



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107141411 B

(45)授权公告日 2019.05.07

(21)申请号 201710543303.1

C08F 222/06(2006.01)

(22)申请日 2017.07.05

C08F 222/40(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08F 4/70(2006.01)

申请公布号 CN 107141411 A

审查员 陆守东

(43)申请公布日 2017.09.08

(73)专利权人 宁波工程学院

地址 315211 浙江省宁波市江北区风华路
201号

(72)发明人 史玉立 李正辉 王江波 胡敏杰
高浩其 房江华 杨建平 王志强

(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)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

降冰片烯类、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺
三元共聚催化剂以及三元共聚方法

(57)摘要

本发明涉及降冰片烯类、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚催化剂以及三元共聚方法,其特征在于该催化剂的制备方法如下:在氮气氛围的手套箱中,将[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]氯化钪和配体在三角烧瓶中溶解于第一溶剂,在磁力搅拌下,滴入四异丙氧基钛,滴完后在20~50℃下同样搅拌速率下恒温搅拌,蒸去部分所述的第一溶剂,静置2~5小时,过滤取固体结晶即为钪-钛络合物催化剂。按1:1:1取降冰片烯类、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺单体加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中,加入第二溶剂溶解;然后加入所述的钪-钛络合物催化剂反应,产物洗涤后取沉淀物即为降冰片烯类、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物。

1. 降冰片烯类、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚方法,其特征在于所使用催化剂的制备方法如下:

在氮气氛围的手套箱中,将[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钡和配体在三角烧瓶中溶解于第一溶剂,在250~400rpm磁力搅拌下,滴入四异丙氧基钛,滴完后在20~50℃下同样搅拌速率下恒温搅拌20~50分钟,蒸去1/2~3/4体积的第一溶剂,静置2~5小时,过滤取固体结晶即为钡-钛络合物催化剂;

所述[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钡与所述配体的摩尔比为1:10~10:1,所述[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钡与所述四异丙氧基钛的摩尔比为1:10~10:1;

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、卟啉或乙酰基丙酮;

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;

所述第一溶剂的用量与所述[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钡、配体和四异丙氧基钛三者总量的比例为10毫升:0.003~0.020摩尔;

按照摩尔比1:1:1取降冰片烯类、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺单体加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中,加入第二溶剂溶解;然后加入所述的钡-钛络合物催化剂,在20~90℃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、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物;

所述钡-钛络合物催化剂的用量为降冰片烯类、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者单体总重量的0.01%-1.0%;

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。

2. 根据权利要求1所述的降冰片烯类、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚方法,其特征在于所述[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钡、四异丙氧基钛和配体三者的摩尔比为1:5:6。

3. 根据权利要求1或2所述的降冰片烯类、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚方法,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氢化钙或金属钠干燥,所述第一溶剂采用氯化钙或氢化钙干燥。

4. 根据权利要求1所述的降冰片烯类、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚方法,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-乙烯基二环[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、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚催化剂 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、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺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193nm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193nm影印技术。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193nm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,主要发展降冰片烯与丙烯酸酯或其他组份三元共聚材料,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,提高光刻性能,增加材料的粘结性、可溶性和韧性。

[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。

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、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚用催化剂。

[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、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚的方法。

[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、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚催化剂,其特征在于该催化剂的制备方法如下:

[0007] 在氮气氛围的手套箱中,将[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]氯化钪和配体在三角烧瓶中溶解于第一溶剂,在250~400rpm磁力搅拌下,滴入四异丙氧基钛,滴完后在20~50 $^{\circ}\text{C}$ 下同样搅拌速率下恒温搅拌20~50分钟,蒸去1/2~3/4体积的第一溶剂,静置2~5小时,得到固体结晶,过滤即得钪-钛络合物催化剂;

[0008] 所述[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]氯化钪与所述配体的摩尔比为1:10~10:

1,所述[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钪与所述四异丙氧基钛的摩尔比为1:10~10:1;

