直链和支链C₂-C₁₀烯基、直链和支链C₂-C₁₀卤代烯基、取代和未取代的直链和支链C₂-C₁₀炔基、取代和未取代的C₄-C₁₂环烷基、取代和未取代的C₄-C₁₂卤代环烷基、取代和未取代的C₄-C₁₂环烯基、取代和未取代的C₄-C₁₂卤代环烯基、取代和未取代的C₆-C₁₂芳基、取代和未取代的C₆-C₁₂卤代芳基和取代和未取代的C₇-C₂₄芳烷基，R¹和R²或R³和R⁴可在一起表示C₁-C₁₀亚烷基、-(CH₂)_nC(O)NH₂、-(CH₂)_nC(O)Cl、-(CH₂)_n-C(O)OR⁵、-(CH₂)_n-OR⁵、-(CH₂)_n-OC(O)R⁵、-(CH₂)_n-C(O)R⁵、-(CH₂)_n-OC(O)OR⁵、-(CH₂)_nSiR⁵、-(CH₂)_nSi(OR⁵)₃、-(CH₂)_nC(O)OR⁶、和下面的基团：



其中n独立地代表0-10的整数，R⁵独立地代表氢、直链和支链C₁-C₁₀烷基、直链和支链C₂-C₁₀烯基、直链和支链C₂-C₁₀炔基、C₅-C₁₂环烷基、C₆-C₁₄芳基和C₇-C₂₄芳烷基；R⁶代表选自-C(CH₃)₃、-Si(CH₃)₃、-CH(R⁷)OCH₂CH₃、-CH(R⁷)OC(CH₃)₃、二环丙基甲基、二甲基环丙基甲基、或以下环状基团的部分：





其中 R^7 代表氢或直链或支链 (C_1-C_5) 烷基; R^1 和 R^4 一起与和它们连接的两个环碳原子可代表取代或未取代的含 4-30 个环碳原子的脂环族基团, 取代或未取代的含 6-18 个环碳原子的芳基, 或其组合; R^1 和 R^4 可一起形成二价桥接基团 $-C(O)-Q-(O)-C-$, 其中当该基团与和其连接的两个环碳原子形成五元环, 其中 Q 代表氧原子或基团 $N(R^8)$, 且 R^8 选自氢、卤素、直链和支链 C_1-C_{10} 烷基和 C_6-C_{18} 芳基。

14. 权利要求 1 的反应物组合物, 其中所述组合物进一步含有速率调节剂, 选自水、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二乙醚、甲基-叔丁基醚、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、三甲基磷、三乙基磷、三丁基磷、三(邻-甲苯基)磷、三叔丁基磷、三环戊基磷、三环己基磷、三异丙基磷、三辛基磷、三苯基磷、三(五氟苯基)磷、甲基二苯基磷、二甲基苯基磷、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙基酯、亚磷酸三异丙基酯、二苯基次磷酸乙酯、亚磷酸三丁基酯、亚磷酸三苯基酯、苯基磷酸二乙酯、三苄基磷、2-环己酮、三苯基氧化磷, 及其混合物。

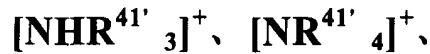
15. 一种反应物组合物, 包含多环烯烃单体和下式的活化剂盐, 其中所述多环烯烃单体含有一种含至少两个可聚合的降冰片烯型部分的多官能多环烯烃:



其中 C 代表质子、碱土金属阳离子、过渡金属阳离子或含有机基团的阳离子, L^z 是不稳定的中性给电子配体, WCA 是弱配位反阴离子, z 是 0-8 的整数, b 和 d 分别代表阳离子配合物和弱配位反阴离子配合物用于平衡整个盐配合物的电荷所需的个数。

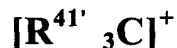
16. 权利要求 15 的反应物组合物, 其中所述 I 族元素阳离子选自质子、锂、钠和钾; 所述 II 族金属阳离子选自铍、镁、钙、锶和钡; 所述过渡金属阳离子选自锌、银和铈; 所述有机基团阳离子选自铵、磷、碳磷和甲硅烷基磷阳离子。

17. 权利要求 16 的反应物组合物, 其中所述铵阳离子选自下式的化合物:



其中, $\text{R}^{41'}$ 独立地代表烷基、甲硅烷基烷基或全氟二价碳基, 各自含有 1-24 个碳原子。

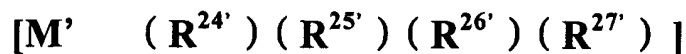
18. 权利要求 16 的反应物组合物, 其中所述碳鎓阳离子选自下式的化合物:



其中, $\text{R}^{41'}$ 独立地代表烷基、甲硅烷基烷基或全氟二价碳基, 各自含有 1-24 个碳原子。

19. 权利要求 15 的反应物组合物, 其中所述弱配位反阴离子选自硼酸盐、铝酸盐、硼苯阴离子、碳硼烷阴离子和卤代碳硼烷阴离子。

20. 权利要求 19 的反应物组合物, 其中所述弱配位阴离子是下式的硼酸盐或铝酸盐:



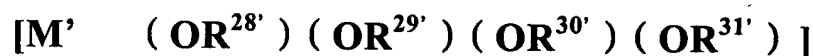
其中 M' 是硼或铝, $\text{R}^{24'}$ 、 $\text{R}^{25'}$ 、 $\text{R}^{26'}$ 和 $\text{R}^{27'}$ 独立地代表氟、直链和支链 C_1 - C_{10} 烷基、直链和支链 C_1 - C_{10} 烷氧基、直链和支链 C_3 - C_5 卤化烯基、直链和支链 C_3 - C_{12} 三烷基甲硅烷氧基、 C_{18} - C_{36} 三芳基甲硅烷氧基、取代和未取代的 C_6 - C_{30} 芳基、取代和未取代的 C_6 - C_{30} 芳氧基, 其中 $\text{R}^{24'}$ 至 $\text{R}^{27'}$ 不能同时都表示烷氧基或同时表示芳氧基, 且其中所述芳基和芳氧基被取代时可以是单取代或多取代的, 且所述取代基独立地选自直链和支链 C_1 - C_5 烷基、直链和支链 C_1 - C_5 卤代烷基、直链和支链 C_1 - C_5 烷氧基、直链和支链 C_1 - C_5 卤代烷氧基、直链和支链 C_1 - C_{12} 三烷基甲硅烷基、 C_6 - C_{18} 三芳基甲硅烷基, 以及卤素选自氟、溴和碘。

21. 权利要求 20 的反应物组合物, 其中所述硼酸盐选自四(五氟苯基)硼酸盐、四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸盐、四(2-氟代苯基)硼酸盐、四(3-氟代苯基)硼酸盐、四(4-氟代苯基)硼酸盐、四(3,5-二氟苯基)硼酸盐、四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐、四(3,4,5,6-四氟苯基)硼酸盐、四(3,4,5-三氟苯基)硼酸盐、甲基三(全氟苯基)

硼酸盐、乙基三(全氟苯基)硼酸盐、苯基三(全氟苯基)硼酸盐、四(1,2,2-三氟亚乙基)硼酸盐、四(4-三异丙基甲硅烷基四氟苯基)硼酸盐、四(4-二甲基-叔丁基甲硅烷基四氟苯基)硼酸盐、(三苯基甲硅烷氧基)三(五氟苯基)硼酸盐、(辛氧基)三(五氟苯基)硼酸盐、四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]硼酸盐、四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸盐、以及四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸盐。

22. 权利要求 20 的反应物组合物, 其中所述铝酸盐选自四(五氟苯基)铝酸盐、三(九氟二苯基)氟铝酸盐、(辛氧基)三(五氟苯基)铝酸盐、四(3,5-二(三氟甲基)苯基)铝酸盐、以及甲基三(五氟苯基)铝酸盐。

23. 权利要求 19 的反应物组合物, 其中所述弱配位阴离子是下式的硼酸盐或铝酸盐:



其中 M' 是硼或铝, $R^{28'}$ 、 $R^{29'}$ 、 $R^{30'}$ 和 $R^{31'}$ 独立地代表直链和支链 C_1-C_{10} 烷基、直链和支链 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{10} 卤代链烯基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基、和取代和未取代的 C_7-C_{30} 芳烷基, 前提是 $R^{28'}$ 至 $R^{31'}$ 中的至少三个必须含有含卤素的取代基; $OR^{28'}$ 和 $OR^{29'}$ 可在一起形成由 $-O-R^{32'}$ $-O-$ 表示的螯合取代基, 其中氧原子与 M' 键接, 且 $R^{32'}$ 是二价基团, 选自取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基以及取代和未取代的 C_7-C_{30} 芳烷基; 其中所述芳基和芳烷基被取代时可以单取代或多取代, 且所述取代基独立地选自直链和支链 C_1-C_5 烷基、直链和支链 C_1-C_5 卤代烷基、直链和支链 C_1-C_5 烷氧基、直链和支链 C_1-C_5 卤代烷氧基、直链和支链 C_1-C_{12} 三烷基甲硅烷基、 C_6-C_{18} 三芳基甲硅烷基, 以及卤素选自氯、溴和氟。

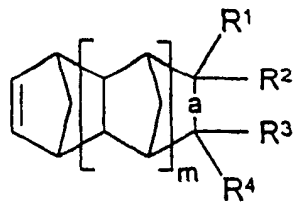
24. 权利要求 23 的反应物组合物, 其中所述硼酸盐选自 $[B(O_2C_6F_4)_2]^-$ 、 $[B(OC(CF_3)_2(CH_3))_4]^-$ 、 $[B(OC(CF_3)_2H)_4]^-$ 、 $[B(OC(CF_3)_2(CH_3)H)_4]^-$ 、和 $[B(OCH_2(CF_3))_4]^-$ 。

25. 权利要求 23 的反应物组合物, 其中所述铝酸盐选自 $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph})_4]^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3)_4]^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4]^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4]^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}i\text{-Pr})_4]^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-叔丁基})_4]^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-SiMe}_3)_4]^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4]^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(CF}_3)_2\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4]^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_4]^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CF}_3)_3)_4]^-$ 和 $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 。

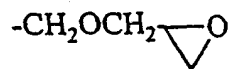
26. 权利要求 15 的反应物组合物, 其中所述活化剂盐选自
 四(五氟苯基)硼酸锂,
 四(五氟苯基)硼酸钠,
 (二乙基醚)四(五氟苯基)硼酸锂,
 (二乙基醚)_{2.5}四(五氟苯基)硼酸锂,
 三(异丙醇)四(五氟苯基)硼酸锂,
 四(甲醇)四(五氟苯基)硼酸锂,
 四(五氟苯基)硼酸银,
 三(甲苯)四(五氟苯基)硼酸银,
 三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐,
 N,N-二甲基苯胺镉四(五氟苯基)硼酸盐,
 四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸锂,
 四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠,
 N,N-二甲基苯胺镉四[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼酸盐,
 四[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼酸银,
 三(甲苯)四[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼酸银,
 四[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼酸铯, $\text{LiB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2$, $\text{LiB}(\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph})_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}i\text{-Pr})_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CF}_3)_3)_4$ 和 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 。

27. 权利要求 15 的反应物组合物, 其中所述多环烯烃单体组合物

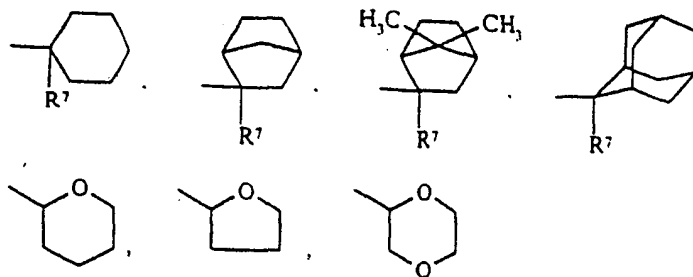
包括选自下式化合物的单体:



其中“a”代表单键或双键；m是0-5的整数；当“a”是双键时，R¹、R²之一和R³、R⁴之一不存在；R¹至R⁴独立地代表氢、取代和未取代的直链和支链C₁-C₁₀烷基、直链和支链C₁-C₁₀卤代烷基、取代和未取代的直链和支链C₂-C₁₀烯基、直链和支链C₂-C₁₀卤代烯基、取代和未取代的直链和支链C₂-C₁₀炔基、取代和未取代的C₄-C₁₂环烷基、取代和未取代的C₄-C₁₂卤代环烷基、取代和未取代的C₄-C₁₂环烯基、取代和未取代的C₄-C₁₂卤代环烯基、取代和未取代的C₆-C₁₂芳基、取代和未取代的C₆-C₁₂卤代芳基和取代和未取代的C₇-C₂₄芳烷基，R¹和R²或R³和R⁴可在一起表示C₁-C₁₀亚烷基、-(CH₂)_nC(O)NH₂、-(CH₂)_nC(O)Cl、-(CH₂)_n-C(O)OR⁵、-(CH₂)_n-OR⁵、-(CH₂)_n-OC(O)R⁵、-(CH₂)_n-C(O)R⁵、-(CH₂)_n-OC(O)OR⁵、-(CH₂)_nSiR⁵、-(CH₂)_nSi(OR⁵)₃、-(CH₂)_nC(O)OR⁶、和下面的基团：

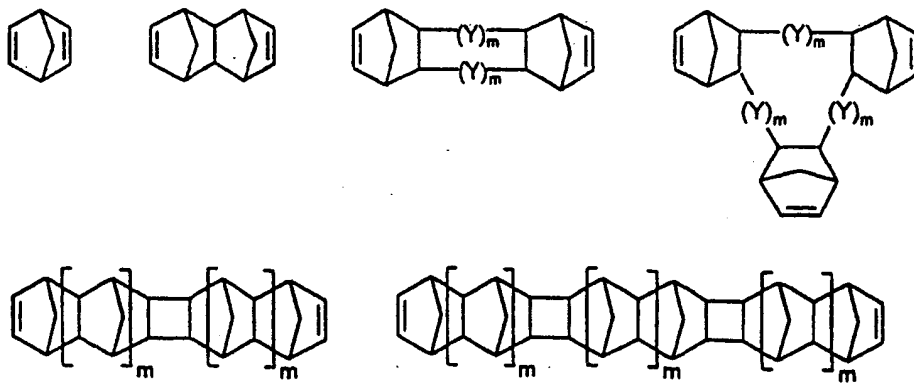


其中n独立地代表0-10的整数，R⁵独立地代表氢、直链和支链C₁-C₁₀烷基、直链和支链C₂-C₁₀烯基、直链和支链C₂-C₁₀炔基、C₅-C₁₂环烷基、C₆-C₁₄芳基和C₇-C₂₄芳烷基；R⁶代表选自-C(CH₃)₃、-Si(CH₃)₃、-CH(R⁷)OCH₂CH₃、-CH(R⁷)OC(CH₃)₃、二环丙基甲基、二甲基环丙基甲基、或以下环状基团的部分：



其中 R^7 代表氢或直链或支链 (C_1-C_5) 烷基; R^1 和 R^4 一起与和它们连接的两个环碳原子可代表取代或未取代的含 4-30 个环碳原子的脂环族基团, 取代或未取代的含 6-18 个环碳原子的芳基, 或其组合; R^1 和 R^4 可一起形成二价桥接基团 $-C(O)-Q-(O)C-$, 其中当该基团与和其连接的两个环碳原子形成五元环, 其中 Q 代表氧原子或基团 $N(R^8)$, 且 R^8 选自氢、卤素、直链和支链 C_1-C_{10} 烷基和 C_6-C_{18} 芳基。

28. 权利要求 26 的反应物组合物, 其中所述多环烯烃组合物包含选自下式化合物的单体:



及其混合物, 其中 Y 代表 $(-CH_2-)$ 基团, m 独立地代表 0-5 的整数, 且当 m 是 0 时, Y 代表单键。

29. 权利要求 27 的反应物组合物, 其中所述多官能多环烯烃单体的存在量在多环烯烃单体组合物总量的 0.25-99.75 摩尔%范围内。

30. 权利要求 15 的反应物组合物, 其中所述组合物进一步含有速率调节剂, 选自水、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二乙醚、甲基-叔丁基醚、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、三甲基胺、三乙基胺、三丁基

膦、三(邻-甲苯基)膦、三叔丁基膦、三环戊基膦、三环己基膦、三异丙基膦、三辛基膦、三苯基膦、三(五氟苯基)膦、甲基二苯基膦、二甲基苯基膦、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙基酯、亚磷酸三异丙基酯、二苯基次膦酸乙酯、亚磷酸三丁基酯、亚磷酸三苯基酯、苯基膦酸二乙酯、三苄基膦、2-环己酮、三苯基氧化膦, 及其混合物。

31. 一种盐组合物, 包含下式的化合物:



其中 C 代表锂或钠, L'' 是醇, z 是 2-8 的整数, WCA 是弱配位反阴离子。

32. 权利要求 31 的盐组合物, 其中所述醇由式 $R^9'OH$ 表示, 其中 R^9' 代表直链和支链 C_1-C_{20} 烷基、直链和支链 C_1-C_{20} 卤代烷基、取代和未取代的 C_3-C_{20} 环烷基、取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳基, 取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳烷基, 以及取代和未取代的降冰片烯基, 其中所述取代基团中的取代基独立地选自直链和支链 C_1-C_{12} 烷基、直链和支链 C_1-C_5 卤代烷基、直链和支链 C_1-C_5 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基, 以及选自氯、溴和氟的卤素。

33. 权利要求 32 的盐组合物, 其中所述醇选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇和 5-降冰片烯-2-甲醇。

34. 权利要求 31 的盐组合物, 其中所述弱配位反阴离子选自硼酸盐或铝酸盐。

35. 权利要求 34 的盐组合物, 其中所述弱配位阴离子是下式的硼酸盐或铝酸盐:



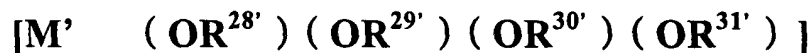
其中 M' 是硼或铝, $R^{24'}$ 、 $R^{25'}$ 、 $R^{26'}$ 和 $R^{27'}$ 独立地代表氟、直链和支链 C_1-C_{10} 烷基、直链和支链 C_1-C_{10} 烷氧基、直链和支链 C_3-C_5 卤化烯基、直链和支链 C_3-C_{12} 三烷基甲硅烷氧基、 $C_{18}-C_{36}$ 三芳基甲硅烷氧基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳氧基, 其中 $R^{24'}$ 至 $R^{27'}$ 不能同时都表示烷氧基或同时表示芳氧基, 且其中所述芳基和芳氧基被取代时可以是单取代或多取代的, 且所述取代基独立地

选自直链和支链 C₁-C₅ 烷基、直链和支链 C₁-C₅ 卤代烷基、直链和支链 C₁-C₅ 烷氧基、直链和支链 C₁-C₅ 卤代烷氧基、直链和支链 C₁-C₁₂ 三烷基甲硅烷基、C₆-C₁₈ 三芳基甲硅烷基，以及卤素选自氟、溴和碘。

36. 权利要求 35 的盐组合物，其中所述硼酸盐选自四(五氟苯基)硼酸盐、四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸盐、四(2-氟代苯基)硼酸盐、四(3-氟代苯基)硼酸盐、四(4-氟代苯基)硼酸盐、四(3,5-二氟苯基)硼酸盐、四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐、四(3,4,5,6-四氟苯基)硼酸盐、四(3,4,5-三氟苯基)硼酸盐、甲基三(全氟苯基)硼酸盐、乙基三(全氟苯基)硼酸盐、苯基三(全氟苯基)硼酸盐、四(1,2,2-三氟亚乙基)硼酸盐、四(4-三异丙基甲硅烷基四氟苯基)硼酸盐、四(4-二甲基-叔丁基甲硅烷基四氟苯基)硼酸盐、(三苯基甲硅烷氧基)三(五氟苯基)硼酸盐、(辛氧基)三(五氟苯基)硼酸盐、四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]硼酸盐、四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸盐、以及四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸盐。

37. 权利要求 35 的盐组合物，其中所述铝酸盐选自四(五氟苯基)铝酸盐、三(九氟二苯基)氟铝酸盐、(辛氧基)三(五氟苯基)铝酸盐、四(3,5-二(三氟甲基)苯基)铝酸盐、以及甲基三(五氟苯基)铝酸盐。

38. 权利要求 34 的盐组合物，其中所述弱配位阴离子是下式的硼酸盐或铝酸盐：



其中 M' 是硼或铝，R^{28'}、R^{29'}、R^{30'} 和 R^{31'} 独立地代表直链和支链 C₁-C₁₀ 烷基、直链和支链 C₁-C₁₀ 卤代烷基、C₂-C₁₀ 卤代链烯基、取代和未取代的 C₆-C₃₀ 芳基、和取代和未取代的 C₇-C₃₀ 芳烷基，前提是 R^{28'} 至 R^{31'} 中的至少三个必须含有含卤素的取代基；OR^{28'} 和 OR^{29'} 可在一起形成由 -O-R^{32'} -O- 表示的螯合取代基，其中氧原子与 M' 键接，且 R^{32'} 是二价基团，选自取代和未取代的 C₆-C₃₀ 芳基以及取代和

未取代的 C₇-C₃₀ 芳烷基；其中所述芳基和芳烷基被取代时可以单取代或多取代，且所述取代基独立地选自直链和支链 C₁-C₅ 烷基、直链和支链 C₁-C₅ 卤代烷基、直链和支链 C₁-C₅ 烷氧基、直链和支链 C₁-C₅ 卤代烷氧基、直链和支链 C₁-C₁₂ 三烷基甲硅烷基、C₆-C₁₈ 三芳基甲硅烷基，以及卤素选自氯、溴和氟。

39. 权利要求 38 的盐组合物，其中所述硼酸盐选自 [B(O₂C₆F₄)₂]⁻、[B(OC(CF₃)₂(CH₃))₄]⁻、[B(OC(CF₃)₂H)₄]⁻、[B(OC(CF₃)₂(CH₃)H)₄]⁻、和 [B(OCH₂(CF₃))₄]⁻。

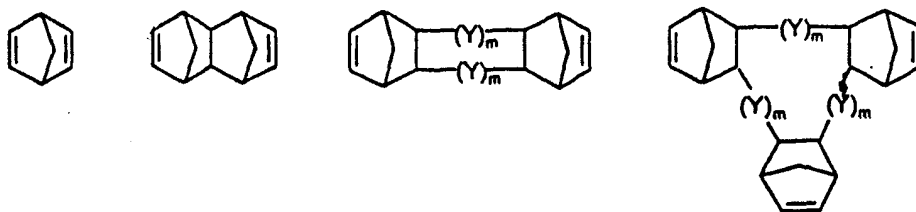
40. 权利要求 38 的盐组合物，其中所述铝酸盐选自 [Al(OC(CF₃)₂Ph)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂C₆H₄-4-CH₃)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)(CH₃)H)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂H)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂C₆H₄-4-*i*-Pr)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂C₆H₄-4-叔丁基)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂C₆H₄-4-SiMe₃)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂C₆H₄-4-Si-*i*-Pr₃)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂C₆H₂-2,6-(CF₃)₂-4-Si-*i*-Pr₃)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂C₆H₃-3,5-(CF₃)₂)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂C₆H₂-2,4,6-(CF₃)₃)₄]⁻和 [Al(OC(CF₃)₂C₆F₅)₄]⁻。

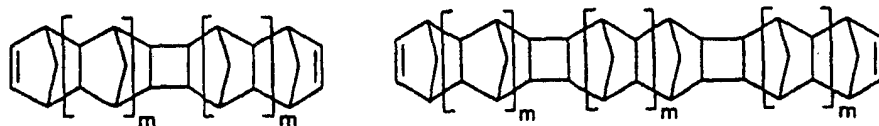
41. 权利要求 31 的盐组合物，选自三（异丙醇）四（五氟苯基）硼酸锂，和四（甲醇）四（五氟苯基）硼酸锂。

42. 一种交联的加成聚合物，由含有一种含一个可聚合的降冰片烯型部分的多环烯烃和一种含至少两个可聚合的降冰片烯型部分的多官能多环烯烃的单体混合物聚合得到。

43. 权利要求 42 的交联的加成聚合物，其中所述单体混合物含有 0.25-99.75 摩尔%的多官能多环烯烃单体。

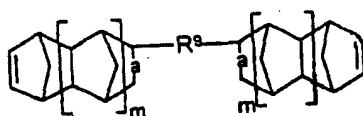
44. 权利要求 42 的交联的加成聚合物，其中多官能多环烯烃单体包括选自下式化合物的单体：





及其混合物，其中 Y 代表 $(-\text{CH}_2-)$ 基团，m 独立地代表 0-5 的整数，且当 m 是 0 时，Y 代表单键。

45. 权利要求 42 的交联的加成聚合物，其中所述多官能多环烯烃单体选自下式的化合物：



其中“a”独立地代表单键或双键；m 独立地是 0-5 的整数， R^9 是选自二价烃基和二价醚基的二价基团。

46. 权利要求 45 的交联的加成聚合物，其中所述烃基选自 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 亚烷基和二价芳族基团。

47. 权利要求 45 的交联的加成聚合物，其中所述二价醚基选自式 $-\text{R}^{10}\text{-O-R}^{10}-$ 的基团，其中 R^{10} 代表烃基。

48. 权利要求 47 的交联的加成聚合物，其中 R^{10} 独立地选自 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 亚烷基、二价芳族基团、及其组合。

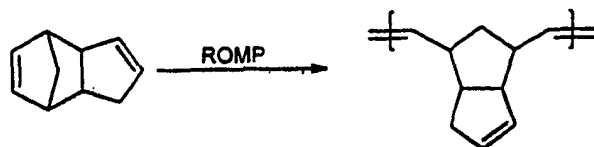
降冰片烯型单体的模内加成聚合用反应物组合物，
及其交联加成聚合物

发明领域

本发明涉及镍和钨催化剂，该催化剂能经由加成聚合使多环烯烃聚合得到饱和的高玻璃化温度的聚合物。饱和聚合物可作为热塑性或热固性材料制备，具有改进的抗氧化性、高温性能，以及比通过开环易位聚合制备的环状聚合物更好的老化后的力学性能。

发明背景

通过开环易位聚合 (ROMP) 制备热固性环烯烃聚合物是聚合物领域中较新近的发展。通过能进行易位聚合的多环烯烃单体在亚烷基配合物存在下开环进行聚烯烃的反应注射成型 (RIM) 是多环烯烃化学的特别重要的方面。例如，Klosiewicz (美国专利 4,400,340 和 4,520,181) 讨论了一种方法，其中通过组合多种反应物单体料流来制备聚二环戊二烯。Klosiewicz 公开了通过双料流反应注射成型技术从二聚环戊二烯制备 ROMP 聚合物，其中一种料流包括“前催化剂”，第二种料流包括“前催化剂活化剂”或“活化剂”。单体反应物料流在混合头中混合，其中前催化剂和活化剂产生活性易位催化剂。活性催化剂/单体混合物立即注入模具内，在数秒内，发生聚合，形成模具形状的固体制品。尽管这种易位催化剂在多环烯烃的聚合中很有效，但是初始单体的不饱和特性保留在聚合物主链中。另外，所得聚合物的重复单元比初始单体少一个环单元，如下面的反应路线所示。



在鲜明的对比下，尽管从相同的单体形成，但加成聚合的多环烯烃显然与 ROMP 聚合物不同。因为不同的（加成）机理，加成聚合物没有主链 C=C 不饱和度，如下面的反应路线所示。



多环单体的 ROMP 和加成聚合物在结构上的差别表现在其性能中，例如热性能、在老化后的力学性能，和聚合物表面质量。多环烯烃例如降冰片烯的加成型聚合物具有高达约 350℃ 的 T_g。降冰片烯的不饱和 ROMP 聚合物显示约 35℃ 的 T_g，并在 200℃ 以上的高温下显示差的热稳定性，因为其主链高度不饱和。

二聚环戊二烯的开环易位聚合物和共聚物已知具有优异的玻璃化转变温度 (T_g) 和高抗冲击性。但是由于其 T_g 值高，所以这些聚合物成型后难以熔融加工。当开环聚合物或共聚物含有五元不饱和侧环时，在熔体中也出现交联，例如当二聚环戊二烯用于形成聚合物或共聚物时就出现这种情况。交联聚合物极难进行熔融加工。这对必须熔融加工以提供最终制品的溶液聚合的聚合物是非常不利的。相比之下，对于本体聚合制备的聚合物和共聚物，在熔体流动方面的加工问题较少，因为聚合在模具内以所需的形状进行。通常不需要对这种本体聚合的聚合物和共聚物进行熔融加工。所以，在希望最终制品具有耐高温性的情况下，本体聚合提供有利的优势。

Suld、Schneider 和 Myers (美国专利 4,100,338) 公开了一种在乙酰丙酮化镍或镍-膦配合物和烷基铝氯化物存在下将降冰片二烯聚合成固体聚合物的方法。他们注意到如果温度升高过大，则需要冷却以成功地聚合单体。通常，聚降冰片二烯在低于 100℃ 的温度下加工。但是一般来说，具有最优化量的催化剂体系的降冰片二烯聚合并不以迅速放热为特征。

以相似的方式, Brownscombe 和 Willis (美国专利 4, 451, 633) 在齐格勒-纳塔型配位催化剂体系存在下聚合烯烃单体, 其中该催化剂体系含有含 IV 族金属的组分和活化剂氢化物和卤化物, 一种选自 I 至 III 族的有机金属活化剂。该方法能制备聚烯烃制品, 这种制品是很难或不可能从聚烯烃粉末或粒料通过传统方法制备的。美国专利 4, 451, 633 中的单体进料含有脂族和脂环族 α -烯烃, 以及其它二烯烃 (制备具有一些不饱和度的聚合物制品)。

具有较高耐热性的聚合物可通过使用共聚单体获得。例如, 二聚环戊二烯的耐热性可通过 DCPD 与交联或体积庞大的共聚单体共聚来提高。但是, 以抗冲击性的降低为代价获得较高的耐热性。

Sjardijn 和 Snel (美国专利 5, 093, 441) 对特定的体积庞大的降冰片烯 (来自环戊二烯和降冰片烯、降冰片二烯和环辛二烯的 1: 1 Diels-Alder 加合物) 使用开环易位聚合, 以提供显示设计性能的共聚物, 例如较高的玻璃化转变温度。相似地, Hara、Endo 和 Mera (欧洲专利申请 287762 A2) 通过易位从经热处理的环辛二烯和二聚环戊二烯制备高度交联的共聚物。

Tsukamoto 和 Endo (日本专利申请, 9-188714, 1997) 通过齐格勒型聚合在 RIM 方法中聚合亚乙基降冰片烯, 以得到加成聚合的固体制品。所公开的催化剂含有含 IV 族金属的前催化剂和含 III 族金属的活化剂。

Nagaoka 等 (日本专利申请公开, 8-325329, 1996) 描述了通过反应注射成型 (RIM) 在 10 族过渡金属化合物和前催化剂存在下聚合多环烯烃聚合物的方法。不含不饱和键的模塑制品从仅含一个可聚合的降冰片烯官能团的降冰片烯型单体聚合得到。对交联聚合物产品或含有配位到 10 族金属上的 15 族给电子配体 (例如三苯基膦) 和烃基配体的前催化剂物质没有公开或暗示。前催化剂物质选自各种化合物, 包括有机铝、路易斯酸和各种硼酸盐。对简单的 1 族、2 族和过渡金属盐的使用没有讨论或示例。因此, 不考虑需要存在 15 族给电子配体和烃基配体两者的 10 族金属催化物质。此外, 对关于含 15 族给电子

配体和烃基配体的 10 族金属前催化剂与弱配位阴离子盐活化剂组合的重要组合也没有建议、暗示或教导。

Goodall 等 (美国专利 5,705,503; 5,571,881; 5,569,730; 和 5,46,819) 已表明 10 族催化剂体系可用于从各种降冰片烯衍生物在极性和非极性溶剂中生成热塑性加聚物。该催化剂体系使用 10 族金属离子源、路易斯酸、有机铝化合物和弱配位阴离子。聚合物的玻璃化转变温度在 150-350℃ 的范围内。在不存在“链转移剂”时,生成聚降冰片烯聚合物,其分子量 (M_w) 大于 1,000,000。所形成的分子量太低的聚合物在热塑性制品中的应用有限。分子量太高的聚合物仅仅能从溶液铸塑,且在一些情况下完全不溶,并难以热成型。“可熔融加工”指聚合物具有足够的流动性,能在其 T_g 以上、但低于其分解温度的温度范围内热成型。没有公开能使多环烯烃单体直接聚合成生产的聚合物制品的方法。

具有高冲击强度和高模量的热固性聚合物在诸如汽车、容器、设备、娱乐设施和管道的制造中用作工程聚合物。

任何优良的热固性聚合物应该满足至少两个标准。它应该具有所需的物理性能,且应该本身易于合成和成型。其中许多聚合物的最适宜的物理性能是高冲击强度、高温性能和高模量的组合。冲击强度的标准测试方法是缺口 Izod 冲击试验,ASTM D-256。对于未增强的热固性聚合物要具有良好的冲击强度,其切口 Izod 冲击值应该是至少 1.5ft.lb/in. 缺口。希望良好的冲击强度与在环境温度下至少约 150,000psi 的模量组合。其中在热固性聚合物的合成和成型中的关键因素是使聚合物固化或凝胶所需的条件。许多热固性聚合物需要相当长的时间、高温和高压,或在反应物混合之后且在固化完成之前需要额外的步骤。

不仅希望热固性聚合物具有高冲击强度,而且希望其易于合成和成型。RIM 方法通过模内聚合达到第二个目标。该方法包括混合两种或更多的低粘度反应料流。然后将混合的料流注射到模具中,在那里它们迅速固化成固态不可熔的物质。RIM 特别适于在低成本设备中迅

速模塑大型复杂制品。因为该方法仅仅需要低压，所以模具并不昂贵，且易于改变。此外，因为原料具有低粘度，所以大型挤出机和模具不是必需的，对能源的要求与常用的注塑或压塑相比较小。

对用于特定聚合物的 RIM 体系，必须满足一定的要求：（1）独立料流必须稳定且必须在环境条件下具有合理的储存期。（2）必须能完全混合料流，且它们在混合头内不发生固化。（3）当注射入模具内时，材料必须迅速固化成固体体系。（4）任何添加剂（例如填料、稳定剂、颜料等）必须在材料固化之前加入。所以，所选择的添加剂必须不干扰聚合反应。

可见，当开发 RIM 方法时必须权衡。希望聚合物快速固化，但聚合反应不能太快。组分不能太活泼，以致它们在注入模具之前就在混合头中固化。但是进入模具后，聚合物应该尽可能快地固化。不希望聚合物花费长时间或需要额外步骤以凝胶完全。

已关注用阴离子物质稳定 10 族过渡金属阳离子催化剂。希望提供一种用于聚合降冰片烯、其它烃、多环烯烃和可交联的多环烯烃以及带有官能团的降冰片烯的催化剂。特别是，希望开发弱配位阴离子，其在宽范围的温度下稳定，具有耐杂质性，制备或应用无害，价廉，并能用于各种单体和溶剂，包括带官能团的那些。一个很理想的特性是对于阳离子弱配位阴离子对活化剂以及所得 10 族过渡金属阳离子催化剂两者的烃溶解性。

需要多环烯烃聚合物，其具有很低含量的残余单体，没有溶剂，且具有高度耐热性和耐氧化和耐降解性，同时保持其它性能，例如与先有技术中相似水平的冲击和拉伸强度。在二聚环戊二烯聚合的情况下，如果反应不是实际上定量的，则在热固性产品中存在未反应的单体，且模塑制品将具有不希望的气味。该气味大大限制聚合产品可使用的用途。

还未通过多环单体与配位催化剂在具有所需形状的模具内进行加成聚合来制备高度转化的交联的增强聚烯烃制品。

发明概述

本发明包括一种通过使用两种或更多的部分加聚催化剂体系制备冲击强度高、耐高温性的含降冰片烯型单体的加成聚合单元的均聚物或共聚物的方法。该聚合物是具有高模量和优异冲击强度的韧性、刚性材料。弯曲模量在约 150,000-300,000psi 的范围内，缺口 Izod 冲击强度是至少 1.5ft. lb./in. 切口。

聚合物可通过降冰片烯型单体与两部分加聚催化剂体系反应来合成。第一部分催化剂体系由加聚前催化剂组成，优选中性的 (π -烯丙基) 钨 (三氟甲磺酸盐) (三烷基膦) 衍生物。第二部分加聚催化剂体系由活化剂组成，例如四 (六氟丙氧基苯基) 铝酸锂 ($\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph})_4$) 或四 (五氟苯基) 硼酸锂。在优选的实施方案中，两种加聚催化剂体系组分以及单体或共聚单体形成至少两种独立的反应物料流的基础，该料流在 RIM 机器的头部混合形成活性组合物，然后将该组合物注入模具中，在那里迅速固化成韧性的不可熔的物质。可加入各种添加剂例如填料、稳定剂、着色剂和增强材料以改进聚合物的性能。

本发明也提供一种储存稳定的活性配方的活化剂组分，其中活性配方含有至少两种组分和至少一种多环单体。

本发明的一个目的是提供一种制备模腔形状的含多环重复单元的聚合物制品的方法，所述方法包括在 10 族配位催化剂存在下聚合多环烯烃单体进料。

本发明的另一个目的是提供一种模塑烯烃聚合物的方法，其中通过混合多环烯烃的两种或更多的反应物溶液，并使用镍或钨前催化剂和活化剂将其加聚成固体热塑性或热固性聚合物制品。

本发明的另一个目的是提供一种通过混合含 10 族金属的前催化剂和基于弱配位阴离子的活化剂来制备单组分加聚催化剂的方法。另外，本发明也提供一种通过使用来源于前催化剂和活化剂组分的预制催化剂在合适的介质中得到模塑制品的方法，该介质作为料流与其它单体料流混合，然后转移到模具中，在那里该混合物聚合成固体制品。

本发明的另一个目的是提供在聚合多环烯烃中更有效的催化剂。

本发明的另一个目的是提供一种用于能以单体向聚合物的高转化率聚合多环烯烃的催化剂。

本发明的另一个目的是提供含有烃基配体和 15 族给电子配体的 10 族金属前催化剂。

本发明的另一个目的是用弱配位阴离子盐活化含有烃基配体和 15 族给电子配体的 10 族金属前催化剂。

所以，本发明的进一步目的是提供能聚合受限环多环烯烃的催化剂组合物，制备在保持其冲击强度的同时具有比先有技术聚合物更好的耐热性和耐老化性的聚合物。

本发明的进一步目的是提供一种反应混合物，其含有 10 族金属前催化剂与弱配位阴离子盐、多环烯烃单体和含至少两个可聚合的降冰片烯部分的多官能多环烯烃单体。

本发明的另一个目的是提供一种反应混合物，它含有在聚合时释放热量的单体。

本发明的另一个目的是在含有 (a) 10 族过渡金属化合物和 (b) 活化剂的催化剂组合物存在下聚合多环烯烃，该多环烯烃选自三乙氧基甲硅烷基降冰片烯、丁基降冰片烯、降冰片烯、二亚甲基四氢化萘 (TDD) 及其混合物。

本发明的进一步目的是提供具有优异的烃和单体溶解性的活化剂。

附图简述

图 1 代表 $\text{Li}(\text{HOCH}_3)_4[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2]$ 的 Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot (ORTEP)。

图 2 代表 $[(\text{烯丙基})\text{PdP}(i\text{-Pr})_3(\text{NCCH}_3)][\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2]$ 的 (ORTEP)。

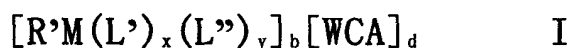
发明详述

为了通过反应注射成型 (RIM)、树脂传递成型 (RTM)、液体注射成型 (LIM)、铸塑、叠层或喷附工艺来模塑塑料制品，提供能以基本

上完全的转化率聚合成聚合物的单体活性配方。本发明的活性配方含有多环烯烃单体与以至少 90%转化率聚合单体的活化加聚催化剂体系。本发明提供这种活性配方的储存稳定的活化剂组分。提供一种聚合体系，其中储存稳定的活化剂组分与分别储存的前催化剂组分组合。当聚合体系的储存稳定性组分与单体组合时，得到反应混合物。在优选实施方案中，该聚合体系可用作反应注射成型 (RIM)、RTM 或 LIM 方法的完全原料。由本发明提供的储存稳定性组分的多环单体的特征在于存在至少一种降冰片烯部分。

