

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. Juni 2019 (27.06.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2019/120950 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08G 61/08* (2006.01) *C07F 11/00* (2006.01)  
*B01J 31/22* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/083208

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. November 2018 (30.11.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2017 130 504.1  
19. Dezember 2017 (19.12.2017) DE

(71) Anmelder: UNIVERSITÄT STUTTGART [DE/DE];  
Keplerstraße 7, 70174 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder: **BUCHMEISER, Michael R.**; Fliederweg 7,  
73630 Remshalden (DE). **ELSER, Iris**; Bismarckplatz  
1, 70197 Stuttgart (DE). **KORDES, Benjamin Richard**;  
Maurenstrasse 26, 70599 Stuttgart (DE).

(74) Anwalt: **HELD, Stephan**; Meissner Bolte Patentanwälte  
Rechtsanwälte Partnerschaft mbB, Postfach 860624, 81633  
München Bayern (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,  
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,  
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,  
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: LATENT CATALYSTS WITH CHELATE LIGANDS FOR POLYMERIZATION OF DICYCLOPENTADIENE (DCPD)

(54) Bezeichnung: LATENTE KATALYSATOREN MIT CHELATLIGANDEN ZUR POLYMERISATION VON  
DICYCLOPENTADIEN (DCPD)

(57) Abstract: The present invention relates to catalysts according to formulae (I) and (II) for ring-opening metathesis polymerization (ROMP), where A1 stands for NR<sub>2</sub>, A2 for CR<sub>2</sub>R<sub>2</sub>' or NR<sub>2</sub>, A3 for N and C for a carbene carbon atom. The catalysts are particularly suited for ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene since they are distinguished by a favourable stability and latency so that they only react with the dicyclopentadiene monomers at high temperatures. Further aspects of the present invention relate to the use of corresponding catalysts for producing polymers by means of ring-opening metathesis polymerization and to methods for producing corresponding polymers, in which the polymerization is started by heating the reaction mixture.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatoren gemäß den Formeln I und II für die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP), bei denen A1 für NR<sub>2</sub>, A2 für CR<sub>2</sub>R<sub>2</sub>' oder NR<sub>2</sub>, A3 für N und C für ein Carben-Kohlenstoffatom steht. Die Katalysatoren sind insbesondere geeignet für die ringöffnende Metathesepolymerisation von Dicyclopentadien, da sie sich durch eine günstige Stabilität und Latenz auszeichnen, so dass sie erst bei erhöhter Temperatur mit den Dicyclopentadien-Monomeren reagieren. Weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung betreffen die Verwendung entsprechender Katalysatoren für die Herstellung von Polymeren durch die Ring öffnende Metathesepolymerisation sowie Verfahren zur Herstellung entsprechender Polymere, bei denen die Polymerisation durch Erwärmen des Reaktionsgemischs gestartet wird.



5

10

---

Latente Katalysatoren mit Chelatliganden zur Polymerisation von Dicyclopentadien (DCPD)

---

15

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft latente Katalysatoren mit Chelatliganden auf Basis von Molybdänkomplexen zur Polymerisation von Dicyclopentadien (DCPD). Weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung betreffen die Verwendung dieser Katalysatoren zur Herstellung von Polymeren wie Polydicyclopentadienen sowie Verfahren zur Herstellung entsprechender Polymere durch Metathesepolymerisation.

25

### Stand der Technik

Poly(dicyclopentadien) (Poly-DCPD) ist ein polymerer Wirkstoff, welcher sich durch eine gute Chemikalienbeständigkeit, eine hohe Glasstemperatur von mehr als 130°C sowie eine hohe Korrosionsresistenz auszeichnet. Ein weiterer Vorteil von Poly-DCPD besteht darin, dass dieses Material durch Oxidation der Oberfläche nach der Polymerisation lackier- bzw. beschichtbar ist, ohne dass zuvor ein Primer auf das Material aufgebracht oder das Material anderweitig chemisch vorbehandelt werden muss. Ein wesentlicher Vorteil von Poly-DCPD gegenüber herkömmlichen Duroplasten, wie Polyestern und Polyepoxiden, besteht darin, dass Letzere relativ spröde sind, so dass, um die Zähigkeit dieser Materialien zu verbessern, Additive, wie Gummi oder Thermoplastpartikel, zugegeben werden

müssen. Dies führt jedoch zu einer Erhöhung der Produktionskosten und einer Verkomplizierung des Polymerisationsprozesses und hat negative Auswirkungen auf die Lösungsmittelbeständigkeit, das Kriechverhalten und den Elastizitätsmodul. Im Gegensatz dazu weist Poly-DCPD auch ohne zusätzliche Additive sehr gute Schlagfestigkeiten und -zähigkeiten, insbesondere eine günstige Kerbschlagzähigkeit, auf. Diese Eigenschaften, kombiniert mit einer hohen Steifigkeit, machen Poly-DCPD zu einem äußerst leistungsfähigen Duroplasten. In letzter Zeit wird Poly-DCPD besonders zur Herstellung großer Werkstücke, wie Karosserieteilen für Traktoren und Lastkraftwagen, oder für die Ummantelung von industriellen Elektrolysezellen eingesetzt.

Nach den Verfahren des Standes der Technik wird DCPD mit Hilfe der ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP) zu Poly-DCPD umgesetzt, beispielsweise durch das *reaction injection molding* (Reaktions-Injektionsformen). Dabei wird ein Reaktionsgemisch aus zwei Komponenten, von denen der wesentliche Anteil aus endo-DCPD besteht, in einer Vorkammer gemischt und anschließend schnell in die Form überführt, um dort unter Erwärmung vollständig auszuhärten.

Problematisch bei den derzeit verwendeten Verfahren ist allerdings eine ungünstig hohe Reaktivität des Katalysators, der, in Kombination mit der hohen Reaktivität des DCPD-Monomers, die Polymerisation nur schwer kontrollierbar macht. Insbesondere muss während der Polymerisation ein sehr enges Zeitfenster eingehalten werden, so dass es nicht immer möglich ist, eine gleichmäßige Mischung zu erzeugen und diese, insbesondere bei dünnen Formkörpern, gleichmäßig in der Form zu verteilen.

Ein gegenwärtig für die Herstellung eines Kunststoffes mit dem Namen Proxima<sup>®</sup> (auf Basis von DCPD) verwendetes Katalysatorensystem beruht auf einem konventionellen Grubbs-Katalysator. Für dieses Produkt ist allerdings die genaue Zusammensetzung der für den Kunststoff verwendeten Komponente nicht bekannt.

Andere eingesetzte Katalysatorsysteme sind in ihrer Struktur wenig definiert. So wird für den kommerziellen Kunststoff Telene<sup>®</sup> Tetrakis(tridodecylammonium)-octamolybdat als Bestandteil der DCPD-haltigen Komponente 1 und Ethylaluminiumdichlorid mit Propanol und Tetrachlorsilan als Bestandteil der

DCPD-haltigen Komponente 2 des Katalysatorsystems verwendet. Bei dem unter dem Handelsnamen Metton® vertriebenen Poly-DCPD sind Wolfram(IV)chlorid und Wolfram(IV)oxytetrachlorid mit Nonylphenol Teil der Komponente 1, während Ethylaluminiumchlorid als Cokatalysator der zweiten Komponente verwendet wird.

