



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106632852 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(21)申请号 201611176863.X

(22)申请日 2016.12.19

(71)申请人 宁波工程学院

地址 315300 浙江省宁波市海曙区翠柏路
89号

(72)发明人 黄辉 王江波 胡敏杰 高浩其
房江华 杨建平 王志强 陈斌

(74)专利代理机构 宁波诚源专利事务所有限公
司 33102

代理人 张一平

(51)Int.Cl.

C08F 232/08(2006.01)

C08F 218/08(2006.01)

C08F 216/14(2006.01)

C08F 4/76(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚催化剂以及三元共聚方法

(57)摘要

本发明涉及到一种降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚催化剂以及三元共聚方法,其特征在于在干燥的惰性氛围的三口烧瓶中,将三氟甲基磺酸铈和配体溶解于第一溶剂中,然后在150-300rpm下将四异丙氧基钛滴入,滴完后在20-60℃下继续搅拌20-60分钟,即得铈-钛络合物催化剂;按照摩尔比1:1:1取降冰片烯类单体、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚单体加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加入第二溶剂溶解;然后加入所述的铈-钛络合物催化剂,在30~120℃下,0.1-6MPa压力下反应1~6小时;将反应产物倒入4-5wt%盐酸的乙醇溶液中,得到的沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥后即得到降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物。

1. 降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚催化剂,其特征在于该催化剂的制备方法如下:

在干燥的惰性氛围的三口烧瓶中,将三氟甲基磺酸铈和配体溶解于第一溶剂中,得到混合溶液;然后在150-300rpm下,将四异丙氧基钛滴入所述混合溶液中,滴完后在20-60℃下继续搅拌20-60分钟,即得铈-钛络合物催化剂;

所述三氟甲基磺酸铈与所述配体的摩尔比为1:15~15:1,所述三氟甲基磺酸铈与所述四异丙氧基钛的摩尔比为1:15~15:1;

所述配体选自8-羟基喹啉、 α, α' -联吡啶、邻二氮菲、异喹啉、喹啉、吡啶、乙酰基丙酮;

所述第一溶剂选自苯、甲苯、四氢呋喃、石油醚、苯甲醚、1,4-二氧六环、1,2-二氯乙烷、环己烷或环己酮;所述溶剂的用量与所述三氟甲基磺酸铈、四异丙氧基钛和配体三者总量的比例为10毫升:0.003~0.030摩尔。

2. 根据权利要求1所述的降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚催化剂,其特征在于所述三氟甲基磺酸铈、四异丙氧基钛和配体三者的摩尔比为1:8:10。

3. 根据权利要求1或2所述的降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚催化剂,其特征在于所述配体和所述第一溶剂在使用前先进行干燥;其中所述配体中的固态配体的干燥是先用重结晶办法纯化然后真空干燥;所述配体中的液态配体的干燥是用氯化钙或金属钠干燥,所述溶剂采用氯化钙或氢化钙干燥。

4. 使用如权利要求1至3任一权利要求所述的降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚催化剂的降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚方法,其特征包括下述步骤:

按照摩尔比1:1:1取降冰片烯类单体、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚单体加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加入第二溶剂溶解;然后加入所述的铈-钛络合物催化剂,在30~120℃下,0.1-6MPa压力下反应1~6小时;

将反应得到的产物倒入含4-5wt%盐酸的乙醇溶液中,得到的沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥后即得到降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物;所述铈-钛络合物催化剂的用量按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的0.01%-1.50%;

所述第二溶剂选自苯、甲苯、四氢呋喃、石油醚、苯甲醚、1,4-二氧六环、1,2-二氯乙烷、环己烷或环己酮;各聚合单体的摩尔数之和与所述第二溶剂的用量比为0.03摩尔:20毫升。

5. 根据权利要求4所述的降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚方法,其特征在于所述降冰片烯类单体选自二环[2,2,1]庚-2-烯、1-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、5-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、7-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、1-乙基二环[2,2,1]庚-2-烯、5-乙基二环[2,2,1]庚-2-烯、5,5-二甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、1-苯基二环[2,2,1]庚-2-烯、5-苯基二环[2,2,1]庚-2-烯、5-乙基二环[2,2,1]庚-2-烯、二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸甲酯或二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸特丁酯。