[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、卟啉或乙酰基丙酮;

[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;

[0011] 所述第一溶剂的用量与所述[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钪、配体和四异丙氧基钛三者总量的比例为10毫升:0.003~0.020摩尔。

[0012] 优选所述[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钪、四异丙氧基钛和配体三者的摩尔比优选为1:5:6。

[0013] 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氢化钙或金属钠干燥,所述第一溶剂采用氯化钙或氢化钙干燥。

[0014] 使用上述降冰片烯类、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚催化剂的降冰片烯类、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚方法,其特征在于包括下述步骤:

[0015] 按照摩尔比1:1:1取降冰片烯类、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺单体加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中,加入第二溶剂溶解;然后加入所述的钪-钛络合物催化剂,在20~90℃下,反应1~6小时;

[0016] 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、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物;

[0017] 所述钪-钛络合物催化剂的用量为降冰片烯类、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者单体总重量的0.01%-1.0%;

[0018] 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。

[0019] 所述降冰片烯类单体可以选自二环[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。

[0020] 与现有技术相比,本发明提供的催化剂是一种新型钪-钛络合物催化剂,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、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚,反应温度较低,催化效率高,且产物很容易洗涤分离,共聚物收率高;所制备的降冰片烯类、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物基质的抗蚀能力高,光刻性能好,材料的粘结性、可溶性和韧性得到进一步提高。

具体实施方式

[0021] 以下结合实施例对本发明作进一步详细描述。

[0022] 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氯化钙干燥。

[0023] 实施例1

[0024] 在氮气氛围的手套箱中，将0.001摩尔[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钡和0.001摩尔8-羟基喹啉在三角烧瓶中溶于10毫升苯，在250rpm下，用磁力搅拌器搅拌下，将0.003摩尔四异丙氧基钛滴入上述溶液中，滴完后在同样搅拌速率20℃下恒温搅拌30分钟，蒸去5ml苯，静置5小时，得到固体结晶，过滤即得钡-钛络合物催化剂。

[0025] 将0.01摩尔二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔马来酸酐和0.01摩尔N-苯基马来酰亚胺加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中，加20ml苯溶解。按二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者总重量的0.09%取上述钡-钛络合物催化剂，放入上述混和物中。恒温在80℃，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、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物。计算反应收率为41.1%。

[0026] 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。

[0027] 实施例2

[0028] 在氮气氛围的手套箱中，将0.001摩尔[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钡和0.006摩尔 α,α' -联吡啶在三角烧瓶中溶于10毫升甲苯，在300rpm下，用磁力搅拌器搅拌下，将0.005摩尔四异丙氧基钛滴入上述溶液中，滴完后在同样搅拌速率40℃下恒温搅拌40分钟，蒸去7.5ml甲苯，静置2小时，得到固体结晶，过滤即得钡-钛络合物催化剂。

[0029] 将0.01摩尔二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔马来酸酐和0.01摩尔N-苯基马来酰亚胺加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中，加20ml甲苯溶解。按二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者总重量的0.08%取上述钡-钛络合物催化剂，加入上述混和物中。恒温在90℃，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、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物。计算反应收率为94.5%。

[0030] 实施例3

[0031] 在氮气氛围的手套箱中，将0.001摩尔[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钡和0.010摩尔邻二氮菲在三角烧瓶中溶于10毫升四氢呋喃，在400rpm下，用磁力搅拌器搅拌下，将0.004摩尔四异丙氧基钛滴入上述溶液中，滴完后在同样搅拌速率30℃下恒温搅拌50分钟，蒸去7.5ml四氢呋喃，静置3小时，得到固体结晶，过滤即得钡-钛络合物催化剂。

[0032] 将0.01摩尔1-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔马来酸酐和0.01摩尔N-苯基马来酰亚胺加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中，加20ml四氢呋喃溶解。按1-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者总重量的0.07%取上述钡-钛络合物催化剂，加入上述混和物中。恒温在20℃，反应1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、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物。计算反应收率为58.1%。