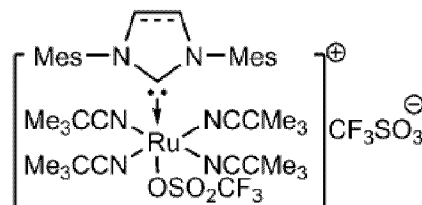
5

Neben verschiedenen Additiven und Füllstoffen wird zudem häufig eine Lewis-Base zugegeben. Diese verzögert die Reaktion um eine kurze Zeit, um eine homogene Mischung der Komponenten und vor dem Aushärten des Polymers ein Füllen der Form zu ermöglichen. Die Verzögerung der Polymerisation ist aufgrund der hochreaktiven Katalysatoren aber eine Herausforderung in der Prozessführung, so dass, insbesondere für die Herstellung größerer Bauteile, eine exakte Steuerung der Reaktion durch latente Katalysatoren von Vorteil wäre.

10

Für die Herstellung von Poly-DCPD wurden darüber hinaus Ruthenium-basierte Katalysatoren vorgeschlagen, die gezielt aktiviert werden können. So wurde von M.R. Buchmeiser et al. (Chemistry – A European Journal, 2010, 16, 12928-12934) ein Katalysator vorgeschlagen, der erst durch Aktivierung mit UV-Licht in der Metathese von DCPD aktiv ist.

15



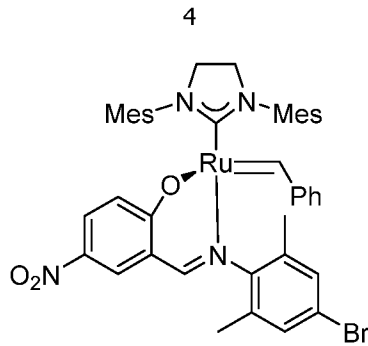
20

Die Lichtaktivierung erlaubt zwar eine gezielte Initiierung der Polymerisation, sie eignet sich aber vor allem für die Modifizierung und Funktionalisierung von Oberflächen, da hier eine Aktivierung mit Licht unproblematisch möglich ist, wenn dünne Beschichtung erzeugt werden sollen. Für die technische Produktion von massiveren Bauteilen sind licht-aktivierte Katalysatoren hingegen weniger geeignet.

25

Verpoort et al. beschreiben in J. of Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48, p. 302-310 Rutheniumkatalysatoren gemäß der unten dargestellten Formel, die bei Raumtemperatur gegenüber DCPD inaktiv sind, aber durch Zugabe von HCl als Cokatalysator aktiviert werden können.

30



Eine Säureaktivierung würde den Einsatz dieser Katalysatoren im Zweikomponentensystem des "reaction injection molding" erlauben. Ein Problem bei diesem Katalysatorsystem besteht jedoch darin, dass das Reaktionsgemisch nach dem Mischen der Komponenten relativ schnell aushärtet, so dass eine schnelle Verarbeitung mit den damit verbundenen Fehlerquellen erforderlich ist.

Eine Strategie zur Herstellung eines thermisch latenten Katalysator bestand in der Literatur darin, einen chelatisierenden Alkyldenliganden in Grubbs-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation einzuführen, wobei die chelatisierende Funktion durch einen Pyridyl-, Imin- oder Alkoxyrest bereitgestellt wird. Bei Erhöhung der Temperatur löst sich diese chelatisierende Funktion vom Metallzentrum und verliert nach dem ersten Metathesezyklus die inhibierende Wirkung, was eine Verzögerung der Initiationsrate bei Raumtemperatur ermöglicht.

Ein noch weiterer Ansatz bestand darin, die Dissoziation eines Phosphanliganden, die den Komplex im Normalfall aktiviert, zu inhibieren. Hafner et al. konnten hierzu mit einem Aren-Ruthenium-Katalysator einen Initiator für die lösemittelfreie ROMP von DCPD bei erhöhter Temperatur entwickeln, der im Monomer bei Raumtemperatur über längere Zeit gelagert werden kann (A. Hafner et al., Angew. Chem. Int. Ed., 1997, 36, 2121-2124). Dieser Katalysator ermöglichte jedoch keine ausreichend schnellen Härtingszeiten.

Ein zusätzliches Problem der aus dem Stand der Technik für die Polymerisierung von DCPD über ROMP beschriebenen Katalysatoren besteht darin, dass die thermische Latenz meist auf einen relativ kurzen Zeitraum begrenzt ist. Vor diesem Hintergrund war es das Ziel der vorliegenden Erfindung, einen möglichst einfachen latenten, thermisch aktivierbaren Katalysator für die ROMP, insbesondere von DCPD vorzuschlagen, der eine einfache Prozessführung auf Basis eines Einkomponentensystems, das alle Komponenten, d.h. Katalysator und

Monomer (z.B. DCPD) enthält, erlaubt. Ein entsprechendes Einkomponentensystem sollte auch eine ausreichende Lagerfähigkeit ("Topfzeit") aufweisen, innerhalb der es zu keiner nennenswerten Polymerisation und damit zu keiner Änderung in der Viskosität kommt. Dennoch sollte der Katalysator bei

5 Aktivierung eine ausreichend hohe Aktivität entfalten, damit in kurzer Zeit ein ausgehärtetes Polymer erhalten werden kann.

Ein weiteres Problem vieler bisher bekannter Katalysatoren zur Polymerisation von DCPD besteht in ihrer verhältnismäßig geringen Stabilität gegenüber

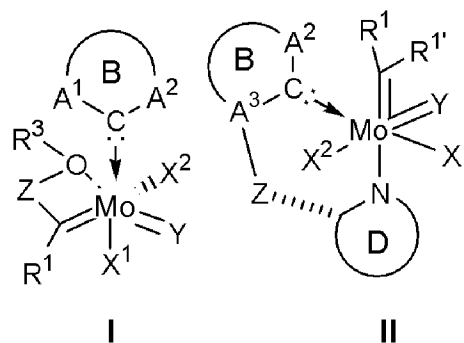
10 Luftsauerstoff. Ziel der vorliegenden Erfindung war es daher auch, Katalysatoren für die Polymerisation von DCPD vorzuschlagen, die sich durch eine gute Stabilität gegenüber Luftsauerstoff auszeichnen

Während aufgrund des hohen Preises von Ruthenium und seiner Toxizität

15 Katalysatoren auf Basis von Molybdän oder Wolfram als besonders geeignet erscheinen, ist derzeit für die ROMP noch kein geeigneter thermisch aktivierbarer Katalysator bekannt.