催化剂体系

本发明的催化剂含有 10 族金属阳离子配合物和由下式 I 表示的弱配位反阴离子配合物：



其中 M 代表 10 族过渡金属；R' 代表阴离子烃基配体；L' 代表 15 族中性给电子配体；L'' 代表不稳定的中性给电子配体；x 是 0、1 或 2（优选 1 或 2）；y 是 0、1、或 2；b 和 d 是代表阳离子配合物和弱配位反阴离子配合物 (WCA) 分别用于平衡整个催化剂配体的电荷所需的数目。

弱配位反阴离子配合物是一种仅仅与阳离子配合物弱配位的阴离子。该配合物足够不稳定，以被中性路易斯碱、溶剂或单体所替代。更具体地说，WCA 阴离子用作阳离子配合物的稳定阴离子，而不是转移到阳离子配合物以形成中性产物。WCA 阴离子是较惰性的，因为它不氧化，不还原，不是亲核性的。

阴离子烃基配体是当从其闭合壳电子构型中的金属中心 M 脱离时具有负电荷的任何烃基配体。

中性电子给体是当从其闭合壳电子构型中的金属中心 M 脱离时具有中性电荷的任何配体。

不稳定的中性电子给体是任何配体，它并不强键接于金属中心 M 上，可容易地被代替，并当从其闭合壳电子构型中的金属中心 M 脱离时具有中性电荷。

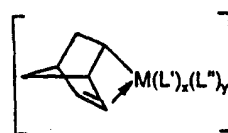
在上述阳离子配合物中，M 代表 10 族金属，选自镍、钯和铂，其中钯是最优选的金属。

定义为 R' 的代表性阴离子烃基配体包括氢、直链和支链 C₁-C₂₀ 烷基、C₅-C₁₀ 环烷基、直链和支链 C₂-C₂₀ 烯基、C₆-C₁₅ 环烯基、烯丙基配体或其正则形式、C₆-C₃₀ 芳基、含杂原子的 C₆-C₃₀ 芳基、和 C₇-C₃₀ 芳烷基，每种上述基团可以任选地被烃基和/或杂原子取代基所取代，其中取代基优选选自直链或支链 C₁-C₅ 烷基、直链或支链 C₁-C₅ 卤代烷基、直链或支链 C₂-C₅ 烯基和卤代烯基、卤素、硫、氧、氮、磷，以及任选地被直链或支链 C₁-C₅ 烷基、直链或支链 C₁-C₅ 卤代烷基和卤素取代的苯基。

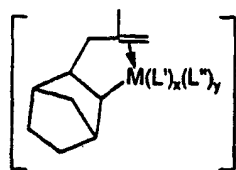
环烷基和环烯基配体可以是单环或多环的。芳基配体可以是单环（例如苯基）或稠环体系（例如萘基）。此外，任何环烷基、环烯基和芳基可一起形成稠环体系。每种上述单环、多环和芳环体系任选地可被取代基单取代或多取代，取代基独立地选自氢，直链和支链 C₁-C₅ 烷基，直链和支链 C₁-C₅ 卤代烷基，直链和支链 C₁-C₅ 烷氧基，选自氯、氟、碘和溴的卤素，C₅-C₁₀ 环烷基、C₆-C₁₅ 环烯基、和 C₆-C₃₀ 芳基。多环烷基部分的例子是降冰片烯基配体。芳基配体基团的例子包括苯基和萘基。为了说明目的，下面的结构 I 代表阳离子配合物，其中 R' 是衍生自 1,5-环辛二烯的环烯基配体。结构 II 和 III 表示阳离子配体，其中 R' 分别表示多环烷基和多环烯基配体。在结构 III 中，降冰片烯基配体被烯基取代。



结构 I



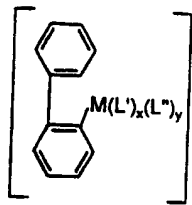
结构 II



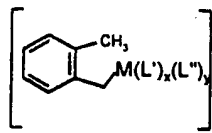
结构 III

其中 M、L'、L''、x 和 y 如上定义。

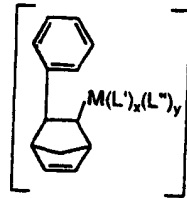
阳离子配合物的其它例子，其中 R' 代表环体系，如下面的结构 IV 至 IVc 所示。



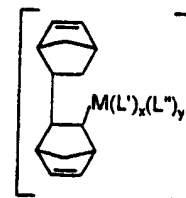
结构 IV



结构 IVa



结构 IVb

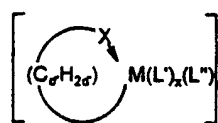


结构 IVc

其中 M、L'、L''、x 和 y 如上定义。

在本发明的另一个实施方案中，R' 代表烃基配体，含有与 10 族金属配位的端基。含端配位基团的烃基配体由式 $-C_{d'}H_{2d'}X \rightarrow$ ，其中 d' 表示烃基主链上碳原子的数目，并是 3-10 的整数， $X \rightarrow$ 表示与 10 族金属中心配位的烯基或含杂原子的部分。配体与 10 族金属形成金属环或含杂原子的金属环。上式中烃基主链上的任何氢原子可独立地被选自如下定义的 R^1 、 R^2 和 R^3 的取代基所替代。

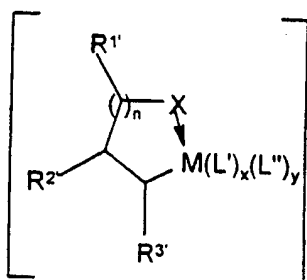
含端配位基团的烃基金属环实施方案的阳离子配合物由下面的结构 V 表示：



结构 V

其中 M、L'、L''、 d' 、x 和 y 如上定义，X 表示选自基团 $-\text{CHR}^{4'}=\text{CHR}^{4'}$ 、 $-\text{OR}^{4'}$ 、 $-\text{SR}^{4'}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{4'})_2$ 、 $-\text{N}=\text{NR}^{4'}$ 、 $-\text{P}(\text{R}^{4'})_2$ 、 $-\text{C}(\text{R}^{4'})$ 、 $-\text{C}(\text{R}^{4'})=\text{NR}^{4'}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{4'}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{4'}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{4'}$ 的基团， $\text{R}^{4'}$ 代表氢、卤素、直链和支链 C_1-C_5 烷基、直链和支链 C_1-C_5 卤代烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、直链或支链 C_2-C_5 烯基、直链或支链 C_2-C_5 卤代烯基、取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳基，取代和未取代的 C_7-C_{24} 芳烷基。

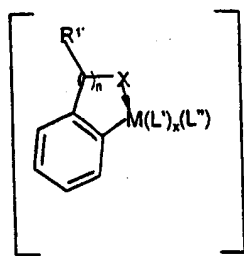
含取代的端基的烃基金属环可由下面的结构 Va 表示。



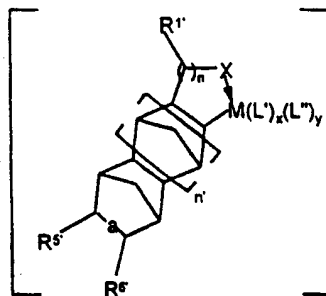
结构 Va

其中 M、L'、L''、X、x 和 y 如上定义，n 表示 1-8 的整数，R^{1'}、R^{2'}和 R^{3'} 独立地代表氢、直链和支链 C₁-C₅ 烷基、直链和支链 C₁-C₅ 卤代烷基、直链或支链 C₂-C₅ 烯基、直链和支链 C₂-C₅ 卤代烯基、取代和未取代的 C₆-C₃₀ 芳基，取代和未取代的 C₇-C₃₀ 芳烷基以及卤素。任何 R^{1'}、R^{2'}和 R^{3'} 可以一起与和其连接的碳原子形成取代或未取代的脂族 C₅-C₂₀ 单环或多核环体系、取代或未取代的 C₆-C₁₀ 芳环体系、取代和未取代的 C₁₀-C₂₀ 稠合芳环体系，及其组合。当被取代时，上述环可含有单取代基或多取代基，其中取代基独立地选自氢、直链和支链 C₁-C₅ 烷基、直链和支链 C₁-C₅ 卤代烷基、直链和支链 C₁-C₅ 烷氧基，以及选自氯、氟、碘和溴的卤素。在上述结构 Va 中，应该注意的是，当 n 是 0 时，X 键接到含 R^{2'} 取代基的碳原子上。

代表性的含端基的烃基金属环阳离子配合物，其中取代基一起代表芳族和脂族环体系，如下面的结构 Vb 和 Vc 表示。

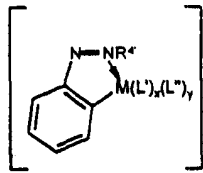


结构 Vb

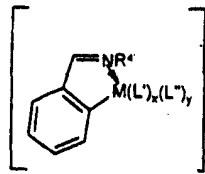


结构 Vc

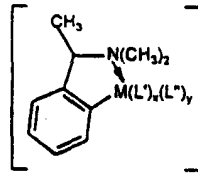
含端基的烃基金属环阳离子配合物的其它例子，其中任何 R^1 至 R^3 可一起形成芳环体系，如下面的结构 Vd 至 Vg 表示。



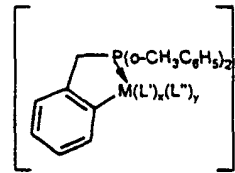
结构 Vd



结构 Ve

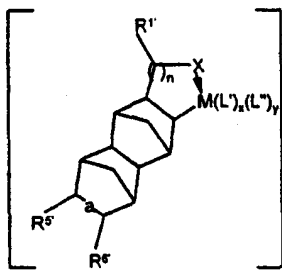


结构 Vf

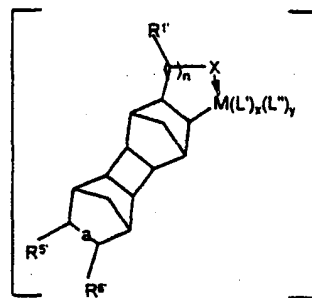


结构 Vg

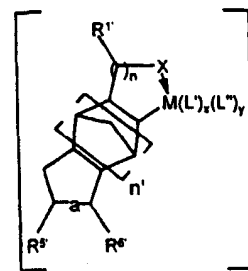
含阳离子配合物的多环脂环体系的示例如下面的结构 Vh、Vi 和 Vj 表示：



结构 Vh



结构 Vi

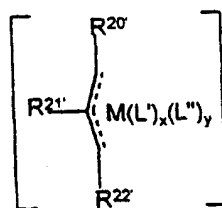


结构 Vj

在以上结构 V 至 Vj 中， n' 是 0-5 的整数；X、M、 L' 、 L'' 、 α 、 n 、 x 、 y 、 R^1 和 R^4 如上定义， R^5 和 R^6 独立地代表氢、直链和支链 C_1 - C_{10} 烷基， R^5 和 R^6 可以一起与和其连接的碳原子形成饱和以及不饱和的含 5-15 个碳原子的环状基团。

由 R' 表示的含杂原子的芳基配体的例子是吡啶基和喹啉基配体。

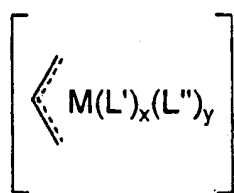
阳离子配合物中的烯丙基配体可由下面的结构表示：



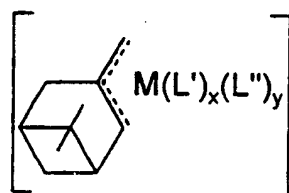
结构 VI

其中 $R^{20'}$ 、 $R^{21'}$ 和 $R^{22'}$ 各自独立地代表氢、卤素、直链和支链 C_1-C_5 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、直链和支链 C_1-C_5 烯基、 C_6-C_{30} 芳基、 C_7-C_{30} 芳烷基，各自任选地被取代基所取代，其中取代基选自直链和支链 C_1-C_5 烷基、直链和支链 C_1-C_5 卤代烷基、卤素，以及任选地被直链和支链 C_1-C_5 烷基、直链和支链 C_1-C_5 卤代烷基和卤素取代的苯基。任何两个 $R^{20'}$ 、 $R^{21'}$ 和 $R^{22'}$ 可以与和其连接的碳原子连接形成环状或多环，各自任选地被直链或支链 C_1-C_5 烷基、直链或支链 C_1-C_5 卤代烷基和卤素所取代。在本发明阳离子配合物中合适的烯丙基配体的例子包括（但不限于）烯丙基、2-氯烯丙基、巴豆基、1,1-二甲基烯丙基、2-甲基烯丙基、1-苯基烯丙基、2-苯基烯丙基、和 β -萘烯基。

代表性的含烯丙基配体的阳离子配合物如下所示。



结构 VIa



结构 VIb

在结构 VI、VIa 和 VIb 中，M、L'、L''、x 和 y 如上定义。

烯丙基配体的其它例子参见 R. G. Guy 和 B. L. Shaw, *无机化学和辐射化学的进展* (*Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*), 第 4 卷, Academic Press Inc, 纽约, 1962; J. Birmingham, E. de Boer, M. L. H. Green, R. B. King, R. Köster, P. L. I. Nagy, G. N. Schrauzer, *金属有机学的进展* (*Advances in Organometallic Chemistry*), 第 2 卷, Academic Press Inc, 纽约, 1964; W. T. Dent, R. Long 和 A. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1585; 和 H. C. Volger, *Rec. Trav. Chim. Pay Bas*, 88 (1969) 225; 将其全部引入本文以供参考。

以 L' 表示的代表性中性给电子配体包括胺、吡啶、含有机磷的化合物以及膦和腓，如下式：

E (R^{7'})₃

其中 E 是砷或锑, R^{7'} 独立地选自氢、直链和支链 C₁-C₁₀ 烷基、C₅-C₁₀ 环烷基、直链和支链 C₁-C₁₀ 烷氧基、烯丙基、直链和支链 C₂-C₁₀ 烯基、C₆-C₁₂ 芳基、C₆-C₁₂ 芳氧基、芳基硫化物 (例如 PhS)、C₇-C₁₈ 芳烷基、环醚类和硫醚类、三 (直链和支链 C₁-C₁₀ 烷基) 甲硅烷基、三 (C₆-C₁₂ 芳基) 甲硅烷基、三 (直链和支链 C₁-C₁₀ 烷氧基) 甲硅烷基、三芳氧基甲硅烷基、三 (直链和支链 C₁-C₁₀ 烷基) 甲硅烷氧基和三 (C₆-C₁₂ 芳基) 甲硅烷氧基, 每种上述取代基可任选地被直链或支链 C₁-C₅ 烷基、直链或支链 C₁-C₅ 卤代烷基、C₁-C₅ 烷氧基、卤素及其组合取代。代表性烷基包括 (但不限于) 甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基和十二烷基。代表性环烷基包括 (但不限于) 环戊基和环己基。代表性烷氧基包括 (但不限于) 甲氧基、乙氧基和异丙氧基。代表性环醚和环硫醚基团分别包括 (但不限于) 呋喃基和噻吩基。代表性芳基包括 (但不限于) 苯基、邻甲苯基和萘基。代表性芳烷基包括 (但不限于) 苄基和苯基乙基 (即, -CH₂CH₂Ph)。代表性甲硅烷基包括 (但不限于) 三苯基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基和三乙基甲硅烷基。通常上述每种基团可任选地被直链或支链 C₁-C₅ 烷基、直链或支链 C₁-C₅ 卤代烷基、和卤素取代。

代表性吡啶包括二甲基吡啶 (包括 2, 3-; 2, 4-; 2, 5-; 2, 6-; 3, 4-; 和 3, 5-取代)、甲基吡啶 (包括 2-、3-和 4-取代)、2, 6-二叔丁基吡啶和 2, 4-二叔丁基吡啶。

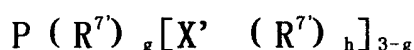
代表性肼包括三苯基肼、三乙基肼和三乙氧基甲硅烷基肼。

代表性腈包括三苯基腈、三苯硫基腈。

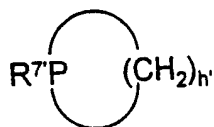
合适的胺配体可选自式 N (R^{8'})₃ 的胺, 其中 R^{8'} 独立地代表氢、直链和支链 C₁-C₂₀ 烷基、直链和支链 C₁-C₂₀ 卤代烷基、取代和未取代的 C₃-C₂₀ 环烷基、取代和未取代的 C₆-C₁₈ 芳基, 取代和未取代的 C₇-C₁₈ 芳烷基。当被取代时, 环烷基、芳基和芳烷基可被单取代或多取代, 其中取代基独立地选自氢、直链和支链 C₁-C₁₂ 烷基、直链和支链 C₁-C₅ 卤

代烷基、直链和支链 C_1-C_5 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基，以及选自氯、溴和氟的卤素。代表性胺包括（但不限于）乙基胺、三乙基胺、二异丙基胺、三丁基胺、N, N-二甲基苯胺、N, N-二甲基-4-叔丁基苯胺、N, N-二甲基-4-叔辛基苯胺和 N, N-二甲基-4-十六烷基苯胺。

含有机磷的配体包括膦、亚磷酸酯、亚膦酸酯、次膦酸酯（phosphinites）以及下式的含磷化合物：



其中 X' 是氧、氮或硅， R^7 如上定义，每个 R^7 取代基互相独立， g 是 0、1、2 或 3， h 是 1、2 或 3，前提是当 X' 是硅原子时， h 是 3，当 X' 是氧原子时， h 是 1，当 X' 是氮原子时， h 是 2。当 g 是 0 且 X' 是氧时，任何两个或三个 R^7 可以与和其连接的氧原子形成环状部分。当 g 是 3 时，任何两个 R^7 可以与和其连接的磷原子一起连接，表示为下式的磷杂环：



其中 R^7 如上定义， h' 是 4-11 的整数。

代表性膦配体包括（但不限于）三甲基膦、三乙基膦、三正丙基膦、三异丙基膦、三正丁基膦、三仲丁基膦、三异丁基膦、三叔丁基膦、三环戊基膦、三烯丙基膦、三环己基膦、三苯基膦、三萘基膦、三对甲苯基膦、三邻甲苯基膦、三间甲苯基膦、三苄基膦、三（对-三氟甲基苯基）膦、三（三氟甲基）膦、三（对氟苯基）膦、三（对-三氟甲基苯基）膦、烯丙基二苯基膦、苄基二苯基膦、二（2-吡喃基）膦、二（4-甲氧基苯基）苯基膦、二（4-甲基苯基）膦、二（3,5-二（三氟甲基）苯基）膦、叔丁基二（三甲基甲硅烷基）膦、叔丁基二苯基膦、环己基二苯基膦、二烯丙基苯基膦、二苄基膦、二丁基苯基膦、二丁基膦、二叔丁基膦、二环己基膦、二乙基苯基膦、二异丁基膦、二甲基苯基膦、二甲基（三甲基甲硅烷基）膦、二苯基膦、二苯基丙基膦、二苯基（对-甲苯基）膦、二苯基（三甲基甲硅烷基）膦、

二苯基乙烯基膦、二烯基苯基膦、乙基二苯基膦、(2-甲氧基苯基)甲基苯基膦、三正辛基膦、三(3,5-二(三氟甲基)苯基)膦、三(3-氟苯基)膦、三(4-氟苯基)膦、三(2,6-二甲氧基苯基)膦、三(3-氟苯基)膦、三(2-呋喃基)膦、三(2-甲氧基苯基)膦、三(3-甲氧基苯基)膦、三(4-甲氧基苯基)膦、三(3-甲氧基丙基)膦、三(2-噻吩基)膦、三(2,4,6-三甲基苯基)膦、三(三甲基甲硅烷基)膦、异丙基二苯基膦、二环己基苯基膦、(+)-新盖基二苯基膦、三苄基膦、二苯基(2-甲氧基苯基)膦、二苯基(五氟苯基)膦、二(五氟苯基)苯基膦、以及三(五氟苯基)膦。

膦配体也可选自水溶性膦化合物,从而使所得催化剂在含水介质中具有溶解性。所选的这类膦包括(但不限于)羧酸取代的膦,例如4-(二苯基膦)苯甲酸,2-(二苯基膦)苯甲酸,2-(二环己基膦基)乙磺酸钠,4,4'-(苯基亚膦基)二(苯磺酸)二钾盐,3,3',3''-次膦基三(苯磺酸)三钠盐,4-(二环己基膦基)-1,1-二甲基哌啶鎓氯化物,4-(二环己基膦基)-1,1-二甲基哌啶鎓碘化物,膦的季胺官能化盐例如2-(二环己基膦基)-N,N,N-三甲基乙基氯化铵,2,2'-(环己基亚膦基)二[N,N,N-三甲基乙基二氯化铵],2,2'-(环己基亚膦基)二(N,N,N-三甲基乙基铵)二碘化物,和2-(二环己基膦基)-N,N,N-三甲基乙基碘化铵。

亚磷酸酯配体的例子包括(但不限于)亚磷酸三甲酯、亚磷酸二乙基苯基酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸三正丙基酯、亚磷酸三异丙基酯、亚磷酸三正丁基酯、亚磷酸三仲丁基酯、亚磷酸三异丁基酯、亚磷酸三叔丁基酯、亚磷酸二环己基酯、亚磷酸三环己基酯、亚磷酸三苯基酯、亚磷酸三-对甲苯基酯、亚磷酸三(对-三氟甲基苯基)酯、亚磷酸苄基二乙基酯和亚磷酸三苄基酯。

次膦酸酯(phosphinite)配体的例子包括(但不限于)甲基二苯基次膦酸甲酯、二苯基次膦酸乙酯、二苯基次膦酸异丙基酯和二苯基次膦酸苯基酯。

亚膦酸酯配体的例子包括（但不限于）苯基亚膦酸二苯基酯、苯基亚膦酸二甲基酯、甲基亚膦酸二乙基酯、苯基亚膦酸二异丙基酯和苯基亚膦酸二乙基酯。

代表性的不稳定的中性给电子配体（“L”）是DMF、DMSO、环辛二烯（COD）、水、氯化烷烃、醇、醚、酮、腈、芳烃、氧化膦、有机碳酸酯和酯类。

代表性氯化烷烃包括（但不限于）二氯甲烷、1,2-二氯乙烷和四氯化碳。

合适的醇配体可选自式 $R^{9'}OH$ 的醇，其中 $R^{9'}$ 代表直链和支链 C_1-C_{20} 烷基、直链和支链 C_1-C_{20} 卤代烷基、取代和未取代的 C_3-C_{20} 环烷基、取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳基，取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳烷基，以及取代和未取代的降冰片烯基。当被取代时，环烷基、芳基、芳烷基和降冰片烯基可被单取代或多取代，其中取代基独立地选自氢、直链和支链 C_1-C_{12} 烷基、直链和支链 C_1-C_5 卤代烷基、直链和支链 C_1-C_5 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基，以及选自氯、溴和氟的卤素。代表性醇配体包括（但不限于）甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、己醇、叔丁醇、新戊醇、苯酚、2,6-二异丙基苯酚、4-叔辛基苯酚、5-降冰片烯-2-甲醇和十二烷醇。

合适的醚和硫醚配体可分别选自式 $(R^{10'}-O-R^{10'})$ 和 $(R^{10'}-S-R^{10'})$ 的醚和硫醚，其中 $R^{10'}$ 独立地代表直链和支链 C_1-C_{10} 烷基、直链和支链 C_1-C_{20} 卤代烷基、取代和未取代的 C_3-C_{20} 环烷基、直链和支链 C_1-C_{20} 烷氧基、取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳基，取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳烷基。当被取代时，环烷基、芳基和芳烷基可被单取代或多取代，其中取代基独立地选自氢、直链和支链 C_1-C_{12} 烷基、直链和支链 C_1-C_5 卤代烷基、直链和支链 C_1-C_5 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基，以及选自氯、溴和氟的卤素，与和其连接的氧或硫原子一起形成环醚或环硫醚。代表性醚包括（但不限于）二甲基醚、二丁基醚、甲基叔丁基醚、二异丙基醚、二乙基醚、二辛基醚、1,4-二甲氧基乙烷、THF、1,4-二噁烷和四氢噻吩。

合适的酮配体由式 $R^{11'}C(O)R^{11'}$ 的酮表示，其中 $R^{11'}$ 独立地代表氢、直链和支链 C_1-C_{20} 烷基、直链和支链 C_1-C_{20} 卤代烷基、取代和未取代的

C_3-C_{20} 环烷基、取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳基，取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳烷基。当被取代时，环烷基、芳基和芳烷基可被单取代或多取代，其中取代基独立地选自氢、直链和支链 C_1-C_{12} 烷基、直链和支链 C_1-C_5 卤代烷基、直链和支链 C_1-C_5 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基，以及选自氯、溴和氟的卤素。代表性酮包括（但不限于）丙酮、甲基乙基酮、环己酮和二苯酮。

腈配体可由式 $R^{12'}CN$ 表示，其中 $R^{12'}$ 代表氢、直链和支链 C_1-C_{20} 烷基、直链和支链 C_1-C_{20} 卤代烷基、取代和未取代的 C_3-C_{20} 环烷基、取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳基，取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳烷基。当被取代时，环烷基、芳基和芳烷基可被单取代或多取代，其中取代基独立地选自氢、直链和支链 C_1-C_{12} 烷基、直链和支链 C_1-C_5 卤代烷基、直链和支链 C_1-C_5 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基，以及选自氯、溴和氟的卤素。代表性腈包括（但不限于）乙腈、丙腈、苯基腈、苄基腈和 5-降冰片烯-2-腈。

芳烃配体可选自含单取代基和多取代基的取代和未取代的 C_6-C_{12} 芳烃，其中取代基独立地选自氢、直链和支链 C_1-C_{12} 烷基、直链和支链 C_1-C_5 卤代烷基、直链和支链 C_1-C_5 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基，以及选自氯、溴和氟的卤素。代表性芳烃包括（但不限于）甲苯，苯，邻-、间-和对-二甲苯，萘，氟苯，邻-二氟苯，对-二氟苯，氯苯，五氟苯，邻-二氯苯，和六氟苯。

合适的三烷基和三芳基氧化膦配体可由式 $P(O)(R^{13'})_3$ 的氧化膦表示，其中 $R^{13'}$ 独立地代表直链和支链 C_1-C_{20} 烷基、直链和支链 C_1-C_{20} 卤代烷基、取代和未取代的 C_3-C_{20} 环烷基、取代和未取代的 C_1-C_{20} 烷氧基、直链和支链 C_1-C_{20} 卤代烷氧基、取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳基，取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳烷基。当被取代时，环烷基、芳基和芳烷基可被单取代或多取代，其中取代基独立地选自氢、直链和支链 C_1-C_{12} 烷基、直链和支链 C_1-C_5 卤代烷基、直链和支链 C_1-C_5 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基，以及选自氯、溴和氟的卤素。代表性氧化膦包括（但不限于）三苯基氧化膦、三丁基氧化膦、三辛基氧化膦、磷酸三丁酯和磷酸三（2-乙基己基）酯。

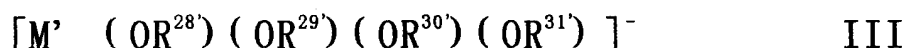
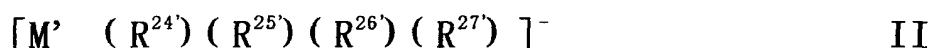
代表性碳酸酯包括（但不限于）碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯。

代表性酯包括（但不限于）乙酸乙酯和乙酸异戊酯。

WCA 描述

弱配位反阴离子配合物，式 I 的 [WCA] 可选自硼酸盐和铝酸盐、硼苯阴离子、碳硼烷和卤代碳硼烷阴离子。

硼酸盐和铝酸盐弱配位反阴离子由下式 II 和 III 表示：

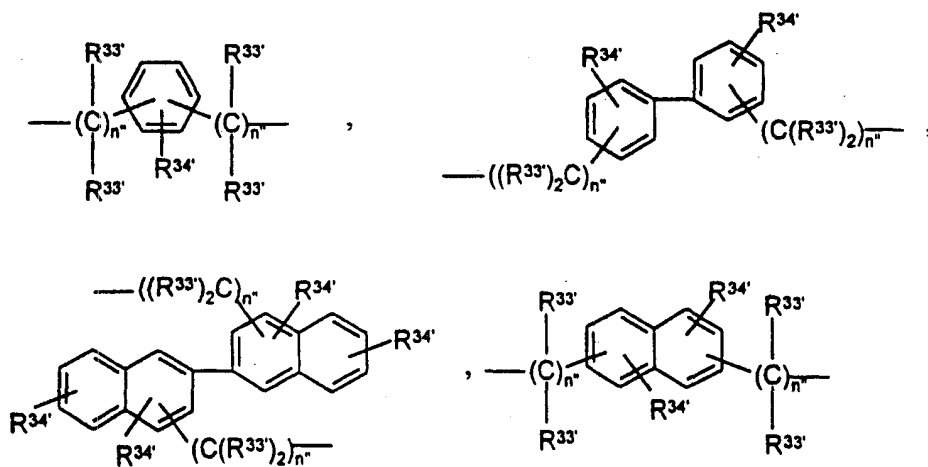


其中式 II 中，M' 是硼或铝，R^{24'}、R^{25'}、R^{26'} 和 R^{27'} 独立地代表氟、直链和支链 C₁-C₁₀ 烷基、直链和支链 C₁-C₁₀ 烷氧基、直链和支链 C₃-C₅ 卤化烯基、直链和支链 C₃-C₁₂ 三烷基甲硅烷氧基、C₁₈-C₃₆ 三芳基甲硅烷氧基、取代和未取代的 C₆-C₃₀ 芳基、取代和未取代的 C₆-C₃₀ 芳氧基，其中 R^{24'} 至 R^{27'} 不能同时都表示烷氧基或芳氧基。当取代时，芳基可以是单取代或多取代的，其中取代基独立地选自直链和支链 C₁-C₅ 烷基、直链和支链 C₁-C₅ 卤代烷基、直链和支链 C₁-C₅ 烷氧基、直链和支链 C₁-C₅ 卤代烷氧基、直链和支链 C₁-C₁₂ 三烷基甲硅烷基、C₆-C₁₈ 三芳基甲硅烷基，以及卤素选自氟、溴和碘，优选氟。式 II 的硼酸盐阴离子包括（但不限于）四（五氟苯基）硼酸盐、四（3,5-二（三氟甲基）苯基）硼酸盐、四（2-氟苯基）硼酸盐、四（3-氟苯基）硼酸盐、四（4-氟苯基）硼酸盐、四（3,5-二氟苯基）硼酸盐、四（2,3,4,5-四氟苯基）硼酸盐、四（3,4,5,6-四氟苯基）硼酸盐、四（3,4,5-三氟苯基）硼酸盐、甲基三（全氟苯基）硼酸盐、乙基三（全氟苯基）硼酸盐、苯基三（全氟苯基）硼酸盐、四（1,2,2-三氟亚乙基）硼酸盐、四（4-三异丙基甲硅烷基四氟苯基）硼酸盐、四（4-二甲基-叔丁基甲硅烷基四氟苯基）硼酸盐、（三苯基甲硅烷氧基）三（五氟苯基）硼酸盐、（辛氧基）三（五氟苯基）硼酸盐、四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-（三氟甲基）乙基]苯基]硼酸盐、四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-（三氟甲基）乙基]-5-（三氟甲基）苯基]硼酸盐、以及四[3-[2,2,2-三氟-1-（2,2,2-

三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸盐。

式 II 中的代表性铝酸盐阴离子包括(但不限于)四(五氟苯基)铝酸盐、三(九氟二苯基)氟铝酸盐、(辛氧基)三(五氟苯基)铝酸盐、四(3,5-二(三氟甲基)苯基)铝酸盐、以及甲基三(五氟苯基)铝酸盐。

在式 III 中, M' 是硼或铝, $R^{28'}$ 、 $R^{29'}$ 、 $R^{30'}$ 和 $R^{31'}$ 独立地代表直链和支链 C_1-C_{10} 烷基、直链和支链 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{10} 卤代链烯基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基、和取代和未取代的 C_7-C_{30} 芳烷基, 前提是 $R^{28'}$ 至 $R^{31'}$ 中的至少三个必须含有含卤素的取代基。当取代时, 芳基和芳烷基可以单取代或多取代, 其中取代基独立地选自直链和支链 C_1-C_5 烷基、直链和支链 C_1-C_5 卤代烷基、直链和支链 C_1-C_5 烷氧基、直链和支链 C_1-C_{10} 卤代烷氧基, 以及卤素选自氯、溴和氟, 优选氟。基团 $OR^{28'}$ 和 $OR^{29'}$ 可在一起形成由 $-O-R^{32'}-O-$ 表示的整合取代基, 其中氧原子与 M' 键接, 且 $R^{32'}$ 是二价基团, 选自取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基以及取代和未取代的 C_7-C_{30} 芳烷基。优选, 氧原子可以直接或通过烷基键接到芳环的邻位或间位上。当取代时, 芳基和芳烷基可以单取代或多取代, 其中取代基独立地选自直链和支链 C_1-C_5 烷基、直链和支链 C_1-C_5 卤代烷基、直链和支链 C_1-C_5 烷氧基、直链和支链 C_1-C_{10} 卤代烷氧基, 以及卤素选自氯、溴和氟, 优选氟。二价 $R^{32'}$ 基团的代表结构如下所示:

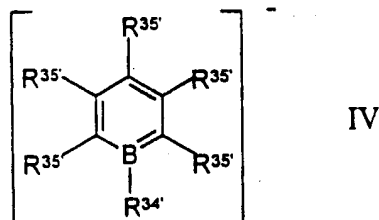


其中 $R^{33'}$ 独立地代表氢、直链和支链 C_1-C_5 烷基、直链和支链 C_1-C_5 卤代

烷基, 以及卤素选自氯、溴和氟, 优选氟; R^{34} 可以是单取代, 或根据每个环碳原子上可行的价键对每个芳环取代四次, 并独立地代表氢、直链和支链 C_1-C_5 烷基、直链和支链 C_1-C_5 卤代烷基、直链和支链 C_1-C_5 烷氧基、直链和支链 C_1-C_{10} 卤代烷氧基, 以及卤素选自氯、溴和氟, 优选氟; n 独立地代表 0-6 的整数。应该认识到, 当 n 是 0 时, 式 $-O-R^{32}$ $-O-$ 中的氧原子直接键接于由 R^{32} 表示的芳环中的碳原子上。在上述二价结构式中, 氧原子, 即当 n 为 0 以及亚甲基或取代的亚甲基 $-(C(R^{33}))_2)_n-$, 优选位于芳环的邻位或间位。式 $-O-R^{32}-O-$ 的代表性螯合基团包括 (但不限于) 2, 3, 4, 5-四氟苯二酚根合 $(-OC_6F_4O-)$, 2, 3, 4, 5-四氯苯二酚根合 $(-OC_6Cl_4O-)$, 和 2, 3, 4, 5-四溴苯二酚根合 $(-OC_6Br_4O-)$, 和二 (1, 1'-二四氯苯基-2, 2'-二酚根合)。

式 III 中的代表性硼酸盐和铝酸盐阴离子包括 (但不限于) $[B(O_2C_6F_4)_2]^-$, $[B(OC(CF_3)_2(CH_3))_4]^-$, $[B(OC(CF_3)_2H)_4]^-$, $[B(OC(CF_3)_2(CH_3)H)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2Ph)_4]^-$, $[B(OCH_2(CF_3))_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-CH_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)(CH_3)H)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2H)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-i-Pr)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-叔丁基)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-SiMe_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-Si-i-Pr_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_2-2, 6-(CF_3)_2-4-Si-i-Pr_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_3-3, 5-(CF_3)_2)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_2-2, 4, 6-(CF_3)_3)_4]^-$ 和 $[Al(OC(CF_3)_2C_6F_5)_4]^-$ 。

用作弱配位反离子的硼苯阴离子可由下式 IV 表示:



其中 R^{34} 选自氟、氟化烷基、全氟二价碳基、和氟化和全氟化醚。说明书中所用的术语“卤代烷基”指烷基例如烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基和芳烷基上的至少一个氢原子被选自氯、溴、碘和氟的卤原子所取代。术语“氟代烷基”指烷基上的至少一个氢原子被氟原子取代。

卤化度可在至少一个氢原子被卤原子取代(例如单氟甲基)至全卤化(全卤化)的范围内,在全卤化中,烃基上的所有氢原子被卤原子取代(例如全卤二价碳基,例如三氟甲基(全氟甲基))。氟化烃基和全氟二价碳基优选含有1-24个碳原子,更优选1-12个碳原子,最优选6个碳原子,并可以是直链或支链的、环状或芳族的。氟化烃基和全氟二价碳基包括(但不限于)氟化和全氟化的直链和支链 C_1-C_{24} 烷基、氟化和全氟化 C_3-C_{24} 环烷基、氟化和全氟化 C_2-C_{24} 链烯基、氟化和全氟化 C_3-C_{24} 环烯基、氟化和全氟化 C_6-C_{24} 芳基、和氟化和全氟化 C_7-C_{24} 芳烷基。氟化和全氟化二价碳基醚取代基分别由式 $-(CH_2)_mOR^{36}$,或式 $-(CF_2)_mOR^{36}$ 表示,其中 R^{36} 是上述定义的氟化或全氟化二价碳基, m 是0-5的整数。应该注意,当 m 是0时,醚部分中的氧原子直接键接于硼苯环中的硼原子上。

优选的 R^{34} 基包括本质吸电子的那些,例如氟化和全氟化烃基,选自三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟异丙基、五氟苯基和二(3,5-三氟甲基)苯基。

R^{35} 独立地代表氢、卤素、全氟化二价碳基和甲硅烷基全氟化二价碳基,其中全氟化二价碳基和甲硅烷基全氟化二价碳基如前述定义。优选的卤素基团选自氟、氯,其中氟是特别优选的。当 R^{35} 是卤素、全氟化二价碳基和/或甲硅烷基全氟化二价碳基时,该基团优选处于硼苯环中硼原子的邻或对位(更优选对位)。

代表性硼苯阴离子包括(但不限于)[1,4-二氢-4-甲基-1-(五氟苯基)]-2-硼酸盐、4-(1,1-二甲基)-1,2-二氢-1-(五氟苯基)-2-硼酸盐、1-氟-1,2-二氢-4-(五氟苯基)-2-硼酸盐、1-[3,5-二(三氟甲基)苯基]-1,2-二氢-4-(五氟苯基)-2-硼酸盐。

用作弱配位反阴离子的碳硼烷和卤代碳硼烷阴离子包括(但不限于) $CB_{11}(CH_3)_{12}^-$ 、 $CB_{11}H_{12}^-$ 、 $1-C_2H_5CB_{11}H_{11}^-$ 、 $1-Ph_3SiCB_{11}H_{11}^-$ 、 $1-CF_3CB_{11}H_{11}^-$ 、 $12-BrCB_{11}H_{11}^-$ 、 $12-BrCB_{11}H_{11}^-$ 、 $7,12-Br_2CB_{11}H_{10}^-$ 、 $12-ClCB_{11}H_{11}^-$ 、 $7,12-Cl_2CB_{11}H_{10}^-$ 、 $1-H-CB_{11}F_{11}^-$ 、 $1-CH_3-CB_{11}F_{11}^-$ 、 $1-CF_3-CB_{11}F_{11}^-$ 、 $12-CB_{11}H_{11}F^-$ 、 $7,12-CB_{11}H_{11}F_2^-$ 、 $7,9,12-CB_{11}H_{11}F_3^-$ 、 $CB_{11}H_6Br_6^-$ 、 $6-CB_9H_9F^-$ 、

6, 8-CB₉H₈F₂⁻、6, 7, 8-CB₉H₇F₃⁻、6, 7, 8, 9-CB₉H₆F₄⁻、2, 6, 7, 8, 9-CB₉H₅F₅⁻、CB₉H₅Br₅⁻、CB₁₁H₆Cl₆⁻、CB₁₁H₆F₆⁻、CB₁₁H₆F₆⁻、CB₁₁H₆I₆⁻、CB₁₁H₆Br₆⁻、6, 7, 9, 10, 11, 12-CB₁₁H₆F₆⁻、2, 6, 7, 8, 9, 10-CB₉H₅F₅⁻、1-H-CB₉F₉⁻、12-CB₁₁H₁₁(C₆H₅)⁻、1-C₆H₅-CB₁₁H₅Br₆⁻、CB₁₁Me₁₂⁻、CB₁₁(CF₃)₁₂⁻、Co(B₉C₂H₁₁)₂⁻、CB₁₁(CH₃)₁₂⁻、CB₁₁(C₄H₉)₁₂⁻、CB₁₁(C₆H₁₃)₁₂⁻、Co(C₂B₉H₁₁)₂⁻、Co(Br₃C₂B₉H₈)₂⁻和十二氢-1-碳十二硼酸盐。