[0033] 实施例4

[0034] 在氮气氛围的手套箱中,将0.001摩尔[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]氯化钡和0.005摩尔喹啉在三角烧瓶中溶于10毫升石油醚,在280rpm下,用磁力搅拌器搅拌下,将0.010摩尔四异丙氧基钛滴入上述溶液中,滴完后在同样搅拌速率50℃下恒温搅拌50分钟,蒸去7.5ml石油醚,静置4小时,得到固体结晶,过滤即得钡-钛络合物催化剂。

[0035] 将0.01摩尔5-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔马来酸酐和0.01摩尔N-苯基马来酰亚胺加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中,加20ml石油醚溶解。按5-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者总重量的1.00%取上述钡-钛络合物催化剂,加入上述混和物中。恒温在50℃,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、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物。计算反应收率为63.1%。

[0036] 实施例5

[0037] 在氮气氛围的手套箱中,将0.001摩尔[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]氯化钡和0.006摩尔吡啶在三角烧瓶中溶于10毫升苯甲醚,在350rpm下,用磁力搅拌器搅拌下,将0.007摩尔四异丙氧基钛滴入上述溶液中,滴完后在同样搅拌速率50℃下恒温搅拌40分钟,蒸去5ml苯甲醚,静置4小时,得到固体结晶,过滤即得钡-钛络合物催化剂。

[0038] 将0.01摩尔7-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔马来酸酐和0.01摩尔N-苯基马来酰亚胺加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中,加20ml苯甲醚溶解。按7-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者总重量的0.09%取上述钡-钛络合物催化剂,加入上述混和物中。恒温在80℃,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7-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物。计算反应收率为90.2%。

[0039] 实施例6

[0040] 在氮气氛围的手套箱中,将0.010摩尔[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]氯化钡和0.001摩尔乙酰基丙酮在三角烧瓶中溶于10毫升1,4-二氧六环,在380rpm下,用磁力搅拌器搅拌下,将0.006摩尔四异丙氧基钛滴入上述溶液中,滴完后在同样搅拌速率30℃下恒温搅拌40分钟,蒸去5ml1,4-二氧六环,静置4小时,得到固体结晶,过滤即得钡-钛络合物催化剂。

[0041] 将0.01摩尔1-乙基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔马来酸酐和0.01摩尔N-苯基马来酰亚胺加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中,加20ml1,4-二氧六环溶解。按1-乙基二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者总重量的0.06%取上述钡-钛络合物催化剂,加入上述混和物中。恒温在90℃,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、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物。计算反应收率为44.4%。

[0042] 实施例7

[0043] 在氮气氛围的手套箱中,将0.010摩尔[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]氯化钡和0.002摩尔8-羟基喹啉在三角烧瓶中溶于10毫升1,4-二氧六环,在270rpm下,用磁力搅拌器搅拌下,将0.001摩尔四异丙氧基钛滴入上述溶液中,滴完后在同样搅拌速率40℃下恒温搅拌30分钟,蒸去5ml1,4-二氧六环,静置3小时,得到固体结晶,过滤即得钡-钛络合物催化剂。

[0044] 将0.01摩尔5-乙基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔马来酸酐和0.01摩尔N-苯基马来酰亚胺加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中,加20ml 1,4-二氧六环溶解。按5-乙基二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者总重量的0.10%取上述钽-钛络合物催化剂,加入上述混和物中。恒温在30℃,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5-乙基二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物。计算反应收率为41.4%。

[0045] 实施例8

[0046] 在氮气氛围的手套箱中,将0.006摩尔[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]氯化钽和0.010摩尔异喹啉在三角烧瓶中溶于10毫升1,2-二氯乙烷,在330rpm下,用磁力搅拌器搅拌下,将0.001摩尔四异丙氧基钛滴入上述溶液中,滴完后在同样搅拌速率40℃下恒温搅拌50分钟,蒸去5ml 1,2-二氯乙烷,静置5小时,得到固体结晶,过滤即得钽-钛络合物催化剂。