Beschreibung der Erfindung

Überraschend wurde gefunden, dass die vorstehend erwähnten Aufgaben durch Katalysatoren gelöst werden können, wie sie durch Anspruch 1 angegeben werden. Demzufolge betrifft ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung einen Katalysator gemäß der allgemeinen Formel I oder II



der dadurch gekennzeichnet ist, dass A<sup>1</sup> für NR<sup>2</sup>, A<sup>2</sup> für CR<sup>2</sup>R<sup>2'</sup> oder NR<sup>2</sup> steht, A<sup>3</sup> für N steht,

C für ein Carben-Kohlenstoffatom steht,

der Ring B ein unsubstituierter oder ein ein- oder mehrfach substituierter 5- bis 7-gliedriger Ring ist, der neben A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> bzw. A<sup>3</sup> mindestens ein weiteres

5 Heteroatom in Form von Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann und dessen Substituenten die für R<sup>2</sup> beschriebene Bedeutung haben können,

der Ring D ein unsubstituierter oder ein ein- oder mehrfach substituierter 5- bis 7-gliedriger, bevorzugt ein 6-gliedriger, Ring ist, der neben N ein oder mehrere

10 weitere Heteroatome in Form von Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff und oder Schwefel enthalten kann, und bevorzugt aromatisch ist,

R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup> und R<sup>3</sup>, unabhängig voneinander, für H, einen linearen, teilcyclischen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-, einen linearen, teilcyclischen oder verzweigten C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-

15 Alkenyl-, einen C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl-, einen linearen, teilcyclischen oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>-Polyoxaalkyl-, einen C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl- oder -Heteroaryl-Rest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-

Aryloxy-, einen linearen, teilcyclischen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Perfluoralkyl-, einen linearen, teilcyclischen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Perchloralkyl-, einen linearen, teilcyclischen oder verzweigten teilfluorierten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-,

20 insbesondere einen teilfluorierten C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkyl-, einen linearen, teilcyclischen oder verzweigten teilchlorierten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-, einen per- oder teilfluorierten C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-, einen per- oder teilchlorierten C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-Rest steht, und, wenn A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> jeweils für NR<sup>2</sup> stehen, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein kann, wobei die C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl- oder -Heteroaryl-Reste und C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryloxyreste mit einem oder mehreren

25 linearen, teilcyclischen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylresten, substituiert sein können,

X<sup>1</sup> bzw. X<sup>2</sup> in Formeln I bis II gleich oder verschieden sind und aus der Gruppe umfassend C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Carboxylate, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxide, fluorierte C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkoxide, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>

30 mono- oder polyhalogenierte Carboxylate, un-, ein- oder mehrfach substituierte C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Mono-, Bi- oder Terphenolate, Trifluormethansulfonat, Trifluoracetat, Chlorid, Bromid oder Iodid, ausgewählt sind, wobei die Substituenten an den Mono-, Bi- oder Terphenolaten neben Halogen die gleiche Bedeutung haben können wie R<sup>2</sup>,

35

Y ein N-Adamantyl-, ein N-*tert*-Butyl oder ein C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-N-Aryl-Rest, insbesondere ein C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-N-Aryl-Rest, ist, wobei der Aryl-Rest ein- oder mehrfach mit Halogen,

einem linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl-, einem linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyloxy- und/oder einem unsubstituierten oder substituierten Phenyl-Rest substituiert sein kann, dessen Substituenten die gleiche Bedeutung haben wie R<sup>2</sup>, Z eine lineare, teilcyclische oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen-, eine lineare, 5 teilcyclische oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylenoxy-, eine lineare, teilcyclische oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen- NR<sup>2</sup>-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylenoxy-, eine per- oder teilfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenoxy-, eine per- oder teilchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenoxy-, eine per- oder teilbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenoxy-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen- NR<sup>2</sup>-, eine per- oder teilfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen- NR<sup>2</sup>-, eine per- oder teilchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen- NR<sup>2</sup>-, eine per- oder teilbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen- NR<sup>2</sup>-, eine per- oder teilfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen- PR<sup>2</sup>-, eine per- oder teilchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen- PR<sup>2</sup>-, eine per- oder teilbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen- PR<sup>2</sup>-, ist 10 15

R<sup>1</sup> und R<sup>1</sup> in den Formeln I bis II, unabhängig voneinander, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Rest sind, insbesondere eine lineare oder 20 verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl-Gruppe, oder eine unsubstituierte oder ein- oder mehrfach substituierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-Gruppe, wobei die Substituenten die für R<sup>2</sup> genannten Bedeutungen haben.

Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Katalysatoren zur Herstellung 25 von Polymeren durch ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP), ein Verfahren zur Herstellung von entsprechenden Polymeren sowie Polydicyclopentadien, das nach einem entsprechenden Verfahren hergestellt wird. Bevorzugte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Katalysatoren ergeben sich aus den Ansprüchen 2 bis 9, während der Anspruch 11 eine bevorzugte 30 Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Verwendungslehre und die Ansprüche 13 bis 15 bevorzugte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Verfahrenslehre darstellen.

Die vorstehend angegebenen Katalysatoren sind in Bezug auf die ringöffnende 35 Metathesepolymerisation "latent", d.h. dass sie bei Umgebungstemperatur (25°C) ohne externe Stimulierung keine Metathesepolymerisation initiieren. Die Stimulation der Katalysatoren erfolgt in der Regel durch Erhitzen des Katalysators

in Mischung mit dem zu polymerisierende Monomer/Monomeren. Wenn im Rahmen dieser Erfindung daher von einem "latenten Katalysator" oder einem "Katalysator mit latenter Wirkung" die Rede ist, so ist dies so zu verstehen, dass der Katalysator die Eigenschaft der Latenz von Natur aus aufweist, ohne dass  
5 hierzu irgendwelche Modifikationen erforderlich sind. Die Angabe "Katalysator gemäß der Formel I oder II" ist demzufolge äquivalent zur Angabe "latenter Katalysator gemäß der Formel I oder II" und "Katalysator gemäß der Formel I oder II mit latenter Wirkung".

10 Für die erfindungsgemäßen Carbenkomplexe der allgemeinen Formeln I und II ist es bevorzugt, wenn die für die Substituenten  $R_2$  und  $R_2'$  erwähnte lineare, teilcyclische oder verzweigte  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylgruppe als  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, bevorzugt als  $C_1$ - $C_7$ -Alkylgruppe, und insbesondere als  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, vorliegt. Besonders geeignet sind Methyl-, Ethyl- und Propylgruppen.

15

Die lineare, teilcyclische oder verzweigte  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkenylgruppe liegt zweckmäßigerweise in Form einer  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, insbesondere in Form einer  $C_2$ - $C_7$ -Alkenylgruppe und bevorzugt in Form von Butenyl oder Hexenyl vor. Für die  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkylgruppe ist es bevorzugt, wenn diese in Form einer  $C_3$ - $C_6$ -  
20 Cycloalkylgruppe vorliegt. Als geeignete Gruppen sind in diesem Zusammenhang Cyclopentyl und Cyclohexyl zu nennen. Fall es sich bei dem Substituenten  $R^2$  oder  $R^2'$  um einen linearen, teilcyclischen oder verzweigten  $C_6$ - $C_{100}$ -Polyoxaalkyl-Rest handelt, ist es vorteilhaft, wenn dieser in Form eines  $C_6$ - $C_{30}$ -Polyoxaalkyl-Rests und insbesondere in Form eines  $C_6$ - $C_{15}$ -Polyoxaalkyl-Rests vorliegt. Geeignete  
25 Reste sind z.B. Methoxyethyl oder Methoxyethoxy.