降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚催化 剂以及三元共聚方法

技术领域

[0001] 本发明涉及到高聚物领域,具体指一种降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚催化剂以及三元共聚方法。

背景技术

[0002] 聚降冰片烯是一种特殊的聚合物,具有优良的力学性能、耐热性、在有机溶剂中的可溶性及透明性,可用于157nm紫外光光刻。这一材料主要缺点是脆性、粘性差和分子量低等。将含氧化合物、含氟乙烯插入聚降冰片烯主链中后,可提高聚合物的粘结性和可溶性,并且降低材料本身的吸光率,这种共聚物可作为光阻材料应用于157nm影印技术,如A.E.Feiring和M.Toriumi等将降冰片烯、四氟乙烯和丙烯酸酯共聚物用作光刻材料,性能有较大提高。而且,微电子工业的发展需要尺寸更小的成分,对适用于线宽为1.3 μm 及以下线宽的曝光技术,可选择157nm F2光刻技术,这些技术涉及光刻工艺的各个方面,提出了新的光学材料及其制造和镀膜技术、新型抗蚀剂、用于掩模及其保护薄膜的新材料等有待于解决的问题。因此,为了获得好的光刻新材料,发展了交替共聚材料,其中主要有降冰片烯与丙类酸酯、含氟烯烃三组份共聚材料,同时应用有侧基的降冰片烯,目的是提高整个基质的抗蚀能力,降低材料吸光率,提高光刻性能。

[0003] 目前合成这些材料的方法主要有自由基、活性自由基、金属催化剂等方法。如Proceedings of SPIE Vol.5039 (2003) 第80~92页公开的光刻材料的合成采用了过氧化物作为自由基聚合的催化剂,Proceedings of SPIE Vol.4690 (2002) 第127~135页公开的光刻材料的合成采用了AINB(偶氮二异丁腈)作为自由基聚合的催化剂。A.E.Feiring和M.Toriumi等将降冰片烯、四氟乙烯和丙烯酸酯自由基三元共聚等。目前应用的这些合成方法存在反应时间长、获得共聚物收率低、共聚物分子量小、共聚物交替度低等缺点。国内对降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚研究较少。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术的现状提供一种能够降低反应温度、提高催化效率和共聚物收率的降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚用催化剂。

[0005] 本发明所要解决的另一个技术问题是提供一种反应温度较低、催化效率高和共聚物收率高的降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚的方法。

[0006] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案为:该降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚催化剂,其特征在于该催化剂的制备方法如下:

[0007] 在干燥的惰性氛围的三口烧瓶中,将三氟甲基磺酸铈和配体溶解于第一溶剂中,得到混合溶液;然后在150-300rpm下,将四异丙氧基钛滴入所述混合溶液中,滴完后在20-60 $^{\circ}\text{C}$ 下继续搅拌20-60分钟,即得铈-钛络合物催化剂;

[0008] 所述三氟甲基磺酸铈与所述配体的摩尔比为1:15~15:1,所述三氟甲基磺酸铈与所述四异丙氧基钛的摩尔比为1:15~15:1;

[0009] 所述配体选自8-羟基喹啉、 α, α' -联吡啶、邻二氮菲、异喹啉、喹啉、卟啉、乙酰基丙酮;

[0010] 所述第一溶剂选自苯、甲苯、四氢呋喃、石油醚、苯甲醚、1,4-二氧六环、1,2-二氯乙烷、环己烷或环己酮;所述溶剂的用量与所述三氟甲基磺酸铈、四异丙氧基钛和配体三者总量的比例为10毫升:0.003~0.030摩尔。

[0011] 所述三氟甲基磺酸铈、四异丙氧基钛和配体三者的摩尔比优选为1:8:10。

[0012] 较好的,所述配体和所述第一溶剂在使用前先进行干燥;其中所述配体中的固态配体的干燥是先用重结晶办法纯化然后真空干燥;所述配体中的液态配体的干燥是用氯化钙或金属钠干燥,所述溶剂采用氯化钙或氢化钙干燥。

[0013] 使用上述的降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚催化剂的降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚方法,其特征在于包括下述步骤:

[0014] 按照摩尔比1:1:1取降冰片烯类单体、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚单体加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加入第二溶剂溶解;然后加入所述的铈-钛络合物催化剂,在30~120℃下,0.1~6MPa压力下反应1~6小时;