催化剂的制备

式 I 的催化剂可作为预制的单组分催化剂在溶剂中制备，或可通过将催化剂前体组分混合于要聚合的所需单体中原位制备。

式 I 的单组分催化剂可通过将催化剂前体混合于适当的溶剂中，使该反应在合适的温度条件下进行，并分离催化剂产物来制备。在另一个实施方案中，10 族金属前催化剂与 15 族电子给体化合物和/或不稳定的中性电子给体化合物以及弱配位阴离子盐在合适的溶剂中混合，以得到上式 I 表示的预制催化剂配合物。在另一个实施方案中，将含 15 族给电子配体的 10 族金属前催化剂与弱配位阴离子盐在合适的溶剂中混合，以得到预制催化剂配合物。

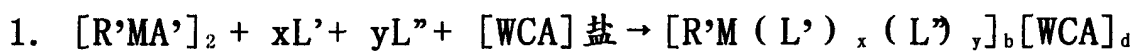
催化剂的制备反应在于反应条件下呈惰性的溶剂中进行。适用于催化剂制备反应的溶剂的例子包括（但不限于）烷烃和环烷烃溶剂，例如戊烷、己烷、庚烷和环己烷；卤代烷烃溶剂，例如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯乙烷、1, 1-二氯乙烷、1, 2-二氯乙烷、1-氯丙烷、2-氯丙烷、1-氯丁烷、2-氯丁烷、1-氯-2-甲基丙烷，和 1-氯戊烷；醚类，例如 THF 和二乙醚；芳族溶剂，例如苯、二甲苯、甲苯、氯苯、和邻-二氯苯；以及卤碳溶剂，例如 Freon[®]112；及其混合物。优选的溶剂包括苯、氯苯、邻-二氯苯、对-二氯苯、五氟苯、六氟苯、邻-二氯苯、氯苯、甲苯、邻-、间-和对-二甲苯，氯苯，环己烷，THF，和二氯甲烷。

进行该反应的合适的温度范围是约-80℃至约 150℃，优选约-30℃至约 100℃，更优选约 0℃至约 65℃，最优选约 10℃至约 40℃。压力不是关键的，但可取决于所用溶剂的沸点，即充足的压力用于使溶

剂保持在液相中。反应时间不是关键的，并可从数分钟至 48 小时。反应优选在惰性气氛例如氮气或氩气中进行。

反应如下进行：使前催化剂溶解于合适的溶剂中并使合适的配体和所需的弱配位阴离子盐与溶解的前催化剂混合，任选地加热该溶液，直至反应完成。预制的单组分催化剂可分离或可通过将在溶液中的等份的预制催化剂加入聚合介质中直接使用。产物的分离可通过标准步骤完成，例如蒸发溶剂，用合适的溶剂洗涤固体，然后重结晶所需产物。在本发明预制单组分催化剂制备中所用的催化剂组分的摩尔比基于前催化剂组分中所含的金属。在优选实施方案中，前催化剂/15 族电子给体组分/WCA 盐的摩尔比是 1: 1-10: 1-100，更优选 1: 1-5: 1-20，最优选 1: 1-2: 1-5。在本发明的实施方案中，其中前催化剂与 15 族给电子配体和/或不稳定中性给电子配体配位，前催化剂（基于金属含量）对 WCA 盐的摩尔比为 1: 1-100，优选 1: 1-20，更优选 1: 1-5。

在一个实施方案中，使式 $[R'MA']_2$ 的 10 族金属前催化剂二聚体与 15 族电子给体化合物 (L') 以及合适的弱配位阴离子盐在合适的溶剂中混合，以制备单组分催化剂产物，如下面的反应式 (1) 所示。



式 $[R'MA']_2$ 的合适的前催化剂二聚体包括（但不限于）以下组合物（烯丙基）钪三氟乙酸盐二聚体、（烯丙基）钪氯化物二聚体、（巴豆基）钪氯化物二聚体、（烯丙基）钪碘化物二聚体、（ β -蒎烯基）钪氯化物二聚体、甲代烯丙基氯化钪二聚体、1,1-二甲基烯丙基钪氯化物二聚体、（烯丙基）钪乙酸盐二聚体、 $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10})\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]$ （插入的部分 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ 衍生自二聚环戊二烯）、 $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{C}_7\text{H}_{10})\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_2$ （插入的部分 C_7H_{10} 衍生自降冰片烯）、 $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{22})\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_2$ （插入的部分 $\text{C}_{13}\text{H}_{22}$ 衍生自己基降冰片烯）、 $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{16})\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_2$ （插入的部分 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ 衍生自降冰片二烯二聚体， $[\text{NBD}]_2$ ）、 $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{15})\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_2$ （插入的部分 $\text{C}_{15}\text{H}_{15}$ 衍生自三环戊二烯）、 $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{外}-\text{C}_{12}\text{H}_{20})\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCF}_3)]_2$

(插入的部分外 $-C_{12}H_{20}$ 衍生自外-戊基降冰片烯)、
 $[CH_2C(CH_3)CH_2(C_{13}H_{22})Ni(O_2CCF_3)]_2$ (插入的部分 $C_{13}H_{22}$ 衍生自己基降冰片烯)。

在另一个实施方案中, 式 $[R'M(L'')_y A']_x$ 的配位 10 族金属前催化剂与 15 族电子给体化合物 (L') 以及合适的弱配位阴离子盐在合适的溶剂中混合, 以制备单组分催化剂产物, 如下式 (2) 所示。



式 $[R'M(L'')_y A']_x$ 的代表性前催化剂包括 (但不限于) (COD) 钌 (甲基) 氯化物。

在其它实施方案中, 式 $[R'M(L')_x A']_y$ 的含有 15 族给电子配体 (L') 的 10 族金属配位前催化剂与合适的弱配位阴离子盐在合适的溶剂中混合, 以制备单组分催化剂产物, 如下式 (3) 所示。



式 $[R'M(L')_x A']_y$ 的合适的前催化剂包括以下组分:

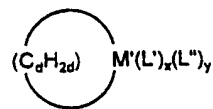
- (烯丙基) 钌 (三环己基膦) 氯化物,
- (烯丙基) 钌 (三环己基膦) 三氟甲磺酸盐,
- (烯丙基) 钌 (三异丙基膦) 三氟甲磺酸盐,
- (烯丙基) 钌 (三环戊基膦) 三氟甲磺酸盐,
- (烯丙基) 钌 (三环己基膦) 三氟乙酸盐,
- (烯丙基) 钌 (三-邻-甲苯基膦) 氯化物,
- (烯丙基) 钌 (三-邻-甲苯基膦) 三氟甲磺酸盐,
- (烯丙基) 钌 (三-邻-甲苯基膦) 硝酸盐,
- (烯丙基) 钌 (三-邻-甲苯基膦) 乙酸盐,
- (烯丙基) 钌 (三异丙基膦) 三氟甲磺酰亚胺,
- (烯丙基) 钌 (三环己基膦) 三氟甲磺酰亚胺,
- (烯丙基) 钌 (三苯基膦) 三氟甲磺酰亚胺,
- (烯丙基) 钌 (三萘基膦) 三氟甲磺酸盐,
- (烯丙基) 钌 (三环己基膦) 对-甲苯基磺酸盐,
- (烯丙基) 钌 (三苯基膦) 三氟甲磺酸盐,

(烯丙基)钇(三异丙基膦)三氟乙酸盐,
(烯丙基)钇(三环己基膦)氯化物,
(烯丙基)钇(三环己基膦)三氟甲磺酸盐,
(1,1-二甲基烯丙基)钇(三异丙基膦)三氟乙酸盐,
(2-氯烯丙基)钇(三异丙基膦)三氟乙酸盐,
(巴豆基)钇(三异丙基膦)三氟甲磺酸盐,
(巴豆基)钇(三环己基膦)三氟甲磺酸盐,
(巴豆基)钇(三环戊基膦)三氟甲磺酸盐,
(甲代烯丙基)钇(三环己基膦)三氟甲磺酸盐,
(甲代烯丙基)钇(三异丙基膦)三氟甲磺酸盐,
(甲代烯丙基)钇(三环戊基膦)三氟甲磺酸盐,
(甲代烯丙基)钇(三环己基膦)氯化物,
(甲代烯丙基)钇(三异丙基膦)氯化物,
(甲代烯丙基)钇(三环戊基膦)氯化物,
(甲代烯丙基)钇(三环己基膦)三氟甲磺酰亚胺,
(甲代烯丙基)钇(三异丙基膦)三氟甲磺酰亚胺,
(甲代烯丙基)钇(三环戊基膦)三氟甲磺酰亚胺,
(甲代烯丙基)钇(三环己基膦)三氟乙酸盐,
(甲代烯丙基)钇(三异丙基膦)三氟乙酸盐,
(甲代烯丙基)钇(三环戊基膦)三氟乙酸盐,
(甲代烯丙基)钇(三环己基膦)乙酸盐,
(甲代烯丙基)钇(三异丙基膦)乙酸盐,
(甲代烯丙基)钇(三环戊基膦)乙酸盐,
(甲代烯丙基)镍(三环己基膦)三氟甲磺酸盐,
{2-[(二甲基氨基)甲基]苯基-C,N-}-钇(三环己基膦)氯化物,
[(二甲基氨基)甲基]苯基-C,N-}-钇(三环己基膦)三氟甲磺酸盐,
(氢化)钇二(三环己基膦)氯化物,
(氢化)钇二(三异丙基膦)氯化物,
(氢化)钇二(三环己基膦)硝酸盐,

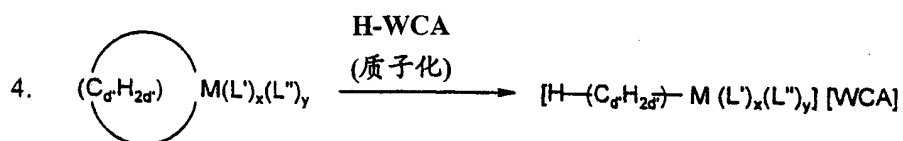
(氢化)钯二(三环己基膦)三氟乙酸盐,
 (氢化)钯二(三异丙基膦)三氟甲磺酸盐,
 (氢化)钯二(三环己基膦)三氟甲磺酸盐, 和
 (氢化)钯二(三环己基膦)甲酸盐。

适用于上述方法的其它前催化剂组分包括 $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{P}(\text{环己基})_3$ (即, 邻-甲代苯基亚甲基二甲基氨基钯三环己基膦), $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{P}(i\text{-Pr})_3$ (即, 邻-甲代苯基亚甲基二甲基氨基钯三异丙基膦), (烯丙基) $\text{PdP}(i\text{-Pr})_3\text{C}_6\text{H}_5$, (烯丙基) $\text{Pd}(\text{PCy}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}$, $(\text{Ph})\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{Br}$, $(\text{CH}_3)\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Cl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{Br}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{Br}$, $(\text{Ph})\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{Br}$, $(\text{CH}_3)\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{NO}_3$, $(\text{CH}_3)\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2(\text{O}_3\text{SCF}_3)$, $(\eta^1\text{-苄基})\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}$, (烯丙基) $\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, (烯丙基) $\text{Pd}(\text{AsPh}_3)\text{Cl}$, (烯丙基) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$, (烯丙基) $\text{Pd}(\text{SbPh}_3)\text{Cl}$, (甲基烯丙基) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$, (甲基烯丙基) $\text{Pd}(\text{AsPh}_3)\text{Cl}$, (甲基烯丙基) $\text{Pd}(\text{SbPh}_3)\text{Cl}$, (甲基烯丙基) $\text{Pd}(\text{PBU}_3)\text{Cl}$, 和 (甲基烯丙基) $\text{Pd}(\text{P}[(\text{OCH}_2)_3]\text{CH})\text{Cl}$ 。

在另一个实施方案中, 催化剂可通过在使下式的前催化剂质子化来形成:



该反应在基于布朗斯台德酸的 WCA 盐存在下进行, 或使用基于碳镧或甲硅烷基镧的 WCA 盐的相等反应进行, 以得到如式 4 所示的活性催化剂。



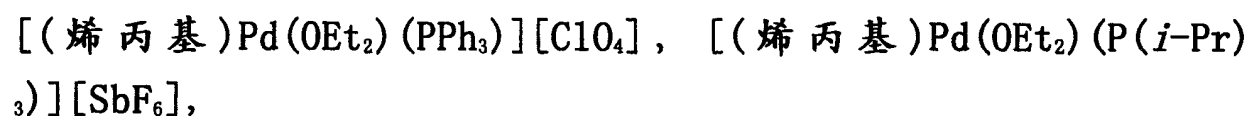
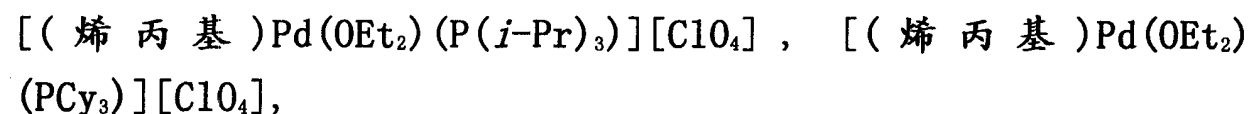
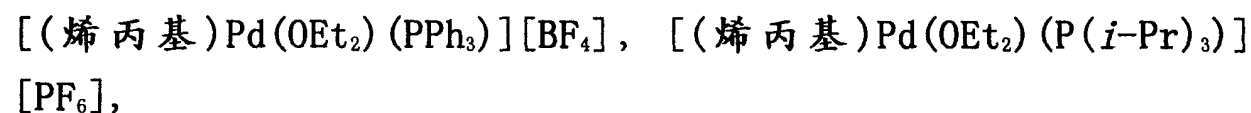
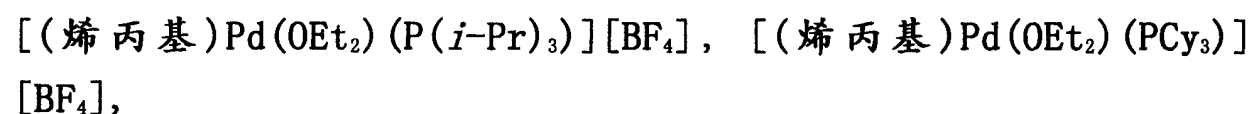
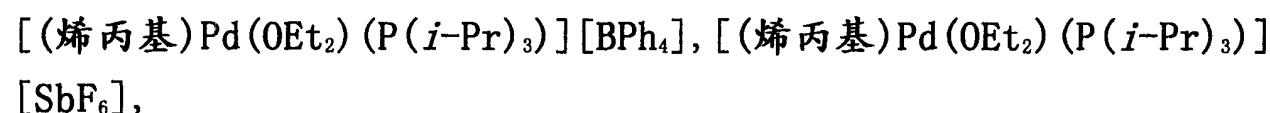
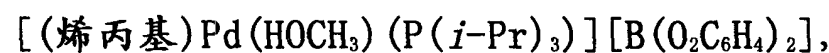
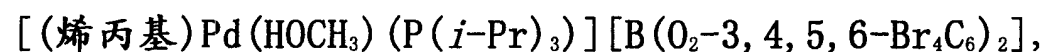
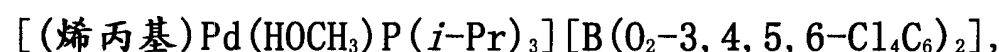
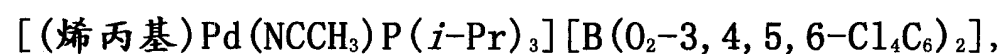
在该实施方案中, R' 是式 $-(\text{C}_d\text{H}_{2d})-$ 的二价烃基配体, 它与 10 族金

属中心 M 一起形成金属环, 其中 d' 代表在二价烃基骨架中碳原子的数目, 并是 3-10 的整数。在二价烃基骨架上的任何氢原子可被直链和支链 C₁-C₅ 烷基、直链和支链 C₁-C₅ 卤代烷基、C₅-C₁₀ 环烷基、和 C₆-C₁₀ 芳基代替。环烷基和芳基部分可任选地被卤素取代, 卤素选自溴、氯、氟和碘, 优选氟。另外, 任何两个或三个烷基取代基可与和其连接的烃基骨架碳原子一起形成脂族或芳族环体系。环可以是单环、多环或稠合的。质子化出现在一个烃基/金属中心键界面上, 得到单价烃基配体与金属中心 M 配位的阳离子配合物。

在另一个实施方案中, 式 [R'M(L')_x(L'')_yA'] 表示的含 15 族给电子配体 (L') 和不稳定中性给电子配体 (L'') 的 10 族金属配位的前催化剂与合适的弱配位阴离子盐在合适的溶剂中混合, 以制备单组分催化剂产物, 如下式 (4) 所示。



式 [R'M(L')_x(L'')_yA'] 的合适的前催化剂包括 (但不限于) 以下组分:



$[(\text{烯丙基})\text{Pd}(\text{OEt}_2)(\text{PCy}_3)][\text{SbF}_6]$ ，和 $[(\text{烯丙基})\text{Pd}(\text{OEt}_2)(\text{PPh}_3)][\text{SbF}_6]$ 。

在以上反应式和结构式中，R'、M、L'、L''、[WCA]、b、d、x和y如上定义，A'是下述定义的阴离子离去基团，[WCA]盐是弱配位阴离子[WCA]的金属盐，此处和说明书中所用的缩写Me、Et、Ph、Pr、Bu和Cy分别指甲基、乙基、苯基、丙基、丁基和环己基。

上述10族金属前催化剂组分可从商业获得，或可以通过本领域公知的技术合成。

离去基团

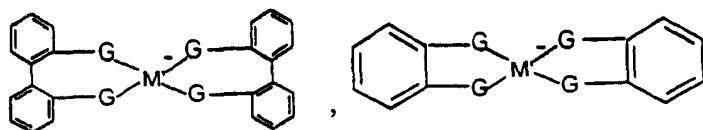
A'表示阴离子离去基团，易于被WCA盐提供的弱配位阴离子代替。离去基团与WCA盐上的阳离子形成盐。离去基团A'选自卤素、硝酸盐、三氟甲磺酸盐(三氟甲磺酸盐)、三氟甲磺酰亚胺(三氟甲磺酰亚胺)、三氟乙酸盐、甲苯磺酸盐、 AlBr_4^- 、 AlF_4^- 、 AlCl_4^- 、 $\text{AlF}_3\text{O}_3\text{SCF}_3^-$ 、 AsCl_6^- 、 SbCl_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 HSO_4^- 、乙酸盐、碳酸盐、铝酸盐和硼酸盐。

在另一个实施方案中，当基于布朗斯台德酸的WCA盐用作活化剂时，离去基团可以是烷基或卤代烷基。在该实施方案中，活化剂使烷基或卤代烷基质子化形成中性部分。离去基团部分优选选自氢化物、直链和支链 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基、直链和支链 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 卤代烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 环烷基、和 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基。环烷基和芳基部分可任选地被卤素取代基取代，卤素选自溴、氯、氟和碘，优选氟。在该实施方案中，A'被质子化，生成中性部分A'H。甲基和五氟苯基是在该实施方案中离去基团的代表性例子。

卤素离去基团包括氯、碘、溴和氟。乙酸盐包括式 $\text{R}^{38'}\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ 的基团，碳酸盐包括式 $\text{R}^{38'}\text{O}\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ 的基团，其中 $\text{R}^{38'}$ 表示直链和支链 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基、直链和支链 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 卤代烷基(优选氟)、直链和支链 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基，任选地被直链和支链 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基、直链和支链 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 卤代烷基和卤素(优选氟)单取代或独立地多取代。

铝酸盐和硼酸盐离去基团可由式 $\text{M}'(\text{R}^{39'})_4^-$ 、 $\text{M}'(\text{GR}^{39'})_4^-$ 、 $\text{M}'(-\text{C}\equiv\text{CPh})_4^-$ 表示，或由下面结构表示的部分：

其中 G 是硫或氧原子, Ph 代表苯基和下述定义的取代苯基,



$R^{39'}$ 独立地表示直链和支链 C_1-C_{10} 烷基、直链和支链 C_1-C_{10} 氯代或溴代烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、取代和未取代的芳基, 优选苯基和取代苯基, 取代和未取代的 C_7-C_{20} 芳烷基, 优选苯基烷基和取代的苯基烷基。“取代的”指芳基或苯基可含有一个或多个直链和支链 C_1-C_5 烷基、直链和支链 C_1-C_5 卤代烷基、氯和溴取代基, 及其组合。

代表性铝酸盐基团包括 (但不限于) 四苯氧基铝酸盐、四 (环己醇根合) 铝酸盐、四乙氧基铝酸盐、四甲氧基铝酸盐、四 (异丙氧基) 铝酸盐、四 (2-丁醇根合) 铝酸盐、四戊氧基铝酸盐、四 (2-甲基-2-丙醇根合) 铝酸盐、四 (壬氧基) 铝酸盐、和二 (2-甲氧基乙醇根合-0, 0') 二 (2-甲氧基乙醇根合-0') 铝酸盐、四 (苯基) 铝酸盐、四 (对-甲苯基) 铝酸盐、四 (间-甲苯基) 铝酸盐、四 (2, 4-二甲基苯基) 铝酸盐、和四 (3, 5-二甲基苯基) 铝酸盐。

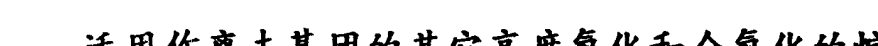
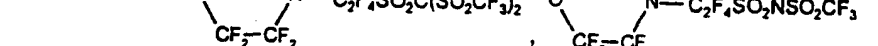
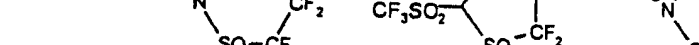
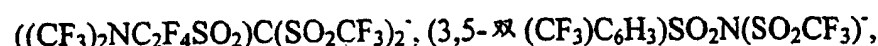
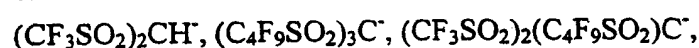
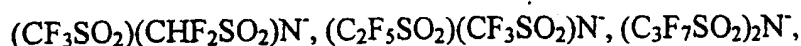
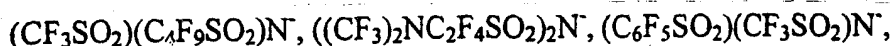
代表性硼酸盐基团包括 (但不限于) 四苯基硼酸盐、四 (4-甲基苯基) 硼酸盐、四 (4-氯苯基) 硼酸盐、四 (4-溴苯基) 硼酸盐、四 (2-溴-4-氯苯基) 硼酸盐、丁基三苯基硼酸盐、四 (4-甲氧基苯基) 硼酸盐、四 (苯基乙炔基) 硼酸盐、四 (1, 2-苯二酚根合) 硼酸盐、三苯基 (苯基乙炔基) 硼酸盐、二 (四氯苯二酚根合) 硼酸盐、二 (四氯苯二酚根合) 硼酸盐、二 (四溴苯二酚根合) 硼酸盐、二 (1, 1'-二苯基-2, 2'-二酚根合) 硼酸盐、四 (苯硫酚基) 硼酸盐、二 (3, 5-二叔丁基苯二酚根合) 硼酸盐、四 (2, 4-二甲基苯基) 硼酸盐、四 (对-甲苯基) 硼酸盐、四 (3, 5-二甲基苯基) 硼酸盐、和四 (间-甲苯基) 硼酸盐。

除了上述阴离子离去基团以外, A' 还可选自含有高度氟化和全氟化的烷基磺酰基和芳基磺酰基的、由式 $(R^{40'}SO_2)_2CH^-$ 、 $(R^{40'}SO_2)_3C^-$ 和 $(R^{40'}SO_2)_2N^-$ 表示的阴离子, 其中 $R^{40'}$ 独立地代表直链和支链 C_1-C_{20} 高度氟化和全氟化的烷基、高度氟化和全氟化的 C_5-C_{15} 环烷基、和高度

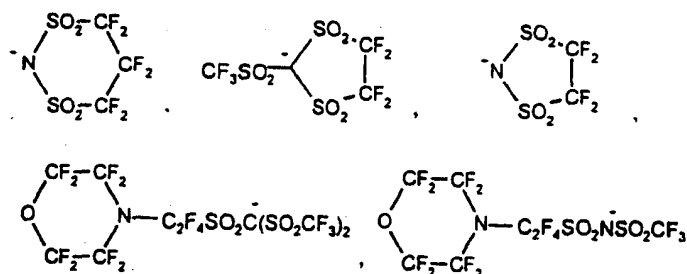
氟化和全氟化的 C_6-C_{22} 芳基。任选地，烷基和环烷基可在环状结构的链中分别含有杂原子。优选的杂原子包括二价（非过氧化的）氧（即， $-O-$ ）、三价氮、和六价硫。任何两个 $R^{40'}$ 可一起形成环。当 $R^{40'}$ 是环烷基取代基、杂环烷基取代基或与另一个 $R^{40'}$ 基团一起形成环时，该环结构优选含有 5 或 6 个原子，其中 1 个或 2 个可以是杂原子。

在上式中，术语“高度氟化”指与烷基、环烷基和芳基部分中碳原子键接的至少 50% 氢原子被氟原子代替。优选， $R^{40'}$ 表示的烷基、环烷基和芳基部分上每 3 个氢原子中的至少 2 个氢原子被氟代替。更优选每 4 个氢原子中的至少 3 个氢原子被氟代替，最优选 $R^{40'}$ 取代基上的全部氢原子被氟代替，以得到全氟化部分。除了或代替在芳环上的氟原子以外，芳基可含有直链和支链 C_1-C_{10} 高度氟化和全氟化的烷基，例如三氟甲基。在氢原子保持在烷基、环烷基和芳基部分上的实施方案中，一部分或全部剩余的氢原子可被溴和/或氯原子代替。

代表性的上式的含高度氟化和全氟化的烷基磺酰基和芳基磺酰基的阴离子包括（但不限于）： $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ ， $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ ， $(CF_3SO_2)_2N^-$ ，



其结构如下所示：



适用作离去基团的其它高度氟化和全氟化的烷基磺酰基和芳基磺酰基阴离子描述于 Turowsky 和 Seppelt, 无机化学 (Inorganic

Chemistry), 1988, 27, 2135-2137, 和美国专利 4387222; 4505997; 5021308; 5072040; 5162177; 和 5273840, 将其公开内容引入本文以供参考。

WCA 盐

本发明方法所用的弱配位阴离子盐可由式 $[C(L'')_z]_b[WCA]_d$ 表示, 其中 C 代表质子 (H^+)、碱土金属阳离子、过渡金属阳离子或含有机基团的阳离子, L'' 和 WCA 如上定义, z 是 0-8 的整数, b 和 d 分别代表阳离子配合物和弱配位反阴离子配合物用于平衡整个盐配合物的电荷所需的个数。

碱土金属阳离子包括 1 族金属, 选自锂、钠、钾、铷和铯。优选的 1 族金属阳离子是锂、钠和钾。

碱土金属阳离子包括 2 族金属, 选自铍、镁、钙、锶和钡。优选的 2 族金属阳离子是镁、钙、锶和钡。过渡金属阳离子选自锌、银和铑。

有机基团阳离子选自铵、磷、碳鎓和甲硅烷基鎓阳离子, 即, $[NHR^{41'}_3]^+$ 、 $[NR^{41'}_4]^+$ 、 $[PHR^{41'}_3]^+$ 、 $[PR^{41'}_4]^+$ 、 $[R^{41'}_3C]^+$ 、和 $[R^{41'}_3Si]^+$, 其中, $R^{41'}$ 独立地代表烷基、甲硅烷基烷基、或全氟二价碳基, 各自含有在直链、支链或环结构中排列的 1-24 个碳原子, 更优选 1-12 个碳原子。“全氟二价碳基”指与氢原子键合的所有碳被氟原子代替。代表性烷基包括 (但不限于) 直链和支链 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、直链和支链 C_2 - C_{20} 烯基、 C_3 - C_{20} 环烯基、 C_6 - C_{24} 芳基和 C_7 - C_{24} 芳烷基, 以及有机金属阳离子。有机阳离子选自三苯甲基、三甲基甲硅烷基鎓、三乙基甲硅烷基鎓、三(三甲基甲硅烷基)甲硅烷基鎓、三苄基甲硅烷基鎓、三苯基甲硅烷基鎓、三环己基甲硅烷基鎓、二甲基十八烷基甲硅烷基鎓、和三苯基碳鎓 (即, 三苯甲基)。除了上述阳离子配合物以外, 二茂铁鎓阳离子例如 $[(C_5H_5)_2Fe]^+$ 和 $[(C_5(CH_3))_2Fe]^+$ 也可用作本发明 WCA 盐中的阳离子。

具有式 II 中所述弱配位阴离子的 WCA 盐的例子包括 (但不限于) 四(2-氟苯基)硼酸锂,

四(2-氟苯基)硼酸钠,
四(2-氟苯基)硼酸银,
四(2-氟苯基)硼酸铈,
四(3-氟苯基)硼酸锂,
四(3-氟苯基)硼酸钠,
四(3-氟苯基)硼酸银,
四(3-氟苯基)硼酸铈,
四(3-氟苯基)硼酸二茂铁铪,
四(五氟苯基)硼酸二茂铁铪,
四(4-氟苯基)硼酸锂,
四(4-氟苯基)硼酸钠,
四(4-氟苯基)硼酸银,
四(4-氟苯基)硼酸铈,
四(3,5-二氟苯基)硼酸锂,
四(3,5-二氟苯基)硼酸钠,
四(3,5-二氟苯基)硼酸铈,
三苯甲基四(3,5-二氟苯基)硼酸盐,
2,6-二甲基苯胺铪四(3,5-二氟苯基)硼酸盐,
四(五氟苯基)硼酸锂,
 (二乙基醚)四(五氟苯基)硼酸锂,
 (二乙基醚)_{2.5}四(五氟苯基)硼酸锂,
四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸锂,
四(3,4,5,6-四氟苯基)硼酸锂,
四(1,2,2-三氟亚乙基)硼酸锂,
四(3,4,5-三氟苯基)硼酸锂,
甲基三(全氟苯基)硼酸锂,
苯基三(全氟苯基)硼酸锂,
三(异丙醇)四(五氟苯基)硼酸锂,
四(甲醇)四(五氟苯基)硼酸锂,

四（五氟苯基）硼酸银，
三（甲苯）四（五氟苯基）硼酸银，
三（二甲苯）四（五氟苯基）硼酸银，
三苯甲基四（五氟苯基）硼酸盐，
三苯甲基四（4-三异丙醇基甲硅烷基四氟苯基）硼酸盐，
三苯甲基四（4-二甲基-叔丁基甲硅烷基四氟苯基）硼酸盐，
四[3,5-二（三氟甲基）苯基]硼酸铯，
N,N-二甲基苯胺铪四（五氟苯基）硼酸盐，
N,N-二甲基苯胺铪四[3,5-二（三氟甲基）苯基]硼酸盐，
（三苯基甲硅烷氧基）三（五氟苯基）硼酸锂，
（三苯基甲硅烷氧基）三（五氟苯基）硼酸钠，
四（2,3,4,5-四氟苯基）硼酸钠，
四（3,4,5,6-四氟苯基）硼酸钠，
四（1,2,2-三氟亚乙基）硼酸钠，
四（3,4,5-三氟苯基）硼酸钠，
甲基三（全氟苯基）硼酸钠，
苯基三（全氟苯基）硼酸钠，
四（2,3,4,5-四氟苯基）硼酸铯，
四（3,4,5,6-四氟苯基）硼酸铯，
四（1,2,2-三氟亚乙基）硼酸铯，
四（3,4,5-三氟苯基）硼酸铯，
甲基三（全氟苯基）硼酸钠，
苯基三（全氟苯基）硼酸铯，
三苯甲基四（2,3,4,5-四氟苯基）硼酸盐，
三苯甲基四（3,4,5,6-四氟苯基）硼酸盐，
三苯甲基四（1,2,2-三氟亚乙基）硼酸盐，
三苯甲基四（3,4,5-三氟苯基）硼酸盐，
三苯甲基甲基三（五氟苯基）硼酸盐，
三苯甲基苯基三（全氟苯基）硼酸盐，

四[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼酸银,
(甲苯)四[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼酸银,
四[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼酸铈,
(己基三(五氟苯基)硼酸锂,
三苯基甲硅烷氧基三(五氟苯基)硼酸锂,
(辛氧基)三(五氟苯基)硼酸锂,
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸锂,
四(五氟苯基)硼酸钠,
(辛氧基)三(五氟苯基)硼酸钠,
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠,
四(五氟苯基)硼酸钾,
三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐,
(辛氧基)三(五氟苯基)硼酸钾,
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钾,
四(五氟苯基)硼酸镁,
(辛氧基)三(五氟苯基)硼酸镁,
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸镁,
四(五氟苯基)硼酸钙,
(辛氧基)三(五氟苯基)硼酸钙,
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钙,
四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]硼酸锂,
四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]硼酸钠,
四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]硼酸银,
四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]硼酸铈,
四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸锂,
四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸钠,
四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯

基]硼酸银,

四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸铯,

四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸锂,

四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸钠,

四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸银,

四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸铯,

三甲基甲硅烷基铪四(五氟苯基)硼酸盐,

三甲基甲硅烷基铪乙醚配合物四(五氟苯基)硼酸盐,

三乙基甲硅烷基铪四(五氟苯基)硼酸盐,

三苯基甲硅烷基铪四(五氟苯基)硼酸盐,

三(苄基)甲硅烷基铪四(五氟苯基)硼酸盐,

三苄基甲硅烷基铪四(五氟苯基)硼酸盐,

三甲基甲硅烷基铪甲基三(五氟苯基)硼酸盐,

三乙基甲硅烷基铪甲基三(五氟苯基)硼酸盐,

三苯基甲硅烷基铪甲基三(五氟苯基)硼酸盐,

三苄基甲硅烷基铪甲基三(五氟苯基)硼酸盐,

三甲基甲硅烷基铪四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐,

三乙基甲硅烷基铪四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐,

三苯基甲硅烷基铪四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐,

三苄基甲硅烷基铪四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐,

三甲基甲硅烷基铪四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐,

三苯基甲硅烷基铪四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐,

三甲基甲硅烷基铪四(3,4,5-三氟苯基)硼酸盐,

三苄基甲硅烷基铪四(3,4,5-三氟苯基)硼酸盐,

三苯基甲硅烷基镱四(3,4,5-三氟苯基)硼酸盐,
三乙基甲硅烷基镱四(1,2,2-三氟亚乙基)硼酸盐,
三环己基甲硅烷基镱四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐,
二甲基十八烷基甲硅烷基镱四(五氟苯基)硼酸盐,
三((三甲基)甲硅烷基)甲硅烷基镱甲基三(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐,
2,2'-二甲基-1,1'-二萘基甲基甲硅烷基镱四(五氟苯基)硼酸盐,
2,2'-二甲基-1,1'-二萘基甲基甲硅烷基镱四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸盐,
四(五氟苯基)铝酸锂,
三苯甲基四(五氟苯基)铝酸盐,
三苯甲基(全氟二苯基)氟铝酸盐,
(辛氧基)三(五氟苯基)铝酸锂,
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)铝酸锂,
四(五氟苯基)铝酸钠,
三苯甲基四(五氟苯基)铝酸盐,
(辛氧基)三(五氟苯基)铝酸钠,
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)铝酸钠,
四(五氟苯基)铝酸钾,
三苯甲基四(五氟苯基)铝酸盐,
(辛氧基)三(五氟苯基)铝酸钾,
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)铝酸钾,
四(五氟苯基)铝酸镁,
(辛氧基)三(五氟苯基)铝酸镁,
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)铝酸镁,
四(五氟苯基)铝酸钙,
(辛氧基)三(五氟苯基)铝酸钙, 和
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)铝酸钙。

具有式 III 中所述弱配位阴离子的 WCA 盐的例子包括(但不限于)

$\text{LiB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{LiB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3))_4$, $\text{LiB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$,
 $\text{LiB}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$, $\text{TlB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{TlB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$,
 $\text{TlB}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$, $\text{TlB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3))_4$, $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$,
 $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3))_4$, $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$,
 $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$, $\text{AgB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{AgB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$,
 $\text{AgB}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$, $\text{LiB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2$, $\text{TlB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2$,
 $\text{Ag}(\text{甲苯})_2\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2$, 和 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2$, $\text{LiB}(\text{OCH}_2(\text{CF}_3)_2)_4$,
 $[\text{Li}(\text{HOCH}_3)_4]\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2$, $[\text{Li}(\text{HOCH}_3)_4]\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2$,
 $[\text{Ag}(\text{甲苯})_2]\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2$, $\text{LiB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2$, $(\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph}))_4$,
 $(\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph}))_4$, $(\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph}))_4$, $(\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph}))_4$,
 $(\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3))_4$, $(\text{ThAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3))_4$,
 $(\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3))_4$, $(\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3))_4$,
 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{ThAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$,
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$, $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$,
 $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$, $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$,
 $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$, $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$, $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$,
 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}i\text{-Pr})_4$, $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}i\text{-Pr})_4$,
 $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}i\text{-Pr})_4$, $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}i\text{-Pr})_4$,
 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{-丁基})_4$, $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{-丁基})_4$,
 $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{-丁基})_4$,
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{-丁基})_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-SiMe}_3)_4$,
 $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-SiMe}_3)_4$, $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-SiMe}_3)_4$,
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-SiMe}_3)_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$, $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(CF}_3)_2\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(CF}_3)_2\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(CF}_3)_2\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(CF}_3)_2\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-}$
 $(\text{CF}_3)_2)_4$, $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_4$, $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-}$
 $(\text{CF}_3)_2)_4$, $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}$
 $(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CF}_3)_3)_4$, $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}$
 $(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CF}_3)_3)_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4$
 (LiWCA-H) , $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4$, $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4$, 和
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4$.

硼苯盐的例子包括(但不限于) [1,4-二氢-4-甲基-1-(五氟苯基)]-2-烷基硼基锂、[1,4-二氢-4-甲基-1-(五氟苯基)]-2-烷基硼基三苯基甲基铰、4-(1,1-二甲基)-1,2-二氢-1-(五氟苯基)-2-烷基硼基锂、4-(1,1-二甲基)-1,2-二氢-1-(五氟苯基)-2-烷基硼基三苯基甲基铰、1-氟-1,2-二氢-4-(五氟苯基)-2-烷基硼基锂、1-氟-1,2-二氢-4-(五氟苯基)-2-烷基硼基三苯基甲基铰、1-[3,5-二(三氟甲基)苯基]-1,2-二氢-4-(五氟苯基)-2-烷基硼基锂、和 1-[3,5-二(三氟甲基)苯基]-1,2-二氢-4-(五氟苯基)-2-烷基硼基三苯基甲基铰。

WCA 碳硼烷和卤代碳硼烷盐的例子包括(但不限于) 十二氢-1-碳十二硼酸银,

LiCB₁₁(CH₃)₁₂, LiCB₁₁H₁₂, (Me₃NH)[CB₁₁H₁₂], (Me₄N)[1-C₂H₅CB₁₁H₁₁],
 (Me₄N)[1-Ph₃SiCB₁₁H₁₁], (Me₄N)[1-CF₃CB₁₁H₁₁], Cs[12-BrCB₁₁H₁₁],
 Ag[12-BrCB₁₁H₁₁], Cs[7,12-Br₂CB₁₁H₁₀], Cs[12-ClCB₁₁H₁₁],
 Cs[7,12-Cl₂CB₁₁H₁₀], Cs[1-H-CB₁₁F₁₁], Cs[1-CH₃-CB₁₁F₁₁], (*i*-Pr₃)Si[1-
 CF₃-CB₁₁F₁₁], Li[12-CB₁₁H₁₁F], Li[7,12-CB₁₁H₁₁F₂], Li[7,9,12-
 CB₁₁H₁₁F₃], (*i*-Pr₃)Si[CB₁₁H₆Br₆], Cs[CB₁₁H₆Br₆], Li[6-CB₉H₉F], Li[6,8-
 CB₉H₈F₂], Li[6,7,8-CB₉H₇F₃], Li[6,7,8,9-CB₉H₆F₄], Li[2,6,7,8,9-
 CB₉H₅F₅], Li[CB₉H₅Br₅], Ag[CB₁₁H₆Cl₆], Tl[CB₁₁H₆Cl₆], Ag[CB₁₁H₆F₆],
 Tl[CB₁₁H₆F₆], Ag[CB₁₁H₆I₆], Tl[CB₁₁H₆I₆], Ag[CB₁₁H₆Br₆],
 Tl[CB₁₁H₆Br₆], Li[6,7,9,10,11,12-CB₁₁H₆F₆], Li[2,6,7,8,9,10-CB₉H₅F₅],
 Li[1-H-CB₉F₉], Tl[12-CB₁₁H₁₁(C₆H₅)], Ag[1-C₆F₅-CB₁₁H₅Br₆],
 Li[CB₁₁Me₁₂], Li[CB₁₁(CF₃)₁₂], Li[CB₁₁H₆I₆], Li[CB₉H₅Br₅],
 Li[Co(B₉C₂H₁₁)₂], Li[CB₁₁(CH₃)₁₂], Li[CB₁₁(C₄H₉)₁₂], Li[CB₁₁(C₆H₁₃)₁₂],
 Na[Co(C₂B₉H₁₁)₂], 和 Na[Co(Br₃C₂B₉H₈)₂].