[0047] 将0.01摩尔5,5-二甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔马来酸酐和0.01摩尔N-苯基马来酰亚胺加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中,加20ml 1,2-二氯乙烷溶解。按5,5-二甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者总重量的0.30%取上述钽-钛络合物催化剂,加入上述混和物中。恒温在70℃,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5,5-二甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物。计算反应收率为45.2%。

[0048] 实施例9

[0049] 在氮气氛围的手套箱中,将0.001摩尔[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]氯化钽和0.008摩尔 α,α' -联吡啶在三角烧瓶中溶于10毫升环己烷,在260rpm下,用磁力搅拌器搅拌下,将0.003摩尔四异丙氧基钛滴入上述溶液中,滴完后在同样搅拌速率50℃下恒温搅拌20分钟,蒸去6ml 环己烷,静置2小时,得到固体结晶,过滤即得钽-钛络合物催化剂。

[0050] 将0.01摩尔1-苯基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔马来酸酐和0.01摩尔N-苯基马来酰亚胺加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中,加20ml 环己烷溶解。按1-苯基二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者总重量的0.06%取上述钽-钛络合物催化剂,加入上述混和物中。恒温在80℃,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1-苯基二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物。计算反应收率为75.4%。

[0051] 实施例10

[0052] 在氮气氛围的手套箱中,将0.001摩尔[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]氯化钽和0.005摩尔 α,α' -联吡啶在三角烧瓶中溶于10毫升环己酮,在380rpm下,用磁力搅拌器搅拌下,将0.007摩尔四异丙氧基钛滴入上述溶液中,滴完后在同样搅拌速率50℃下恒温搅拌30分钟,蒸去5ml 环己酮,静置2小时,得到固体结晶,过滤即得钽-钛络合物催化剂。

[0053] 将0.01摩尔5-苯基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔马来酸酐和0.01摩尔N-苯基马来酰亚胺加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中,加20ml 环己酮溶解。按5-苯基二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者总重量的0.07%取上述钽-钛络合物催化剂,加入上述混和物中。恒温在60℃,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、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物。计算反应收率为86.7%。

[0054] 实施例11

[0055] 在氮气氛围的手套箱中,将0.001摩尔[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]氯化钡和0.007摩尔邻二氮菲在三角烧瓶中溶于10毫升甲苯,在300rpm下,用磁力搅拌器搅拌下,将0.005摩尔四异丙氧基钛滴入上述溶液中,滴完后在同样搅拌速率50℃下恒温搅拌50分钟,蒸去5ml甲苯,静置4小时,得到固体结晶,过滤即得钡-钛络合物催化剂。

[0056] 将0.01摩尔5-乙炔基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔马来酸酐和0.01摩尔N-苯基马来酰亚胺加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中,加20ml甲苯溶解。按5-乙炔基二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者总重量的0.05%取上述钡-钛络合物催化剂,加入上述混和物中。恒温在90℃,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-乙炔基二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物。计算反应收率为85.5%。

[0057] 实施例12

[0058] 在氮气氛围的手套箱中,将0.001摩尔[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]氯化钡和0.005摩尔异喹啉在三角烧瓶中溶于10毫升四氢呋喃,在400rpm下,用磁力搅拌器搅拌下,将0.007摩尔四异丙氧基钛滴入上述溶液中,滴完后在同样搅拌速率40℃下恒温搅拌30分钟,蒸去5ml四氢呋喃,静置5小时,得到固体结晶,过滤即得钡-钛络合物催化剂。