Der substituierte oder unsubstituierte  $C_5$ - $C_{14}$ -Aryl- oder -Heteroarylrest liegt bevorzugt in Form eines  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl- oder -Heteroarylrests, insbesondere eines  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl- oder -Heteroaryl-Rests vor. In diesem Zusammenhang haben sich  
30 Phenyl-, Naphtyl- oder Ferrocenylreste als besonders geeignet herausgestellt.

Als substituierte oder unsubstituierte  $C_5$ - $C_{14}$ -Aryloxyreste sind  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryloxy-Reste und insbesondere  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxy-Reste bevorzugt. Besonders geeignete unsubstituierte Aryloxyreste sind Phenyloxy oder Naphtyloxy.

35

Der lineare, teilcyclische oder verzweigte  $C_1$ - $C_{18}$ -perfluorierten Alkyl-Rest liegt insbesondere in Form eines  $C_1$ - $C_{10}$ -perfluorierten Alkyl-Rests, bevorzugt in Form

eines C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-perfluorierten Alkyl-Rests, und besonders bevorzugt in Form eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Perfluoroalkyl-Restes vor, wobei Trifluormethyl als Rest am meisten bevorzugt ist.

- 5 Ebenso liegt der lineare, teilcyclische oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-perchlorierte Alkyl-Rest, insbesondere in Form eines C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-perchlorierten Alkyl-Rests, bevorzugt in Form eines C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-perchlorierten Alkyl-Rests und besonders bevorzugt in Form eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Perchloralkyl-Restes vor, wobei Trichlormethyl als Rest am meisten bevorzugt ist.

10

Der lineare, teilcyclische oder verzweigte teilfluorierte C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-Rest liegt bevorzugt als teilfluorierter C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-Rest, und insbesondere als teilfluorierter C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkyl-Rest vor. Ein Beispiel für einen solchen Rest ist Trifluorethyl.

- 15 Der lineare, teilcyclische oder verzweigte teilchlorierte C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-Rest liegt bevorzugt als teilchlorierter C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-Rest und insbesondere als teilchlorierter C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkyl-Rest vor. Ein Beispiel für einen solchen Rest ist Trichlorethyl.

- 20 Der perfluorierte C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-Rest liegt insbesondere als perfluorierter C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-Rest, bevorzugt als perfluorierter C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-Rest und besonders bevorzugt in Form eines Pentafluorophenylrests vor.

- 25 Ebenso liegt der teilfluorierte C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-Rest insbesondere als teilfluorierter C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-Rest, bevorzugt als teilfluorierter C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-Rest und besonders bevorzugt in Form von Fluorophenyl vor.

- 30 Der perchlorierte C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-Rest liegt insbesondere als perchlorierter C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-Rest, bevorzugt als perchlorierter C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-Rest und besonders bevorzugt in Form eines Pentachlorophenylrests vor.

- Ebenso liegt der teilchlorierte C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-Rest insbesondere als teilchlorierter C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-Rest, bevorzugt als teilchlorierter C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-Rest und besonders bevorzugt in Form von Chlorophenyl vor.

- 35 In einer bevorzugten Ausführungsform können die vorstehend angegebenen C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl- oder -Heteroaryl-Reste und C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryloxyreste mit einem oder

mehreren linearen, teilcyclischen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylresten, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylresten, substituiert sein.

5 Wenn A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> jeweils für NR<sup>2</sup> stehen, können die Reste R<sup>2</sup> und R<sup>2'</sup> gleich oder verschieden sein.

Generell gilt es als bevorzugt für den Substituenten R<sup>2</sup>, sofern er direkt an einen der Substituenten A<sup>1</sup> oder A<sup>2</sup> gebunden ist, dass er ein von Wasserstoff verschiedener Substituent ist.

10

Für den Fall, dass R<sup>2</sup> und R<sup>2'</sup> zusammen eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-Gruppe bilden, liegt diese bevorzugt als C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkyl-Gruppe und besonders bevorzugt in Form einer Butyl- oder Pentylgruppe vor.

15 R<sup>3</sup> ist im Kontext der vorliegenden Erfindung bevorzugt ein per-, teil- oder unhalogenerter Alkylrest, wobei unhalogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylreste, insbesondere unhalogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste als weiter bevorzugt gelten. Meist bevorzugt ist R<sup>3</sup> ein Methylrest.

20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht A<sup>1</sup> für NR<sup>2</sup>, während A<sup>2</sup> für NR<sup>2</sup> oder CR<sup>2</sup>R<sup>2'</sup> und bevorzugt für NR<sup>2</sup> steht.

Bei dem Ring B handelt es sich um einen heterocyclischen 5- bis 7-gliedrigen Ring, der in direkter Nachbarschaft zum carbenoiden Kohlenstoff (d.h. dem  
25 Kohlenstoffatom, das in Form eines Carbens vorliegt) mindestens ein Stickstoffatom sowie weiterhin entweder ein weiteres Stickstoffatom oder quartäres Kohlenstoffatom aufweist. Zusätzlich kann der heterozyklische 5- bis 7-gliedrige Ring mindestens ein weiteres Heteroatom aufweisen, bei dem es sich um ein Stickstoff-, Phosphor-, Sauerstoff- oder Schwefelatom handeln kann. Die  
30 Stickstoffatome bzw. Phosphoratome sind in diesem Fall in eine Doppelbindung eingebunden oder weisen einen Substituenten R<sup>2</sup> auf, der nicht in Form von Wasserstoff vorliegt, so dass es sich bei den Stickstoff- oder Phosphoratomen im Ring B um tertiäre Amine bzw. Phosphine handelt.

35 Zudem kann der heterocyclische Ring B substituiert sein, zum Beispiel mit Phenyl oder mit einem weiteren vorzugsweise aromatischen Ring ein bicyclisches oder polycyclisches System bilden. So kann es sich bei dem Ring B beispielsweise um

einen benzannelierten, naphthannelierten, Phenanthren- oder Anthrachinon-annelierten 5- bis 7-gliedrigen Ring handeln.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich als besonders zweckmäßig erwiesen, wenn der Ring B ein aus der Gruppe, umfassend Imidazol-2-yliden, 1,2,3-Triazol-5-yliden, 1,2,4-Triazol-3-yliden oder 1,2,3,4-Tetrazol-5-yliden ausgewählter Heterocyclus ist. Von diesen sind wiederum Imidazol-2-yliden, 1,2,3-Triazol-5-yliden und 1,2,4-Tetrazol-3-yliden bevorzugt; meist bevorzugt ist als Ring B Imidazol-2-yliden.

Für den Ring B ist es weiterhin bevorzugt, wenn der Ring ein- oder mehrfach substituiert ist und einen oder mehrere Substituenten aufweist, die ausgewählt sind aus linearen, teilcyclischen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylresten und C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl- oder Heteroarylresten und C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryloxyresten, die mit einem oder mehreren linearen, teilcyclischen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylresten, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylresten, substituiert sind. Als besonders bevorzugte Ringe B gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein 1-Mesitylen-3-picolylimidazol-2-ylidenrest und ein 1,3-Bismesitylenimidazol-2-ylidenrest.