[0015] 将反应得到的产物倒入含4~5wt%盐酸的乙醇溶液中,得到的沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥后即得到降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物;所述铈-钛络合物催化剂的用量按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的0.01%~1.50%;

[0016] 所述第二溶剂选自苯、甲苯、四氢呋喃、石油醚、苯甲醚、1,4-二氧六环、1,2-二氯乙烷、环己烷或环己酮;各聚合单体的摩尔数之和与所述第二溶剂的用量比为0.03摩尔:20毫升。

[0017] 所述降冰片烯类单体选自二环[2,2,1]庚-2-烯、1-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、5-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、7-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、1-乙基二环[2,2,1]庚-2-烯、5-乙基二环[2,2,1]庚-2-烯、5,5-二甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、1-苯基二环[2,2,1]庚-2-烯、5-苯基二环[2,2,1]庚-2-烯、5-乙基二环[2,2,1]庚-2-烯、二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸甲酯或二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸特丁酯。

[0018] 与现有技术相比,本发明提供了一种新的降冰片烯共聚物及制备该共聚物的催化剂,共聚物抗蚀能力好,材料吸光率低,光刻性能优异;所使用的催化剂是一种新型铈-钛络合物催化剂混合物,催化剂原料廉价易得,能在较低温下产生催化活性,催化降冰片烯类、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚,聚合反应温度低,催化效率高,且产物很容易洗涤分离,共聚物收率高。

具体实施方式

[0019] 以下结合实施例对本发明作进一步详细描述。

[0020] 以下各实施例中催化剂的制备过程,如无特别说明,均对其中的配体和溶剂进行了干燥处理。具体而言是:配体中的固体配体的干燥是先用重结晶办法纯化然后真空干燥;配体中的液体配体的干燥是用氯化钙干燥、或用金属钠干燥。溶剂的干燥是用氯化钙或氢

化钙干燥。

[0021] 实施例1

[0022] 在干燥的惰性气体氛围的三口烧瓶中,将0.001摩三氟甲基磺酸铈和0.001摩尔8-羟基喹啉溶于10毫升苯中,得到混合溶液;装上电动搅拌机搅拌,在200rpm下将0.001摩尔四异丙氧基钛滴入混合溶液中,滴完后在20℃下恒温搅拌30分钟,即得铈-钛络合物催化剂。

[0023] 将0.01摩尔二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔醋酸乙烯酯和0.01摩尔全氟甲基乙烯基醚加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加20ml苯溶解。按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的0.01%取上述铈-钛络合物催化剂,用注射器注入上述混和物中。恒温在100℃,0.1MPa压力下反应6小时。产物倾入含5wt%盐酸的乙醇溶液中使共聚物沉淀,沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥,即得到二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物。计算反应收率为45.4%。

[0024] 反应收率的计算方法为三元共聚物重量/共聚单体总重量×100%。下述各实施例中的收率计算方法与此相同。

[0025] 实施例2

[0026] 在干燥的惰性气体氛围的三口烧瓶中,将0.001摩三氟甲基磺酸铈和0.006摩尔 α , α' -联吡啶溶于10毫升甲苯中,得到混合溶液;装上电动搅拌机搅拌,在250rpm下将0.005摩尔四异丙氧基钛滴入混合溶液中,滴完后在40℃下恒温搅拌40分钟,即得铈-钛络合物催化剂。

[0027] 将0.01摩尔二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔醋酸乙烯酯和0.01摩尔全氟甲基乙烯基醚加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加20ml甲苯溶解。按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的1.00%取上述铈-钛络合物催化剂,用注射器注入上述混和物中。恒温在90℃,3MPa压力下反应5小时。产物倾入含5wt%盐酸的乙醇溶液中使共聚物沉淀,沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥,即得到二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物。计算反应收率为67.9%。

[0028] 实施例3

[0029] 在干燥的惰性气体氛围的三口烧瓶中,将0.001摩三氟甲基磺酸铈和0.012摩尔邻二氮菲溶于10毫升四氢呋喃中,得到混合溶液;装上电动搅拌机搅拌,在300rpm下将0.010摩尔四异丙氧基钛滴入混合溶液中,滴完后在30℃下恒温搅拌60分钟,即得铈-钛络合物催化剂。