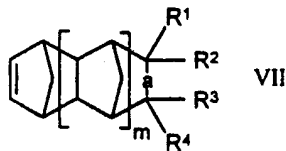
其它卤代碳硼烷盐公开于国际专利出版物 WO 98/43983.

单体

本发明的催化剂适用于制备宽范围的包含环状重复单元的聚合物。多环聚合物通过在催化量的式 I 催化剂或上述助催化剂组分存在下使多环烯烃单体在模内加聚来制备。本文所用的术语“多环烯烃”、“多环的”和“降冰片烯型”(NB) 单体可交换使用, 并指含至少一个如下所示的降冰片烯部分的单体:



本发明的最简单的多环单体是双环单体二环[2.2.1]庚-2-烯，通常称作降冰片烯。术语“降冰片烯型单体”指包括降冰片烯、取代的降冰片烯、及其任何取代和未取代的高级环状衍生物，只要该单体含有至少一个降冰片烯或取代的降冰片烯部分。取代的降冰片烯及其高级环状衍生物含有侧链烃基取代基或含氧原子的侧链官能取代基。降冰片烯型单体由下面的结构表示：



其中“a”代表单键或双键， R^1 至 R^4 独立地代表烃基或官能取代基， m 是0-5的整数，且当“a”是双键时， R^1 、 R^2 之一和 R^3 、 R^4 之一不存在。

当取代基是烃基、卤代烃基或全卤碳基时， R^1 至 R^4 独立地代表烃基、卤代烃基或全卤代烃基，选自氢、直链和支链 C_1 - C_{10} 烷基、直链和支链 C_2 - C_{10} 烯基、直链和支链 C_2 - C_{10} 炔基、 C_4 - C_{12} 环烷基、 C_4 - C_{12} 环烯基、 C_6 - C_{12} 芳基和 C_7 - C_{24} 芳烷基， R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 可在一起表示 C_1 - C_{10} 亚烷基。代表性烷基包括（但不限于）甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基。代表性烯基包括（但不限于）乙烯基、烯丙基、丁烯基、环己烯基。代表性炔基包括（但不限于）乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基和2-丁炔基。代表性环烷基包括（但不限于）环戊基、环己基和环辛基取代基。代表性芳基包括（但不限于）苯基、萘基和蒽基。代表性芳烷基包括（但不限于）苄基和苯乙基。代表性亚烷基包括（但不限于）亚甲基和亚乙基。

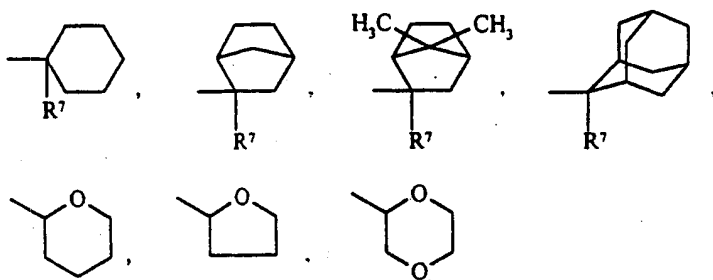
优选的全卤代烃基包括全卤化苯基和烷基。用于本发明的卤化烷基是直链或支链的，并具有式 C_zX^m ，其中 X^m 是上述卤素， z 选自1-10的整数。优选 X^m 是氟。优选的全氟化取代基包括全氟苯基、全

氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基和全氟己基。除了卤素取代基以外，本发明的环烷基、芳基和芳烷基可以进一步被直链和支链 C_1-C_5 烷基和卤代烷基、芳基和环烷基取代。

当侧基是官能取代基时， R^1 至 R^4 独立地代表选自 $-(CH_2)_n C(O)OR^5$ 、 $-(CH_2)_n-C(O)OR^5$ 、 $-(CH_2)_n-OR^5$ 、 $-(CH_2)_n-OC(O)R^5$ 、 $-(CH_2)_n-C(O)R^5$ 、 $(CH_2)_n-OC(O)OR^5$ 、 $-(CH_2)_n SiR^5$ 、 $-(CH_2)_n Si(OR^5)_3$ 、和 $-(CH_2)_n C(O)OR^6$ 、和下面的基团：



其中 n 独立地代表 0-10 的整数， R^5 独立地代表氢、直链和支链 C_1-C_{10} 烷基、直链和支链 C_2-C_{10} 烯基、直链和支链 C_2-C_{10} 炔基、 C_5-C_{12} 环烷基、 C_6-C_{14} 芳基和 C_7-C_{24} 芳烷基。由 R^5 定义的代表性烃基与对 R^1 至 R^4 定义的那些相同。如上对 R^1 至 R^4 定义，由 R^5 定义的烃基可以是卤化或全卤化的。 R^5 基团代表选自 $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-CH(R^7)OCH_2CH_3$ 、 $-CH(R^7)OC(CH_3)_3$ 或以下环状基团的部分：

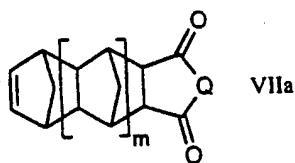


其中 R^7 代表氢或直链或支链 (C_1-C_5) 烷基。烷基包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、叔戊基和新戊基。在以上结构中，从环状基团突出的单键线表示环状基团键接到酸取代基上的位置。 R^6 基团的例子包括 1-甲基-1-环己基、异冰片基、2-甲基-2-异冰片基、2-甲基-2-金刚烷基、四氢咪喃基、四氢吡喃基、3-氧杂环己酮基、甲羟戊内酯基、1-乙氧基乙基和 1-叔丁氧基乙基。

R^6 基团也可代表由以下结构表示的二环丙基甲基 (Dcpm) 和二甲基环丙基甲基 (Dmcp) 基团:

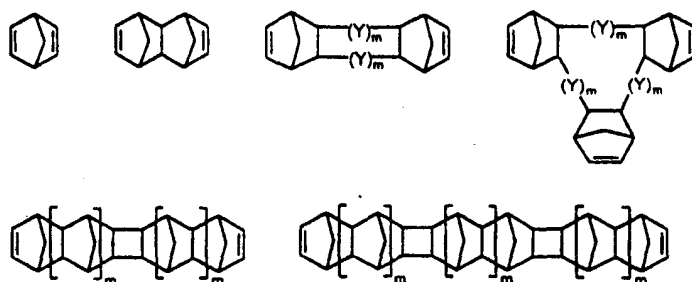


在上面的结构 VII 中, R^1 至 R^4 一起与和其连接的两个环碳原子可代表取代或未取代的含 4-30 个环碳原子的脂环族基团或取代或未取代的含 6-18 个环碳原子的芳基, 或其组合。脂环族基团可以是单环或多环的, 当不饱和环状基团可含有单不饱和或多不饱和度时, 优选单不饱和的环状基团。当被取代时, 环含有单取代或多取代, 其中取代基独立地选自氢、直链和支链 C_1-C_5 烷基、直链和支链 C_1-C_5 卤代烷基、直链和支链 C_1-C_5 烷氧基、卤素, 或其组合。 R^1 和 R^4 可一起形成二价桥接基团 $-C(O)-Q-(O)C-$, 该基团与和其连接的两个环碳原子形成五元环, 其中 Q 代表氧原子或基团 $N(R^8)$, 且 R^8 选自氢、卤素、直链和支链 C_1-C_{10} 烷基和 C_6-C_{18} 芳基。代表性结构如下所示。

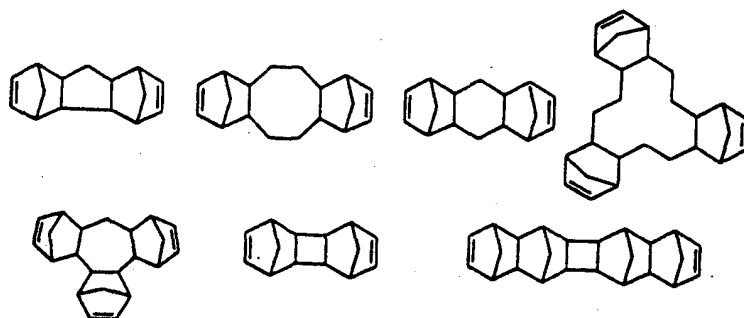


其中 m 是 0-5 的整数。

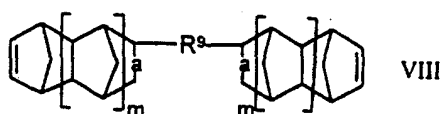
交联聚合物可通过上述结构 VII 的降冰片烯型单体与多官能降冰片烯型交联单体共聚来制备。多官能降冰片烯型交联单体指交联单体含有至少两个降冰片烯型部分 (降冰片烯型双键), 每个官能团在本发明的催化剂体系存在下进行加聚。可交联的单体包括稠合多核环体系和连接的多核环体系。稠合交联剂的例子如下面的结构所示。简而言之, 降冰片二烯包括在稠合多环交联剂中, 并认为是含有两个可聚合的降冰片烯型双键。



其中 Y 代表亚甲基 ($-\text{CH}_2-$), m 独立地代表 0-5 的整数, 且当 m 是 0 时, Y 代表单键。上式的代表性单体如下所示。



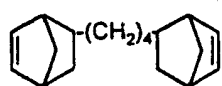
连接的多环交联剂如下面的结构 VIII 一般地表示。



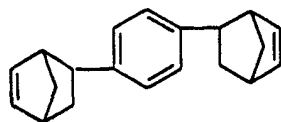
其中 “a” 独立地代表单键或双键, m 独立地是 0-5 的整数, R^s 是二价基团, 选自二价烃基和二价醚基。二价指基团每端的自由价键连接到降冰片烯型部分。优选的二价烃基是亚烷基和二价芳基。亚烷基由式 $-(\text{C}_d\text{H}_{2d})-$ 表示, 其中 d 代表亚烷基链的碳原子数目, 并是 1-10 的整数。亚烷基优选选自直链和支链 (C_1-C_{10}) 亚烷基, 例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基和亚癸基。当考虑支链亚烷基时, 应该理解的是, 亚烷基骨架中的氢原子被

直链或支链 (C_1-C_5) 烷基代替。

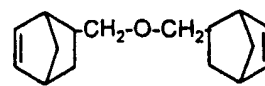
二价芳基选自二价苯基和二价萘基。二价醚基由基团 $-R^{10}-O-R^{10}-$ 表示, 其中 R^{10} 独立地与 R^9 相同。特定的连接多环交联剂的例子由下面的结构 VIIIa 至 VIIIe 表示。



VIIIa



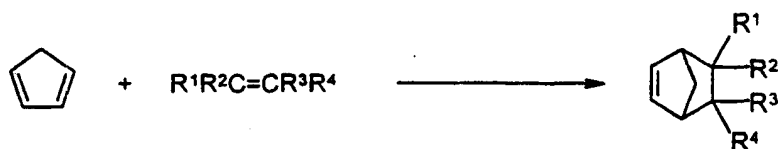
VIIIc



VIIIb

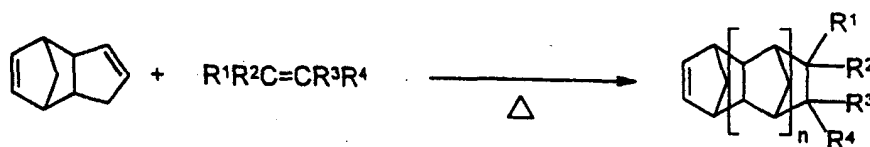
在多环烯烃单体组合物中多官能交联剂的含量优选在总单体组合物的约 0.25-99.75 重量%范围内。

用于制备烃基取代的和官能取代的降冰片烯单体的经济路线依靠 Diels-Alder 加成反应, 其中 CPD 或取代的 CPD 与合适的亲双烯体在高温下反应形成取代的降冰片烯型加成物, 通常由以下反应路线表示:



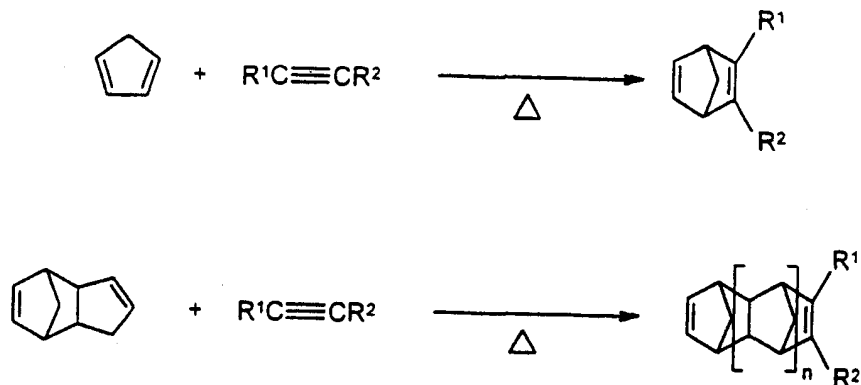
其中 R^1 至 R^4 独立地代表氢、烃基和/或上述官能团。

其它降冰片烯型加成物可通过二聚环戊二烯 (DCPD) 在合适的亲双烯体存在下进行热解来制备。反应如下进行: 通过 DCPD 最初热解成 CPD, 然后 CPD 与亲双烯体进行 Diels-Alder 加成反应, 得到如下所示的加成物:



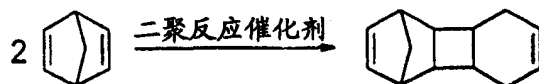
其中 n 代表单体的环状单元数目, R^1 至 R^4 独立地代表氢、烃基和/或上述官能团。降冰片二烯及其高级 Diels-Alder 加成物相似地可通过 CPD

和 DCPD 在下面的炔属反应物存在下进行热反应来制备。



其中 n 、 R^1 和 R^2 如上定义。

降冰片二烯可以用作本发明中的交联剂，但是高级类似物是优选的。可用各种二聚反应催化剂将降冰片二烯可转化成高级类似物或 Diels-Alder 产物，或将其与环戊二烯加热。在交联单体降冰片二烯二聚体的情况下，使用另一种合成方法，其中使降冰片二烯催化偶合，得到降冰片二烯二聚体的异构体混合物，如下所示：



降冰片二烯的二聚反应可容易地通过各种催化剂进行，得到最多 6 种异构体的混合组合物（即，Wu 等，美国专利 5545790）。优选的异构体是外-反-外、内-反-内和外-反-内-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 8b-八氢-1, 4:5, 8-二亚甲基二亚苯基（“降冰片二烯二聚体”或 $[NBD]_2$ ）。外-反-外型降冰片二烯二聚体是最优选的交联剂。将降冰片二烯二聚体与二聚环戊二烯或环戊二烯加热可制备降冰片二烯二聚体的高级低聚物。其它交联剂可通过环戊二烯与包括两种或多种活性烯烃的烯烃反应来制备，例如环辛二烯、1, 5-己二烯、1, 7-辛二烯和三环庚三烯。

更优选的交联单体是含有两个活性降冰片烯型部分的那些（含有两个可聚合的双键）。一种优选的单体是 5, 5'-(1, 2-乙二基)双二环

[2.2.1]庚-2-烯(NBCH₂CH₂NB), 通过5-(3-丁烯基)二环[2.2.1]庚-2-烯与环戊二烯经过Diels-Alder反应来制备。5-(3-丁烯基)二环[2.2.1]庚-2-烯的高级类似物也是共聚单体的一种选择, 即2-(3-丁烯基)-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二亚甲基萘。相似地, 1,4,4a,5,6,6a,7,10,10a,11,12,12a-十二氢-1,4:7,10-二亚甲基二苯并[a,e]环辛烯通过1,4,4a,5,6,9,10,10a-八氢-1,4-亚甲基苯并环辛烯与环戊二烯进行Diels-Alder反应来制备。1,4,4a,5,6,9,10,10a-八氢-1,4-亚甲基苯并环辛烯的高级类似物也是共聚单体的一种选择, 即1,4,4a,5,5a,6,7,10,11,11a,12,12a-十二氢-1,4:5,12-二亚甲基环辛[b]萘。环戊二烯的对称和非对称三聚体也用作交联剂, 即分别为4,4a,4b,5,8,8a,9,9a-八氢-1,4:5,8-二亚甲基-1H-茚和3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-八氢-4,9:5,8-二亚甲基-1H-苯[f]并茚。另一种优选的单体通过环戊二烯与降冰片二烯的反应获得, 即1,4,4a,5,8,8a-六氢-1,4:5,8-二亚甲基萘。二乙烯基苯和过量的环戊二烯形成对称的交联剂5,5'-(1,4-亚苯基)双二环[2.2.1]庚-2-烯。

优选的可聚合的降冰片烯型单体的例子包括(但不限于)降冰片烯(二环[2.2.1]庚-2-烯)、5-甲基-2-降冰片烯、乙基降冰片烯、丙基降冰片烯、异丙基降冰片烯、丁基降冰片烯、异丁基降冰片烯、戊基降冰片烯、己基降冰片烯、庚基降冰片烯、辛基降冰片烯、癸基降冰片烯、十二烷基降冰片烯、十八烷基降冰片烯、三甲氧基甲硅烷基降冰片烯、丁氧基降冰片烯、对-甲苯基降冰片烯、亚甲基降冰片烯、苯基降冰片烯、亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯、外-二聚环戊二烯、内-二聚环戊二烯、四环十二烯碳、甲基四环十二碳烯、二甲基四环十二碳烯、乙基四环十二碳烯、亚乙基四环十二碳烯、戊基四环十二碳烯、环戊二烯的四聚体、丙烯基降冰片烯、5,8-亚甲基-5a,8a-二氢化茚、环己烯基降冰片烯、二亚甲基六氢化萘、内、外-5,6-二甲氧基降冰片二烯、内,内二甲氧基降冰片烯、2,3-二甲氧基降冰片二烯、5,6-二(氯甲基)二环[2.2.1]庚-2-烯、

5-三(乙氧基)甲硅烷基降冰片烯、
 2-二甲基甲硅烷基二环[2.2.1]庚-2,5-二烯、
 2,3-二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-2,5-二烯、
 5-氟-5-五氟乙基-6,6-二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-2-烯、
 5,6-二氟-5-七氟异丙基-6-(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-2-烯、
 2,3,3,4,4,5,5,6-八氟三环[5.2.1.0]癸-8-烯、和
 5-(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-2-烯、5-a-萘基-2-降冰片烯、
 5,5-二甲基降冰片烯、
 1,4,4a,9,9a,10-六氢-9,10[1',2']-苯并-1,4-亚甲基蒽、2,3-二氢化茛降冰片烯(即,1,4,4,9-四氢-1,4-亚甲基茛,CPD与茛的反应产物)、6,7,10,10-四氢-7,10-亚甲基荧蒽(即,CPD与acenaphthalene的反应产物)、1,4,4,9,9,10-六氢-9,10[1',2']-苯并-1,4-亚甲基蒽、内,内-5,6-二甲基-2-降冰片烯、内,外-5,6-二甲基-2-降冰片烯、外,外-5,6-二甲基-2-降冰片烯、1,4,4,5,6,9,10,13,14,14-十氢-1,4-亚甲基苯并环十二碳烯(即,CPD与1,5,9-环十二烷三烯的反应产物)、2,3,3,4,7,7-六氢-4,7-亚甲基-1H-茛(即,CPD与环戊烯的反应产物)、1,4,4,5,6,7,8,8-八氢-1,4-亚甲基萘(即,CPD与环己烯的反应产物)、1,4,4,5,6,7,8,9,10,10-十氢-1,4-亚甲基苯并环辛烯(即,CPD与环辛烯的反应产物)、和
 1,2,3,3,3,4,7,7,8,8-十氢-4,7-亚甲基环戊[a]茛。

在单体反应混合物中使用多官能降冰片烯型交联单体的重要性有两方面:1)多官能降冰片烯型单体能交联聚合物链,从而提高模塑制品的抗冲击性、耐溶剂性和热形变性能;和2)与单官能(含有一个可聚合的降冰片烯部分)降冰片烯型单体相比,多官能降冰片烯型单体在聚合时释放更多的能量,从而提高聚合反应的放热温度。

对成功进行降冰片烯型单体的反应注射成型(RIM)关键的是在单体聚合中释放的能量。例如,在聚二聚环戊二烯的反应注射成型体系中,在二聚环戊二烯(DCPD)的开环易位聚合(ROMP)中环张力的释放导致约180℃的同时聚合放热量。原位生成的聚合物的内部温度升

到聚 DCPD 的玻璃化转变温度 ($T_g=150^{\circ}\text{C}$) 以上。因此, 在基于 DCPD 的 RIM 热固性模塑体系中, 该聚合放热量和温度历程提供优异的单体向聚合物的转化率。在本发明中, 加聚物配料的内部温度应该优选升高到恰好所需聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 以上, 以达到最高的转化率。

已根据实验确定 (基础理论技术, 即分子力学计算、溶液反应热和本体加工) 降冰片烯 (二环[2.2.1]庚-2-烯) 的加成聚合比降冰片烯的开环易位聚合释放更多的能量, 即-19.6 千卡/摩尔 (AP) 对-14.4 千卡/摩尔 (ROMP)。此外, 检测/确定取代的降冰片烯在聚合时产生比母代降冰片烯略少的能量。

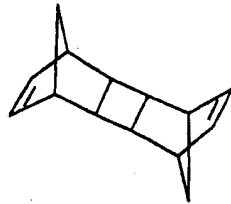
为了利用尽可能多的聚合能量以使反应完全, 每单位质量单体的聚合焓必须尽可能高。因为加聚的聚降冰片烯的玻璃化转变温度远远高于相同的 ROMP 聚降冰片烯的玻璃化转变温度, 所以希望在加聚中达到释放所有聚合能量, 以使聚合物的内部温度达到约其玻璃化转变温度或更高。换句话说, 已确定, 单位质量单体中双键的浓度越高, 聚合放热潜能就越高。所以, 希望有具有低的碳对降冰片烯双键之比的单体。例如, 在降冰片烯中, 碳原子对双键的比率是 7。在庚基降冰片烯中, 该比率是 14。所以, 聚合的降冰片烯将预期达到为庚基降冰片烯约 2 倍的内部温度。对于加成聚合, 聚合反应时间应该尽可能短, 以确保正在形成的聚合物的内部温度能达到尽可能高的温度。

在本发明方法中, 优选使用碳原子对双键之比为约 3-17 的单体, 更优选该比率为约 3.5-9。碳原子对降冰片烯双键之比低的单体是降冰片二烯 (比率为 3.5)、二亚甲基六氢化萘 (TDD) (比率为 6), 降冰片二烯二聚体 (比率为 7), 它们在本发明中有利的。但应该注意, 最终聚合物的玻璃化转变温度在选择初始单体时也是重要的。

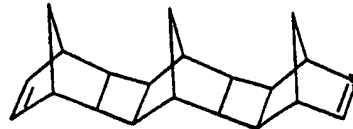
在多环烯烃的聚合中, 必须选择条件, 以使聚合物的最终温度足够高, 以使单体在正在形成的聚合物基体中具有流动性。该温度通常在正在模塑的聚合物的玻璃化转变温度以上 $1-100^{\circ}\text{C}$ 。通常优选的是, 聚合放热温度在 $200-300^{\circ}\text{C}$ 的范围内。但在一些情况下, 即使模具的

最高温度显著低于聚合物的玻璃化转变温度，也可制得内聚固体。

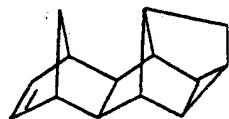
最小的多碳环多官能降冰片烯型单体是降冰片二烯，其碳原子对可聚合的双键之比为 3.5，即每 7 个碳原子有两个双键。用于 RIM 的多官能降冰片烯型单体可衍生自降冰片二烯及其加成物。这些单体是二聚和三聚的交联剂，以及降冰片二烯的异构化产物，即，



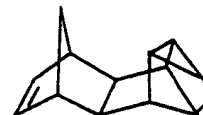
降冰片二烯二聚体
外-反-外
(2+2 二聚体)



降冰片二烯三聚体



降冰片二烯二聚体
外-反
(4+2 二聚体)



降冰片二烯二聚体
外-顺
(4+2 二聚体)

本文考虑的其它多环烯烃单体也包括公开于 Layer 美国专利 4301306 和 Layer 美国专利 4324717 中的单体，它们都含有上述降冰片烯结构。

Minchak 在美国专利 4426502 中公开了用于“降冰片烯型单体”的自体聚合方法，包括降冰片烯、二聚环戊二烯、三聚环戊二烯（对称和非对称的环戊二烯三聚体）、四环十二碳烯和其它含降冰片烯型基团的环烯烃单体。二聚环戊二烯是用于制备开环易位聚合物的常用环烯烃单体，因为它可容易地作为乙烯生产的副产物获得。对于这种自体聚合，液体反应物是优选的，因为它们比固体更易于处理，前提是它们不太粘。使用二聚环戊二烯的问题在于当具有足够用于自体聚合反应的纯度时，它在环境温度下是固体。高纯度二聚环戊二烯的熔点通常在约 31-32℃ 以上。尽管通过稍微加热可使二聚环戊二烯成为液体，但其高熔点温度在工业生产中是很不利的。例如，在连续体系中，

单体进料线必须加热以防止二聚环戊二烯固化。另外，当运输单体时，将单体运到要进行聚合的目的地时将其熔融，这很烦琐并增加成本。但已发现，高纯度二聚环戊二烯对本体聚合是必需的，以获得有用的产物。杂质通常给出液体二聚环戊二烯混合物，还延迟聚合。加入惰性溶剂或稀释剂将不利地影响所得产物，因为未反应的组分将降低冲击性能和/或从成品渗出，使产品不能使用。

相似地应该注意，在 RIM 应用中较少使用降冰片烯单体（二环[2.2.1]庚-2-烯），因为它在室温下也是固体。此外，降冰片烯的特征在于其沸点和闪点较低，且这些物理特性可能在 RIM 加工中引起问题。优选的降冰片烯单体是内-和外-立体异构体的混合物，因为这些物质通常是液体。使用两种或多种不同的单体是优选的。与使用单一单体组分相比，混合组分可降低单体混合物的凝固点。此外，本领域任何熟练技术人员能确定要达到目标聚合物性能所需的优选降冰片烯单体组合物。以此种方式，单体混合物可在宽范围的加工条件下使用。当使用固体降冰片烯型单体时，该单体可在溶剂中溶解或溶胀，或其它单体共混合。同样，固体降冰片烯型单体可通过将该单体加热到其熔点或熔点以上、并引入催化剂体系组分的溶液而有效地进行加成聚合。

由 Diels-Alder 反应制备的降冰片烯单体作为内型或外型异构体在取决于初始亲双烯体的不同组合物中得到。降冰片烯单体的内型或外型形式基本上等量地引入聚合物中。但是如果由于特殊原因，一种异构体组合物比另一种更优选，例如单体组合物在室温下是液体，则反应单体可在合适的路易斯酸或固体酸存在下被异构化。含芳基的内型降冰片烯可被转化成其外型形式，得到含芳基的降冰片烯异构体混合物，其中通过使固体酸催化剂与内型异构体接触，以获得富含外型异构体的单体混合物，参见例如 T. Sagane, T. Toshihiro, Y. Tsuji 和 Y. Toda 在欧洲专利申请 499226 A1 920819 中所述。将该公开内容引入本文以供参考。

单体纯度

市售环烯烃可以各种水平的纯度获得，约为 84-99.9%，纯度范围的上限是通过蒸馏、裂解和重整，进一步处理以除去在聚合条件下不发生共聚的杂质和烯烃来获得。

所用的降冰片烯型单体可含有公称量的类似烃，但如果存在，其不能对反应有不利影响。如果所用的降冰片烯型单体含有不需要的烃，则后者可通过已知的方法除去。优选除去可能干扰聚合反应的任何杂质。即使在已进行这些步骤之后，单体可能仍然含有一些杂质。单体的纯度应该优选大于约 90%，更优选大于约 95%，进一步更优选大于约 99%，最优选大于约 99.5%，以确保尽可能完全地使单体向聚合物转化。

在配方组分制备中偶然加入的水可能对催化剂组分的储存稳定性不利。水可作为在环烯烃单体中和惰性配混组分的杂质进入配料，这些组分主要是抗冲改性剂、增塑剂、阻燃剂、发泡剂、内脱模剂、填料和增强剂。在向配料中加入前催化剂或活化剂之前，水在环烯烃单体和惰性配混组分中的含量优选应该低于约 50ppm，更优选为 10-0 ppm。为了在向配料中加入前催化剂或卤金属活化剂之前保证水在环烯烃单体中的含量小于 50ppm，可进行共沸蒸馏干燥来实现。因为水和大多数环烯烃单体形成非均相共沸物，所以蒸出小部分的部分环烯烃单体将除去大多数水杂质。共沸物（即蒸出的环烯烃单体和水）可从分子筛通过，以从共沸物除去水，并使环烯烃单体返回组分中。

聚合方法

广义地说，本发明方法包括使多种反应物流混合以形成活性单体组合物，然后将该组合物输送到模具中，在那里进行聚合反应。每种反应物流含有催化剂体系组分和载体液体。当反应物流混合时，就地形成活性催化剂。载体液体可以是催化剂体系组分或要聚合的降冰片烯型单体的溶剂。至少一种反应物流必须含有至少一种降冰片烯型单体。在本发明的一个实施方案中，含有前述式 $[R'ML'_2A']$ 前催化剂的反应物流与含有 WCA 活化剂盐组分的反应物流混合。然后将所形成的活性组合物输送到模具中，在那里进行聚合反应。至少一种、优选两种反应物流含有至少一种降冰片烯型单体。

在另一个实施方案中,含有前述式[R'MA']₂前催化剂的反应物流与第二种和/或第三种物流混合,其中第二种物流含有15族电子给体化合物,第三种物流含有WCA活化剂盐组分。在该实施方案中,如果使用两种物流的方法,可将15族电子给体组分置于前催化剂或活化剂料流中。至少一种、优选全部反应物流含有至少一种降冰片烯型单体。然后将所形成的活性配料输送到模具中,在那里进行聚合反应。

在另一个实施方案中,含有前述式I的预制单组分催化剂溶液的反应物流与含有至少一种降冰片烯型单体的反应物流混合。然后将活性组合物输送到模具中,在那里进行聚合反应直至完成。在该实施方案中,适用于催化剂组分的载体溶剂包括(但不限于)烷烃和环烷烃溶剂,例如戊烷、己烷、庚烷和环己烷;卤化烷烃溶剂,例如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1-氯丙烷、2-氯丙烷、1-氯丁烷、2-氯丁烷、1-氯-2-甲基丙烷,和1-氯戊烷;醚类,例如THF和二乙基醚;芳族溶剂,例如苯、二甲苯、甲苯、萘、氯苯,和邻-二氯苯;以及卤碳溶剂,例如Freon[®]112;及其混合物。优选的溶剂包括苯、氯苯、邻-二氯苯、对-二氯苯、五氟苯、六氟苯、邻-二氯苯、氯苯、甲苯、邻-、间-和对-二甲苯,萘,环己烷,THF,二氯甲烷,液体橡胶,和液体抗氧化剂。

一般来说,用液体料流进行上述实施方案的方法是本领域已知的,如反应注射成型(RIM)、树脂传递成型(RTM)和热塑性或热固性树脂的其它工业本体聚合技术。

在优选的聚合技术中,上述聚合方法可通过RIM聚合进行。在RIM聚合技术中,使要聚合的单体中的10族金属前催化剂组分料流恰好与含有活化剂的单体料流在将混合料流注射入模具之前在RIM机器的混合头中混合,其中在模具中进行大多数瞬时聚合得到模塑制品。在这种情况下,两种料流从两个不同的容器中加入。仅仅当组分储存稳定,即在不存在活化物质时不进行自发聚合、粘度不变化或活性不随时间的延长而降低时,才可对基于单体溶液的两种或多种组分成功地加工。由本发明提供的聚合体系含有至少两种储存稳定的组分,其组成基本

上是降冰片烯型单体，其中之一含有前催化剂，另一种含有活化剂。当这些储存稳定的配料在 RIM 体系中组合时，可制备热塑性或热固性物品（基于选择的初始单体），但优选热固性聚合物制品。

另外，在混合两种反应物溶液之后，活性混合物可注射入预热的模具中的几个部分，如美国专利 4426502 所述，将其引入本文以供参考。

本发明不限于各自含有单体的两种反应物流方法。本领域熟练技术人员显然知道可以是这样的情况，其中希望将单体只引入一种料流中，或使用多于两种的料流，其中第三种料流（或多种料流）含有其它反应物、调节剂或添加剂。

单体对前催化剂反应物的比率

可加聚的单体可进行模塑，其中使用前催化剂（基于 Ni 或 Pd）对单体的摩尔比优选在约 100: 1 以上，更优选约 200: 1，更优选约 500: 1。对于多环烯烃，例如丁基降冰片烯，前催化剂（基于 Ni 或 Pd）对单体的比率优选为约 100: 1 至约 1,000,000: 1，更优选 100: 1 至 500,000: 1，进一步更优选 100: 1 至约 25,000: 1，最优选约 500: 1 至约 25,000: 1。

WCA 盐对前催化剂反应物的比率

可加聚的单体可进行模塑，其中使用 WCA 盐活化剂对前催化剂（基于 Ni 或 Pd）的摩尔比优选以摩尔为基准为约 100: 1 至 0.5: 1，更优选约 5: 1 至 1: 1，最优选约 2: 1 至 1: 1。

单体温度，模塑温度和其它加工温度

加成聚合催化剂形成的速率将取决于引发温度，所以凝胶和固化时间可通过调节聚合温度来控制。一般来说，随着反应进行的温度升高，反应速率也将增加。温度每升高 8℃，反应速率将加倍。结果，为了保持反应速率控制在较高温度下，可使用活性较小的加成聚合催化剂体系配料。随着反应进行的温度升高，凝胶和固化时间将降低。

当将单体加入模具时，单体可处于冷却至高温范围内的温度下。一般来说，希望组分在进入模具之前不会被加热到超过其闪点。可使

用低于 0℃ 至单体沸点之间的温度。通常优选进料温度在 10-300℃ 的范围内，优选 10-200℃，最优选 20-100℃。

由于聚合反应是放热的，所以在聚合期间模具中的温度通常高于进料温度，除非使用冷却模具。初始模塑温度通常在 -20℃ 至约 300℃ 的范围内，优选约 0-200℃，最优选 20-100℃。模具中的温度分布受一些因素的影响，例如模具的几何形状、模具作为吸热或供热装置的特性、催化剂和单体的活性等。在一定程度上，选择合适的温度和热交换条件必须基于对模具、进料和催化剂的给定体系的经验。

在聚合反应完成之后，模塑制品可以在约 100-300℃ 温度下进行额外的后固化处理约 15 分钟至 24 小时，优选 1-2 小时。这种后固化处理可提高聚合物性能，包括玻璃化转变温度和热形变温度。此外，后固化是所希望的，但不是必须的，以使样品达到其最终稳定尺寸状态，尽可能减少残余气味，并提高最终的物理性能。本发明 RIM 方法制备了降冰片烯型热塑性均聚物或共聚物，或热固性降冰片烯型均聚物或共聚物。

模具和日槽压力

压力应该使得模具中的单体保持于液相或超临界相中。合适的模内压力在 0-2500psi 表压范围内，取决于所用的单体和温度。模具压力通常在约大气压至 1000psi 的范围内，优选 0-100psi，最优选 0-15psi。

填充时间

在将前催化剂和活化剂组分注射到模具中之后，在放热聚合反应开始迅速放热之前有一个时间间隔，称作“诱导时间”。在工业 RIM 方法中，该诱导时间应该足够长，以填充模具，通常约 2 分钟，优选小于 30 秒。在聚合引发后，聚合反应应该相当快地进行，通常在 1 分钟内，优选在 10 秒内，并通过温度的迅速上升来完成。但完成聚合所需的时间与单体和催化剂的活性以及保持在模具中的温度有关。在短至 1 秒或长达数小时的时间内可得到基本上完全的反应。加成聚合热固性配料的一个优点是它们不象 ROMP 配料那样迅速地凝胶化。

这些组分料流完全与传统的 RIM 设备相容。对于已知受氧阻聚的那些加成聚合组分，必要的是在惰性气体中储存该组分，但惊奇地是，不必要用惰性气体吹扫模具。将料流在 RIM 机器的混合头中组合。湍动混合易于实现，因为该方法包括低分子量的快速扩散的组分。混合头通常具有约 0.032 英寸直径的孔，注射速率为约 400ft/秒。在混合之后，将混合物注射入模具中，随着聚降冰片烯聚合物的形成，出现快速放热反应。在混合料流注射后可将模具开启 20-30 秒。在该短时间内，热量不能完全排除，聚合物是热的和柔性的。在聚合物仍是热的或在冷却之后可将聚合物从模具中取出。在聚合物已冷却后，聚合物变成硬的固体。总循环时间可以低至 0.5 分钟。

改进催化剂生成的速率、控制催化剂活性和聚合活性

本发明可在较宽范围的条件下进行，这些条件为反应时间、温度、压力、反应物相和混合。条件的选择与进料单体的活性、催化剂的活性和选择性以及所需聚合物的类型有关。

对凝胶和固化时间的控制在反应注射成型和其它本体聚合方法中是特别重要的。在本发明中对凝胶和固化的控制来自许多来源。“自然的”(指天然的或由组分确定的)或“外源的”(指可加入体系的外添加剂或其它反应物)。

目前，控制催化剂体系活性的最简单方法是通过调节连接于烯丙基钪衍生物上的磷配体的特性，这对模塑自然活性控制剂是关键。例如，(π -烯丙基)钪三氟甲磺酸三环己基膦前催化剂在四(六氟苯基丙氧基)铝酸锂的存在下比相应的(π -烯丙基)钪三氟甲磺酸三异丙基膦前催化剂反应得更慢。也可改变烯丙基取代基，以控制所生成的催化剂体系的凝胶和固化时间。为了说明目的，巴豆基钪三氟甲磺酸三异丙基膦前催化剂在四(六氟苯基丙氧基)铝酸锂的存在下比相应的(π -烯丙基)钪三氟甲磺酸三异丙基膦前催化剂反应得更慢。类似地，前催化剂的离去基团(A')的作用可影响反应速率。与相应的(π -烯丙基)钪三氟甲磺酰亚胺三异丙基膦前催化剂，即(π -烯丙

基) Pd(N(Tf)₂)(P(*i*-Pr)₃)相比, 衍生物(π -烯丙基)钯三氟甲磺酸三异丙基膦, 即(π -烯丙基)Pd(O₃SCF₃)(P(*i*-Pr)₃)更慢地被四(六氟苯基丙氧基)铝酸锂活化。

类似地, 所需的体系凝胶和固化时间可通过适当选择弱配位活化剂盐或活化剂的混合物来实现(外源活性控制)。另外, 凝胶和固化控制可通过改变弱配位阴离子内的碳原子数来调节, 从而扩大阴离子的大小及其电荷分布。

在该体系中使用路易斯碱速率调节剂是任选的, 即外部或“外源”调节, 以进一步控制凝胶和固化时间。合适的外源速率调节剂包括例如水、四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃(2-Me-THF)、二乙醚((C₂H₅)₂O)、甲基-叔丁基醚(CH₃OC(CH₃)₃)、二甲氧基乙烷(CH₃OCH₂CH₂OCH₃)、二甘醇二甲醚(CH₃OCH₂OCH₂OCH₃)、三甲基膦(PMe₃)、三乙基膦(PEt₃)、三丁基膦(PBu₃)、三(邻-甲苯基)膦(P-*o*-tolyl)₃)、三叔丁基膦(P-*tert*-Bu₃)、三环戊基膦(PCyclopentyl)₃)、三环己基膦(PCy₃)、三异丙基膦(P(*i*-Pr)₃)、三辛基膦(P(octyl)₃)、三苯基膦(PPh₃)、三(五氟苯基)膦(P(C₆F₅)₃)、甲基二苯基膦(PMePh₂)、二甲基苯基膦(PMe₂Ph)、亚磷酸三甲酯(P(OMe)₃)、亚磷酸三乙酯(P(OEt)₃)、亚磷酸三异丙基酯(P(O-*i*-Pr)₃)、二苯基次膦酸乙酯(P(OEt)Ph₂)、亚磷酸三丁基酯(P(OBu)₃)、亚磷酸三苯基酯(P(OPh)₃)、苯基亚膦酸二乙基酯(P(OEt)₂Ph)、三苄基膦(P(CH₂Ph)₃)、2-环己酮, 和三苯基氧化膦。优选的外源速率调节剂是三苯基膦和三苯基氧化膦。