Bei dem Ring D handelt es sich um einen heterocyclischen 5- bis 7-gliedrigen Ring, der neben N ein oder mehrere Heteroatome in Form von Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann. Enthält der Ring D weitere Heteroatome so sind Stickstoff und Sauerstoff bevorzugt, Stickstoff ist meist bevorzugt. Es ist aber auch möglich, und kann als bevorzugt angesehen werden, wenn der Ring D neben dem das Molybdän koordinierenden N Atom keine weiteren Heteroatome enthält.

Der Ring D kann aliphatisch oder aromatisch sein, wobei aromatisch bevorzugt ist. Alternativ oder zusätzlich ist es bevorzugt, wenn der Ring D ein 5- bis 6-gliedriger Ring, weiter bevorzugt ein 6-gliedriger Ring ist. Meist bevorzugt handelt es sich bei dem Ring D um einen Pyridylring.

Bei dem Metall in dem Katalysator handelt es sich um Molybdän.

Liegt mindestens einer der beiden Substituenten X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> in Form eines C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Carboxylats vor, so ist es bevorzugt, wenn es sich dabei um ein C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Carboxylat

handelt. Als besonders geeignete Carboxylate sind Acetat, Propionat und Benzoat zu nennen.

5 Liegt mindestens einer der beiden Substituenten  $X^1$  und  $X^2$  in Form eines  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxids vor, so ist es bevorzugt, wenn es sich dabei um ein  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxid handelt. Als besonders geeignete Alkoxide sind das 2-Propoxid und das *tert*-Butoxid zu nennen.

10 Liegt mindestens einer der beiden Substituenten  $X^1$  und  $X^2$  in Form eines fluorierten  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxids vor, so ist es bevorzugt, wenn es sich dabei um ein fluoriertes  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxid handelt. Als besonders geeignete fluorierten Alkoxide sind das Hexafluoro-2-propoxid und ein Hexafluoro-*tert*-butoxid zu nennen.

15 Liegt mindestens einer der beiden Substituenten  $X^1$  und  $X^2$  in Form eines mono- oder polyhalogenierten  $C_1$ - $C_{18}$ -Carboxylats vor, so ist es bevorzugt, wenn es sich dabei um ein mono- oder polyhalogeniertes  $C_1$ - $C_8$ -Carboxylat handelt. Als besonders geeignete mono- oder polyhalogenierte  $C_1$ - $C_{18}$ -Carboxylate sind Trichloracetat, Trifluoracetat, Pentafluoropropionat, Heptafluorobutyrat, und Pentafluorobenzoat zu nennen.

20 Bevorzugte un-, ein- oder mehrfach substituierte Mono-, Bi- oder Terphenolate sind das 2,6-Diphenylphenolat, 2',2'',6',6''-Tetrakis(2-propyl)-2,6-diphenylphenolat und das 2',2'',6',6''-Tetramethyl-2,6-diphenylphenolat.

25 Für die Substituenten  $X^1$  und  $X^2$  können Substituenten, wie fluorierte und nicht fluorierte  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxide, insbesondere in Form von  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxiden, verwendet werden. Besonders geeignete Alkoxide sind Ethanolat, 2-Propanolat, *tert*-Butanolat, Hexafluoro-2-propoxid oder Hexafluoro-*tert*-butanolat. Meist bevorzugt sind  $X^1$  bzw.  $X^2$  in Formeln I bis II aus  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxiden, insbesondere aus  $C_1$ - $C_7$ -  
30 Alkoxiden, und Trifluormethansulfonat ausgewählt.

Als Substituent Y kommen die im vorstehenden bezeichneten Substituenten in Betracht. Für bevorzugte Ausführungsformen dieser Substituenten gilt Folgendes:

35 Der  $C_6$ - $C_{14}$ -N-Aryl-Rest liegt bevorzugt in Form eines  $C_6$ - $C_{10}$ -N-Aryl-Rests vor, wobei der Aryl-Rest ein- oder mehrfach mit Halogen,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl-Resten, insbesondere  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl-Resten,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyloxy-Resten, insbesondere  $C_1$ - $C_8$ -

Alkyloxy-Resten, wobei Methoxy- oder 2-Propoxy-Gruppen besonders bevorzugt sind, oder einem unsubstituierten oder substituierten Phenyl-Rest, dessen Substituenten die gleiche Bedeutung haben können wie für  $R^2$  angegeben, substituiert sein kann.

5

Als besonders bevorzugte Substituenten Y sind insbesondere 2,6- und 3,5-disubstituierte N-Arylreste, vorzugsweise in Form von N-Phenyl-Resten, zu nennen, bei denen die Substituenten bevorzugt als Alkylreste, wie *tert*-Butyl, *iso*-Propyl oder Methyl, oder als Halogene, wie Chlor, Fluor oder Brom oder  
10 Gemischen davon, vorliegen. Weiterhin bevorzugte Substituenten Y sind N-Alkylreste, bei denen das Kohlenstoffatom in direkter Nachbarschaft zum Stickstoff ein quartäres Kohlenstoffatom ist. Beispiele solcher N-Alkylreste sind der N-*tert*-Butyl- oder der N-Adamantyl-Rest. Besonders bevorzugte Substituenten Y sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung der N-2,6-Dimethylphenyl-, der N-  
15 3,5-Dimethylphenyl-, der 2,6-Bis(2-propyl)phenyl-, der Pentafluorophenyl-, der N-2,6-Dichlorphenyl-, der 2-*tert*-Butylphenyl-, der N-*tert*-Butyl- sowie der N-Adamantyl-Rest.

Für bevorzugte Ausgestaltungen des Substituenten Z gilt Folgendes:

20

- die lineare, teilcyclische oder verzweigte  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylenoxy-Gruppe ist bevorzugt eine  $C_1$ - $C_3$ -Alkylenoxy-Gruppe und insbesondere eine Ethylenoxy-Gruppe;
- 25 - die lineare, teilcyclische oder verzweigte  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylenthio-Gruppe ist bevorzugt eine  $C_1$ - $C_3$ -Alkylenthio-Gruppe und insbesondere eine Ethylenthio-Gruppe;
- die lineare, teilzyklische oder verzweigte  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylen- $NR^2$ -Gruppe ist  
30 bevorzugt eine  $C_1$ - $C_3$ -Alkylen- $NR^2$ -Gruppe und insbesondere eine Ethylen- $NR^2$ -Gruppe;
- die  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylen-Gruppe ist bevorzugt eine Phenylengruppe und insbesondere eine Phenylengruppe, die über die 1- und 2-Position mit  
35  $C(R^1)=$  und dem Sauerstoffatom in der Formel I, bzw.  $A^3$  und dem Ring D in der Formel II verbunden ist,