[0030] 将0.01摩尔1-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔醋酸乙烯酯和0.01摩尔全氟甲基乙烯基醚加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加20ml四氢呋喃溶解。按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为1-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的1.50%取上述铈-钛络合物催化剂,用注射器注入上述混和物中。恒温在120℃,4MPa压力下反应4小时。产物倾入含5wt%盐酸的乙醇溶液中使共聚物沉淀,沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥,即得到1-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物。计算反应收率为81.6%。

[0031] 实施例4

[0032] 在干燥的惰性气体氛围的三口烧瓶中,将0.001摩三氟甲基磺酸铈和0.010摩尔喹啉溶于10毫升石油醚中,得到混合溶液;装上电动搅拌机搅拌,在230rpm下将0.008摩尔四异丙氧基钛滴入混合溶液中,滴完后在50℃下恒温搅拌50分钟,即得铈-钛络合物催化剂。

[0033] 将0.01摩尔5-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔醋酸乙烯酯和0.01摩尔全氟甲基乙烯基醚加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加20ml石油醚溶解。按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为5-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的0.07%取上述铈-钛络合物催化剂,用注射器注入上述混和物中。恒温在100℃,5MPa压力下反应5小时。产物倾入含5wt%盐酸的乙醇溶液中使共聚物沉淀,沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥,即得到5-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物。计算反应收率为89.2%。

[0034] 实施例5

[0035] 在干燥的惰性气体氛围的三口烧瓶中,将0.001摩三氟甲基磺酸铈和0.007摩尔喹啉溶于10毫升苯甲醚中,得到混合溶液;装上电动搅拌机搅拌,在240rpm下将0.006摩尔四异丙氧基钛滴入混合溶液中,滴完后在40℃下恒温搅拌50分钟,即得铈-钛络合物催化剂。

[0036] 将0.01摩尔7-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔醋酸乙烯酯和0.01摩尔全氟甲基乙烯基醚加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加20ml苯甲醚溶解。按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为7-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的0.08%取上述铈-钛络合物催化剂,用注射器注入上述混和物中。恒温在110℃,2MPa压力下反应2小时。产物倾入含5wt%盐酸的乙醇溶液中使共聚物沉淀,沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥,即得到7-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物。计算反应收率为78.3%。

[0037] 实施例6

[0038] 在干燥的惰性气体氛围的三口烧瓶中,将0.015摩三氟甲基磺酸铈和0.001摩尔乙酰基丙酮溶于10毫升1,4-二氧六环中,得到混合溶液;装上电动搅拌机搅拌,在150rpm下将0.008摩尔四异丙氧基钛滴入混合溶液中,滴完后在30℃下恒温搅拌40分钟,即得铈-钛络合物催化剂。

[0039] 将0.01摩尔1-乙基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔醋酸乙烯酯和0.01摩尔全氟甲基乙烯基醚加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加20ml1,4-二氧六环溶解。按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为1-乙基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的0.10%取上述铈-钛络合物催化剂,用注射器注入上述混和物中。恒温在80℃,0.4MPa压力下反应3小时。产物倾入含5wt%盐酸的乙醇溶液中使共聚物沉淀,沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥,即得到1-乙基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物。计算反应收率为51.3%。

[0040] 实施例7

[0041] 在干燥的惰性气体氛围的三口烧瓶中,将0.015摩三氟甲基磺酸铈和0.008摩尔8-羟基喹啉溶于10毫升1,4-二氧六环中,得到混合溶液;装上电动搅拌机搅拌,在180rpm下将0.001摩尔四异丙氧基钛滴入混合溶液中,滴完后在40℃下恒温搅拌20分钟,即得铈-钛络合物催化剂。

[0042] 将0.01摩尔5-乙基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔醋酸乙烯酯和0.01摩尔全氟甲基乙烯基醚加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加20ml 1,4-二氧六环溶解。按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为5-乙基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的0.50%取上述铈-钛络合物催化剂,用注射器注入上述混和物中。恒温在40℃,0.8MPa压力下反应3小时。产物倾入含5wt%盐酸的乙醇溶液中使共聚物沉淀,沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥,即得到5-乙基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物。计算反应收率为42.2%。