优选, 调节剂对前催化剂的比率以摩尔为基准是在约 0.001-100 的范围内, 更优选约 0.01-10, 最优选约 0.1-2.0。

此外, 对活性的外源控制可通过使路易斯碱物质与可聚合的单体连接来实现。在该方法中, 调节剂可聚合到聚合物结构中, 使体系具有重要的官能团。合适的官能团的例子是醚、三烷氧基硅烷、酯、羧酸和醇。特定的例子是三乙氧基甲硅烷基降冰片烯、降冰片烯甲醇和丁氧基降冰片烯。

其它进料组分

可加入各种添加剂以改进聚降冰片烯聚合物的性能。根据本发明模塑制品的制备可在非干扰性添加剂存在下进行,例如溶剂、发泡剂、填料、纤维、颜料、染料、润滑剂、抗氧化剂、抗臭氧剂、UV吸收剂、交联剂、气味吸收剂或遮蔽剂、阻燃剂、光稳定剂、增塑剂、发泡剂、用于使表面光滑的须晶、增韧剂、增强剂、高分子抗冲改性剂和粘度改进剂。因为快速的聚合时间,所以添加剂必须在多环烯烃进料在模具中固化前加入。这些组分最方便地作为一种或多种反应物流的组分,作为液体或单体的溶液在注射入模具中之前加入反应中。填料也可在加入反应物流之前加入模腔内,如果填料使得反应物流能在其周围流动以填充模具内的剩余空间。必要的是,添加剂不影响催化活性。

抗氧化剂和抗臭氧剂包括用于橡胶或塑料工业的任何抗氧化剂和抗臭氧剂。“工业抗氧化剂和抗臭氧剂指南,第四版”(Index of Commercial Antioxidants and Antiozonants)可从 Goodyear Chemicals 获得, The Goodyear Tire and Rubber Company, Akron, OH 44316。抗氧化剂可以是酚、磷、硫或胺类化合物。抗氧化剂可以单独使用,或优选组合使用配料比大于降冰片烯聚合物重量的 0.05 份,优选 0.5-100 份。抗氧化剂可与单体共聚,例如 5-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基-2-降冰片烯,它是降冰片烯苯酚类化合物(参见日本专利公开 57-83522)。

传统制备的烯烃聚合物通常含有稳定剂以防止氧化降解,不稳定的聚合物在挤出机中熔融以形成熔体时将出现氧化降解。因为本发明方法得到在使用之前或期间不熔融的最终形状的制品,所以这种制品需要稳定到传统聚烯烃的相同程度。为该目的选择的化合物应该不明显干扰聚合反应。合适的稳定剂可以选自以下物质: 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT); 苯乙烯化酚,例如 Wingstay S (Goodyear); 2-和 3-叔丁基-4-甲氧基苯酚; 烷基化受阻酚,例如 Wingstay O (Goodyear); 4-羟基-2,6-二叔丁基苯酚; 2,6-二叔丁基-4-仲丁基苯酚; 2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚); 4,4'-亚甲基二(4-乙基-6-叔丁基苯酚); 4,4'-亚甲基二(2,6-二叔丁基苯酚); 各种双酚,例如 Cyanox

53 和 Permanax WS0; 2,2'-亚乙基二(4,6-二叔丁基苯酚); 2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-(1-甲基环己基)苯酚); 4,4'-亚丁基二(6-叔丁基-3-甲基苯酚); 聚丁基化双酚 A; 4,4'-硫代二(6-叔丁基-3-甲基苯酚); 4,4'-亚甲基二(2,6-二甲基苯酚); 1,1'-硫代二(2-萘酚); 亚甲基桥接的聚烷基酚, 例如乙基抗氧化剂 738; 2,2'-硫代二(4-甲基-6-叔丁基苯酚); 2,2'-亚异丁基二(4,6-二甲基苯酚); 2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-环己基苯酚); 邻-甲酚和二聚环戊二烯的丁基化反应产物, 例如 Wingstay L; 四(亚甲基-3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸盐)甲烷, 即, Irganox 1010; 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯, 例如 Ethanox 330; 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯, 即, Good-rite 3114, 2,5-二叔戊基氢醌, 叔丁基氢醌, 三(壬基苄基亚磷酸酯), 二(2,4-二叔丁基)季戊四醇基)二亚磷酸酯, 二硬脂酰基季戊四醇基二亚磷酸酯、亚磷酸酯化苯酚和二苯酚, 例如 Naugard 492, 亚磷酸酯/酚类抗氧化剂共混物, 例如 Irganox B215; 二正十八烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)磷酸酯, 例如 Irganox 1093; 1,6-六亚甲基二(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯), 例如 Irganox 259, 和十八烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯, 即 Irganox 1076, 四(2,4-二叔丁基苄基)4,4'-二亚苄基二亚磷酸酯, 二苄基胺, 和 4,4'-二甲氧基二苄基胺。这种物质通常的用量为基于聚合物的约 0.05-5%, 但更优选基于聚合物的约 0.1-1%。

本发明方法也适用于制备增强的聚合物, 通过使用传统填料或增强组分, 特别是纤维状的, 例如短纤维玻璃、碳纤维、二氧化硅、氧化铝、碳黑、硅酸盐、硅铝酸盐例如云母、滑石、粘土, 蛭石和石棉, 以及硅酸钙, 例如硅灰石。这些化合物能提高聚合物的弯曲模量, 且仅仅略为降低抗冲击性。惊人的是, 尽管这些填料表面具有高极性特征, 但它们可以加入, 且不明显影响聚合速率。优选, 这种填料可以用硅烷偶联剂进行表面处理。可以引入约 5-75 重量%, 此处和随后的百分比都以最终产物的重量为基准。添加具有改进表面性能的填料是

特别有利的。在特定情况下特定填料的准确用量将易于确定，并将根据参与者的优选性。添加填料也可用于降低产品的模具收缩率。在150-200℃下短时后固化后，未填充的产品将收缩约3.0-3.5%，而添加20-25重量%填料将使收缩率降低到1.5-2%，且加入33%填料将进一步使收缩率降低到约1%。

在本发明的一些实施方案中，可溶于反应物流的预制弹性体可加入易位催化剂体系中，以提高聚合物的冲击强度或其它力学性能，并有助于模塑性。选择弹性体的重要因素是其在单体中的溶解能力。短溶解时间是优选的，表明弹性体易溶于单体中。添加弹性体可使聚合物的冲击强度提高5-10倍，且仅仅略降低弯曲模量。弹性体溶于反应物流之一或两者中，溶解量是以单体重量为基准的约1-15重量%。优选的弹性体浓度范围是3-10重量%。弹性体可以5-10重量%溶于多环烯烃料流之一或两者中，且不引起溶液粘度的过量增加。目标粘度范围在室温下应该是约100-1000厘泊，更优选200-500厘泊。优选弹性体与多环烯烃单体在10-100℃下相混溶。合适的弹性体包括例如天然橡胶、丁基橡胶、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚异丁烯、乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段橡胶、无规苯乙烯-丁二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段橡胶、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯和丁腈橡胶。优选的弹性体是聚丁二烯 Diene 55AC10 (Firestone)、聚丁二烯 Diene 55AM5 (Firestone)、Nordel[®] 1070 EPDM 橡胶 (DuPont-Dow)、Polysar Butyl 301 (Bayer)、聚丁二烯 Taktene 710 (Bayer)、乙烯-辛烯 Engage 8150 (DuPont-Dow)、苯乙烯-丁二烯 Kraton D1184 (Shell)、以及聚异丁烯 Vistanex MML-140 (Exxon)。也可使用各种极性弹性体。弹性体的用量由其分子量决定，并受限于所得料流的粘度。料流不能太粘，以致不能进行充分的混合。多环烯烃的 Brookfield 粘度在35℃下在约5-10厘泊之间。使粘度增加到约100-1000厘泊之间改变了混合料流的充模特性。粘度增加可减少从模具的泄漏，并通过降低固体的固化速率而简化填料的应用。尽管弹性体可溶于料流之一或两种料流中，但希望其溶于两者。当两种

料流具有相似的粘度时, 获得更均匀的混合。

或者, 基本上不溶于反应物流的预制弹性体也可用于提高反应注射成型的加聚的降冰片烯单体的抗冲击性。核-壳聚合物粒子可定义为具有不同物理和/或化学性能的核和壳的聚合物粒子。弹性核-壳粒子指至少粒子的核由弹性材料构成。弹性核-壳聚合物粒子已用于稳定环烯烃的模塑热固性聚合物的冲击性能, 例如 ROMP DCPD 聚合物。例如参见 PCT 国际申请 WO 9419385 A1 940901。尺寸不超过 2 微米的弹性核-壳粒子以基于单体重量的 0.5-20 重量%的量分散于初始单体中。弹性核-壳粒子的尺寸在 0.01-2 微米范围内, 更优选在 0.1-1 微米范围内。适用于本发明的弹性核-壳粒子的例子是以下列商品名出售的那些, PARALOID EXL, 其中特别是 PARALOID EXL2300/3300 弹性核-壳聚合物系列和/或 PARALOID EXL2600/3600 弹性核-壳聚合物系列和/或 PARALOID KM 弹性核-壳聚合物系列和/或 PARALOID BTA 弹性核-壳聚合物系列。

因为对所加入化合物的选择性可以对每种体系不同, 希望通过实验确定所加入的化合物是否干扰反应。

单体向聚合物的转化率

在本发明实施中必要的是, 单体向聚合物的转化率是基本上完全的, 即大于 90%, 优选至少 95%, 最优选至少 99%, 结果得到完全充模的内聚聚合物物质。

以下实施例详细描述制备方法和本发明特定组合物的应用。详述的制备方法在上述本发明通用方法的范围内, 并用于例示。实施例只用于说明目的, 并不限制本发明的范围。

在研究聚合的实施例中, 遵循以下通用步骤。所有步骤在干的氮气或氩气气氛中或在真空中在 Braun 惰性气氛干燥箱或其相等物中或使用 Schlenk 技术进行。Schlenk 技术描述于 The Manipulation of Air-Sensitive Compounds, 第 2 版, D. F. Shriver 和 M. A. Drezdson, John Wiley and Sons, Inc., 纽约, 1986。所有液体转移用套管或吸管进行, 以保持惰性气氛条件。所用的市售或制备的多环单体应该

是高纯度的。优选，应该提纯单体，以使多环单体不含能降低催化剂活性的杂质。这可通过蒸馏或通过使单体从 BTS 和 3A 分子筛通过来实现，以在使用前分别除去残余的氧和水。通常希望通过用硅胶处理来提纯原料，以除去单体氧化产物。但是，当以适当的浓度使用适当的前催化剂和活化剂时，本发明的催化剂能聚合纯度较低的多环单体。

聚合在氩气或氮气吹扫的试管、橡胶管瓶、玻璃瓶、反应器或其它模具中进行。通常，聚合通过将溶液或单体中的催化剂前体（“前催化剂”）或活化剂加入单体中的相应组分中来完成。组分的混合通过涡流、磁力搅拌杆、静态、机械或碰撞混合来完成，在特定的实施例中，MIXPAC 体系 200 Pneumatic Dispenser（操作压力 73psi）以 1:1 混合用于静态混合“A”和“B”基于降冰片烯的 RIM 配料，并将单体和催化剂混合物转移到模具中。反应混合物保持在环境温度下，或用加热浴或热表面在恒定温度下加热。凝胶时间（ t_{gel} ）通过观察混合物从可流动的变成不可流动的物质时的开始粘度变化来估计。这通常通过观察到由于聚合物粘度增加而导致磁力搅拌杆停止搅拌来证实。也记录在凝胶点的聚合温度（ t_{gel} ）。当聚合放热使聚合物温度升到该温度时，记录达到特定放热温度所需的时间，即 $t_{100^\circ\text{C}}$ 或 $t_{200^\circ\text{C}}$ ，升到聚合最高温度所需的时间（ t_{Tmax} ）。也记录聚合的最高温度（ t_{Tmax} ）。在聚降冰片烯样品中的残余单体含量通过在 300℃ 下热重分析（TGA）来获得。

除了在以下实施例中检测凝胶和固化时间和残余单体含量以外，还检测溶胀值。溶胀值表示聚合物的交联度，即较低的溶胀值表示较高的交联度。溶胀值如下确定：将聚合物样品从聚合反应器中取出，仔细将其切成小块。除去凿纹，称量每块，精确到毫克。然后将样品置于甲苯中（50 毫升甲苯对每克聚合物），加热回流 16 小时（过夜）并冷却。此后，从烧瓶中取出每个样品，并置于小盘内的新鲜甲苯中，移开片，压干，分别称重。溶胀值用下式计算：溶胀（%）= $(w_2 - w_1) / w_1 \times 100\%$ ，其中 w_1 = 聚降冰片烯样品的初始重量， w_2 = 溶剂溶胀的聚降冰片烯样品的重量。因为溶胀值表示聚合物的交联度，所以优选该值

较低。

用于检测聚合物样品的热形变温度的 ASTM 方法是 ASTM D648-95。所用的浸渍介质是 General Electric 硅油 SF96-50。

单体向聚合物的转化率通过热重分析检测，并采用 300℃ 下的转化率。

单体 1

5, 5'-(1, 2-乙二基) 双二环 [2. 2. 1] 庚-2-烯的提纯

5, 5'-(1, 2-乙二基) 双二环 [2. 2. 1] 庚-2-烯(交联剂)作为与 2-(3-丁烯基)-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-八氢-1, 4:5, 8-二亚甲基萘的混合物 (63: 37) 获得。将该混合物冷却以沉淀所需产物，并过滤分离为白色晶体。以该方式得到纯度为 92% 的产物。从己烷重结晶 (20 毫升己烷对 40 克产物) 得到纯度为 97.5% 的产物。

单体 2

(从降冰片二烯制备外-反-外-降冰片二烯二聚体)

以与 R. L. Pruett 和 E. A. Rick 在“二聚环庚二烯低聚体”(USPN 3440294) 中所述方法相似的方式制备降冰片二烯。在回流甲苯中, Ni (COD)₂ 催化剂用于降冰片二烯向外-反-外-1, 4:5, 8-十二氢化二亚甲基亚二苯基 (降冰片二烯二聚体) 的优选二聚反应中。将混合产物蒸馏到高纯度, 并通过分级结晶从其它异构体分离外-反-外型异构体。最纯的产物通过使所需产物在冷甲苯中重结晶获得。最终产物的纯度大于 98%。

单体 3

1, 2, 3, 4, 4, 5, 8, 8-八氢-1, 4:5, 8-二亚甲基萘的制备 (DMN 或 TDD)

使降冰片二烯与环戊二烯在 220℃ 下以 1: 2 的摩尔比反应。产物然后经真空蒸馏, 得到纯度大于 98% 的 TDD。

单体 4

外-7-戊基降冰片烯的制备

向冷却到 -10℃ 的丙烯酸甲酯 (761 克, 8.84 摩尔) 中滴加入 557 克 8.4 摩尔环戊二烯。缓慢添加是必要的, 以确保放热反应保持在 0

℃或更低。反应混合物在室温下搅拌过夜。在蒸馏纯的外/内-降冰片烯羧酸甲酯之前减压除去过量的丙烯酸甲酯。向装有 1603 克 25 重量% 甲醇钠的甲醇溶液的 5 升烧瓶中滴加入 700.63 克外/内-降冰片烯羧酸甲酯。然后使反应混合物于 90℃回流 48 小时。此后，将反应器冷却到 0℃，并缓慢加入 1.5 升冷水。然后通过蒸馏从反应中汽提出甲醇，直至反应总体积达到 2 升。向反应中再加入 500 毫升水，使反应回流过夜。然后减压除去剩余的甲醇。使降冰片烯羧酸的钠盐和水混合物冷却到 -10℃，并通过滴加浓硫酸的冷水溶液（206 毫升，3.71 摩尔，加入 1000 克冰）来中和。然后加入水（500 毫升）以进一步稀释反应，并除去在中和步骤中产生的额外热量。用外加的浓硫酸中和反应混合物，直至检测到该溶液的 pH 为 2（约 30 毫升 18M 硫酸）。在该优选 pH 值下，从水相取出所需的富含外型反应产物，并作为混浊层分离。通过萃取入二乙醚中（3 × 250 毫升）来从水层分离外/内-降冰片烯羧酸产物。用硫酸镁干燥该溶液，然后除去乙醚，得到 545.6 克粗产物。富含外型的羧酸通过蒸馏提纯，得到 472 克的 55%外型/45%内型降冰片烯羧酸。

将提纯后的富含外型降冰片烯羧酸加入 5 升烧瓶中，并用氢氧化钠 10% 水溶液（1.2 当量，163.6 克，4.09 摩尔在 1472 克水中）中和。使反应保持在 10℃以下。在室温下，将碘（435 克，1.71 摩尔）、碘化钾（350 克）、碳酸氢钠（91.26 克，1.08 摩尔）和水（1 升）的溶液加入经中和的降冰片烯羧酸混合物中，反应搅拌约 54 小时。在此阶段，I₂、KI 和 NaHCO₃ 组合物引起仅仅降冰片烯羧酸钠的内型异构体出现碘内酯化。因此，外型异构体保持在水相中，同时内型异构体在所用的碱性条件下溶解于醚中。反应分成 3 × 1400 毫升部分，每部分用 5 × 200 毫升二乙醚萃取。外型异构体的含碘水相然后与 100 克硫代硫酸钠反应以使碘还原成碘化物。将水溶液冷却，并用浓硫酸（55.6 毫升的 18M，2.05 摩尔）酸化到 pH 2。反应混合物的颜色从淡黄色变成深黄色。然后用 8 × 200 毫升二乙醚从含水混合物中萃取纯的外型降冰片烯羧酸。用硫代硫酸钠（62.05 克，0.25 摩尔）在 200 毫升水中

使二乙醚相搅拌过夜。该步骤除去任何在该步骤中常出现的额外碘。然后用硫酸镁干燥醚相，并减压除去溶剂。得到 367 克粗的外型降冰片烯羧酸。通过蒸馏提纯外型降冰片烯羧酸。

向 5 升烧瓶中加入 46 克氢化铝锂和 1500 毫升二乙醚。将外型降冰片烯羧酸溶液缓慢加入 LiAlH_4 中，在随后 2 小时内保持反应温度低于 10°C 。然后将反应加热至室温，然后回流 2 小时。然后将反应冷却到 0°C ，通过缓慢加入水除去过量的 LiAlH_4 ，同时保持温度低于 10°C 。然后于室温使反应搅拌过夜。然后将反应混合物冷却到 0°C ，并向混合物中加入 120 毫升浓硫酸在 1 升水中。向混合物中再加入 55 毫升浓硫酸以保证盐完全溶解。然后分离醚层，并用 3×150 毫升二乙醚萃取水层。然后用盐水溶液洗涤醚层，并用硫酸镁干燥。蒸发二乙醚，得到 135 克基本上纯的外-5-降冰片烯-2-甲醇。

向 2 升烧瓶中加入 127 克纯的外-5-降冰片烯-2-甲醇和吡啶(350 克)，用氮气吹扫该混合物 30 分钟。使反应冷却到 -10°C ，并缓慢加入固体对-甲苯磺酰氯。在添加期间使反应温度保持在 0°C 。然后于室温搅拌该反应约 60 小时。随后，将反应物加入 350 毫升浓盐酸溶液中(在 1000 克湿冰中)。将混合物搅拌 45 分钟，直至所有冰融化。在此期间形成米黄色沉淀物，并过滤收集。使该固体溶解于二乙醚(400 毫升)中。用 2×100 毫升二乙醚萃取水相。混合所有醚相，并用 500 毫升饱和碳酸钠溶液洗涤，用硫酸镁干燥。外-5-甲苯磺酰化甲基-2-降冰片烯分离为米黄色沉淀物。

向 2 升烧瓶中加入溴化锂(209 克, 2.4 摩尔)和 500 毫升无水丙酮。在溴化锂溶解后，向反应器中加入在 500 毫升丙酮中的外-5-甲苯磺酰化甲基-2-降冰片烯(223.2 克, 0.8 摩尔)。然后使反应于 65°C 回流过夜。然后将冷却的反应混合物加入 400 毫升蒸馏水和 500 毫升二乙醚的混合物中。从水相分离丙酮醚相，并用 3×100 毫升二乙醚洗涤水相。用硫酸镁干燥二乙醚溶液，通过减压除去醚来分离外-5-溴甲基-2-降冰片烯(153.7 克)。通过在 $42^\circ\text{C}/0.07\text{mmHg}$ 下蒸馏分离纯的外-5-溴甲基-2-降冰片烯(150.3 克)。

向 250 毫升三颈烧瓶中加入 CuCN (11.2 克, 0.125 摩尔) 和 75 毫升无水四氢呋喃。在甲苯/液氮冷却混合物中将反应器蒸馏到 -78°C 。加入正丁基锂 (100 毫升, 2.5M 在己烷中), 保持温度低于 -78°C 。该步骤需要约 3.5 小时来完成, 观察到褐色产物。将反应混合物加热到 -20°C , 反应混合物变成均相。然后将反应混合物再冷却到 -78°C , 并于约 -60°C 加入外-5-溴甲基-2-降冰片烯 (13.75 克, 0.0735 摩尔)。在添加外-5-溴甲基-2-降冰片烯后, 将反应加热到 0°C , 并搅拌 3.5 小时。于 -10°C , 通过缓慢加入约 5 毫升 9: 1 的氯化铵 (饱和): 氢氧化铵 (浓缩) 溶液来终止反应。向反应混合物中共加入约 100 毫升 $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ 。向反应混合物中加入二乙醚, 并从 Celite[®] 过滤助剂过滤该溶液, 以除去铜金属沉积物。用水洗涤淡黄色二乙醚层, 并用硫酸镁干燥, 蒸发醚, 得到 16.0 克粗的外-5-戊基-2-降冰片烯。于 20°C 在 0.15mmHg 下蒸馏产物, 得到外-5-戊基-2-降冰片烯的纯样品 (65% 产率)。

单体 5

外-7-庚基降冰片烯的制备

向 250 毫升三颈烧瓶中加入 CuCN (8.96 克, 0.125 摩尔) 和 75 毫升无水四氢呋喃。在乙醇/液氮冷却混合物中将反应器蒸馏到 -78°C 。加入冷却的正己基锂 (100 毫升, 2.5M 在己烷中于 -10°C), 保持温度低于 -78°C 。该步骤需要约 1 小时来完成, 观察到浅褐色产物。将反应混合物加热到 -10°C , 此时反应混合物变成均相。然后将反应混合物再冷却到 -78°C , 并于约 -70°C 加入外-5-溴甲基-2-降冰片烯 (11.0 克)。在添加外-5-溴甲基-2-降冰片烯后, 将反应加热到 0°C , 并搅拌 3.5 小时。于 -10°C , 通过缓慢加入约 5 毫升 9: 1 的氯化铵 (饱和): 氢氧化铵 (浓缩) 溶液来终止反应。于室温使反应物搅拌 18 小时。向反应混合物中加入二乙醚 (150 毫升), 并从 Celite[®] 过滤助剂过滤该溶液, 以除去铜金属沉积物。用水洗涤淡黄色二乙醚层, 并用硫酸镁干燥, 蒸发醚, 得到 12.2 克粗的外-5-庚基-2-降冰片烯。于 45°C 在 0.15mmHg 下蒸馏产物, 得到外-5-庚基-2-降冰片烯的纯样品 (70% 产率)。

单体 6

5-丁氧基-2-降冰片烯的制备

用丁基乙烯基醚加热二聚环戊二烯，形成 5-丁氧基-2-降冰片烯的 Diels-Alder 产物。然后通过真空蒸馏提纯产物。

单体 7

外,外-5,6-二甲基降冰片烯的制备

内-桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐进行热异构化，生成外-桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐。用 Vitride[®]还原剂还原纯的外-桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐，生成外,外-5,6-二亚甲基降冰片烯。用甲苯磺酰氯将该物质转化成外,外-5,6-二甲苯磺酰化二甲基降冰片烯产物。用 LiAlH_4 还原外,外-5,6-二甲苯磺酰化二甲基降冰片烯，生成所需的产物外,外-5,6-二甲基降冰片烯。

单体 8

外,外-5,6-二戊基降冰片烯的制备

内-桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐进行热异构化，生成外-桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐。用 Vitride[®]还原剂还原纯的外-桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐，生成外,外-5,6-二亚甲基降冰片烯。用甲苯磺酰氯将该物质转化成外,外-5,6-二甲苯磺酰化二甲基降冰片烯产物。用溴化锂在丙酮中回流外,外-5,6-二甲苯磺酰化二甲基降冰片烯，使其转化成外,外-5,6-二溴甲基降冰片烯。外,外-5,6-二溴甲基降冰片烯与正丁基锂和氰化铜反应生成所需的产物外,外-5,6-二戊基降冰片烯。

前催化剂 1

 $(\pi$ -烯丙基)(三环己基膦)(全氟苯基)钼(II)的制备

于 0℃ 向搅拌的(烯丙基)(三环膦)钼(II)氯化物(189 毫克)在 5 毫升 THF 中的溶液中加入 $\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (二甲氧基乙烷)(100 毫克)在 5 毫升 THF 中的溶液。于室温使反应搅拌 1 小时，并真空除去溶剂。用 10 毫升己烷萃取所得固体，过滤，并真空除去溶剂，得到白色粉末状的产物(159 毫克, 64%)。

前催化剂 2

(π -烯丙基)(三环己基膦)氯化钨(II)的制备

向搅拌的(π -烯丙基)氯化钨二聚体(1.0克)的THF溶液中加入三环己基膦(1.53克)的THF溶液。搅拌0.5小时后,真空除去溶剂,得到浅黄色粉末状的产物。

前催化剂 3

(π -烯丙基)(三环己基膦)钨(II)对-甲苯磺酸盐的制备

向对-甲苯磺酸银(300毫克)在THF中的淤浆中加入(π -烯丙基)氯化钨(II)(500毫克)的THF溶液。搅拌过夜后,将反应物过滤,汽提该溶液,得到白色泡沫,用己烷洗涤,得到白色粉末产物。

前催化剂 4

二(三环己基膦)(氢化)氯化钨(II)的制备

向(1,5-环辛二烯)钨(II)氯化物(2.0克)在20毫升甲醇中的淤浆中加入1.67克用20毫升甲醇稀释的25重量%甲醇钠溶液。在0.5小时后,通过在空气中过滤并经真空干燥,分离白色粉末(2-甲氧基-3-环辛烯基)氯化钨二聚体(1.67克,85%)。

向(2-甲氧基-3-环辛烯基)氯化钨二聚体(500毫克)在25毫升甲醇中的淤浆中加入固体三环己基膦(1.0克)。搅拌反应物,直至成为均相。停止搅拌,并在-20℃冷却器中冷却该溶液。通过在空气中过滤并经真空干燥,分离灰色结晶固体产物(900毫克,72%)。

前催化剂 5

二(三异丙基膦)(氢化)氯化钨(II)的制备

向(2-甲氧基-3-环辛烯基)氯化钨二聚体(0.5克)在25毫升甲醇中的淤浆中加入三异丙基膦(0.57克)。搅拌反应物,直至成为均相。停止搅拌,并在-20℃冷却器中冷却该溶液过夜。在空气中过滤出少量黑色固体,并真空除去溶剂,得到粘性黄色固体。从己烷重结晶该产物,并进行真空干燥,得到白色固体产物。

前催化剂 6

二(三环己基膦)(氢化)钨(II)硝酸盐的制备

于-35℃向三环己基膦(4.86克)在75毫升乙醇中的淤浆中加入硝酸钪(II)(2.0克)固体,立即形成黄色沉淀物。在1.5小时后,加入甲苯(150毫升),并将反应物加热到-5℃。将硼氢化钠(0.33克)加入25毫升乙醇中,并将反应物加热到室温。40小时后,过滤反应物,除去溶剂,得到褐色固体。用75毫升乙醚洗涤该产物,并用己烷洗涤数次。从甲苯/己烷重结晶,得到褐色晶体产物(3.3克,53%)。

前催化剂 7

(π -烯丙基)(三环己基膦)钪(II)三氟甲磺酸盐的制备

向搅拌的(π -烯丙基)氯化钪二聚体(1.0克)的THF溶液中加入三环己基膦(1.53克)的THF溶液。搅拌0.5小时后,加入三氟甲磺酸银(1.4克)的THF溶液。搅拌反应物1小时,过滤并除去溶剂,得到白色粉末产物(2.8克,89%)。

前催化剂 8

二(三环己基膦)(氢化)钪(II)三氟乙酸盐的制备

于-30℃向三氟乙酸钪(II)(2.89克)在75毫升乙醇中的淤浆中加入三环己基膦(4.86克)固体。使浓的橄榄绿色淤浆搅拌2小时,加热到0℃,并加入150毫升甲苯。滴加在25毫升乙醇中的硼氢化钠(0.33克),并将反应物搅拌21小时。过滤反应物,在真空下除去溶剂,得到棕色固体。用己烷洗涤该产物,并从甲苯/己烷重结晶,得到灰白色结晶固体产物(1.25克,18%)。

前催化剂 9

二(三异丙基膦)(氢化)钪(II)三氟甲磺酸盐的制备

向三氟甲磺酸钪(38毫克)在5毫升乙醚中的部分淤浆中加入二(三异丙基膦)(氢化)氯化钪(II)(50毫克)在5毫升乙醚中。1小时后,过滤反应物,除去溶剂,得到浅黄色固体产物。

前催化剂 10

二(三环己基膦)(氢化)钪(II)甲酸盐的制备

向二(三环己基膦)钪(0)(200毫克)在10毫升乙醚中的淤浆中加入甲酸(30.4毫克)在1毫升甲醇中。溶液立即成为均匀的。1

小时后，真空除去溶剂，用己烷洗涤所得的白色固体，并干燥得到产物。

前催化剂 11

(1,1-二甲基- π -烯丙基(三异丙基膦)钼(II)三氟乙酸盐的制备

向在 200 毫升己烷中的三氟乙酸酐(100 克)中缓慢加入 3-甲基-2-丁烯-1-醇(37.2 克)和吡啶(37.67 克)。冰浴用于保持温度为 20℃。在搅拌 1.5 小时后，过滤出白色沉淀物，真空除去溶剂，得到作为挥发性液体的 3-甲基-2-丁烯基三氟乙酸酯(47 克, 60%)产物。

向二(二亚苄基丙酮化)钼(0)(2.3 克)在 30 毫升 THF 和 8 毫升乙腈中的溶液中加入 3-甲基-2-丁烯基三氟乙酸酯(0.80 克)。20 分钟后，溶液的颜色从深紫色变成深绿色。真空除去溶剂，得到黑色金属状固体。用 50 毫升 10%乙腈的水溶液在空气中萃取，过滤，真空除去溶剂，得到黄色固体(1,1-二甲基- π -烯丙基钼(II)三氟乙酸盐二聚体(0.48 克, 42%)。

向(1,1-二甲基- π -烯丙基钼(II)三氟乙酸盐二聚体(200 毫克)的 THF 溶液中加入在 THF 中的 111 毫克三异丙基膦。0.5 小时后，除去溶剂，得到粘性黄色固体。从己烷重结晶产物，得到黄色固体。

前催化剂 12

(π -烯丙基)(三苯基膦)钼(II)三氟甲磺酸盐的制备

向(π -烯丙基)氯化钼二聚体(0.5 克)的 THF 溶液中加入在 THF 中的三苯基膦(0.717 克)。搅拌数分钟后，加入固体三氟甲磺酸银(0.702 克)。将该反应物搅拌 0.5 小时，过滤出氯化银(AgCl)，除去溶剂，得到浅黄色固体产物(1.32 克, 86%)。

前催化剂 13

(π -烯丙基)(三异丙基膦)钼(II)三氟甲磺酸盐的制备

向(π -烯丙基)氯化钼二聚体(1.0 克)在 25 毫升二氯甲烷中的溶液中缓慢加入在 5 毫升二氯甲烷中的三异丙基膦(0.876 克)。将所得浅黄色溶液缓慢加入三氟甲磺酸银(1.4 克)在 25 毫升二氯甲烷中的淤浆中。搅拌 1.5 小时后，过滤出氯化银(AgCl)，真空除去溶剂，

得到浅黄色固体产物 (2.4 克, 96%)。

前催化剂 14

(2-氯- π -烯丙基(三异丙基膦)钯(II)三氟乙酸盐的制备

向在 100 毫升己烷中的三氟乙酸酐(22.7 克)中缓慢加入 2-氯-2-丙烯-1-醇(10.0 克)和吡啶(8.55 克)在 20 毫升己烷中的溶液中。冰浴用于保持温度低于 10°C。于室温搅拌 1.5 小时后, 过滤出白色沉淀物, 真空除去溶剂, 得到作为挥发性液体的 2-氯-2-丙烯基三氟乙酸酯产物(5 克, 23%)。

向二(二亚苺基丙酮化)钯(0)(2.3 克)在 25 毫升 THF 和 8 毫升乙腈中的溶液中加入在 5 毫升 THF 中的 2-氯-2-丙烯基三氟乙酸酯(0.90 克)。20 分钟后, 溶液的颜色从深紫色变成深绿色。真空除去溶剂, 得到黑色金属状固体。用 25 毫升 10%乙腈的水溶液在空气中萃取, 过滤, 真空除去溶剂, 得到黄色固体(2-氯-2-丙烯基)钯(II)三氟乙酸盐二聚体(0.50 克, 40%)。

向(2-氯-2-丙烯基)钯(II)三氟乙酸盐二聚体(200 毫克)在 15 毫升二氯甲烷中的溶液中加入在 5 毫升二氯甲烷中的 103 毫克三异丙基膦。0.5 小时后, 除去溶剂, 得到粘性黄色固体。从己烷重结晶产物, 得到黄色固体。

前催化剂 15



使邻-金属化苺基亚甲基二甲基氨基氯化钯二聚体(0.25 克)溶解于二氯甲烷(25 毫升)中。使三异丙基膦(0.145 克)与二氯甲烷(5 毫升)混合, 并加入钯衍生物的溶液中。于室温搅拌 30 分钟后, 将该混合物加入三氟甲磺酸银(0.233 克)的淤浆中, 并在黑暗中搅拌。通过使溶液从 Celite[®]过滤助剂过滤来除去氯化银沉淀物。除去溶剂, 得到绿黄色油。向该油中加入己烷和 Freon[®]1, 1, 2, 得到浅黄色固体(($\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$)Pd(O_3SCF_3)P(*i*-Pr)₃)。

前催化剂 16

(烯丙基)(三异丙基膦)钯(II)三氟乙酸盐的制备

向烯丙基氯化钯二聚体(0.5克)在20毫升二氯甲烷中的溶液中缓慢加入在5毫升二氯甲烷中的三异丙基膦(0.437克)。将所得浅黄色溶液缓慢加入三氟乙酸银(0.604克)在15毫升二氯甲烷中的淤浆中。搅拌0.5小时后,过滤出AgCl,真空除去溶剂,得到浅黄色固体产物。

前催化剂 17

(烯丙基)(三环戊基膦)钯(II)三氟甲磺酸盐的制备

向烯丙基氯化钯二聚体(0.5克)在20毫升二氯甲烷中的溶液中缓慢加入在5毫升二氯甲烷中的三环戊基膦(0.651克)。将所得浅黄色溶液缓慢加入三氟甲磺酸银(0.702克)在15毫升二氯甲烷中的淤浆中。搅拌0.5小时后,过滤出AgCl,真空除去溶剂,得到浅黄色固体产物(1.0克,68%)。

催化剂 18

[(π -烯丙基)Pd(P-*i*-Pr₃)(NCCH₃)] [B(O₂C₆H₂-3,5-CMe₃)₂]的制备

于室温使Li[B(O₂C₆H₂-3,5-CMe₃)₂](1.0克,含偶然的乙腈)与(π -烯丙基)Pd(O₃SCF₃)(P(*i*-Pr)₃)(1.0克)在约50毫升甲苯中反应。在反应搅拌过夜后,将黄色溶液汽提至干燥。用20毫升己烷洗涤该产物,并收集黄色固体。基于质子、磷、和氟的NMR光谱分析确定该产物是[(烯丙基)Pd(P(*i*-Pr)₃)(NCCH₃)] [B(O₂C₆H₂-3,5-CMe₃)₂]。

催化剂 19

[(π -烯丙基)Pd(P-*i*-Pr₃)(NCCH₃)] [B(O₂C₆Cl₄)₂]的制备

于室温使Li(Home)₄[B(O₂C₆Cl₄)₂](0.58克)与(π -烯丙基)Pd(O₃SCF₃)(P(*i*-Pr)₃)(1.0克)在约50毫升乙腈中反应。在反应搅拌过夜后,将黄色溶液汽提成橘黄色溶液。使产物再溶解于最小量的二氯甲烷中,并冷却到-32℃。收集所形成的晶体并干燥。基于质子、磷、和氟的NMR光谱分析确定该产物是[(π -烯丙基)Pd(P(*i*-Pr)₃)(NCCH₃)] [B(O₂C₆Cl₄)₂]。单X-射线检测证实其结构是[(π -烯丙基)Pd(P(*i*-Pr)₃)(NCCH₃)] [B(O₂C₆Cl₄)₂]。该催化剂的分子结构如图2

所示。

前催化剂 20

(巴豆基)(三异丙基膦)钯(II)三氟甲磺酸盐的制备

向巴豆基氯化钯二聚体(0.5克)在20毫升二氯甲烷中的溶液中缓慢加入在5毫升二氯甲烷中的三异丙基膦(0.407克)。将所得浅黄色溶液缓慢加入三氟甲磺酸银(0.652克)在15毫升二氯甲烷中的淤浆中。搅拌0.5小时后,过滤出AgCl,真空除去溶剂,得到浅黄色固体产物。

前催化剂 21

二三氟甲磺酰亚胺、银盐的制备以及

(π -烯丙基)(三环己基膦)钯(II)二三氟甲磺酰亚胺的制备

向二三氟甲磺酰亚胺(2.0克)的15毫升水溶液中加入固体碳酸银(1.18克)。在0.5小时内将该溶液加热到65℃,过滤,并真空除水。使产物溶解于乙醚中,并过滤除去固体杂质。真空除去乙醚,得到白色固体产物Ag[N(SO₂CF₃)₂]。

向搅拌的50毫克 π -烯丙基氯化钯二聚体在3毫升二氯甲烷中的溶液中加入在2毫升二氯甲烷中的77毫克三环己基膦。搅拌5分钟后,将该溶液加入106毫克二三氟甲磺酰亚胺银在3毫升二氯甲烷中的淤浆中。搅拌反应物30分钟,过滤出氯化银,除去溶剂,得到褐色固体产物。

前催化剂 22

(π -烯丙基)(三苯基膦)钯(II)二三氟甲磺酰亚胺的制备

向搅拌的50毫克烯丙基氯化钯二聚体在3毫升二氯甲烷中的溶液中加入在2毫升二氯甲烷中的72毫克三苯基膦。搅拌5分钟后,将该溶液加入106毫克二三氟甲磺酰亚胺银在3毫升二氯甲烷中的淤浆中。搅拌反应物0.5小时,过滤出氯化银,除去溶剂,得到黄色泡沫。在己烷中搅拌,然后过滤,得到黄色固体产物。

前催化剂 23

(π -烯丙基)(三环戊基膦)钯二三氟甲磺酰亚胺的制备

向搅拌的 250 毫克烯丙基氯化钨二聚体在 3 毫升二氯甲烷中的溶液中加入在 2 毫升二氯甲烷中的 326 毫克三环戊基膦。搅拌 5 分钟后，将该溶液加入 557 毫克二三氟甲磺酰亚胺银在 3 毫升二氯甲烷中的淤浆中。搅拌反应物 0.5 小时，过滤出氯化银，除去溶剂，得到棕色油。在己烷中搅拌，然后过滤，得到浅棕色固体产物。