- die C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenoxy-Gruppe ist bevorzugt eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylenoxy-Gruppe, und insbesondere eine 2-Phenylenoxylgruppe;
- 5 - die perfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenoxy-Gruppe ist bevorzugt eine perfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylenoxy-Gruppe und insbesondere eine Tetrafluorphenyl-2-enoxylgruppe;
- die teilfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenoxy-Gruppe ist bevorzugt eine teilfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylenoxy-Gruppe und insbesondere eine Fluorphenyl-2-enoxylgruppe;
- 10 - die perchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenoxy-Gruppe ist bevorzugt eine perchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylenoxy-Gruppe und insbesondere eine Tetrachlorphenyl-2-enoxylgruppe;
- 15 - die teilchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenoxy-Gruppe ist bevorzugt eine teilchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylenoxy-Gruppe und insbesondere eine Chlorphenyl-2-enoxylgruppe;
- die perbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenoxy-Gruppe ist bevorzugt eine perbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylenoxy-Gruppe und insbesondere eine Tetrabromphenyl-2-enoxylgruppe;
- 20 - die teilbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenoxy-Gruppe ist bevorzugt eine teilbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylenoxy-Gruppe und insbesondere eine Bromphenyl-2-enoxylgruppe;
- 25 - die C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenthio-Gruppe ist bevorzugt eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylenthio-Gruppe und insbesondere eine 2-Phenylen-thiogruppe;
- 30 - die perfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenthio-Gruppe ist bevorzugt eine perfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylenthio-Gruppe und insbesondere eine Tetrafluorphenyl-2-en-thiogruppe;
- die teilfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenthio-Gruppe ist bevorzugt eine teilfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylenthio-Gruppe und insbesondere eine Fluorphenyl-2-en-thiogruppe;
- 35

- die perbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenthio-Gruppe ist bevorzugt eine perbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylenthio-Gruppe und insbesondere eine Tetrabromphenyl-2-enthio-Gruppe;
- 5 - die teilbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenthio-Gruppe ist bevorzugt eine teilbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylenthio-Gruppe und insbesondere eine Bromphenyl-2-enthio-Gruppe;
- die perchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenthio-Gruppe ist bevorzugt eine perchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylenthio-Gruppe und insbesondere eine Tetrachlorphenyl-2-enthio-Gruppe;
- 10 - die teilchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenthio-Gruppe ist bevorzugt eine teilchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylenthio-Gruppe und insbesondere eine Chlorphenyl-2-enthio-Gruppe;
- 15 - die C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-Gruppe ist bevorzugt eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-Gruppe und insbesondere eine N-Methylphenyl-2-en- oder N-Ethylphenyl-2-Gruppe;
- 20 - die perfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-Gruppe ist bevorzugt eine perfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-Gruppe und insbesondere eine N-Methyltetrafluorophenyl-2-en- oder N-Ethyltetrafluorophenyl-2-Gruppe;
- 25 - die teilfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-Gruppe ist bevorzugt eine teilfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-Gruppe und insbesondere eine N-Methylfluorophenyl-2-en- oder N-Ethylfluorophenyl-2-Gruppe;
- die perchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-Gruppe ist bevorzugt eine perchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-Gruppe und insbesondere eine N-Methyltetrachlorophenyl-2-en- oder N-Ethyltetrachlorophenyl-2-Gruppe;
- 30 - die teilchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-Gruppe ist bevorzugt eine teilchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-Gruppe und insbesondere eine N-Methylchlorophenyl-2-en- oder N-Ethylchlorophenyl-2-Gruppe;
- 35 - die teilchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-Gruppe ist bevorzugt eine teilchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-Gruppe und insbesondere eine N-Methylchlorophenyl-2-en- oder N-Ethylchlorophenyl-2-Gruppe;

- die perbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-Gruppe ist bevorzugt eine perbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>- Arylen-NR<sup>2</sup>-Gruppe und insbesondere eine N-Methyltetrabromphenyl-2-en- oder N-Ethyltetrabromphenyl-2-engruppe;
- 5 - die teilbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-Gruppe ist bevorzugt eine teilbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-Gruppe und insbesondere eine N-Methylbromphenyl-2-en- oder N-Ethylbromphenyl-2-engruppe;
- die C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-PR<sup>2</sup>-Gruppe ist bevorzugt eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>- Arylen-PR<sup>2</sup>-Gruppe und insbesondere eine P-Methylphenyl-2-en-, P-Phenyl-phenyl-2-en- oder P-Ethylphenyl-2-engruppe;
- 10 - die perfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-PR<sup>2</sup>-Gruppe ist bevorzugt eine perfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen-PR<sup>2</sup>-Gruppe und insbesondere eine P-Methyltetrafluorophenyl-2-en-, Perfluoro-P-phenyl-phenyl-2-en- oder P-Ethyltetrafluorophenyl-2-engruppe;
- 15 - die teilfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-PR<sup>2</sup>-Gruppe ist bevorzugt eine teilfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen-PR<sup>2</sup>-Gruppe und insbesondere eine P-Methylfluorophenyl-2-en- oder P-Ethylfluorophenyl-2-engruppe;
- 20 - die perchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-PR<sup>2</sup>-Gruppe ist bevorzugt eine perchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen-PR<sup>2</sup>-Gruppe und insbesondere eine P-Methyltetrachlorophenyl-2-en- oder P-Ethyltetrachlorophenyl-2-engruppe;
- 25 - die teilchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-PR<sup>2</sup>-Gruppe ist bevorzugt eine teilchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen-PR<sup>2</sup>-Gruppe und insbesondere eine P-Methylchlorophenyl-2-en- oder P-Ethylchlorophenyl-2-engruppe;
- 30 - die perbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-PR<sup>2</sup>-Gruppe ist bevorzugt eine perbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen-PR<sup>2</sup>-Gruppe und insbesondere eine p-Methyltetrabromphenyl-2-en- oder P-Ethyltetrabromphenyl-2-engruppe;
- die teilbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-PR<sup>2</sup>-Gruppe ist bevorzugt eine teilbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen-PR<sup>2</sup>-Gruppe und insbesondere eine P-Methylbromphenyl-2-en- oder P-Ethylbromphenyl-2-engruppe.
- 35

Den Substituenten  $R^1$  und  $R^{1'}$  kommt im Rahmen der hier beschriebenen Katalysatoren die Aufgabe zu, ein Metallalkyliden zur Verfügung zu stellen, das einerseits stabil, andererseits jedoch auch ausreichend metatheseaktiv ist.

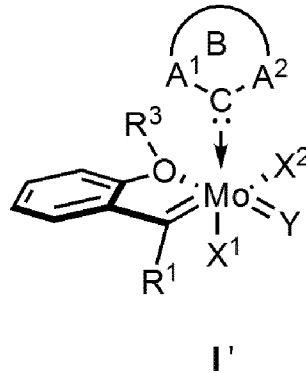
- Besonders geeignete Substituenten  $R^1$  und  $R^{1'}$  sind daher neben  $R^{1'} = H$  große Alkyl- oder Aryl-Reste, die eine gute sterische Abschirmung des Metallalkylidens gewährleisten. Demzufolge ist es bevorzugt, wenn  $R^1$  kein Wasserstoff ist, während  $R^{1'}$  ein Wasserstoffatom darstellt. Besonders zweckmäßig ist das Kohlenstoffatom in  $R^1$ , das in direkter Nachbarschaft zum Metallalkyliden steht, ein quartäres Kohlenstoffatom, das keinen Wasserstoff-Substituenten aufweist.
- Als Substituenten dieses quartären Kohlenstoffatoms kommen unter anderem auch die für die Substituenten  $R^2$  aufgeführten Reste in Betracht. Anhand dieser Vorgaben kann ein geeigneter Substituent  $R^1$  fachmännisch ausgewählt werden.