[0043] 实施例8

[0044] 在干燥的惰性气体氛围的三口烧瓶中,将0.006摩三氟甲基磺酸铈和0.015摩尔异喹啉溶于10毫升1,2-二氯乙烷中,得到混合溶液;装上电动搅拌机搅拌,在260rpm下将0.001摩尔四异丙氧基钛滴入混合溶液中,滴完后在40℃下恒温搅拌50分钟,即得铈-钛络合物催化剂。

[0045] 将0.01摩尔5,5-二甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔醋酸乙烯酯和0.01摩尔全氟甲基乙烯基醚加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加20ml 1,2-二氯乙烷溶解。按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为5,5-二甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的1.10%取上述铈-钛络合物催化剂,用注射器注入上述混和物中。恒温在50℃,1.5MPa压力下反应3小时。产物倾入含5wt%盐酸的乙醇溶液中使共聚物沉淀,沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥,即得到5,5-二甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物。计算反应收率为39.2%。

[0046] 实施例9

[0047] 在干燥的惰性气体氛围的三口烧瓶中,将0.001摩三氟甲基磺酸铈和0.015摩尔 α , α' -联吡啶溶于10毫升环己烷中,得到混合溶液;装上电动搅拌机搅拌,在180rpm下将0.008摩尔四异丙氧基钛滴入混合溶液中,滴完后在50℃下恒温搅拌60分钟,即得铈-钛络合物催化剂。

[0048] 将0.01摩尔1-苯基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔醋酸乙烯酯和0.01摩尔全氟甲基乙烯基醚加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加20ml 环己烷溶解。按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为1-苯基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的1.50%取上述铈-钛络合物催化剂,用注射器注入上述混和物中。恒温在120℃,1.6MPa压力下反应2小时。产物倾入含5wt%盐酸的乙醇溶液中使共聚物沉淀,沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥,即得到1-苯基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物。计算反应收率为64.5%。

[0049] 实施例10

[0050] 在干燥的惰性气体氛围的三口烧瓶中,将0.001摩三氟甲基磺酸铈和0.007摩尔 α , α' -联吡啶溶于10毫升环己酮中,得到混合溶液;装上电动搅拌机搅拌,在190rpm下将0.015摩尔四异丙氧基钛滴入混合溶液中,滴完后在60℃下恒温搅拌50分钟,即得铈-钛络合物催化剂。

[0051] 将0.01摩尔5-苯基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔醋酸乙烯酯和0.01摩尔全氟甲基乙烯基醚加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加20ml 环己酮溶解。按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为5-苯基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的

1.30%取上述铈-钛络合物催化剂,用注射器注入上述混和物中。恒温在90℃,5MPa压力下反应5小时。产物倾入含5wt%盐酸的乙醇溶液中使共聚物沉淀,沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥,即得到5-苯基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物。计算反应收率为67.6%。

[0052] 实施例11

[0053] 在干燥的惰性气体氛围的三口烧瓶中,将0.001摩三氟甲基磺酸铈和0.008摩尔邻二氮菲溶于10毫升甲苯中,得到混合溶液;装上电动搅拌机搅拌,在270rpm下将0.013摩尔四异丙氧基钛滴入混合溶液中,滴完后在50℃下恒温搅拌40分钟,即得铈-钛络合物催化剂。

[0054] 将0.01摩尔5-乙基基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔醋酸乙烯酯和0.01摩尔全氟甲基乙烯基醚加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加20ml甲苯溶解。按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为5-乙基基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的0.80%取上述铈-钛络合物催化剂,用注射器注入上述混和物中。恒温在110℃,0.4MPa压力下反应6小时。产物倾入含5wt%盐酸的乙醇溶液中使共聚物沉淀,沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥,即得到5-乙基基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物。计算反应收率为71.4%。

[0055] 实施例12

[0056] 在干燥的惰性气体氛围的三口烧瓶中,将0.001摩三氟甲基磺酸铈和0.009摩尔异喹啉溶于10毫升四氢呋喃中,得到混合溶液;装上电动搅拌机搅拌,在200rpm下将0.012摩尔四异丙氧基钛滴入混合溶液中,滴完后在50℃下恒温搅拌30分钟,即得铈-钛络合物催化剂。