活化剂 1

$[(C_{18}H_{37})_2NHCH_3]B(C_6H_5)_4$ 的制备

向 $(C_{18}H_{37})_2NCH_3$ (0.50 克) 在 50 毫升己烷中的淤浆中加入 1.17 毫升盐酸在乙醚中的 1M 溶液。立即形成白色沉淀物。1 小时后，通过在空气中过滤并真空干燥分离 $[(C_{18}H_{37})_2NHCH_3]Cl$ 。

使 $[(C_{18}H_{37})_2NHCH_3]Cl$ (0.05 克) 和 $Li(Et_2O)_{2.5}B(C_6H_5)_4$ (0.076 克) 在 25 毫升环己烷中的溶液回流 2.5 小时。过滤该溶液，除去 $LiCl$ ，并除去溶剂，得到棕色油状产物。

活化剂 2

LiWCA-H (四[六氟丙氧基苯基]铝酸锂) 的制备

向氢氧化铝锂 (0.0777 克) 在 15 毫升己烷中的淤浆中加入在 15 毫升己烷中的 1,1,1,3,3,3-六氟-2-苯基-2-丙醇 (R^fOH) (1.0 克)。搅拌过夜后，从 Celite[®] 过滤该溶液，除去溶剂，得到白色固体产物 (0.85 克, 85%)。

活化剂 3

在丁基降冰片烯中制备 LiWCA-H

向氢氧化铝锂 (0.078 克) 在 10 克丁基降冰片烯中的淤浆中加入在 10 克丁基降冰片烯中的 1,1,1,3,3,3-六氟-2-苯基-2-丙醇 (1.0 克)。搅拌过夜后，过滤反应物，得到透明稍粘的溶液。

向 1.5 毫克 (π -烯丙基) $Pd(O_3SCF_3)(P-i-Pr)_3$ 在 9.0 克丁基降冰片烯中的溶液中加入在 1.0 克丁基降冰片烯中的 75 毫克上述原料溶液。缓慢进行聚合反应。再加入 0.25 毫升原料溶液。聚合反应立即出现凝胶，并达到 210℃ 的温度。

活化剂 4

制备 LiWCA-CH₃ R^fOH: LiAlH₄=4: 2

向氯化铝锂 (0.367 克) 在 100 毫升己烷中的淤浆中加入 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟-2-(对-甲苯基)-异丙醇 (5.0 克)。搅拌过夜后, 从 Celite[®] 过滤该溶液, 除去溶剂, 得到白色固体产物 (4.7 克, 91%)。

活化剂 5

Li[(CH₃(CH₂)₇)₂O]_{2.5}FABA 的制备

向 LiFABA (0.25 克) 在 10 毫升乙醚中的溶液中加入正辛醚 (0.174 克)。搅拌过夜后, 除去溶剂, 得到棕色油状产物。

活化剂 6

制备 LiWCA-H R^fOH: LiAlH₄=4: 1.2

向氯化铝锂 (0.696 克) 在 2.0 升己烷中的淤浆 (用 LiAlH₄ 干燥) 中加入 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟-2-苯基-2-丙醇 (14.9 克)。将反应物搅拌一周, 过滤, 除去溶剂, 得到白色固体产物 (14.0 克, 91%)。

活化剂 7

制备 LiWCA-H R^fOH: LiAlH₄=4: 1.5

向氯化铝锂 (0.05 克) 在 80 毫升己烷中的淤浆中加入 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟-2-苯基-2-丙醇 (0.86 克)。将反应物搅拌过夜, 过滤, 除去溶剂, 得到白色固体产物 (0.63 克, 71%)。以较大反应规模重复上述反应 (即, 氯化铝锂=2.34 克; 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟-2-苯基-2-丙醇=40 克), 分离得到白色晶体产物 LiWCA-H。产率=38 克, 92%。

活化剂 8

Li(HOCH₃)_{2.5}[B(C₆F₅)₄] 的制备

使不含醚的 0.11 克 Li[B(C₆F₅)₄] 溶解于甲醇 (4 毫升) 中, 得到橘黄色溶液。搅拌 2 小时后, 真空除去甲醇, 得到白色固体 Li(HOCH₃)_{2.5}[B(C₆F₅)₄]。

活化剂 9

Li(HO-*i*-Pr)₃[B(C₆F₅)₄] 的制备

使 0.100 克 Li(OEt)_{2.5}[B(C₆F₅)₄] 溶解于异丙醇 (5 毫升) 中, 得到橘黄色溶液。搅拌 2 小时后, 真空除去异丙醇, 得到白色固体。质

子 NMR 分析显示, 所有配位的二乙醚被替代。基于 TGA 和用质子 NMR 光谱分析进行内标检测, 确定该产物是 $\text{Li}(\text{HO-}i\text{-Pr})_3[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 。

活化剂 10

$\text{Li}(\text{HO-}n\text{-Pr})_3[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的制备

使 0.100 克 $\text{Li}(\text{OEt})_{2.5}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 溶解于正丙醇 (4 毫升) 中, 得到橘黄色溶液。搅拌 15 分钟后, 真空除去溶剂, 得到灰白色固体。质子 NMR 分析显示, 所有配位的二乙醚被替代。确定该产物是 $\text{Li}(\text{HO-}n\text{-Pr})_3[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 。

活化剂 11

$\text{Li}(\text{HO-}t\text{-Bu})_3[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的制备

将叔丁醇 (0.21 毫升) 加入溶解于二氯甲烷 (10 毫升) 中的 0.50 克 $\text{Li}(\text{OEt})_{2.5}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 中, 得到透明无色溶液。搅拌 1 小时后, 真空除去溶剂, 得到白色固体。质子 NMR 分析显示, 所有配位的二乙醚被除去。确定该产物是 $\text{Li}(\text{HO-}t\text{-Bu})_3[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 。

活化剂 12

混合铝酸盐活化剂 $\text{Li}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_4/\text{Li}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H}]_4$ 的制备

将 $\text{Li}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_4$ (0.143 克) 和 $\text{Li}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H}]_4$ (0.100 克) 的混合物溶解于约 5 毫升的 Freon 112 中。于室温搅拌 2 小时后, 真空除去溶剂, 得到白色固体。

活化剂 13

$[\text{Li}(\text{HOMe})_4][\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2]$ 的制备

于室温将 5.20 克三甲氧基硼 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 滴加入干燥箱中甲醇锂在甲醇中的 50 毫升 1M 溶液中。于室温搅拌反应物 24 小时, 并真空除去溶剂, 以定量产率得到所需产物四甲氧基硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{OMe})_4]$ 。

使四氯邻苯二酚 (2.95 克) 溶解于/淤浆化到约 20 毫升二氯甲烷中 (不是所有物质都可溶解)。将该物质加入四甲氧基硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{OMe})_4]$ (0.75 克) 在约 20 毫升二氯甲烷中的溶液中 (同样, 不是所有物质都可溶解)。混合时, 使所有组分溶解。在约 30 分钟后, 开始形成白色沉淀物。过滤该溶液, 并干燥白色固体 (0.40 克)。将紫色

溶液汽提到基本上干燥，保留白色沉淀物。过滤沉淀物，并收集白色固体(1.3克)。将溶液于 -30°C 置于冷冻器中，1小时后晶体开始增长。将该溶液储存过夜，在早晨收集(1.18克)。总产率=90% $\text{Li}(\text{HOMe})_4[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2]$ 。质谱表明，所有物质应该是相同的产物。使用热重分析(TGA)确定甲醇分子的数目，用单X-射线确定结构为 $\text{Li}(\text{HOMe})_4[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2]$ 。该活化剂的分子结构如图1所示。

活化剂 14

$\text{Li}[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2-3,5-\text{CMe}_3)_2]$ 的制备

使3,5-二叔丁基邻苯二酚(2.0克)和四甲氧基硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{OMe})_4]$ (0.61克)在乙腈(30毫升)中于室温反应。反应物完全溶解于溶剂中，并且该溶液在约15分钟后变成绿色，在约1小时后变成蓝色。搅拌过夜后，将该混合物汽提至干燥，得到蓝白色固体。通过质子NMR确定该产物是相当纯的 $\text{Li}[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2-3,5-\text{CMe}_3)_2]$ ，并发现其含有不定量的溶剂化乙腈。

活化剂 15

$\text{Li}(\text{溶剂})_x[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Br}_4)_2]$ 的制备

使四溴邻苯二酚(1.0克)和四甲氧基硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{OMe})_4]$ (0.61克)在乙腈(30毫升)中于室温反应。反应物完全溶解于溶剂中，并且该溶液在约15分钟后变成绿色，在约1小时后变成蓝色。搅拌过夜后，将该混合物汽提至干燥，得到灰白色固体。通过质子NMR确定该产物是相当纯的 $\text{Li}(\text{HOMe})_4[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Br}_4)_2]$ ，另外，溶剂可以是溶剂化的乙腈。

活化剂 16

4-叔丁基-N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐的制备

向4-叔丁基-N,N-二甲基苯胺氯化物(36.8毫克)在3毫升二氯甲烷中的溶液中加入在2毫升二氯甲烷中的LiFABA。搅拌0.5小时后，过滤出LiCl，真空除去溶剂，得到白色泡沫。从乙醚/己烷重结晶，得到白色结晶固体产物。

活化剂 17

三(全氟苯基)(己基)硼酸锂的制备

向搅拌的 17 毫克三(全氟苯基)硼在 3 毫升二氯甲烷中的溶液中加入己基锂(13.3 微升 2.5M 己烷溶液)。搅拌 1 小时后,加入 1 毫升乙醚,搅拌数分钟,除去溶剂,得到无色油状产物。

对比例 1

己基降冰片烯的聚合

单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=2000: 1: 1。在 9 克己基降冰片烯中搅拌三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐(36 毫克)。向该悬浮液中加入在 1 克己基降冰片烯中的二(乙酰丙酮化)钯((乙酰丙酮化)₂Pd)(9 毫克)。于室温搅拌该悬浮液 3 小时,其间溶液粘度略有增加。在于室温搅拌 54 小时后,得到硬的黄色圆盘状物。TGA 测定的产率=98.0%。

实施例 1

制备双组分聚合体系,给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=10,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H(9.4 毫克)溶解于 1.0 克甲基降冰片烯中。组分 B: 5.0 毫克(烯丙基)Pd(O₂CCF₃)PCy₃溶解于 9.0 克甲基降冰片烯中。将 A 和 B 组分于 55℃ 注射入高压反应器中,压力升至 900psi。10 分钟后,从反应器取出固体制品。TGA 测定的产率=83.4%。

实施例 2

制备双组分聚合体系,给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=10,000: 1: 2。组分 A: LiFABA(9.8 毫克)溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 3.0 毫克(烯丙基)Pd(O₂CCF₃)PCy₃溶解于 9.5 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 60℃ 混合。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.0%。

实施例 3

制备双组分聚合体系,给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=10,000: 1: 2。组分 A: LiFABA(9.8 毫克)溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯和 0.50 克己基降冰片烯中。组分 B: 3.3 毫克(烯丙基)Pd(O₂SCF₃)PCy₃溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 55

℃混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=40$ 秒， $t_{100℃}=50$ 秒， $t_{200℃}=55$ 秒， $t_{Tmax}=110$ 秒， $t_{gel}=85℃$ ， $t_{Tmax}=257℃$ 。得到固体制品。TGA测定的产率=96.4%。

实施例 4

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 2。组分 A: NaBAr_f (10.0 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯和 0.50 克己基降冰片烯中。组分 B: 4.1 毫克 (PCy₃)₂Pd(H)(NO₃) 溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 55℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=6$ 分钟， $t_{100℃}=6:20$ 分， $t_{200℃}=6:40$ 分， $t_{Tmax}=7:20$ 分， $t_{gel}=85℃$ ， $t_{Tmax}=235℃$ 。得到固体制品。TGA测定的产率=96.1%。

实施例 5

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (11.2 毫克) 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 3.2 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 60℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=2$ 秒， $t_{200℃}=5$ 秒， $t_{Tmax}=15$ 秒， $t_{Tmax}=216℃$ 。得到固体制品。TGA测定的产率=97.2%。在甲苯中过夜后溶胀：133%。

实施例 6

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (9.8 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯和 0.50 克己基降冰片烯中。组分 B: 4.1 毫克 (PCy₃)₂Pd(H)(NO₃) 溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 58℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=120$ 秒， $t_{100℃}=128$ 秒， $t_{200℃}=130$ 秒， $t_{Tmax}=180$ 秒， $t_{gel}=86℃$ ， $t_{Tmax}=207℃$ 。得到固体制品。TGA测定的产率=96.1%。

实施例 7

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (9.8 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧

基甲硅烷基降冰片烯和 0.50 克含 2.0%Kraton[®]1726 的己基降冰片烯中。组分 B: 3.3 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.0 克含 2.0%Kraton[®]1726 的己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 60℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=10$ 秒, $t_{100℃}=15$ 秒, $t_{200℃}=19$ 秒, $t_{Tmax}=45$ 秒, $t_{gel}=85℃$, $t_{Tmax}=211℃$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.9%。

实施例 8

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=10,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (9.8 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯和 0.50 克含 2.0%Kraton[®]1101 的己基降冰片烯中。组分 B: 3.3 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.0 克含 2.0%Kraton[®]1101 的己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 60℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=20$ 秒, $t_{100℃}=24$ 秒, $t_{200℃}=26$ 秒, $t_{Tmax}=60$ 秒, $t_{gel}=85℃$, $t_{Tmax}=211℃$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.8%。

实施例 9

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=10,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (9.8 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 3.3 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 8.5 克己基降冰片烯和 0.90 克四环十二碳二烯中。A 和 B 组分于 60℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=15$ 秒, $t_{100℃}=20$ 秒, $t_{200℃}=33$ 秒, $t_{gel}=140$ 秒, $t_{gel}=75℃$, $t_{Tmax}=210℃$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=89.1%。

实施例 10

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.7 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.5 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 60℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=30$ 秒, $t_{100℃}=40$ 秒, $t_{200℃}=46$ 秒, $t_{Tmax}=75$ 秒, $t_{gel}=85℃$, $t_{Tmax}=213℃$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.0%。

实施例 11

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=5,000: 1: 1. 组分 A: DANFABA (N,N-二甲基苯胺 四(五氟苯基)硼酸盐) (9.0 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中. 组分 B: 6.7 毫克(烯丙基)Pd(C₆H₅)PCy₃ 溶解于 9.5 克己基降冰片烯中. A 和 B 组分于 60℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=2:00$ 分, $t_{100℃}=2:30$ 分, $t_{200℃}=2:35$ 分, $t_{Tmax}=3:00$ 分, $t_{gel}=75℃$, $t_{Tmax}=214℃$. 得到固体制品. TGA 测定的产率=95.6%.

实施例 12

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=10,000: 1: 2. 组分 A: LiWCA-H (11.3 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中. 组分 B: 3.2 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.5 克己基降冰片烯中. A 和 B 组分于 60℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=26$ 秒, $t_{100℃}=29$ 秒, $t_{200℃}=34$ 秒, $t_{Tmax}=55$ 秒, $t_{gel}=98℃$, $t_{Tmax}=208℃$. 得到固体制品. TGA 测定的产率=94.2%.

实施例 13

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2. 组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中. 组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 8.5 克己基降冰片烯和 0.90 克四环十二碳二烯中. A 和 B 组分于 60℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=22$ 秒, $t_{100℃}=38$ 秒, $t_{200℃}=75$ 秒, $t_{Tmax}=105$ 秒, $t_{gel}=76℃$, $t_{Tmax}=203℃$. 得到固体制品. TGA 测定的产率=88.2%. 在甲苯中过夜溶胀: 66%.

实施例 14

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2. 组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中. 组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 8.5 克己基降冰片烯和 1.0 克降冰片二烯二聚体中. A 和 B 组分于 60℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=13$ 秒, $t_{100℃}=24$ 秒, $t_{200℃}=40$ 秒, $t_{Tmax}=75$ 秒, $t_{gel}=73℃$, $t_{Tmax}=203℃$. 得到固体制品. TGA

测定的产率=88.2%。在甲苯中过夜溶胀：42%。

实施例 15

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.7 克含 2.0%Kraton[®]1657 的己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 60 °C 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=24 秒，t_{100°C}=30 秒，t_{200°C}=36 秒，t_{Tmax}=70 秒，t_{gel}=80 °C，t_{Tmax}=212 °C。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.7%。

实施例 16

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.5 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 80 °C 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=15 秒，t_{100°C}=15 秒，t_{200°C}=26 秒，t_{Tmax}=55 秒，t_{gel}=100 °C，t_{Tmax}=224 °C。得到固体制品。TGA 测定的产率=90.8%。

实施例 17

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.5 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 100 °C 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=6 秒，t_{200°C}=16 秒，t_{Tmax}=45 秒，t_{gel}=130 °C，t_{Tmax}=235 °C。得到固体制品。TGA 测定的产率=88.7%。

实施例 18

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (96 毫克) 溶解于 13.97 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 31.7 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 186 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 60 °C 混合，搅拌 15 秒，将溶液倒入 19 × 8 cm 铝盘中。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.0%。

实施例 19

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.5 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 28℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=3: 30 分，t_{100℃}=5: 20 分，t_{Tmax}=5: 35 分，t_{gel}=40℃，t_{Tmax}=174℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=98.1%。

实施例 20

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.7 毫克(烯丙基)Pd(O₃C₆H₄CH₃)PCy₃ 溶解于 9.5 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 60℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=1: 30 分，t_{100℃}=1: 45 分，t_{200℃}= 2: 08 分，t_{Tmax}=2: 30 分，t_{gel}=80℃，t_{Tmax}=207℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.1%。

实施例 21

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.9 克含 4.0%Kraton[®]1657 的己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 60℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=26 秒，t_{100℃}=35 秒，t_{200℃}= 44 秒，t_{Tmax}=80 秒，t_{gel}=74℃，t_{Tmax}=205℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.8%。

实施例 22

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 4.76 克己基降冰片烯和 4.56 克苯基降冰片烯中。A 和 B 组分于 60℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=1: 20 分，t_{100℃}=3: 00

分, $t_{200^{\circ}\text{C}}=3:30$ 分, $t_{T_{\text{max}}}=4:00$ 分, $t_{\text{gel}}=74^{\circ}\text{C}$, $t_{T_{\text{max}}}=211^{\circ}\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=92.5%。

实施例 23

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiFABA (2.5 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 溶解于 9.5 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 60°C 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=55$ 秒, $t_{100^{\circ}\text{C}}=75$ 秒, $t_{200^{\circ}\text{C}}=90$ 秒, $t_{T_{\text{max}}}=110$ 秒, $t_{\text{gel}}=78^{\circ}\text{C}$, $t_{T_{\text{max}}}=209^{\circ}\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.9%。

实施例 24

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (339 毫克) 溶解于 60 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 112 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 溶解于 718 克己基降冰片烯和 75.1 克四环十二碳二烯中。A 和 B 组分于 60°C 混合。得到固体制品。TGA 测定的产率=89.4%。

实施例 25

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=15,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (6.5 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 2.2 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 溶解于 8.5 克己基降冰片烯和 0.90 克四环十二碳二烯中。A 和 B 组分于 60°C 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=15$ 秒, $t_{100^{\circ}\text{C}}=25$ 秒, $t_{T_{\text{max}}}=60$ 秒, $t_{\text{gel}}=75^{\circ}\text{C}$, $t_{T_{\text{max}}}=197^{\circ}\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=89.4%。

实施例 26

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (361 毫克) 溶解于 52.6 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 119 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 溶解于 702 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 60°C 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=35$ 秒, $t_{100^{\circ}\text{C}}=50$ 秒, $t_{200^{\circ}\text{C}}=57$ 秒, $t_{T_{\text{max}}}=80$ 秒, $t_{\text{gel}}=80$

℃, $t_{Tmax}=217$ ℃。得到固体制品。TGA测定的产率=94.2%。

实施例 27

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂: 反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.5 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 40℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=1: 40$ 分, $t_{100℃}=2: 15$ 分, $t_{Tmax}=2: 45$ 分, $t_{gel}=60$ ℃, $t_{Tmax}=190$ ℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.14%。

实施例 28

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂: 反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.5 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 50℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=1: 05$ 分, $t_{100℃}=1: 33$ 分, $t_{200℃}=1: 44$ 分, $t_{Tmax}=2: 00$ 分, $t_{gel}=67$ ℃, $t_{Tmax}=203$ ℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.3%。

实施例 29

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂: 反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 8.7 克含 4.0%Kraton®1657 的己基降冰片烯和 0.9 克四环十二碳二烯中。A 和 B 组分于 50℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=44$ 秒, $t_{100℃}=1: 23$ 分, $t_{Tmax}=2: 30$ 分, $t_{gel}=60$ ℃, $t_{Tmax}=191$ ℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=89.3%。

实施例 30

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂: 反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 8.5 克己基降冰片烯和 1.2 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A 和 B 组分于 60℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应:

$t_{gel}=20$ 秒, $t_{100^{\circ}C}=40$ 秒, $t_{200^{\circ}C}=43$ 秒, $t_{Tmax}=75$ 秒, $t_{gel}=64^{\circ}C$, $t_{Tmax}=209^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=92.5%。

实施例 31

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (5.7 毫克) 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 8.5 克己基降冰片烯和 0.60 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A 和 B 组分于 45^oC 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=15$ 秒, $t_{100^{\circ}C}=23$ 秒, $t_{Tmax}=42$ 秒, $t_{gel}=55^{\circ}C$, $t_{Tmax}=197^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=93.3%。在甲苯中过夜溶胀: 71%。

实施例 32

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (5.7 毫克) 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 8.0 克己基降冰片烯和 1.2 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A 和 B 组分于 45^oC 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=14$ 秒, $t_{100^{\circ}C}=22$ 秒, $t_{Tmax}=50$ 秒, $t_{gel}=56^{\circ}C$, $t_{Tmax}=197^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=90.8%。在甲苯中过夜溶胀: 83%。

实施例 33

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 1.43 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 8.0 克己基降冰片烯和 1.2 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A 和 B 组分于 45^oC 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=1: 45$ 分, $t_{100^{\circ}C}=3: 20$ 分, $t_{175^{\circ}C}=3: 30$ 分, $t_{Tmax}=4: 00$ 分, $t_{gel}=55^{\circ}C$, $t_{Tmax}=180^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=92.4%。

实施例 34

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧

基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 溶解于 8.5 克己基降冰片烯和 1.2 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合,并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=55$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=2:20$ 分, $t_{\text{Tmax}}=2:20$ 分, $t_{\text{gel}}=54^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=192^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=92.6%。

实施例 35

制备双组分聚合体系,给出单体:前催化剂:活化剂:调节剂的反应物比率=20,000:1:2:1。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 和 0.8 毫克三环己基膦溶解于 9.5 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合,并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=1:45$ 分, $t_{100^\circ\text{C}}=2:25$ 分, $t_{\text{Tmax}}=2:45$ 分, $t_{\text{gel}}=62^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=197^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.7%。

实施例 36

制备双组分聚合体系,给出单体:前催化剂:活化剂:调节剂的反应物比率=20,000:1:2:2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 和 1.6 毫克三环己基膦溶解于 9.5 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 50℃ 混合,并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=5:00$ 分, $t_{100^\circ\text{C}}=6:20$ 分, $t_{\text{Tmax}}=7:00$ 分, $t_{\text{gel}}=64^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=182^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.4%。

实施例 37

制备双组分聚合体系,给出单体:前催化剂:活化剂的反应物比率=20,000:1:2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 溶解于 8.5 克己基降冰片烯和 1.2 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合。得到固体制品。TGA 测定的产率=92.7%。

实施例 38

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1: 1。组分 A: LiFABA (2.4 毫克) 和 LiWCA-H (2.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃溶解于 9.5 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=1: 10 分，t_{100℃}=1: 40 分，t_{Tmax}=1: 55 分，t_{gel}=68℃，t_{Tmax}=198℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.2%。

实施例 39

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 5。组分 A: LiFABA (12.2 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃溶解于 9.5 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=1: 20 分，t_{100℃}=1: 50 分，t_{Tmax}=2: 15 分，t_{gel}=64℃，t_{Tmax}=193℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.8%。

实施例 40

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃溶解于 8.5 克己基降冰片烯和 0.6 克甲基降冰片烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=1: 30 分，t_{100℃}=2: 05 分，t_{200℃}=2: 20 分，t_{Tmax}=2: 22 分，t_{gel}=62℃，t_{Tmax}=201℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.9%。

实施例 41

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 1.27 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 2.0 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃溶解于 10.3 克甲基降冰片烯中。将 A 和 B 组分于 50℃ 注射入高压反应器，使压力升到 900psi。由以下反应参数描述该反应：t_{100℃}=40 秒，t_{200℃}=42 秒，t_{Tmax}=1: 40 分，t_{Tmax}=250℃。得到固体制品。TGA 测定的

产率=84.8%。

实施例 42

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=30,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (3.8 毫克) 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.1 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=10 秒，t_{100℃}=22 秒，t_{200℃}=39 秒，t_{Tmax}=55 秒，t_{gel}=65℃，t_{Tmax}=202℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.8%。

实施例 43

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (5.7 毫克) 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 8.8 克己基降冰片烯和 0.18 克四环十二碳二烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=9 秒，t_{100℃}=15 秒，t_{200℃}=36 秒，t_{Tmax}=50 秒，t_{gel}=60℃，t_{Tmax}=201℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=93.8%。在甲苯中过夜溶胀：157%。

实施例 44

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (5.7 毫克) 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 8.5 克己基降冰片烯和 0.44 克四环十二碳二烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=7 秒，t_{100℃}=12 秒，t_{200℃}=18 秒，t_{Tmax}=43 秒，t_{gel}=60℃，t_{Tmax}=206℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=91.9%。在甲苯中过夜溶胀：106%。

实施例 45

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (5.7 毫克) 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 8.8 克己基降冰片烯和 0.24 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。

A和B组分于45℃混合,并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=7$ 秒, $t_{100c}=12$ 秒, $t_{200c}=18$ 秒, $t_{Tmax}=43$ 秒, $t_{gel}=60$ ℃, $t_{Tmax}=206$ ℃。得到固体制品。TGA测定的产率=95.5%。在甲苯中过夜溶胀: 108%。

实施例 46

制备双组分聚合体系,给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=60,000: 1: 2。组分A: LiWCA-H(1.9毫克)溶解于1.0克己基降冰片烯中。组分B: 0.6毫克(烯丙基) $Pd(O_3SCF_3)PCy_3$ 溶解于9.0克己基降冰片烯中。A和B组分于45℃混合,并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=30$ 秒, $t_{100c}=55$ 秒, $t_{Tmax}=1: 30$ 分, $t_{gel}=60$ ℃, $t_{Tmax}=199$ ℃。得到固体制品。TGA测定的产率=95.6%。

实施例 47

制备双组分聚合体系,给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分A: LiWCA-H(2.8毫克)溶解于1.0克己基降冰片烯中。组分B: 1.6毫克(烯丙基) $Pd(O_3SCF_3)PCy_3$ 溶解于8.8克己基降冰片烯和0.24克5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A和B组分于45℃混合,并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=14$ 秒, $t_{100c}=21$ 秒, $t_{200c}=35$ 秒, $t_{Tmax}=50$ 秒, $t_{gel}=60$ ℃, $t_{Tmax}=202$ ℃。得到固体制品。TGA测定的产率=95.8%。在甲苯中过夜溶胀: 108%。

实施例 48

制备双组分聚合体系,给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=50,000: 1: 1。组分A: LiWCA-H(1.6毫克)溶解于1.0克己基降冰片烯中。组分B: 0.6毫克(烯丙基) $Pd(O_3SCF_3)PCy_3$ 溶解于8.8克己基降冰片烯和0.24克5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A和B组分于45℃混合,并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=48$ 秒, $t_{100c}=1: 55$ 分, $t_{150c}=2: 13$ 分, $t_{Tmax}=2: 45$ 分, $t_{gel}=55$ ℃, $t_{Tmax}=187$ ℃。得到固体制品。TGA测定的产率=93.8%。

实施例 49

制备双组分聚合体系,给出单体: 前催化剂: 活化剂: 调节剂的反应物比率=20,000: 1: 1: 1。组分A: LiWCA-H(2.8毫克)溶解于

1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 和 0.8 毫克三环己基膦溶解于 8.8 克己基降冰片烯和 0.24 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合,并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=2:00$ 分, $t_{100^\circ\text{C}}=7:30$ 分, $t_{150^\circ\text{C}}=8:30$ 分, $t_{\text{Tmax}}=10:00$ 分, $t_{\text{gel}}=55^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=166^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.5%。DMA 测定的 $T_g=307^\circ\text{C}$ 。

实施例 50

制备双组分聚合体系,给出单体:前催化剂:活化剂:反应物比率=20,000:1:1。组分 A: LiWCA-H (2.8 毫克)溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 溶解于 8.0 克己基降冰片烯和 0.61 克甲基降冰片烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合,并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=15$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=18$ 秒, $t_{200^\circ\text{C}}=25$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=35$ 秒, $t_{\text{gel}}=68^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=210^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.0%。DMA 测定的 $T_g=245^\circ\text{C}$ 。

实施例 51

制备双组分聚合体系,给出单体:前催化剂:活化剂:调节剂的反应物比率=20,000:1:1:0.1。组分 A: LiWCA-H (2.8 毫克)溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 和 0.08 毫克三环己基膦溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合,并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=16$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=25$ 秒, $t_{200^\circ\text{C}}=40$ 秒, $t_{\text{gel}}=60^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=200^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.7%。

实施例 52

制备双组分聚合体系,给出单体:前催化剂:活化剂:调节剂的反应物比率=20,000:1:1:0.2。组分 A: LiWCA-H (2.8 毫克)溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 和 0.16 毫克三环己基膦溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合,并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=14$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=24$ 秒, $t_{200^\circ\text{C}}=40$ 秒, $t_{\text{gel}}=60^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=200^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.4%。

实施例 53

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.9 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=24$ 秒, $t_{100^{\circ}C}=32$ 秒, $t_{200^{\circ}C}=37$ 秒, $t_{Tmax}=50$ 秒, $t_{gel}=70^{\circ}C$, $t_{Tmax}=218^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=88.8%。

实施例 54

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂：调节剂的反应物比率=20,000: 1: 1: 0.5。组分 A: LiWCA-H (2.8 毫克) 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 和 0.40 毫克三环己基膦溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=20$ 秒, $t_{100^{\circ}C}=33$ 秒, $t_{200^{\circ}C}=44$ 秒, $t_{Tmax}=52$ 秒, $t_{gel}=63^{\circ}C$, $t_{Tmax}=202^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.4%。

实施例 55

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (4.0 毫克) 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 2.3 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 11.0 克己基降冰片烯中。于 45℃ 将 A 和 B 组分注射入高压反应器中，压力升到 900psi，并由以下反应参数描述该反应: $t_{100^{\circ}C}=13$ 秒, $t_{200^{\circ}C}=18$ 秒, $t_{Tmax}=35$ 秒, $t_{Tmax}=218^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=89.0%。

实施例 56

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂：调节剂的反应物比率=20,000: 1: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (2.8 毫克) 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 和 0.8 毫克三环己基膦溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=15$ 分钟, $t_{gel}=55^{\circ}C$ 。得到软凝胶。

实施例 57

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1. 组分 A: LiWCA-H (2.8 毫克) 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中. 组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 7.0 克己基降冰片烯和 1.22 克甲基降冰片烯中. A 和 B 组分于 45℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=40$ 秒, $t_{100^{\circ}C}=58$ 秒, $t_{Tmax}=63$ 秒, $t_{gel}=42$ °C, $t_{Tmax}=181$ °C. 得到固体制品. TGA 测定的产率=96.6%. DMA 测定的 Tg=248 °C.

实施例 58

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1. 组分 A: LiWCA-H (2.8 毫克) 溶解于 1.0 克含 2.0%Kraton®1726 的己基降冰片烯中. 组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.0 克含 2.0%Kraton®1726 的己基降冰片烯和 0.24 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中. A 和 B 组分于 25℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=36$ 秒, $t_{100^{\circ}C}=52$ 秒, $t_{Tmax}=60$ 秒, $t_{gel}=37$ °C, $t_{Tmax}=157$ °C. 得到固体制品. TGA 测定的产率=97.8%. 在甲苯中过夜溶胀: 100%. DMA 测定的 Tg=292 °C.

实施例 59

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1. 组分 A: LiWCA-H (3.0 毫克) 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中. 组分 B: 1.7 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 6.5 克己基降冰片烯和 1.9 克甲基降冰片烯中. A 和 B 组分于 25℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=55$ 秒, $t_{100^{\circ}C}=1:16$ 分, $t_{Tmax}=63$ 秒, $t_{gel}=42$ °C, $t_{Tmax}=181$ °C. 得到固体制品. TGA 测定的产率=96.6%. DMA 测定的 Tg=245 °C.

实施例 60

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1. 组分 A: LiWCA-H (2.8 毫克) 溶解于 1.0 克含 2.0%Kraton®1726 的己基降冰片烯中. 组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 7.0 克含 2.0%Kraton®1726 的己基降冰片烯

和 1.22 克甲基降冰片烯和 0.24 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合,并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=31$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=41$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=63$ 秒, $t_{\text{gel}}=44^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=182^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.8%。在甲苯中过夜溶胀: 95%。DMA 测定的 $T_g=277^\circ\text{C}$ 。

实施例 61

制备双组分聚合体系,给出单体: 前催化剂: 活化剂: 反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (36.2 毫克) 溶解于 10 克己基降冰片烯中。组分 B: 20.7 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 溶解于 116 克己基降冰片烯和 3.1 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A 和 B 组分于 23℃ 混合,并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=2:00$ 分, $t_{100^\circ\text{C}}=3:15$ 分, $t_{\text{Tmax}}=4:30$ 分, $t_{\text{gel}}=40^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=176^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.2%。在甲苯中过夜溶胀: 133%。

实施例 62

制备双组分聚合体系,给出单体: 前催化剂: 活化剂: 反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (36.2 毫克) 溶解于 10 克含 2.0%Kraton[®]1657 的己基降冰片烯中。组分 B: 20.7 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 溶解于 118 克含 2.0%Kraton[®]1657 的己基降冰片烯和 3.1 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合,并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=45$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=1:25$ 分, $t_{\text{Tmax}}=2:10$ 分, $t_{\text{gel}}=39^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=186^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.4%。

实施例 63

制备双组分聚合体系,给出单体: 前催化剂: 活化剂: 反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (2.8 毫克) 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.3 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{P}(\text{i-Pr})\text{Cy}_3$ 溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合,并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=52$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=1:20$ 分, $t_{\text{Tmax}}=1:50$ 分, $t_{\text{gel}}=45^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=182^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=98.6%。

实施例 64

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (9.8 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 4.1 毫克 $(PCy_3)_2Pd(H)NO_3$ 溶解于 9.5 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=5:00$ 分， $t_{100^\circ C}=6:10$ 分， $t_{Tmax}=6:30$ 分， $t_{gel}=62^\circ C$ ， $t_{Tmax}=192^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=98.0%。

实施例 65

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (4.0 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 2.3 毫克(烯丙基) $Pd(O_3SCF_3)PCy_3$ 溶解于 11.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=1:40$ 分， $t_{100^\circ C}=2:02$ 分， $t_{200^\circ C}=2:08$ 分， $t_{Tmax}=2:30$ 分， $t_{gel}=46^\circ C$ ， $t_{Tmax}=212^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.2%。

实施例 66

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (8.0 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 4.6 毫克(烯丙基) $Pd(O_3SCF_3)PCy_3$ 溶解于 11.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=40$ 秒， $t_{100^\circ C}=45$ 秒， $t_{200^\circ C}=47$ 秒， $t_{Tmax}=50$ 秒， $t_{gel}=55^\circ C$ ， $t_{Tmax}=208^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.0%。

实施例 67

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (6.7 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 3.8 毫克(烯丙基) $Pd(O_3SCF_3)PCy_3$ 溶解于 8.8 克丁基降冰片烯和 0.21 克四环十二碳二烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=42$ 秒， $t_{100^\circ C}=49$ 秒， $t_{200^\circ C}=55$ 秒， $t_{Tmax}=70$ 秒， $t_{gel}=50^\circ C$ ， $t_{Tmax}=212^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=91.2%。在甲苯中过夜溶胀：108%。

实施例 68

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (6.7 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 3.8 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 8.8 克丁基降冰片烯和 0.24 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=55 秒，t_{100℃}=1:05 分，t_{200℃}=1:09 分，t_{Tmax}=1:20 分，t_{gel}=49℃，t_{Tmax}=208℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=92.8%。在甲苯中过夜溶胀：91%。

实施例 69

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (6.9 毫克) 溶解于 1.0 克环己烯基降冰片烯中。组分 B: 4.0 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 11.0 克环己烯基降冰片烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=1:55 分，t_{100℃}=2:55 分，t_{Tmax}=4:15 分，t_{gel}=60℃，t_{Tmax}=150℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=91.5%。

实施例 70

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (2.8 毫克) 溶解于 1.0 克含 4.0%Kraton[®]1657 的己基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.2 克含 4.0%Kraton[®]1657 的己基降冰片烯和 0.24 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=1:05 分，t_{100℃}=2:10 分，t_{Tmax}=2:50 分，t_{gel}=38℃，t_{Tmax}=163℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.2%。在甲苯中过夜溶胀：122%。

实施例 71

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (4.9 毫克) 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.2 克己基降冰片烯和 0.24 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯和

0.18 克 2-(3-丁烯基)-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二亚甲基萘中。A 和 B 组分于 45℃ 混合,并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=1:15$ 分, $t_{100^\circ\text{C}}=1:55$ 分, $t_{Tmax}=2:05$ 分, $t_{gel}=60^\circ\text{C}$, $t_{Tmax}=200^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.7%。在甲苯中过夜溶胀: 123%。

实施例 72

制备双组分聚合体系,给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (128 毫克) 溶解于 10 克丁基降冰片烯中。组分 B: 73 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 181 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合,搅拌反应数秒,然后倒入 8 × 18cm 铝盘中。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.5%。DMA 测定的 Tg=304℃。HDT=80℃。将产物样品于 200℃/0.1torr 下置于真空烘箱中 20 小时。TGA 测定的残余单体=3.1%。HDT=210℃。

实施例 73

制备双组分聚合体系,给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (134 毫克) 溶解于 10 克丁基降冰片烯中。组分 B: 77 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 185 克丁基降冰片烯和 5.7 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合,搅拌反应数秒,然后倒入 8 × 18cm 铝盘中。得到固体制品。TGA 测定的产率=91.9%。在甲苯中过夜溶胀: 82%。HDT=66℃。

将产物样品于 200℃/0.1torr 下置于真空烘箱中 20 小时。TGA 测定的残余单体=4.1%。HDT=204℃。将产物样品于 200℃/0.1torr 下置于真空烘箱中 96 小时。TGA 测定的残余单体=2.0%。在甲苯中过夜溶胀: 106%。HDT=207℃。

实施例 74

制备双组分聚合体系,给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (2.8 毫克) 溶解于 1.0 克含 4.0%Kraton®1726 的己基降冰片烯。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.2 克含 4.0%Kraton®1726 的己基降冰片烯和 0.24 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A 和 B 组分

于 25℃ 混合。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.1%。

实施例 75

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (6.7 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 3.8 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 8.0 克丁基降冰片烯和 1.43 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=23 秒，t_{100℃}=33 秒，t_{Tmax}=55 秒，t_{gel}=43℃，t_{Tmax}=179℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=90.2%。

实施例 76

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (5.7 毫克) 溶解于 1.0 克含 4.0%Kraton[®]1726 的己基降冰片烯中。组分 B: 3.2 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 9.2 克含 4.0%Kraton[®]1726 的己基降冰片烯和 0.24 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=37 秒，t_{100℃}=52 秒，t_{200℃}=1: 02 分，t_{Tmax}=1: 40 分，t_{gel}=40℃，t_{Tmax}=208℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.4%。

实施例 77

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (4.5 毫克) 溶解于 1.0 克乙基降冰片烯中。组分 B: 2.8 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 10.0 克乙基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=1: 07 分，t_{100℃}=1: 16 分，t_{200℃}=1: 20 分，t_{Tmax}=1: 30 分，t_{gel}=50℃，t_{Tmax}=233℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=88.3%。

实施例 78

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=5,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (13.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 7.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃ 溶解于 8.8 克丁

基降冰片烯和 0.24 克 5,5'-(1,2-乙二基)双二环[2.2.1]庚-2-烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合,并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=33$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=34$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=36$ 秒, $t_{\text{gel}}=60^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=217^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.0%。