- Es hat sich insbesondere als vorteilhaft herausgestellt, wenn  $R^1$  in den Formeln I und II für *tert*-Butyl, ein unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, wie 2-(2-Propoxy)phen-1-yl, 2-Methoxyphen-1-yl, 2,4,5-Trimethoxyphenyl, oder Ferrocenyl oder  $CMe_2Ph$  steht, wobei die Substituenten am Phenyl die gleiche Bedeutung haben können für wie  $R^2$  angegeben, insbesondere aber 2-(2-Propoxy)- oder 2-Methoxy-Substituenten sein können. Zudem hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn als  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylgruppe eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe und als  $C_6$ - $C_{14}$ -Arylgruppe eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe herangezogen wird. Als besonders günstige  $R^1$  kann *tert*-Butyl, ein unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Ferrocenyl oder  $CMe_2Ph$  angegeben werden.

- Handelt es sich bei dem Katalysator um einen Komplex gemäß der Formel I, so ist es insbesondere bevorzugt, wenn Z ein Substituent mit zwei Atomen zwischen dem  $C(R^1)=$  und dem Sauerstoffatom in der Formel I ist, weiter bevorzugt ist es, wenn es sich bei dem Substituenten um einen Ring handelt, wobei es noch weiter bevorzugt ist wenn dieser Ring ein aliphatischer 5-Ring oder ein aromatischer 6-Ring ist. Am meisten ist es bevorzugt, wenn Z ein Phenylring ist, der über die 1- und 2-Position mit  $C(R^1)=$  und dem Sauerstoffatom in der Formel I verbunden ist. Der Substituent Z kann weitere Substituenten enthalten, er kann aber auch unsubstituiert sein.

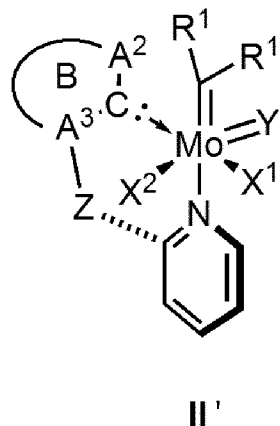
- In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Katalysator um einen Katalysator gemäß der Formel I':

18



Handelt es sich bei dem Katalysator um einen Komplex gemäß der Formel II, so ist es insbesondere bevorzugt, wenn Z ein Substituent mit einem Atom, bevorzugt ein C-Atom, zwischen A<sup>3</sup> und dem Ring D in der Formel II ist, weiter bevorzugt ist es, wenn es sich bei dem Substituenten um ein Methylen handelt. Der Substituent Z kann weitere Substituenten enthalten, er kann aber auch, wie bei einem Methylenrest unsubstituiert sein.

- 10 In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Katalysator um einen Katalysator gemäß der Formel II':



- 15 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung befasst sich, wie vorstehend bereits angedeutet, mit der Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators zur Herstellung von Polymeren durch eine Ring-öffnende Metathesepolymerisation (ROMP). Die so hergestellten Polymere können zum Beispiel als Matrixpolymere für Fasermatrixkomposite, als Kompatibilisierer oder Basispolymer für Fasern
- 20 verwendet werden. Bevorzugte Monomere zur Herstellung entsprechender Polymere beinhalten cyclische Olefine, wie Cyclobuten, Cyclopenten,

Dicyclopentadien, Cylohexen, Cyclohepten, cis-Cycloocten, Cyclooctatetraen, [2.3.0]-Bicyclohepten und Norbonen, sowie Derivate davon. Ein im Kontext der vorliegenden Erfindung besonders geeignetes Monomer ist Dicyclopentadien.

- 5 Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Katalysatoren besteht gemäß dem Vorstehenden darin, dass sie sich insbesondere gegenüber hochreaktiven Monomeren für die ROMP durch ihre Latenz auszeichnen, d.h. dass sie bei Umgebungstemperatur (25°C) gegenüber den Monomeren quasi nicht reaktiv sind, während ein Erhitzen des Reaktionsgemischs eine gezielt gesteuerte  
10 Polymerisation ermöglicht.

Da Dicyclopentadien im Rahmen der ROMP ein besonders reaktives Monomer darstellt und mit Ruthenium-basierten Katalysatoren in der Regel keine lagerstabilen Mischungen erhalten werden, betrifft ein besonders bevorzugter  
15 Aspekt der erfindungsgemäßen Verwendungslehre die Herstellung von Polydicyclopentadienen. Für dieses Monomer kommt die für die erfindungsgemäßen Katalysatoren festgestellte günstige Latenz mit besonderem Vorteil zum Tragen.

- 20 Demzufolge betrifft eine bevorzugte Verwendung die Verwendung der angegebenen Katalysatoren zur Herstellung von Polydicyclopentadien.

Einen besonders bevorzugten Aspekt dieser Verwendungslehre stellt die Herstellung von Dicyclopentadienen in Form einer Beschichtung dar, die, wie  
25 vorstehend erwähnt, den Vorteil einer direkten Bedruckbarkeit bei gleichzeitig gegebener hoher Schlagfestigkeit und -zähigkeit aufweist.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft, wie vorstehend erwähnt, ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren durch ringöffnende  
30 Metathesepolymerisation, das die folgenden Schritte umfasst:

- (i) Inkontaktbringen eines wie vorstehend angegebenen Katalysators mit einem eine oder mehrere Doppelbindungen enthaltenden cyclischen Monomer,
- 35 (ii) Erwärmen des Reaktionsgemisches auf eine Temperatur, die ausreichend ist, um die Polymerisierungsreaktion zu starten.

In Bezug auf dieses Verfahren ist es bevorzugt, wenn das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von mindestens 60°C, weiter bevorzugt von mindestens 80°C und meist bevorzugt von mindestens 100°C erwärmt wird. Andererseits sollte die Temperatur, auf die das Reaktionsgemisch erwärmt wird, nicht zu hoch sein, damit es nicht zu einer unerwünschten Zersetzung des Katalysators und/oder des Polymers kommen kann. Als zweckmäßige Maximaltemperatur kann in diesem Zusammenhang eine Temperatur von etwa 250°C und bevorzugt maximal 200°C angegeben werden.

Die Menge des Katalysators, der in der Verfahren einbezogen wird, ist nicht von kritischer Relevanz. Die Menge sollte aber einerseits hoch genug sein, dass die Polymerisation nach der Aktivierung für die technische Anwendung schnell genug abläuft. Andererseits sollte die Katalysatormenge aus Kostengesichtspunkten möglichst gering sein. Als geeignete Katalysatormenge kann ein Bereich von 0,0001 bis 5 mol% (bezogen auf die Molmenge des verwendeten Monomer/der verwendeten Monomere), insbesondere 0,001 bis 1 mol%, und besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 mol% angegeben werden.