[0057] 将0.01摩尔二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸甲酯、0.01摩尔醋酸乙烯酯和0.01摩尔全氟甲基乙烯基醚加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加20ml四氢呋喃溶解。按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸甲酯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的0.06%取上述铈-钛络合物催化剂,用注射器注入上述混和物中。恒温在100℃,5MPa压力下反应5小时。产物倾入含5wt%盐酸的乙醇溶液中使共聚物沉淀,沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥,即得到二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸甲酯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物。计算反应收率为72.3%。

[0058] 实施例13

[0059] 在干燥的惰性气体氛围的三口烧瓶中,将0.012摩三氟甲基磺酸铈和0.010摩尔喹啉溶于10毫升石油醚中,得到混合溶液;装上电动搅拌机搅拌,在200rpm下将0.003摩尔四异丙氧基钛滴入混合溶液中,滴完后在40℃下恒温搅拌30分钟,即得铈-钛络合物催化剂。

[0060] 将0.01摩尔二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸特丁酯、0.01摩尔醋酸乙烯酯和0.01摩尔全氟甲基乙烯基醚加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加20ml石油醚溶解。按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸特丁酯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的0.06%取上述铈-钛络合物催化剂,用注射器注入上述混和物中。恒温在120℃,3MPa压力下反应6小时。产物倾入含5wt%盐酸的乙醇溶液中使共聚物沉淀,沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥,即得到二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸特丁酯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物。计算反应收率为55.5%。

[0061] 实施例14

[0062] 在干燥的惰性气体氛围的三口烧瓶中,将0.014摩三氟甲基磺酸铈和0.007摩尔吡啶溶于10毫升苯甲醚中,得到混合溶液;装上电动搅拌机搅拌,在200rpm下将0.001摩尔四异丙氧基钛滴入混合溶液中,滴完后在60℃下恒温搅拌60分钟,即得铈-钛络合物催化剂。

[0063] 将0.01摩尔二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸特丁酯、0.01摩尔醋酸乙烯酯和0.01摩尔全氟甲基乙烯基醚加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加20ml苯甲醚溶解。按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸特丁酯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的1.2%取上述铈-钛络合物催化剂,用注射器注入上述混和物中。恒温在30℃,2MPa压力下反应5小时。产物倾入含5wt%盐酸的乙醇溶液中使共聚物沉淀,沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥,即得到二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸特丁酯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物。计算反应收率为46.7%。

[0064] 实施例15

[0065] 在干燥的惰性气体氛围的三口烧瓶中,将0.001摩三氟甲基磺酸铈和0.008摩尔 α , α' -联吡啶溶于10毫升环己烷中,得到混合溶液;装上电动搅拌机搅拌,在240rpm下将0.008摩尔四异丙氧基钛滴入混合溶液中,滴完后在40℃下恒温搅拌50分钟,即得铈-钛络合物催化剂。

[0066] 将0.01摩尔二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔醋酸乙烯酯和0.01摩尔全氟甲基乙烯基醚加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加20ml环己烷溶解。按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的0.05%取上述铈-钛络合物催化剂,用注射器注入上述混和物中。恒温在90℃,5MPa压力下反应4小时。产物倾入含5wt%盐酸的乙醇溶液中使共聚物沉淀,沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥,即得到二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物。计算反应收率为70.2%。

[0067] 实施例16

[0068] 在干燥的惰性气体氛围的三口烧瓶中,将0.001摩三氟甲基磺酸铈和0.003摩尔8-羟基喹啉溶于10毫升苯中,得到混合溶液;装上电动搅拌机搅拌,在200rpm下将0.005摩尔四异丙氧基钛滴入混合溶液中,滴完后在40℃下恒温搅拌50分钟,即得铈-钛络合物催化剂。

[0069] 将0.01摩尔1-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔醋酸乙烯酯和0.01摩尔全氟甲基乙烯基醚加入到多次抽真空、充氮高压釜中,加20ml苯溶解。按催化剂中三氟甲基磺酸铈的量计为1-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三者总重量的0.40%取上述铈-钛络合物催化剂,用注射器注入上述混和物中。恒温在70℃,2MPa压力下反应4小时。产物倾入含4wt%盐酸的乙醇溶液中使共聚物沉淀,沉淀物用乙醇洗涤至中性,真空干燥,即得到1-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、醋酸乙烯酯和全氟甲基乙烯基醚三元共聚物。计算反应收率为53.1。