实施例 79

制备双组分聚合体系,给出单体:前催化剂:活化剂的反应物比率=20,000:1:1。组分 A: LiWCA-H (4.5 毫克)溶解于 1.0 克乙基降冰片烯中。组分 B: 2.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃溶解于 10.0 克乙基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合,并用弹簧夹密封聚合管形瓶。得到几乎无泡的固体制品。TGA 测定的产率=89.5%。DMA 测定的 Tg=266℃。

实施例 80

制备双组分聚合体系,给出单体:前催化剂:活化剂的反应物比率=20,000:1:1。组分 A: LiWCA-H (4.5 毫克)溶解于 1.0 克乙基降冰片烯中。组分 B: 2.6 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃溶解于 10.0 克乙基降冰片烯中。将 A 和 B 组分于 25℃ 注射入压力反应器中,使压力升到 100psi。得到固体制品。TGA 测定的产率=92.6%。

实施例 81

制备双组分聚合体系,给出单体:前催化剂:活化剂的反应物比率=10,000:1:1。组分 A: LiWCA-H (134 毫克)溶解于 10 克丁基降冰片烯中。组分 B: 77 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃溶解于 170 克丁基降冰片烯和 21 克四环十二碳二烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合,并倒入 8×18cm 铝盘中。得到固体制品。TGA 测定的产率=89.0%。HDT=70℃。

使产物样品在真空烘箱中于 200/0.1torr 下后固化 72 小时。TGA 测定的残余单体=5.0%。HDT=196℃。

实施例 82

制备双组分聚合体系,给出单体:前催化剂:活化剂的反应物比率=10,000:1:1。组分 A: LiWCA-H (134 毫克)溶解于 10 克丁基降冰片烯中。组分 B: 77 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)PCy₃溶解于 180 克丁基

降冰片烯和 10.5 克四环十二碳二烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并倒入 8 × 18cm 铝盘中。得到固体制品。TGA 测定的产率=91.9%。HDT=99℃。

使产物样品在真空烘箱中于 200/0.1torr 下后固化 72 小时。TGA 测定的残余单体=3.9%。HDT=204℃。

实施例 83

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiFABA (5.8 毫克) 溶解于 0.85 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 5.2 毫克 (PCy₃)₂Pd (H) (O₂CCF₃) 溶解于 9.5 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=4: 00 分，t_{100℃}=4: 27 分，t_{200℃}=4: 31 分，t_{Tmax}=4: 42 分，t_{gel}=68℃，t_{Tmax}=220℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.8%。

实施例 84

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiFABA (5.8 毫克) 溶解于 0.85 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 5.2 毫克 (PCy₃)₂Pd (H) (O₂CCF₃) 溶解于 9.5 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 60℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=1: 13 分，t_{100℃}=1: 23 分，t_{200℃}=1: 27 分，t_{Tmax}=1: 48 分，t_{gel}=85℃，t_{Tmax}=232℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=93.3%。

实施例 85

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (6.7 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 3.1 毫克 (烯丙基)Pd(O₃SCF₃)P(*i*-pr)₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合。得到固体制品。TGA 测定的产率=98.3%。

实施例 86

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (11.6 毫克) 溶解于 0.85 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 5.2 毫克 (PCy₃)₂Pd(H) (O₂CCF₃) 溶

解于 9.5 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 63℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=48$ 秒， $t_{100℃}=54$ 秒， $t_{200℃}=59$ 秒， $t_{Tmax}=1:05$ 分， $t_{gel}=87℃$ ， $t_{Tmax}=235℃$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.6%。

实施例 87

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.3 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=15$ 秒， $t_{100℃}=17$ 秒， $t_{200℃}=20$ 秒， $t_{Tmax}=40$ 秒， $t_{gel}=45℃$ ， $t_{Tmax}=214℃$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.9%。

实施例 88

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (6.7 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 3.1 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 8.8 克丁基降冰片烯和 0.21 克四环十二碳二烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=13$ 秒， $t_{100℃}=18$ 秒， $t_{200℃}=23$ 秒， $t_{Tmax}=35$ 秒， $t_{gel}=40℃$ ， $t_{Tmax}=205℃$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.9%。

实施例 89

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=40,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (1.7 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 0.8 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 8.8 克丁基降冰片烯和 0.21 克四环十二碳二烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=21$ 秒， $t_{100℃}=34$ 秒， $t_{200℃}=44$ 秒， $t_{Tmax}=60$ 秒， $t_{gel}=40℃$ ， $t_{Tmax}=205℃$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=93.9%。

实施例 90

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (6.7 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降

冰片烯中。组分 B: 3.8 毫克 $(PCy_3)_2Pd(H)O_3SCF_3$ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=1:05$ 分, $t_{100^\circ C}=1:14$ 分, $t_{200^\circ C}=1:17$ 分, $t_{Tmax}=1:30$ 分, $t_{gel}=70^\circ C$, $t_{Tmax}=222^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=93.5%。

实施例 91

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiFABA (2.9 毫克) 溶解于 0.85 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(烯丙基) $Pd(O_3SCF_3)P(i-pr)_3$ 溶解于 9.5 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=3:20$ 分, $t_{100^\circ C}=5:10$ 分, $t_{Tmax}=5:45$ 分, $t_{gel}=37^\circ C$, $t_{Tmax}=190^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.8%。

实施例 92

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiFABA (2.9 毫克) 溶解于 0.85 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(烯丙基) $Pd(O_3SCF_3)P(i-pr)_3$ 溶解于 9.5 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 45℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=41$ 秒, $t_{100^\circ C}=52$ 秒, $t_{200^\circ C}=56$ 秒, $t_{Tmax}=1:02$ 分, $t_{gel}=68^\circ C$, $t_{Tmax}=220^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=93.8%。

实施例 93

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克含 5.0%Kraton[®]1726 的丁基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基) $Pd(O_3SCF_3)P(i-pr)_3$ 溶解于 9.5 克含 5.0%Kraton[®]1726 的丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=17$ 秒, $t_{100^\circ C}=23$ 秒, $t_{200^\circ C}=35$ 秒, $t_{Tmax}=60$ 秒, $t_{gel}=40^\circ C$, $t_{Tmax}=203^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.0%。

实施例 94

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (33.5 毫克) 溶解于 50 克丁基降

冰片烯中。组分 B: 15.3 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 50 克丁基降冰片烯中。将 A 和 B 组分装入 MIXPAC 混合枪中, 并从 10-24 静态混合器射入氮气吹扫的 Teflon[®]杯中。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.3%。

实施例 95

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (50.3 毫克) 溶解于 75 克丁基降冰片烯中。组分 B: 22.9 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 75 克丁基降冰片烯中。将 A 和 B 组分装入 MIXPAC 混合枪中, 并从 5-18 静态混合器射入氮气吹扫的 Teflon[®]杯中。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.5%。

实施例 96

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (33.5 毫克) 溶解于 50 克含 5.0%Kraton[®]1726 的丁基降冰片烯和 3.5 克四环十二碳二烯中。组分 B: 13.3 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 50 克含 5.0%Kraton[®]1726 的丁基降冰片烯和 3.5 克四环十二碳二烯中。将 A 和 B 组分装入 MIXPAC 混合枪中, 并从 5-18 静态混合器射入氮气吹扫的 Teflon[®]杯中。得到固体制品。TGA 测定的产率=92.0%。

实施例 97

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (33.5 毫克) 溶解于 51.5 克含 5.0%Kraton[®]1726 的丁基降冰片烯和 1.4 克四环十二碳二烯中。组分 B: 13.3 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 51.5 克含 5.0%Kraton[®]1726 的丁基降冰片烯和 1.4 克四环十二碳二烯中。将 A 和 B 组分装入 MIXPAC 混合枪中, 并从 5-18 静态混合器射入氮气吹扫的 Teflon[®]杯中。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.4%。

实施例 98

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=15 秒，t_{100℃}=22 秒，t_{200℃}=24 秒，t_{Tmax}=45 秒，t_{gel}=40℃，t_{Tmax}=214℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.5%。

实施例 99

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (33.5 毫克) 溶解于 50 克丁基降冰片烯中。组分 B: 15.3 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 50 克丁基降冰片烯中。将 A 和 B 组分装入 MIXPAC 混合枪中，并从 10-24 静态混合器于 85℃ 射入经氮气吹扫的平板模具中。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.3%。

实施例 100

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (48.8 毫克) 溶解于 75 克含 5.0%Kraton®1726 的丁基降冰片烯和 1.5 克四环十二碳二烯中。组分 B: 22.2 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 75 克含 5.0%Kraton®1726 的丁基降冰片烯和 1.5 克四环十二碳二烯中。将 A 和 B 组分装入 MIXPAC 混合枪中，并从 5-18 静态混合器于 85℃ 射入经氮气吹扫的平板模具中。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.4%。

实施例 101

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (2.8 毫克) 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.3 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=40 秒，t_{100℃}=60 秒，t_{Tmax}=1: 20 分，t_{gel}=40℃，t_{Tmax}=181℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=98.4%。

实施例 102

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (98 毫克) 溶解于 75 克含 3.0% Diene 55 AC10[®] 的丁基降冰片烯中。组分 B: 44.8 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 75 克含 3.0% Diene 55 AC10[®] 的丁基降冰片烯中。将 A 和 B 组分装入 MIXPAC 混合枪中，并从 5-18 静态混合器于 75℃ 射入经氮气吹扫的平板模具中。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.6%。

实施例 103

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (0.690 克) 溶解于 610 克己基降冰片烯中。组分 B: 0.313 克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 610 克己基降冰片烯中。A 和 B 组分于 35℃ 混合，作为在微型 RIM 机器混合头中的高压流。从四个实验得到四个固体制品。TGA 测定的产率=98.3%, 97.6%, 97.6%, 97.8%。

实施例 104

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: Li(Oct₂O)_{2.5}FABA (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=17 秒，t_{100℃}=18 秒，t_{200℃}=21 秒，t_{Tmax}=35 秒，t_{gel}=55℃，t_{Tmax}=213℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.5%。

实施例 105

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 2.0 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(邻甲苯基)₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=2: 45 分，t_{100℃}=4: 03 分，t_{Tmax}=5: 00 分，t_{gel}=37℃，t_{Tmax}=167℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=82.8%。

实施例 106

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比

率=20,000: 1: 1. 组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 2.4 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(萘基)₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=35$ 秒, $t_{100℃}=50$ 秒, $t_{200℃}=60$ 秒, $t_{Tmax}=1: 30$ 分, $t_{gel}=45$ °C, $t_{Tmax}=209$ °C。得到固体制品。TGA 测定的产率=91.1%。

实施例 107

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1. 组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 2.4 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) PPh₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=40$ 秒, $t_{100℃}=55$ 秒, $t_{Tmax}=1: 30$ 分, $t_{gel}=40$ °C, $t_{Tmax}=196$ °C。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.3%。

实施例 108

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1. 组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(1,1-二甲基烯丙基)Pd (O₂CCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=1: 08$ 分, $t_{100℃}=1: 14$ 分, $t_{100℃}=1: 16$ 分, $t_{Tmax}=1: 25$ 分, $t_{gel}=55$ °C, $t_{Tmax}=211$ °C。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.0%。

实施例 109

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1. 组分 A: LiWCA-H (33.5 毫克) 溶解于 51 克含 2.5% Nordel[®]1070 的丁基降冰片烯中。组分 B: 15.3 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 51 克含 2.5% Nordel[®]1070 的丁基降冰片烯中。将 A 和 B 组分装入 MIXPAC 混合枪中, 并从 8-24 静态混合器注入 Teflon[®] 杯中。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.9%。

实施例 110

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比

率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (33.5 毫克) 溶解于 51 克含 2.5% Vistanex[®]MML-140 的丁基降冰片烯中。组分 B: 15.3 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 51 克含 2.5% Vistanex[®]MML-140 的丁基降冰片烯中。将 A 和 B 组分装入 MIXPAC 混合枪中, 并从 8-24 静态混合器注射入 Teflon[®]杯中。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.8%。

实施例 111

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) PCy₃ 溶解于 8.8 克丁基降冰片烯和 0.21 克四环十二碳二烯中。A 和 B 组分子于 25℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=12$ 秒, $t_{100℃}=18$ 秒, $t_{200℃}=24$ 秒, $t_{Tmax}=35$ 秒, $t_{gel}=45℃$, $t_{Tmax}=202℃$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.5%。

实施例 112

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) PCy₃ 溶解于 8.5 克丁基降冰片烯和 0.53 克四环十二碳二烯中。A 和 B 组分子于 25℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=11$ 秒, $t_{100℃}=18$ 秒, $t_{200℃}=26$ 秒, $t_{Tmax}=40$ 秒, $t_{gel}=45℃$, $t_{Tmax}=205℃$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=90.8%。

实施例 113

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) PCy₃ 溶解于 8.0 克丁基降冰片烯和 1.05 克四环十二碳二烯中。A 和 B 组分子于 25℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=10$ 秒, $t_{100℃}=18$ 秒, $t_{Tmax}=45$ 秒, $t_{gel}=40℃$, $t_{Tmax}=200℃$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=86.8%。

实施例 114

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (6.8 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=8 秒，t_{100℃}=10 秒，t_{200℃}=13 秒，t_{Tmax}=25 秒，t_{gel}=45℃，t_{Tmax}=213℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.4%。

实施例 115

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (6.8 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) PCy₃ 溶解于 8.8 克丁基降冰片烯和 0.21 克四环十二碳二烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=9 秒，t_{100℃}=13 秒，t_{200℃}=17 秒，t_{Tmax}=30 秒，t_{gel}=45℃，t_{Tmax}=210℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=93.5%。

实施例 116

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(1,1-二甲基烯丙基)Pd (O₂CCF₃) PCy₃ 溶解于 8.8 克丁基降冰片烯和 0.21 克四环十二碳二烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=56 秒，t_{100℃}=59 秒，t_{200℃}=1: 03 分，t_{Tmax}=1: 15 分，t_{gel}=40℃，t_{Tmax}=214℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.6%。

实施例 117

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-CH₃ (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(1,1-二甲基烯丙基)Pd (O₂CCF₃) PCy₃ 溶解于 8.8 克丁基降冰片烯和 0.21 克四环十二碳二烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=31 秒，t_{100℃}=37 秒，t_{200℃}=41 秒，t_{Tmax}=60 秒，t_{gel}=40℃，t_{Tmax}=207℃。得到固体制品。TGA

测定的产率=93.4%。

实施例 118

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(2-氯烯丙基)Pd (O₂CCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=21 秒，t_{100℃}=27 秒，t_{200℃}=29 秒，t_{Tmax}=50 秒，t_{gel}=45℃，t_{Tmax}=210℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.8%。

实施例 119

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (34 毫克) 溶解于 50 克含 2.5%Vistanex[®]MML-140 的丁基降冰片烯和 1.3 克四环十二碳二烯中。组分 B: 15 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 50 克含 2.5% Vistanex[®]MML-140 的丁基降冰片烯中。将 A 和 B 组分装入 MIXPAC 混合枪中，并从 8-24 静态混合器注射入 Teflon[®]杯中。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.4%。

实施例 120

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (34 毫克) 溶解于 50 克含 2.5%Nordel[®]1070 的丁基降冰片烯和 1.3 克四环十二碳二烯中。组分 B: 15 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-pr)₃ 溶解于 50 克含 2.5% Nordel[®]1070 的丁基降冰片烯中。将 A 和 B 组分装入 MIXPAC 混合枪中，并从 8-24 静态混合器注射入 Teflon[®]杯中。得到固体制品。TGA 测定的产率=93.1%。

实施例 121

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=500: 1: 1。组分 A: LiWCA-CH₃ (0.11 克) 溶解于 9.0 克己基降冰片烯中，并加热到 50℃。组分 B: 30 毫克[(烯丙基)Pd (O₂CCF₃)]₂ 于室温溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。将 A 和 B 组分混合，并在 30 秒内

进行聚合反应，于 160℃ 变黑，且 $t_{Tmax}=225^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=98.4%。

实施例 122

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=1000: 1: 1。组分 A: LiWCA-CH₃ (0.055 克) 溶解于 9.0 克己基降冰片烯中，并加热到 50℃。组分 B: 15 毫克[(烯丙基)Pd (O₂CCF₃)₂] 于室温溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。将 A 和 B 组分混合，并加热到 70℃。在 30 秒内进行聚合反应，于 180℃ 变黑，且 $t_{Tmax}=215^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=98.1%。

实施例 123

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=1000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (0.055 克) 于室温溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 15 毫克[(烯丙基)Pd (O₂CCF₃)₂] 于室温溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。将 A 和 B 组分混合，观察到浅黄色溶液。反应物在 15 秒内凝胶，并在 30 秒内聚合，且 $t_{Tmax}=205^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=>99.5%。

实施例 124

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=1000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (0.055 克) 于室温溶解于 8.0 克己基降冰片烯和 1.0 克四环十二碳二烯中。组分 B: 15 毫克[(烯丙基)Pd (O₂CCF₃)₂] 于室温溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。将 A 和 B 组分混合，观察到浅黄色溶液。反应物在 45 秒内凝胶，并在 3 分钟内聚合，且 $t_{Tmax}=190^{\circ}C$ 。得到深黄色固体制品。TGA 测定的产率=93.8%。

实施例 125

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=1000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (0.055 克) 于室温溶解于 9.0 克己基降冰片烯和 0.5 克降冰片二烯二聚体中。组分 B: 15 毫克[(烯丙基)Pd (O₂CCF₃)₂] 于室温溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。将 A 和 B 组分混合，并加热到 55℃。观察到浅黄色溶液。反应物在 15 秒内凝胶，并在 2

分钟内聚合, 且 $t_{Tmax}=210^{\circ}C$ 。得到深黄色固体制品。TGA 测定的产率=94.5%。

实施例 126

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=1000: 1: 1。组分 A: 四(五氟苯基)硼酸锂(LiFABA)(0.049克)于9.0克己基降冰片烯中搅拌。LiFABA不溶解。组分 B: 15毫克[(烯丙基)Pd(O₂CCF₃)]₂于室温溶解于1.0克己基降冰片烯中。将A和B组分混合, 并加热到60°C。观察到浅黄色溶液。反应物立即凝胶, 记录所达到的最高反应温度为205°C, 并在2分钟内聚合, 且 $t_{Tmax}=210^{\circ}C$ 。得到光亮的固体制品。TGA测定的产率=91.2%。

实施例 127

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=5000: 1: 1。组分 A: 四(五氟苯基)硼酸锂(0.010克)于室温溶解于9.0克己基降冰片烯中。组分 B: 15毫克[(烯丙基)Pd(O₂CCF₃)]₂于室温溶解于1.0克己基降冰片烯中。将A和B组分混合, 并缓慢加热。当聚合物料达到65°C时, 反应发生凝胶。观察到在反应中出现白色沉淀物。反应在3分钟内聚合, 且 $t_{Tmax}=185^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA测定的产率=92.3%。

实施例 128

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=1000: 1: 1。组分 A: 四(五氟苯基)硼酸锂(0.048克)于9.0克己基降冰片烯中搅拌, 并加热到60°C。LiFABA不能完全溶解。组分 B: 20毫克[(烯丙基)PdCl]₂于1.0克己基降冰片烯中搅拌, 并加热到60°C。相似地, 所有[(烯丙基)PdCl]₂不能完全溶解, 但得到浅黄色溶液。将A和B组分混合, 反应在45秒内凝胶。反应在约150°C下变黑, 并达到最高聚合放热温度150°C。得到固体制品。TGA测定的产率=89.6%。

实施例 129

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比

率=1000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (0.056 克) 于 9.0 克己基降冰片烯中搅拌。组分 B: 10 毫克[(烯丙基)PdCl]₂于 1.0 克己基降冰片烯中搅拌, 并加热到 50℃。所有[(烯丙基)PdCl]₂不能完全溶解, 但得到部分黄色溶液。将 A 和 B 组分于室温混合, 没有明显的反应。然后向该混合物中加入 25 毫克三环己基膦(PCy₃)并加热。反应立即变成浅橘黄色, 开始加热, 并在 20 秒时凝胶。聚合物料达到最高聚合放热温度 225℃。在 PCy₃存在下, 随着温度升到其聚合放热量, 聚合物没有变黑。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.0%。

实施例 130

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=1000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (0.056 克) 于室温溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 15 毫克[(烯丙基)Pd(O₂CCF₃)]₂和 25 毫克三环己基膦(PCy₃) 在 1.0 克己基降冰片烯中混合, 并形成白色淤浆。将 A 和 B 组分于室温混合, 立即成为黄色。用以下反应参数描述聚合反应: $t_{gel}=9$ 秒, 且 $t_{Tmax}=225$ ℃。反应溶液在 2 分钟内聚合。得到硬的黄色聚合物制品。TGA 测定的产率=98.5%。

实施例 131

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=1000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (0.056 克) 和 25 毫克三环己基膦(PCy₃) 溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 15 毫克[(烯丙基)Pd(O₂CCF₃)]₂在 1.0 克己基降冰片烯中搅拌。将 A 和 B 组分于室温混合, 并立即形成絮凝的黄色物质。在混合后的前 2 分钟, 反应未聚合。用以下反应参数描述聚合反应: $t_{Tmax}=180$ ℃。反应溶液在 2 分钟内缓慢聚合。得到固体聚合物制品。TGA 测定的产率=97.1%。

实施例 132

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=1000: 1: 1。使组分 A: LiWCA-H (0.056 克) 和[(烯丙基)Pd(O₂CCF₃)]₂ (15 毫克) 与 3.0 克己基降冰片烯混合。将该悬浮液于室温搅拌。组分 B: 25 毫克三环己基膦(PCy₃) 溶解于 7.0 克己基降冰片烯中。将 A

和 B 组分于室温混合，并加热到 65℃。随着物料被加热，前催化剂和活化剂淤浆缓慢溶解/反应。反应溶液聚合成硬的黄色圆盘，且 $t_{Tmax}=205^{\circ}C$ 。TGA 测定的产率=96.4%。

实施例 133

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=1000: 1: 1。使组分 A: LiWCA-H (56 毫克) 溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 26 毫克(烯丙基)Pd (O_2CCF_3) PCy₃ 在 1.0 克己基降冰片烯中淤浆化。将 A 和 B 组分混合，聚合反应在 30 秒内完成。 $t_{Tmax}=200^{\circ}C$ 。得到硬的橘黄色圆盘。TGA 测定的产率=98.5%。

实施例 134

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=2000: 1: 1。使组分 A: LiWCA-H (28 毫克) 溶解于 8.5 克己基降冰片烯和 0.5 克降冰片二烯二聚体中。组分 B: 7 毫克[(烯丙基)Pd (O_2CCF_3)]₂ 在 1.0 克甲基降冰片烯中淤浆化。将 A 和 B 组分混合，溶液变黄，在 20 秒内凝胶。聚合放热达到 200℃。得到硬的黄色圆盘。TGA 测定的产率=92.3%。

实施例 135

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=1000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (0.59 克) 于室温溶解于 95 克己基降冰片烯和 5 克降冰片二烯二聚体中。组分 B: 0.16 克[(烯丙基)Pd (O_2CCF_3)]₂ 溶解于 5 克己基降冰片烯中。将 A 和 B 组分于 40℃ 混合。用以下反应参数描述聚合反应： $t_{gel}=15$ 秒，且 $t_{Tmax}=251^{\circ}C$ 。得到无气味的固体制品。TGA 测定的产率=95.4%。

实施例 136

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=2000: 1: 5。组分 A: LiWCA-H (28 毫克) 溶解于 9 克己基降冰片烯中。组分 B: 3 毫克[(烯丙基)Pd (O_2CCF_3)]₂ 溶解于 5 克己基降冰片烯中。将 A 和 B 组分于室温混合，得到透明、无气味的圆盘。TGA 测定的产率=93.6%。

实施例 137

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=2000: 1: 1. 使组分 A: LiWCA-H (56 毫克) 溶解于 8.5 克己基降冰片烯和 0.5 克降冰片二烯二聚体中. 组分 B: 10 毫克[(烯丙基)Pd Cl]₂ 在 1.0 克甲基降冰片烯中淤浆化. 将 A 和 B 组分混合, 溶液变黄. 聚合得到硬的黄色圆盘. TGA 测定的产率=93.0%.

实施例 138

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 10. 组分 A: Li[Al(OC(CF₃)₂H)₄] (20 毫克) 溶解于 9.0 克己基降冰片烯中, 并加热到 60℃. 组分 B: 1.5 毫克(烯丙基)Pd(O₂CCF₃)PCy₃ 于 40℃ 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中. 使 A 和 B 组分混合, 并由以下反应参数描述该反应: t_{gel}=9 秒, t_{110℃}=13 秒, t_{201℃}=17 秒, t_{Tmax}=75 秒, t_{gel}=69℃, t_{Tmax}=260℃. 得到固体制品. TGA 测定的产率=96.6%.

实施例 139

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2. 组分 A: LiWCA-CH₃ (12.0 毫克) 溶解于 9.0 克己基降冰片烯中, 并加热到 50℃. 组分 B: 1.5 毫克(烯丙基)Pd(O₂CCF₃)PCy₃ 于室温溶解于 1.0 克己基降冰片烯中. 使 A 和 B 组分混合, 并由以下反应参数描述该反应: t_{gel}=34 秒, t_{105℃}=46 秒, t_{201℃}=70 秒, t_{Tmax}=105 秒, t_{gel}=67℃, t_{Tmax}=223℃. 得到固体制品. TGA 测定的产率=96.6%.

实施例 140

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2. 组分 A: LiWCA-H (12.0 毫克) 溶解于 9.0 克己基降冰片烯中, 并加热到 50℃. 组分 B: 1.5 毫克(烯丙基)Pd(O₂CCF₃)PCy₃ 于室温溶解于 1.0 克己基降冰片烯中. 使 A 和 B 组分混合, 并由以下反应参数描述该反应: t_{gel}=70 秒, t_{101℃}=88 秒, t_{200℃}=145 秒, t_{Tmax}=180 秒, t_{gel}=68℃, t_{Tmax}=211℃. 得到固体制品. TGA 测定的产率=95.1%.

实施例 141

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (12.0 毫克) 溶解于 9.0 克己基降冰片烯中，并加热到 50℃。组分 B: 1.5 毫克(烯丙基)Pd (O₂CCF₃) PCy₃ 于室温溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=70 秒，t_{101℃}=88 秒，t_{200℃}=145 秒，t_{Tmax}=180 秒，t_{gel}=68℃，t_{Tmax}=211℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.1%。

实施例 142

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=1000: 1: 1。使组分 A: LiWCA-H (56 毫克) 溶解于 8.5 克己基降冰片烯和 0.5 克外-反-外-降冰片二烯二聚体中，并加热到 50℃。组分 B: 15 毫克(π-烯丙基)Pd (O₂CCF₃) PCy₃ 于 40℃ 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。将 A 和 B 组分混合，溶液变成浅橘黄色，并在 15 秒内凝胶。测得最高聚合温度为 245℃。得到固体橘黄色-黄色圆盘。TGA 测定的产率=96.8%。

实施例 143

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=2000: 1: 1。使组分 A: LiWCA-H (28 毫克) 溶解于 8.5 克己基降冰片烯和 0.5 克外-反-外-降冰片二烯二聚体中，并加热到 55℃。组分 B: 7.5 毫克(π-烯丙基)Pd (O₂CCF₃) PCy₃ 于 40℃ 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。将 A 和 B 组分于 45℃ 混合，反应混合物立即变成橘黄色，并在 15 秒内凝胶，达到最高温度为 241℃。得到无气味的黄色圆盘。TGA 测定的产率=95.7%。

实施例 144

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (11.5 毫克) 溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 3 毫克(π-烯丙基)Pd (O₂CCF₃) PCy₃ 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于室温混合，反应混合物立即变成黄色，并在 30 秒内凝胶，达到最高温度为 251℃。得到无气味的黄色圆盘。TGA 测定的产率=97.0%。

实施例 145

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (5.5 毫克) 溶解于 7.5 克己基降冰片烯和 0.5 克外-反-外-降冰片二烯二聚体中，并加热到 55℃。组分 B: 7.5 毫克(π -烯丙基)Pd (O₂CCF₃) PCy₃ 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于室温混合，反应混合物立即变成黄色，并在 35 秒内凝胶，达到最高温度为 210℃。得到无气味的黄色圆盘。TGA 测定的产率=93.2%。

实施例 146

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (5.6 毫克) 溶解于 8.0 克己基降冰片烯和 1.0 克 1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二亚甲基萘中。组分 B: 1.5 毫克(π -烯丙基)Pd (O₂CCF₃) PCy₃ 于室温溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于室温混合，反应混合物立即变成黄色，并在 30 秒内凝胶，达到最高温度为 225℃。得到无气味的黄色圆盘。TGA 测定的产率=88.3%。

实施例 147

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (5.6 毫克) 溶解于 9.0 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(π -烯丙基)Pd (O₂CCF₃) PCy₃ 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于室温混合，反应混合物立即变成黄色，并在 20 秒内凝胶，达到最高温度为 241℃。得到无气味的橘黄色圆盘。TGA 测定的产率=95.4%。

实施例 148

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=15,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-CH₃ (45 毫克) 溶解于 115 克己基降冰片烯和 6 克外-反-外-降冰片二烯二聚体中。组分 B: 24 毫克(π -烯丙基)Pd (O₂CCF₃) PCy₃ 溶解于 6 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于室温混合，反应混合物立即变成黄色，并在 30 秒内凝胶，达到最高

温度为 248℃。得到无气味的黄色圆盘。TGA 测定的产率=96.2%。

实施例 149

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (11 毫克) 溶解于 8.5 克己基降冰片烯和 0.5 克外-反-外-降冰片二烯二聚体中。组分 B: 3.2 毫克(π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3) PCy₃ 溶解于 1.0 克甲基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于室温混合，并在 50 秒内凝胶，聚合达到内部温度为 242℃。

实施例 150

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (11.5 毫克) 溶解于 7 克己基降冰片烯和 2 克外-反-外-降冰片二烯二聚体中。组分 B: 3 毫克(π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3) PCy₃ 溶解于 1.0 克甲基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 28℃ 混合。由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=12$ 秒， $t_{104^\circ C}=30$ 秒， $t_{201^\circ C}=42$ 秒， $t_{Tmax}=95$ 秒， $t_{gel}=38^\circ C$ ， $t_{Tmax}=220^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=89.0%。

实施例 151

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (11.5 毫克) 溶解于 9 克己基降冰片烯中。组分 B: 3 毫克(π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3) PCy₃ 溶解于 1.0 克甲基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 29℃ 混合。由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=28$ 秒， $t_{100^\circ C}=40$ 秒， $t_{200^\circ C}=45$ 秒， $t_{Tmax}=85$ 秒， $t_{gel}=50^\circ C$ ， $t_{Tmax}=247^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.4%。

实施例 152

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (11.5 毫克) 溶解于 9 克己基降冰片烯中。组分 B: 3 毫克(π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3) PCy₃ 溶解于 1.0 克甲基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 29℃ 混合。由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=28$ 秒， $t_{100^\circ C}=40$ 秒， $t_{200^\circ C}=45$ 秒， $t_{Tmax}=85$ 秒， $t_{gel}=50^\circ C$ ， $t_{Tmax}=247^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.4%。

实施例 153

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=10,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (11.5 毫克) 溶解于 7 克己基降冰片烯中。组分 B: 3 毫克(π -烯丙基)Pd (O₂CCF₃) PCy₃ 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 31℃ 混合。由以下反应参数描述该反应: t_{gel} =18 秒, $t_{118^\circ C}$ =28 秒, $t_{214^\circ C}$ =31 秒, t_{Tmax} =75 秒, t_{gel} =50℃, t_{Tmax} =268℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.4%。

实施例 154

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (5.5 毫克) 溶解于 7 克己基降冰片烯和 2 克降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(π -烯丙基)Pd (O₂CCF₃) PCy₃ 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 29℃ 混合。由以下反应参数描述该反应: t_{gel} =40 秒, $t_{100^\circ C}$ =80 秒, $t_{207^\circ C}$ =83 秒, t_{Tmax} =165 秒, t_{gel} =41℃, t_{Tmax} =260℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=92.4%。

实施例 155

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=50,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (6.8 毫克) 溶解于 23 克己基降冰片烯和 6 克降冰片烯中。组分 B: 1.8 毫克(π -烯丙基)Pd (O₂CCF₃) PCy₃ 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 58℃ 混合。由以下反应参数描述该反应: t_{gel} =25 秒, $t_{103^\circ C}$ =45 秒, $t_{204^\circ C}$ =60 秒, t_{Tmax} =118 秒, t_{gel} =70℃, t_{Tmax} =241℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=80.8%。

实施例 156

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=50,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (6.8 毫克) 溶解于 24 克己基降冰片烯和 5 克降冰片烯中。组分 B: 1.8 毫克(π -烯丙基)Pd (O₂CCF₃) PCy₃ 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 65℃ 混合。由以下反应参数描述该反应: t_{gel} =12 秒, $t_{100^\circ C}$ =25 秒, $t_{212^\circ C}$ =36 秒, t_{Tmax} =87 秒, t_{gel} =72℃, t_{Tmax} =270℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=80.8%。

实施例 157

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=25,000: 1: 2. 组分 A: LiWCA-H (13.6 毫克) 溶解于 24 克己基降冰片烯和 5 克甲基降冰片烯中. 组分 B: 1.8 毫克(π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3)PCy₃ 溶解于 1.0 克甲基降冰片烯中. 使 A 和 B 组分于 60℃ 混合. 由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=12$ 秒, $t_{100c}=20$ 秒, $t_{210c}=22$ 秒, $t_{Tmax}=175$ 秒, $t_{gel}=71^\circ C$, $t_{Tmax}=269^\circ C$. 得到固体制品. TGA 测定的产率=91.7%.

实施例 158

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=25,000: 1: 2. 组分 A: LiWCA-H (13.6 毫克) 溶解于 26 克己基降冰片烯和 3 克外-反-外-降冰片二烯二聚体中. 组分 B: 1.8 毫克(π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3)PCy₃ 溶解于 1.0 克甲基降冰片烯中. 使 A 和 B 组分于 60℃ 混合. 由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=10$ 秒, $t_{100c}=17$ 秒, $t_{200c}=26$ 秒, $t_{Tmax}=85$ 秒, $t_{gel}=66^\circ C$, $t_{Tmax}=250^\circ C$. 得到固体制品. TGA 测定的产率=90.8%.

实施例 159

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=25,000: 1: 2. 组分 A: LiWCA-H (8.0 毫克) 溶解于 24 克己基降冰片烯和 5 克甲基降冰片烯中. 组分 B: 4.5 毫克(π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3)PCy₃ 溶解于 1.0 克甲基降冰片烯中. 使 A 和 B 组分于 60℃ 混合. 由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=14$ 秒, $t_{101c}=20$ 秒, $t_{199c}=28$ 秒, $t_{Tmax}=120$ 秒, $t_{gel}=76^\circ C$, $t_{Tmax}=288^\circ C$. 得到固体制品. TGA 测定的产率=86.0%.

实施例 160

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=25,000: 1: 2. 组分 A: LiWCA-H (32 毫克) 溶解于 117 克丁基降冰片烯中. 组分 B: 17 毫克(π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3)PCy₃ 溶解于 3 克甲基降冰片烯中. 使 A 和 B 组分于 60℃ 混合. 由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=15$ 秒, $t_{101c}=22$ 秒, $t_{210c}=27$ 秒, $t_{Tmax}=105$ 秒, $t_{gel}=73^\circ C$, $t_{Tmax}=288^\circ C$. 得到固体制品. TGA 测定的产率=88.4%.