[0059] 将0.01摩尔二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸甲酯、0.01摩尔马来酸酐和0.01摩尔N-苯基马来酰亚胺加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中,加20ml四氢呋喃溶解。按二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸甲酯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者总重量的0.04%取上述钡-钛络合物催化剂,加入上述混和物中。恒温在60℃,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-甲酸甲酯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物。计算反应收率为73.2%。

[0060] 实施例13

[0061] 在氮气氛围的手套箱中,将0.010摩尔[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]氯化钡和0.004摩尔喹啉在三角烧瓶中溶于10毫升石油醚,在340rpm下,用磁力搅拌器搅拌下,将0.003摩尔四异丙氧基钛滴入上述溶液中,滴完后在同样搅拌速率50℃下恒温搅拌50分钟,蒸去6ml石油醚,静置5小时,得到固体结晶,过滤即得钡-钛络合物催化剂。

[0062] 将0.01摩尔二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸特丁酯、0.01摩尔马来酸酐和0.01摩尔N-苯基马来酰亚胺加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中,加20ml石油醚溶解。按二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸特丁酯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者总重量的0.06%取上述钡-钛络合物催化剂,加入上述混和物中。恒温在40℃,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,即得到二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸特丁酯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物。计算反应收率为58.7%。

[0063] 实施例14

[0064] 在氮气氛围的手套箱中,将0.010摩尔[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]氯化钡和0.006摩尔吡啶在三角烧瓶中溶于10毫升苯甲醚,在300rpm下,用磁力搅拌器搅拌下,将

0.002摩尔四异丙氧基钛滴入上述溶液中,滴完后在同样搅拌速率40℃下恒温搅拌30分钟,蒸去7ml苯甲醚,静置5小时,得到固体结晶,过滤即得钪-钛络合物催化剂。

[0065] 将0.01摩尔二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸特丁酯、0.01摩尔马来酸酐和0.01摩尔N-苯基马来酰亚胺加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中,加20ml苯甲醚溶解。按二环[2,2,1]庚-2-烯-5-甲酸特丁酯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者总重量的0.80%取上述钪-钛络合物催化剂,加入上述混和物中。恒温在50℃,反应1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、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物。计算反应收率为51.1%。

[0066] 实施例15

[0067] 在氮气氛围的手套箱中,将0.001摩尔[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钪和0.004摩尔 α,α' -联吡啶在三角烧瓶中溶于10毫升环己烷,在360rpm下,用磁力搅拌器搅拌下,将0.009摩尔四异丙氧基钛滴入上述溶液中,滴完后在同样搅拌速率40℃下恒温搅拌50分钟,蒸去7.5ml环己烷,静置4小时,得到固体结晶,过滤即得钪-钛络合物催化剂。

[0068] 将0.01摩尔二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔马来酸酐和0.01摩尔N-苯基马来酰亚胺加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中,加20ml环己烷溶解。按二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者总重量的0.20%取上述钪-钛络合物催化剂,加入上述混和物中。恒温在70℃,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、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物。计算反应收率为66.6%。

[0069] 实施例16

[0070] 在氮气氛围的手套箱中,将0.001摩尔[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钪和0.003摩尔8-羟基喹啉在三角烧瓶中溶于10毫升苯中,在290rpm下,用磁力搅拌器搅拌下,将0.004摩尔四异丙氧基钛滴入上述溶液中,滴完后在同样搅拌速率20℃下恒温搅拌40分钟,蒸去7.5ml苯,静置3小时,得到固体结晶,过滤即得钪-钛络合物催化剂。

[0071] 将0.01摩尔1-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、0.01摩尔马来酸酐和0.01摩尔N-苯基马来酰亚胺加入到多次抽真空、充氮烘烤的单口玻璃聚合瓶中,加20ml苯溶解。按1-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三者总重量的0.50%取上述钪-钛络合物催化剂,加入上述混和物中。恒温在90℃,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1-甲基二环[2,2,1]庚-2-烯、马来酸酐和N-苯基马来酰亚胺三元共聚物。计算反应收率为64.7%。