实施例 161

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=25,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (32 毫克) 溶解于 117 克丁基降冰片烯和 12 克外-反-外-降冰片二烯二聚体中。组分 B: 17 毫克(π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3) PCy₃ 溶解于 3 克丁基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 60℃ 混合。由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=10$ 秒, $t_{106^\circ C}=18$ 秒, $t_{200^\circ C}=23$ 秒, $t_{Tmax}=127$ 秒, $t_{gel}=70^\circ C$, $t_{Tmax}=278^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=89.4%。

实施例 162

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=25,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (6.7 毫克) 溶解于 29 克己基降冰片烯中。组分 B: 3.6 毫克(π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3) PCy₃ 溶解于 1 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 70℃ 混合。由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=10$ 秒, $t_{100^\circ C}=12$ 秒, $t_{206^\circ C}=17$ 秒, $t_{Tmax}=100$ 秒, $t_{gel}=82^\circ C$, $t_{Tmax}=272^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=90.4%。

实施例 163

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=50,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.5 毫克) 溶解于 29 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.8 毫克(π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3) PCy₃ 溶解于 1 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 60℃ 混合。由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=30$ 秒, $t_{100^\circ C}=41$ 秒, $t_{205^\circ C}=56$ 秒, $t_{Tmax}=90$ 秒, $t_{gel}=79^\circ C$, $t_{Tmax}=260^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=93.5%。

实施例 164

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=25,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.5 毫克) 溶解于 27.5 克己基降冰片烯和 1.5 克外-反-外-降冰片二烯二聚体中。组分 B: 3.4 毫克(π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3) PCy₃ 溶解于 1 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 80℃ 混合。由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=6$ 秒, $t_{104^\circ C}=10$ 秒, $t_{205^\circ C}=20$ 秒, $t_{Tmax}=80$ 秒, $t_{gel}=86^\circ C$, $t_{Tmax}=250^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=92.5%。

实施例 165

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=25,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (27 毫克) 溶解于 117 克己基降冰片烯中。活化剂/单体溶液在与前催化剂混合之前在真空下脱气。组分 B: 15 毫克(π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3) PCy₃ 溶解于 3 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 60℃ 混合。由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=25$ 秒, $t_{100^\circ C}=40$ 秒, $t_{203^\circ C}=50$ 秒, $t_{Tmax}=75$ 秒, $t_{gel}=74^\circ C$, $t_{Tmax}=241^\circ C$ 。得到无孔隙的固体圆盘。

实施例 166

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=25,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (27 毫克) 溶解于 111 克己基降冰片烯和 1.5 克外-反-外-降冰片二烯二聚体中。活化剂/单体溶液在与前催化剂混合之前在真空下脱气。组分 B: 15 毫克(π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3) PCy₃ 溶解于 3 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 70℃ 混合。由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=9$ 秒, $t_{106^\circ C}=16$ 秒, $t_{204^\circ C}=24$ 秒, $t_{Tmax}=140$ 秒, $t_{gel}=78^\circ C$, $t_{Tmax}=267^\circ C$ 。得到无孔隙的固体圆盘。

实施例 167

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=25,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (27 毫克) 溶解于 9 克外-戊基降冰片烯中。活化剂/单体溶液在与前催化剂混合之前在真空下脱气。组分 B: 1.3 毫克(π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3) PCy₃ 溶解于 1 克外-戊基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 60℃ 混合。由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=180$ 秒, $t_{160^\circ C}=480$ 秒, $t_{Tmax}=720$ 秒, $t_{gel}=86^\circ C$, $t_{Tmax}=234^\circ C$ 。得到无孔隙的固体圆盘。TGA 测定的产率=89.4%。

实施例 168

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=25,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (2.4 毫克) 溶解于 9 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.3 毫克(π -烯丙基)Pd (O_3SCF_3) PCy₃ 溶解于 1 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 60℃ 混合。由以下反应参数描述该

反应: $t_{\text{gel}}=7$ 秒, $t_{140^{\circ}\text{C}}=10$ 秒, $t_{208^{\circ}\text{C}}=13$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=60$ 秒, $t_{\text{gel}}=74^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=260^{\circ}\text{C}$ 。得到无孔隙的固体圆盘。TGA 测定的产率=97.0%。

实施例 169

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=25,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (2.4 毫克) 溶解于 9 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.3 毫克 $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 溶解于 1 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 60°C 混合, 反应介质变黄。由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=135$ 秒, $t_{100^{\circ}\text{C}}=185$ 秒, $t_{209^{\circ}\text{C}}=193$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=240$ 秒, $t_{\text{gel}}=71^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=262^{\circ}\text{C}$ 。得到无孔隙的固体圆盘。TGA 测定的产率=94.4%。

实施例 170

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=25,000: 1: 5。组分 A: $\text{Li}(\text{OEt}_2)_{2.5}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (10 毫克) 溶解于 0.7 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.2 毫克 (π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)\text{PCy}_3$ 溶解于 1 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 60°C 混合, 反应介质变黄, 在 60 秒内聚合, 其中 $t_{\text{Tmax}}=220^{\circ}\text{C}$ 。得到无孔隙的固体圆盘。TGA 测定的产率=95.0%。

实施例 171

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=25,000: 1: 2。组分 A: $\text{Li}(\text{OEt}_2)_{2.5}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (10 毫克) 溶解于 8 克己基降冰片烯和 1 克丁氧基降冰片烯中。组分 B: 1.2 毫克 (π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 溶解于 1 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 50°C 混合, 反应介质变黄, $t_{\text{gel}}=230$ 秒, $t_{101^{\circ}\text{C}}=430$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=660$ 秒, $t_{\text{gel}}=70^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=175^{\circ}\text{C}$ 。得到无孔隙的透明固体圆盘。TGA 测定的产率=93.49%。

实施例 172

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=25,000: 1: 2。组分 A: $\text{Li}(\text{OEt}_2)_{2.5}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (4 毫克) 溶解于 1 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯和 8 克己基降冰片烯中。组分 B: 1.3 毫

克(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 溶解于1克己基降冰片烯中。使A和B组分于 55°C 混合。由以下反应参数描述该反应： $t_{\text{gel}}=180$ 秒， $t_{100^\circ\text{C}}=270$ 秒， $t_{208^\circ\text{C}}=345$ 秒， $t_{\text{Tmax}}=375$ 秒， $t_{\text{gel}}=82^\circ\text{C}$ ， $t_{\text{Tmax}}=261^\circ\text{C}$ 。得到无孔隙的固体圆盘。TGA测定的产率=94.7%。

实施例 173

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=35,000: 1: 2。组分A： $\text{Li}(\text{OEt}_2)_{2.5}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ （32毫克）溶解于6克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯和111克己基降冰片烯中。组分B：15毫克(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{PCy}_3$ 溶解于3克己基降冰片烯中。使A和B组分于 60°C 混合。得到无孔隙的固体透明板。TGA测定的产率=96.5%。

实施例 174

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=25,000: 1: 2。组分A： $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3-3,5-(\text{CF}_3)_2)_4]$ （4毫克）溶解于1克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯和8克己基降冰片烯中。组分B：1.1毫克(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)\text{PCy}_3$ 溶解于1克己基降冰片烯中。使A和B组分于室温混合，该溶液立即变黄。聚合物料达到最高内部温度 244°C 。得到无孔隙的固体圆盘。TGA测定的产率=92.9%。

实施例 175

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=25,000: 1: 2。组分A： LiWCA-H （9毫克）溶解于19克橡胶化己基降冰片烯(1重量%EPDM)中。组分B：2.4毫克(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)\text{PCy}_3$ 溶解于1克橡胶化己基降冰片烯中。使A和B组分于 100°C 混合。由以下反应参数描述该反应： $t_{\text{gel}}=5$ 秒， $t_{206^\circ\text{C}}=10$ 秒， $t_{\text{Tmax}}=375$ 秒， $t_{\text{gel}}=110^\circ\text{C}$ ， $t_{\text{Tmax}}=251^\circ\text{C}$ 。在反应过程中，溶液颜色从透明的黄色变为浑浊的乳白色。得到固体圆盘。TGA测定的产率=91.8%。

实施例 176

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=25,000: 1: 2。组分A： LiWCA-H （9毫克）溶解于0.7克三乙氧

基甲硅烷基降冰片烯和 19 克橡胶化己基降冰片烯 (1 重量%EPDM) 中。组分 B: 2.5 毫克 (π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3) PCy₃ 溶解于 0.3 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 53℃ 混合。由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=285$ 秒, $t_{103^\circ C}=390$ 秒, $t_{203^\circ C}=465$ 秒, $t_{Tmax}=525$ 秒, $t_{gel}=75$ °C, $t_{Tmax}=216$ °C。得到固体圆盘。TGA 测定的产率=90.0%。

实施例 177

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=25,000: 1: 2。组分 A: Li(OEt)₂._{2.5}[B(C₆F₅)₄] (9 毫克) 溶解于 1.0 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯和 18 克橡胶化己基降冰片烯 (1 重量%EPDM) 中。组分 B: 2.4 毫克 (π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3) PCy₃ 溶解于 1.0 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 60℃ 混合。由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=135$ 秒, $t_{100^\circ C}=165$ 秒, $t_{200^\circ C}=190$ 秒, $t_{Tmax}=305$ 秒, $t_{gel}=94$ °C, $t_{Tmax}=243$ °C。得到固体圆盘。TGA 测定的产率=94.7%。

实施例 178

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=25,000: 1: 2。将组分 A: [Ph₃C][Al(OC(CF₃)₂C₆H₅)₄] (7 毫克) 在 1 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯和 8 克己基降冰片烯中搅拌。将该溶液加热到 60℃ 以溶解活化剂。组分 B: 2.4 毫克 (π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3) PCy₃ 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 60℃ 混合。得到固体圆盘。

实施例 179

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=25,000: 1: 2。将组分 A: LiWCA-H (9 毫克) 溶解于 19.0 克含 2 重量%Firestone 1107 聚丁二烯的己基降冰片烯中。组分 B: 2.5 毫克 (π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3) PCy₃ 溶解于 1.0 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分混合并于 100℃ 浴中加热。得到固体圆盘。TGA 测定的产率=92.9%。

实施例 180

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比

率=25,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (9 毫克) 溶解于 0.7 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯和 19 克橡胶化己基降冰片烯 (1 重量%EPDM) 中。组分 B: 2.5 毫克 (π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3) PCy₃ 溶解于 0.3 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 70℃ 混合。由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=230$ 秒, $t_{108^\circ C}=230$ 秒, $t_{203^\circ C}=345$ 秒, $t_{Tmax}=465$ 秒, $t_{gel}=108$ °C, $t_{Tmax}=253$ °C。得到固体圆盘。TGA 测定的产率=93.9%。

实施例 181

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=25,000: 1: 2。组分 A: LiWCA-H (2.4 毫克) 溶解于 0.7 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯和 19 克橡胶化己基降冰片烯 (1 重量%EPDM) 中。组分 B: 1.7 毫克 (π -烯丙基)Pd (O_2CCF_3) P(*i*-Pr)₃ 溶解于 1 克己基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 53℃ 混合。由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=8$, $t_{Tmax}=255$ °C。得到固体圆盘。TGA 测定的产率=96.7%。

实施例 182

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (4 毫克) 溶解于 9 克乙基降冰片烯中。组分 B: 1.9 毫克 (π -烯丙基)Pd (O_3SCF_3) P(*i*-Pr)₃ 溶解于 3 克乙基降冰片烯中。使活化剂/单体溶液在与前催化剂混合之前进行真空脱气。使 A 和 B 组分于 23℃ 混合。由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=390$ 秒, $t_{100^\circ C}=407$ 秒, $t_{204^\circ C}=415$ 秒, $t_{Tmax}=425$ 秒, $t_{gel}=51$ °C, $t_{Tmax}=213$ °C。得到固体圆盘。

实施例 183

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克 (烯丙基)Pd (O_3SCF_3) P(*i*-Pr)₃ 溶解于 8.5 克丁基降冰片烯和 0.31 克降冰片二烯中。使 A 和 B 组分于 25℃ 混合。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.1%。在甲苯中过夜溶胀: 158%。

实施例 184

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比

率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.4 毫克(烯丙基)Pd (O₂CCF₃) P(*i*-Pr)₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 25℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=4: 00$ 分, $t_{100^{\circ}C}=4: 37$ 分, $t_{200^{\circ}C}=4: 40$ 分, $t_{Tmax}=5: 00$ 分, $t_{gel}=38^{\circ}C$, $t_{Tmax}=210^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.7%。

实施例 185

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (5.8 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.4 毫克(烯丙基)Pd (O₂CCF₃) P(*i*-Pr)₃ 溶解于 9.5 克丁基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 45℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=20$ 秒, $t_{100^{\circ}C}=23$ 秒, $t_{200^{\circ}C}=24$ 秒, $t_{Tmax}=30$ 秒, $t_{gel}=71^{\circ}C$, $t_{Tmax}=222^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.4%。

实施例 186

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (5.8 毫克) 部分溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.4 毫克(烯丙基)Pd (P(*i*-Pr)₃) P(*i*-Pr)₃ 溶解于 9.5 克丁基降冰片烯中。使 A 和 B 组分处于空气中, 搅拌 5 分钟, 于 25℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=3: 00$ 分, $t_{100^{\circ}C}=3: 36$ 分, $t_{Tmax}=4: 00$ 分, $t_{gel}=40^{\circ}C$, $t_{Tmax}=197^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.9%。

实施例 187

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.4 毫克(烯丙基)Pd (O₂CCF₃) P(*i*-Pr)₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 45℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=17$ 秒, $t_{100^{\circ}C}=21$ 秒, $t_{200^{\circ}C}=22$ 秒, $t_{Tmax}=40$ 秒, $t_{gel}=58^{\circ}C$, $t_{Tmax}=222^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=92.3%。

实施例 188

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-Pr)₃ 溶解于 8.9 克丁基降冰片烯和 0.10 克二聚环戊二烯中。使 A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=12 秒，t_{100℃}=16 秒，t_{200℃}=20 秒，t_{Tmax}=45 秒，t_{gel}=40℃，t_{Tmax}=213℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.4%。

实施例 189

LiWCA-H (3.4 毫克) 和 1.4 毫克(烯丙基)Pd (O₂CCF₃) P(*i*-Pr)₃ 在 1 毫升二氯甲烷中混合，并搅拌数分钟。于 25℃ 向其中加入 10.0 克丁基降冰片烯(单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1)，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=1: 00 分，t_{100℃}=1: 10 分，t_{200℃}=1: 12 分，t_{Tmax}=1: 30 分，t_{gel}=40℃，t_{Tmax}=209℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.3%。

实施例 190

LiFABA-H (5.8 毫克) 和 1.4 毫克(烯丙基)Pd (O₂CCF₃) P(*i*-Pr)₃ 在 0.25 毫升二氯甲烷中混合，并搅拌数分钟。于 45℃ 向该溶液中加入 10.0 克丁基降冰片烯(单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2)，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=5 秒，t_{100℃}=7 秒，t_{200℃}=9 秒，t_{Tmax}=25 秒，t_{gel}=60℃，t_{Tmax}=222℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=92.6%。

实施例 191

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.8 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(环戊基)₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=23 秒，t_{100℃}=29 秒，t_{200℃}=30 秒，t_{Tmax}=50 秒，t_{gel}=49℃，t_{Tmax}=217℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.3%。

实施例 192

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂：反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (5.8 毫克) 溶解于 0.71 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 1.8 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(环戊基)₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=29 秒，t_{100℃}=36 秒，t_{200℃}=38 秒，t_{Tmax}=60 秒，t_{gel}=65℃，t_{Tmax}=226℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.2%。

实施例 193

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：前催化剂：活化剂：反应物比率=20,000: 0.5: 0.5: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 0.7 毫克(烯丙基)Pd (O₂CCF₃) P(*i*-Pr)₃ 和 0.8 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-Pr)₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=23 秒，t_{100℃}=30 秒，t_{200℃}=34 秒，t_{Tmax}=50 秒，t_{gel}=43℃，t_{Tmax}=207℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.9%。

实施例 194

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂：反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.8 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(环戊基)₃ 溶解于 8.5 克丁基降冰片烯和 0.5 克丁烯基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=15 秒，t_{100℃}=19 秒，t_{200℃}=21 秒，t_{Tmax}=40 秒，t_{gel}=52℃，t_{Tmax}=221℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.7%。

实施例 195

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂：反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.8 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(环戊基)₃ 溶解于 8.0 克丁基降冰片烯和 1.0 克丁烯基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=23 秒，t_{100℃}=26 秒，t_{200℃}=29 秒，t_{Tmax}=40 秒，t_{gel}=58℃，t_{Tmax}=223℃。得到固体制品。TGA 测

定的产率=96.4%。

实施例 196

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=50,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (1.3 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 0.7 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(环戊基)₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=37 秒，t_{100℃}=49 秒，t_{200℃}=54 秒，t_{Tmax}=1: 10 分，t_{gel}=44℃，t_{Tmax}=210℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.8%。

实施例 197

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=100,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (5.0 毫克) 溶解于 74 克丁基降冰片烯中。组分 B: 2.3 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-Pr)₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 40℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=18 秒，t_{100℃}=35 秒，t_{200℃}=47 秒，t_{Tmax}=1: 00 分，t_{gel}=58℃，t_{Tmax}=215℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=86.2%。

实施例 198

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=100,000: 1: 2。组分 A: LiFABA (8.7 毫克) 溶解于 1.0 克三乙氧基甲硅烷基降冰片烯中。组分 B: 2.3 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) P(*i*-Pr)₃ 溶解于 74 克丁基降冰片烯中。使 A 和 B 组分于 45℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=27 秒，t_{100℃}=52 秒，t_{200℃}=60 秒，t_{Tmax}=1: 10 分，t_{gel}=55℃，t_{Tmax}=216℃。得到固体制品。TGA 测定的产率=89.3%。

实施例 199

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.2 毫克) 溶解于 1.0 克四环十二碳二烯中。组分 B: 1.4 毫克(烯丙基)Pd (O₃SCF₃) (P-*i*-Pr)₃ 溶解于 9.0 克四环十二碳二烯中。使 A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应：t_{gel}=18 秒，t_{100℃}=27 秒，t_{Tmax}=50 秒，t_{gel}=40℃，t_{Tmax}=163

C. 得到固体制品。TGA 测定的产率=89.7%。

实施例 200

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B 的原料溶液：15.3 毫克(π -烯丙基)Pd (O_3SCF_3) ($P(i-Pr)_3$) 溶解于 90.0 克丁基降冰片烯中。使组分 A 和 9.0 克组分 B 于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=14$ 秒， $t_{100^\circ C}=17$ 秒， $t_{200^\circ C}=22$ 秒， $t_{Tmax}=45$ 秒， $T_{gel}=50^\circ C$ ， $t_{Tmax}=214^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.8%。

使组分 B 的原料溶液于室温在干燥箱中在暗处储存 4 个月。

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 9.0 克“老化”的原料溶液。A 和 B 于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=22$ 秒， $t_{100^\circ C}=30$ 秒， $t_{200^\circ C}=33$ 秒， $t_{Tmax}=45$ 秒， $t_{gel}=40^\circ C$ ， $t_{Tmax}=213^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.9%。

实施例 201

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(巴豆基)Pd (O_3SCF_3) ($P(i-Pr)_3$) 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=80$ 秒， $t_{100^\circ C}=90$ 秒， $t_{200^\circ C}=94$ 秒， $t_{Tmax}=110$ 秒， $T_{gel}=38^\circ C$ ， $t_{Tmax}=210^\circ C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.7%。

实施例 202

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(π -烯丙基)Pd (O_3SCF_3) ($P(i-Pr)_3$) 和 0.01 克分散蓝 14 (Disperse Blue14) 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{gel}=14$ 秒，

$t_{100^{\circ}\text{C}}=19$ 秒, $t_{200^{\circ}\text{C}}=21$ 秒, $t_{T_{\text{max}}}=45$ 秒, $t_{\text{gel}}=43^{\circ}\text{C}$, $t_{T_{\text{max}}}=212^{\circ}\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.6%。

实施例 203

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(π -烯丙基)Pd (O_3SCF_3) ($\text{P}(i\text{-Pr})_3$) 和 0.01 克分散红 1 (Disperse Red1) 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25°C 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=11$ 秒, $t_{100^{\circ}\text{C}}=14$ 秒, $t_{200^{\circ}\text{C}}=17$ 秒, $t_{T_{\text{max}}}=30$ 秒, $T_{\text{gel}}=45^{\circ}\text{C}$, $t_{T_{\text{max}}}=211^{\circ}\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.6%。

实施例 204

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(π -烯丙基)Pd (O_3SCF_3) ($\text{P}(i\text{-Pr})_3$) 和 0.1 克 BHT-降冰片烯溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25°C 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=11$ 秒, $t_{100^{\circ}\text{C}}=14$ 秒, $t_{200^{\circ}\text{C}}=17$ 秒, $t_{T_{\text{max}}}=30$ 秒, $T_{\text{gel}}=45^{\circ}\text{C}$, $t_{T_{\text{max}}}=214^{\circ}\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.8%。

实施例 205

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(π -烯丙基)Pd (O_3SCF_3) ($\text{P}(i\text{-Pr})_3$) 和 0.05 克 BHT 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25°C 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=13$ 秒, $t_{100^{\circ}\text{C}}=17$ 秒, $t_{200^{\circ}\text{C}}=19$ 秒, $t_{T_{\text{max}}}=45$ 秒, $T_{\text{gel}}=46^{\circ}\text{C}$, $t_{T_{\text{max}}}=215^{\circ}\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.1%。

实施例 206

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比

率=20,000: 1: 1. 组分 A: $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{己基})]$ (2.0 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分子于 25℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=19$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=24$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=60$ 秒, $T_{\text{gel}}=45^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=170^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=83.6%。

实施例 207

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1. 组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(π -烯丙基) $\text{Pd}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2](\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分子于 25℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=45$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=58$ 秒, $t_{200^\circ\text{C}}=66$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=90$ 秒, $T_{\text{gel}}=46^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=212^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.6%。

实施例 208

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1. 组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(π -烯丙基) $\text{Pd}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2](\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分子于 45℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=10$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=14$ 秒, $t_{200^\circ\text{C}}=25$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=45$ 秒, $T_{\text{gel}}=64^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=218^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=93.0%。

实施例 209

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1. 组分 A: $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{己基})]$ (2.0 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(π -烯丙基) $\text{Pd}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2](\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分子于 25℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=21$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=28$ 秒, $t_{200^\circ\text{C}}=35$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=60$ 秒, $T_{\text{gel}}=55^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=190^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=88.4%。

实施例 210

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比

率=20,000: 1: 1. 组分 A: 4-叔丁基-N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐 (2.9 毫克) 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(烯丙基)Pd(C₆F₅)PCy₃ 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 45 °C 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=4:30$ 分, $t_{100^{\circ}C}=5:30$ 分, $t_{200^{\circ}C}=5:42$, $t_{Tmax}=5:55$, $T_{gel}=58^{\circ}C$, $t_{Tmax}=211^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=92.0%。

实施例 211

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1. 组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 2.4 毫克(烯丙基)Pd[N(SO₂CF₃)₂]PPh₃ 在 9.0 克丁基降冰片烯中淤浆化。A 和 B 组分于 25 °C 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=1:25$ 分, $t_{100^{\circ}C}=2:00$ 分, $t_{Tmax}=3:00$, $T_{gel}=41^{\circ}C$, $t_{Tmax}=191^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.8%。

实施例 212

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1. 组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.6 毫克(π -烯丙基)Pd(O₃SCF₃)(P(*i*-Pr)₃) 和 0.05 克 Ethanox[®]330 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25 °C 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=14$ 秒, $t_{100^{\circ}C}=17$ 秒, $t_{200^{\circ}C}=19$ 秒, $t_{Tmax}=35$ 秒, $T_{gel}=43^{\circ}C$, $t_{Tmax}=215^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=97.0%。

实施例 213

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1. 组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 2.2 毫克(π -烯丙基)Pd[N(SO₂CF₃)₂]P(环戊基)₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 25 °C 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=15$ 秒, $t_{100^{\circ}C}=20$ 秒, $t_{200^{\circ}C}=24$ 秒, $t_{Tmax}=60$ 秒, $T_{gel}=40^{\circ}C$, $t_{Tmax}=217^{\circ}C$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=96.6%。

实施例 214

用丁基降冰片烯和丁基降冰片烯的 1: 1 共混物从 University of Minnesota Micro-RIM 机器的混合头进行 RIM 成型聚丁基降冰片烯板。使用 20,000: 1: 1 的反应物比率 (BuNB: (π -烯丙基)Pd (O_3SCF_3) ($P(i-Pr)_3$): LiWCA-H)。该板用由 F-1152 底漆、F-2010 背涂料、F-3053 透明涂料组成的 U. S. Paint 涂覆。按照 4: 1 的油漆对 G3010 催化剂比率来混合油漆。用 T003 压机使其体积减小 25%。在涂覆之间使用 10-15 分钟的闪蒸时间除去溶剂。在透明涂料涂覆后, 在固化前使用 25 分钟闪蒸时间。所用的固化时间在 180 °F 下是 30 分钟。用 ASTM 交叉试验检测该样品, 该样品通过此测试。

实施例 215

用丁基降冰片烯和丁基降冰片烯的 1: 1 共混物从 University of Minnesota Micro-RIM 机器的混合头进行 RIM 成型聚丁基降冰片烯板。使用 20,000: 1: 1 的反应物比率 (BuNB: (π -烯丙基)Pd (O_3SCF_3) ($P(i-Pr)_3$): LiWCA-H)。该板用由 F-1152 底漆、F-2010 背涂料、F-3053 透明涂料组成的 U. S. Paint 涂覆。按照 4: 1 的油漆对 G3010 催化剂比率来混合油漆。用 T003 压机使其体积减小 25%。

在涂覆之间使用 10-15 分钟闪蒸时间以除去溶剂。在透明涂覆后, 在固化前使用 25 分钟闪蒸时间。所用的固化时间在 180 °F 下是 30 分钟。

该实施例和实施例 224 的差别在于在 1152 底漆之前使用聚丙烯底漆。所用的聚丙烯底漆“原样”使用, 即, 不加入催化剂且在涂覆之前不稀释该涂料。所用的底漆是 U. S. Paint 产品 V-3008。

用 ASTM 交叉试验检测该样品, 该样品通过此测试。

实施例 216

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.1 毫克(烯丙基)Pd (O_3SCF_3)₂ ($P(i-Pr)_3$) 和 0.4 毫克(巴豆基)Pd (O_3SCF_3) ($P(i-Pr)_3$) 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 30 °C 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{gel}=25$ 秒, t_{100c}

=30 秒, $t_{200^{\circ}\text{C}}=33$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=40$ 秒, $t_{\text{gel}}=50^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=216^{\circ}\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.8%。

实施例 217

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 0.7 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 和 0.8 毫克(巴豆基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 30°C 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=58$ 秒, $t_{100^{\circ}\text{C}}=1: 05$ 分, $t_{200^{\circ}\text{C}}=1: 08$ 分, $t_{\text{Tmax}}=1: 30$ 分, $T_{\text{gel}}=46^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=216^{\circ}\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.8%。

实施例 218

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 0.4 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 和 1.1 毫克(巴豆基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 30°C 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=1: 19$ 分, $t_{100^{\circ}\text{C}}=1: 27$ 分, $t_{200^{\circ}\text{C}}=1: 29$ 分, $t_{\text{Tmax}}=1: 50$ 分, $T_{\text{gel}}=49^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=216^{\circ}\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.4%。

实施例 219

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂: 调节剂的反应物比率=20,000: 1: 1: 0.1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 和 0.9 毫克 PPh_3 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 30°C 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=13$ 秒, $t_{100^{\circ}\text{C}}=17$ 秒, $t_{200^{\circ}\text{C}}=20$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=40$ 秒, $T_{\text{gel}}=45^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=215^{\circ}\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.1%。

实施例 220

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂: 调节剂的

反应物比率=20,000: 1: 1: 0.5。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)(P(*i*-Pr)₃)和 0.45 毫克 PPh₃ 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 30℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=40$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=55$ 秒, $t_{200^\circ\text{C}}=60$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=1: 15$ 分, $T_{\text{gel}}=49^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=210^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.8%。

实施例 221

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂: 调节剂的反应物比率=20,000: 1: 1: 0.1。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)(P(*i*-Pr)₃)和 0.09 毫克 PPh₃O 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 30℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=21$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=25$ 秒, $t_{200^\circ\text{C}}=28$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=40$ 秒, $T_{\text{gel}}=50^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=214^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.2%。

实施例 222

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂: 调节剂的反应物比率=20,000: 1: 1: 0.5。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)(P(*i*-Pr)₃)和 0.45 毫克 PPh₃O 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 30℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=50$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=1: 02$ 分, $t_{200^\circ\text{C}}=1: 05$ 分, $t_{\text{Tmax}}=1: 30$ 分, $T_{\text{gel}}=55^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=214^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.9%。

实施例 223

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂: 调节剂的反应物比率=20,000: 1: 1: 0.7。组分 A: LiWCA-H (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(烯丙基)Pd(O₃SCF₃)(P(*i*-Pr)₃)和 0.65 毫克 PPh₃O 溶解于 9.0 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 30℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=61$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=74$ 秒, $t_{200^\circ\text{C}}=78$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=100$ 秒, $T_{\text{gel}}=50^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=211^\circ\text{C}$ 。

得到固体制品。TGA测定的产率=95.4%。

实施例 224

使 $\text{Li}(\text{HOCH}_3)_{2.5}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (0.0052克) 在 BuNB 中搅拌过夜。加入(烯丙基) $\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)(\text{O}_3\text{SCF}_3)$ 溶液 (0.0015克在5克 BuNB 中)。反应物在2分钟内凝胶并放热, 形成固体制品。

实施例 225

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: $\text{Li}(\text{HO}-i\text{-Pr})_3[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (活化剂 10) (2.8毫克) 溶解于5克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5毫克(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 溶解于5克丁基降冰片烯中。A和B组分于25℃混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=130$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=160$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=175$ 秒, $T_{\text{gel}}=43^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=206^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA测定的产率=95.1%。

实施例 226

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1.5。组分 A: $\text{Li}(\text{HO}-i\text{-Pr})_3[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (活化剂 10) (4.2毫克) 溶解于5克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5毫克(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 溶解于5克丁基降冰片烯中。A和B组分于28℃混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=23$ 秒, $T_{\text{gel}}=47^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=213^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA测定的产率=94.4%。

实施例 227

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 2。组分 A: $\text{Li}(\text{HO}-i\text{-Pr})_3[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (活化剂 10) (5.6毫克) 溶解于5克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5毫克(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 溶解于5克丁基降冰片烯中。A和B组分于27℃混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=24$ 秒, $t_{100^\circ\text{C}}=34$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=74$ 秒, $T_{\text{gel}}=49^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=212^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA测定的产率=94.4%。

实施例 228

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: $\text{Li}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4]/\text{Li}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H}_4]$ (活化剂 13)(2.9 毫克)溶解于 5 克丁基降冰片烯中。组分 B: 1.5 毫克(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 溶解于 5 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 30℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{\text{gel}}=67$ 秒， $t_{100^\circ\text{C}}=81$ 秒， $t_{200^\circ\text{C}}=90$ 秒， $t_{\text{Tmax}}=100$ 秒， $T_{\text{gel}}=51^\circ\text{C}$ ， $t_{\text{Tmax}}=207^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=93.1%。

实施例 229

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。将组分 A: $\text{Li}(\text{OEt}_2)_{2.5}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (0.067 毫升 0.05M THF 溶液) 加入组分 B 中。组分 B: 1.5 毫克(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 溶解于 10 克丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 28℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{\text{gel}}=72$ 秒， $t_{210^\circ\text{C}}=90$ 秒， $t_{\text{Tmax}}=95$ 秒， $T_{\text{gel}}=48^\circ\text{C}$ ， $t_{\text{Tmax}}=212^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=95.4%。

实施例 230

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。将组分 A: $\text{Li}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_4$ (0.0034 克) 溶解于 1.5 毫升 2 重量%Diene 55AM5 丁基降冰片烯溶液中并加入组分 B 中。组分 B: 1.5 毫克(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 溶解于 9 克 2 重量%Diene 55AM5 溶液中。A 和 B 组分于 27℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{\text{gel}}=30$ 秒， $t_{131^\circ\text{C}}=60$ 秒， $t_{187^\circ\text{C}}=75$ 秒， $t_{\text{Tmax}}=90$ 秒， $T_{\text{gel}}=32^\circ\text{C}$ ， $t_{\text{Tmax}}=192^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。

实施例 231

制备双组分聚合体系，给出单体：前催化剂：活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: $\text{Li}(\text{HO}-n\text{-Pr})_{2.5}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (活化剂 11)(2.9 毫克)溶解于 5 毫升丁基降冰片烯中，并加入组分 B 中。组分 B: 1.5 毫克(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 溶解于 5 毫升丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 27℃ 混合，并由以下反应参数描述该反应： $t_{\text{gel}}=30$

秒, $t_{100^{\circ}\text{C}}=53$ 秒, $t_{T_{\text{max}}}=75$ 秒, $T_{\text{gel}}=42.4^{\circ}\text{C}$, $t_{T_{\text{max}}}>201^{\circ}\text{C}$ 。得到固体制品。TGA 测定的产率=94.5%。

实施例 232

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。组分 A: $\text{Li}(\text{HO}-t\text{-Bu})_3[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (活化剂 12) (2.9 毫克) 在 5 毫升丁基降冰片烯中搅拌 30 分钟, 并加入组分 B 中。组分 B: 1.5 毫克(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 溶解于 5 毫升丁基降冰片烯中。A 和 B 组分于 27°C 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=63$ 秒, $t_{90^{\circ}\text{C}}=75$ 秒, $t_{T_{\text{max}}}=100$ 秒, $T_{\text{gel}}=45^{\circ}\text{C}$, $t_{T_{\text{max}}}=205^{\circ}\text{C}$ 。得到固体制品。

实施例 233

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。将组分 A: $\text{Li}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (3.5 毫克) 溶解于 1 毫升丁基降冰片烯中, 并加入组分 B 中。组分 B: 1.5 毫克(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 溶解于 9.55 克丁基降冰片烯和 0.66 克三环戊二烯中。A 和 B 组分于 27°C 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=30$ 秒, $t_{121^{\circ}\text{C}}=40$ 秒, $t_{T_{\text{max}}}=75$ 秒, $T_{\text{gel}}=46^{\circ}\text{C}$, $t_{T_{\text{max}}}=208^{\circ}\text{C}$ 。得到固体制品。

实施例 234

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。将组分 A: $\text{Li}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (3.5 毫克) 溶解于 1 毫升丁基降冰片烯中, 并加入组分 B 中。组分 B: 1.5 毫克(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 溶解于 9.05 克丁基降冰片烯和 1.33 克三环戊二烯中。A 和 B 组分于 27°C 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=25$ 秒, $t_{75^{\circ}\text{C}}=35$ 秒, $t_{193^{\circ}\text{C}}=45$ 秒, $t_{T_{\text{max}}}=80$ 秒, $T_{\text{gel}}=42^{\circ}\text{C}$, $t_{T_{\text{max}}}=203^{\circ}\text{C}$ 。得到固体制品。

实施例 235

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。将组分 A: $\text{Li}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (3.5 毫克) 溶解于 1 毫升丁基降冰片烯中, 并加入组分 B 中。组分 B: 1.5 毫克(π -烯丙

基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 溶解于 8.54 克丁基降冰片烯和 1.99 克三环戊二烯中。A 和 B 组分于 27℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应:
 $t_{\text{gel}}=25$ 秒, $t_{98^\circ\text{C}}=30$ 秒, $t_{196^\circ\text{C}}=40$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=60$ 秒, $T_{\text{gel}}=42^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=202$ °C。得到固体制品。

实施例 236

(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ (0.32 克) 与 $\text{Li}[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-3,5-CMe}_3)_2]$ (活化剂 15) 在二氯甲烷中反应 16 小时。过滤反应物, 并汽提至干燥, 得到黄色固体, 表征为 [$(\pi$ -烯丙基) $\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-3,5-CMe}_3)_2]$ (溶剂=乙腈、甲醇或二氯甲烷)。对于聚合实验, 假设反应产物是 (π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ (溶剂) $(\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-3,5-CMe}_3)_2)$, 且所用的反应物摩尔比率为 10,000: 1 (BuNB: Pd)。因此, 使 (π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)(\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-3,5-CMe}_3)_2)$ (0.004 克) 溶解于丁基降冰片烯 (9 克) 中, 并缓慢加热到 100℃。没有明显的反应, 即, 溶液没有变稠, 也没有自发聚合放热。随后加入溶解于丁基降冰片烯 (1 克) 中的 $\text{Li}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (3.5 毫克), 导致立即聚合放热达到 205℃。回收固体制品。TGA 测定的产率=86.3%。

实施例 237

(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ (0.32 克) 与 $\text{Li}[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-3,5-CMe}_3)_2]$ (活化剂 15) 在二氯甲烷中反应 16 小时。过滤反应物, 并汽提至干燥, 得到黄色固体, 表征为 [$(\pi$ -烯丙基) $\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)(\text{甲醇})[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-3,5-CMe}_3)_2]$ 。所用的反应物摩尔比为 10,000: 1 (BuNB: Pd)。因此, 使 [$(\pi$ -烯丙基) $\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)(\text{甲醇})[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-3,5-CMe}_3)_2]$ (0.004 克) 溶解于丁基降冰片烯 (9 克) 中, 并加热到 45℃。没有明显的反应, 即, 溶液没有变稠, 也没有自发聚合放热。随后加入溶解于丁基降冰片烯 (1 克) 中的 $\text{Li}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (3.5 毫克), 但没有明显的反应。然后将混合物加热到 100℃, 此时该混合物凝胶, 随后混合物自身的聚合放热达到 203℃。回收固体制品。TGA 测定的产率=93.3%。

实施例 238

(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ (0.32 克) 与 $\text{Li}[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2-3,5\text{-CMe}_3)_2]$ (活化剂 15) 在二氯甲烷中反应 16 小时。过滤反应物, 并汽提至干燥, 得到黄色固体, 表征为 $[(\pi\text{-烯丙基})\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)(\text{甲醇})][\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2-3,5\text{-CMe}_3)_2]$ 。所用 BuNB: Pd 的摩尔比为 10,000: 1。使 $[(\pi\text{-烯丙基})\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)(\text{甲醇})][\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2-3,5\text{-CMe}_3)_2]$ (0.004 克) 溶解于 20 毫升含丁基降冰片烯 (9 克) 的甲醇中。将该反应混合物加热到 50℃。16 小时后, 将该混合物倒入异丙醇中, 没有形成聚合物。

实施例 239

(π -烯丙基) $\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ (0.32 克) 与 $\text{Li}[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2]$ 在二氯甲烷中反应 16 小时。过滤反应物, 并汽提至干燥, 得到黄色固体, 表征为 $[(\pi\text{-烯丙基})\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)(\text{NCCH}_3)][\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2]$ (溶剂 = 乙腈、甲醇或二氯甲烷)。对于聚合实验, 假设反应产物是 $[(\pi\text{-烯丙基})\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)(\text{NCCH}_3)][\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2-3,5\text{-CMe}_3)_2]$, 所用的 BuNB: Pd 摩尔比为 10,000: 1。使 $[(\pi\text{-烯丙基})\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)(\text{NCCH}_3)][\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2-3,5\text{-CMe}_3)_2]$ (0.005 克) 溶解于丁基降冰片烯 (9 克) 和 20 毫升甲苯中, 并将该混合物于 50℃ 加热 16 小时。此后, 反应介质的粘度比实验开始时高。将反应混合物倒入丙酮中, 以沉淀聚合物。使聚合物再次溶解于甲苯 (150 毫升) 中, 并在丙酮/异丙醇的 1: 3 混合物中再次沉淀, 得到 2.04 克聚丁基降冰片烯 ($M_w=490,000$, $M_n=292,000$, $\text{PDI}=1.68$)。

实施例 240

使 $[(\pi\text{-烯丙基})\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)(\text{NCCH}_3)][\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2]$ (0.005 克) 溶解于 9 克丁基降冰片烯中。在室温下发生明显的反应, 所以将混合物缓慢加热到约 100℃, 此时反应混合物开始凝胶, 并聚合使得聚合放热高于 180℃, 得到硬聚合物。相比之下, 当在同样条件下使用 $[(\pi\text{-烯丙基})\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)(\text{NCCH}_3)][\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2-3,5\text{-CMe}_3)_2]$ 时, 未发生反应。

实施例 241

使 $[(\pi\text{-烯丙基})\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)(\text{NCCH}_3)][\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2]$ (0.005克) 溶解于 9 克丁基降冰片烯中, 以使 BuNB: Pd 反应物的摩尔比率为 10,000: 1。刚开始没有明显的反应。然后将 $\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (3.5 毫克) 在丁基降冰片烯 (1 克) 中的溶液加入钯前催化剂单体溶液中。自发聚合放热开始, 聚合物料聚合成硬的圆盘。TGA 测定的产率=97.4%。

实施例 242

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。将组分 A: $\text{LiWCA-H}(\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4])$ (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。使组分 B: 1.5 毫克 $(\pi\text{-烯丙基})\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 和 0.1 克 (约 15 体积%) 3M K-1 Scotchlite Brand Glass Bubbles 在 9.0 克丁基降冰片烯中混合。A 和 B 组分于 23℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=23$ 秒, $t_{200^\circ\text{C}}=28$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=40$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=211^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。当将该制品置于水浴时, 该制品漂浮。

实施例 243

制备双组分聚合体系, 给出单体: 前催化剂: 活化剂的反应物比率=20,000: 1: 1。将组分 A: $\text{LiWCA-H}(\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4])$ (3.4 毫克) 溶解于 1.0 克丁基降冰片烯中。使组分 B: 1.5 毫克 $(\pi\text{-烯丙基})\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)$ 和 1.00 克 (约 15 体积%) 3M K-1 Scotchlite Brand Glass Bubbles 在 9.0 克丁基降冰片烯中混合。A 和 B 组分于 25℃ 混合, 并由以下反应参数描述该反应: $t_{\text{gel}}=25$ 秒, $t_{\text{Tmax}}=30$ 秒, $T_{\text{gel}}=45^\circ\text{C}$, $t_{\text{Tmax}}=185^\circ\text{C}$ 。得到固体制品。当将该制品置于水浴时, 该制品漂浮。

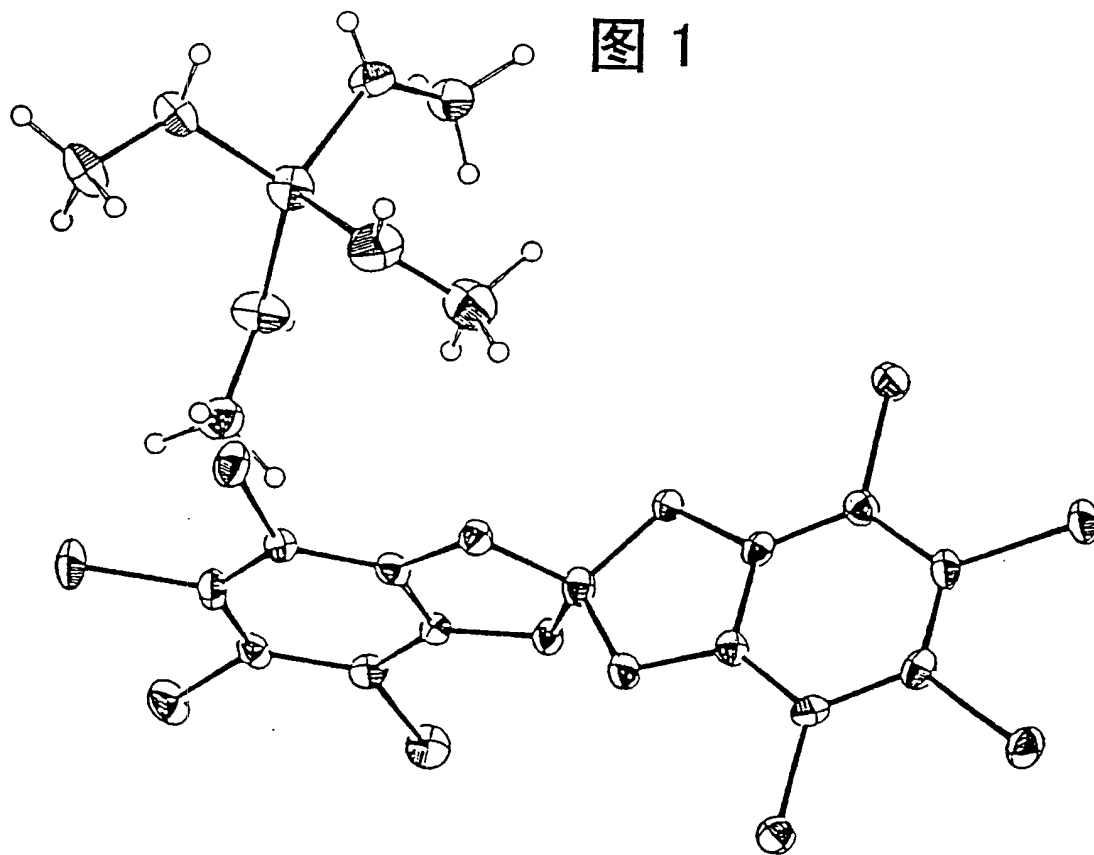


图 2