Im Vorstehenden wurde bereits erwähnt, dass mit der erfindungsgemäßen Kombination von Katalysator und Monomer in einfacher und günstiger Weise Beschichtungen hergestellt werden können. Demzufolge wird das Reaktionsgemisch in einem bevorzugten Aspekt des vorstehend geschilderten Verfahrens vor dem Erwärmen in (ii) als Beschichtung auf ein Substrat aufgebracht. In Bezug auf die Art des Substrats bestehen keine relevanten Einschränkungen, d.h. es kann sich um ein Metall, einen Kunststoff oder auch ein anderes Substrat handeln, wobei Metall- und Kunststoffsubstrate als bevorzugt anzugeben sind.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft ausgestaltet sein, indem es als Reaktions-Injektionsformverfahren, Spritzpressverfahren oder Harzinjektionsverfahren ausgeführt wird. Die entsprechenden Verfahren und deren Durchführung sind dem Fachmann ohne Weiteres geläufig.

Ein letzter Aspekt des vorliegenden Verfahrens betrifft schließlich ein Polydicyclopentadien, das nach dem vorstehend geschilderten Verfahren hergestellt wird. Wie in den folgenden Beispielen gezeigt, zeichnen sich die mit einem solchen Verfahren hergestellten Polycyclopentadiene durch eine im

Vergleich zu mit klassischen Grubbs-Katalysatoren hergestellten Polycyclopentadienen geringere Quellbarkeit aus, was wiederum auf einen höheren Vernetzungsgrad schließen lässt. Daraus wiederum lassen sich grundsätzlich weitere günstige Materialeigenschaften wie z. B. eine höhere

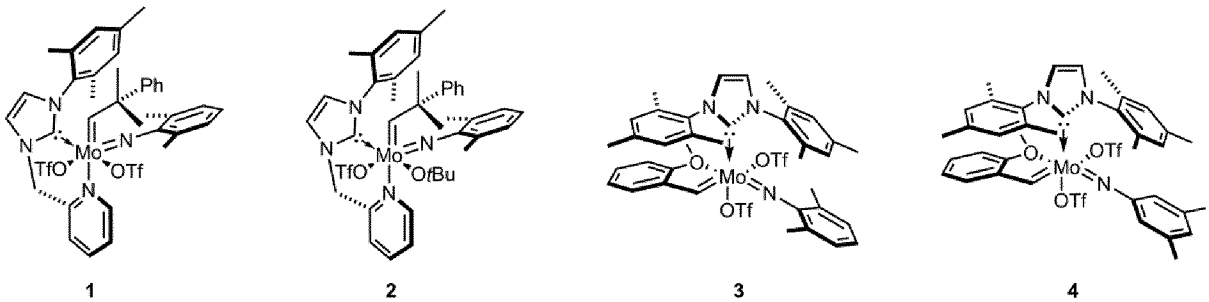
5 Festigkeit oder Formbeständigkeit ableiten. In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Polycyclopentadien ein Quellvermögen, bestimmt wie im Beispielparteil beschrieben, von 100 % oder weniger, weiter bevorzugt 50 % oder weniger, noch weiter bevorzugt 30 % oder weniger, noch weiter bevorzugt 10 % oder weniger und meist bevorzugt 2 % oder weniger auf.

10

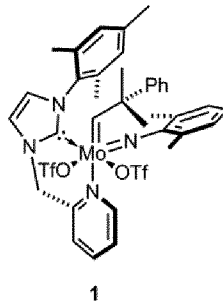
Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert werden.

### Beispiele

15 Übersicht der untersuchten Katalysatoren



### Beispiel 1: Herstellung von 1



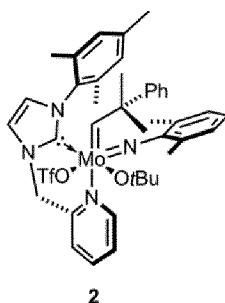
20

1-Mesityl-3-picolyl-imidazoliumbromid (429 mg, 1.2 mmol) wurde in Benzol gelöst und eine Lösung von KHMDS (239 mg, 1.2 mmol) in Benzol wurde zugegeben. Nach einer Stunde wurde die braun-rote Suspension über Celite gefiltert. Das Filtrat wurde langsam zu einer Lösung von  $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2\text{DME}$

25 (880 mg, 1.20 mmol) in Benzol zugegeben. Nach einigen Minuten wurde die Bildung eines gelben Niederschlags beobachtet. Nach zwei Stunden wurde das Produkt als

gelber Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und aus einer Mischung von Pentan und Dichlormethan kristallisiert. **1** wurde in 52% Ausbeute in der Form gelber Kristalle erhalten.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 14.36$  (s, 1H), 9.12 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz), 8.00 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.35$  Hz), 7.62 – 7.58 (m, 3H), 7.35 – 7.31 (m, 3H),  
 5 7.21- 7.17 (m, 2H), 7.14- 7.12 (m, 1H), 7.03 – 6.99 (m, 1H), 6.92- 6.89 (m, 3H), 6.49 (d, 2H), 5.58- 5.36 (m, 2H), 2.21 (s, 3H), 1.98 (br s, 6H), 1.75 (s, 3H), 1.62 (s, 6H), 1.41 (s, 3H) ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -77.26$  (s, 3F),  $-77.59$  (s, 3F) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 330.6, 327.5, 183.4, 182.4, 158.4, 153.6, 153.4, 152.8, 151.9, 149.5, 148.8, 146.7, 144.3, 140.9, 140.6, 140.4, 139.5, 136.5, 135.8, 135.1,$   
 10  $134.7, 134.1, 134.0, 131.2, 131.0, 130.4, 130.0, 129.7, 129.3, 129.0, 128.9, 128.8, 128.7, 128.4, 128.2, 127.4, 126.6, 126.2, 126.1, 126.1, 126.0, 125.5, 125.2, 125.2, 124.9, 121.9, 121.5, 118.8, 118.3, 57.9, 57.6, 55.5, 51.8, 33.8, 31.9, 29.0, 28.5, 21.1, 20.6, 19.2, 18.9, 18.7, 18.7, 18.0$  ppm.

15 **Beispiel 2:** Herstellung von **2**

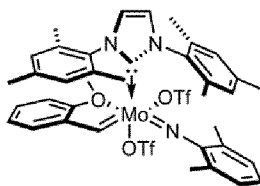


**1** (80 mg, 0.09 mmol) wurde in Dichlormethan gelöst und auf  $-35^\circ\text{C}$  abgekühlt. Eine Lösung von Lithiumtertbutoxid (6.9 mg, 0.09 mmol) in Dichlormethan und Diethylether wurde auf  $-35^\circ\text{C}$  abgekühlt und zur Lösung von **1** zugetropft. Nach  
 20 drei Stunden wurde das Lösemittel entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert um das entstandene Lithiumtriflat abzutrennen. Das Filtrat wurde konzentriert, mit Diethylether und Pentan überschichtet und **2** wurde in 57% Ausbeute in der Form gelber Kristalle erhalten.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 11.87$  (s, 1H,  $J_{\text{C-H}} = 119.7$  Hz), 9.23 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz),  
 25 7.98 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz), 7.80 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz), 7.69 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz), 7.41- 7.38 (m, 1H), 7.09 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz), 7.06- 7.02 (m, 4H), 6.99- 6.92 (m, 7H), 5.68 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 14.9$  Hz), 5.35 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 14.9$  Hz), 2.37 (s, 3H), 2.19 (s, 6H), 1.95 (s, 3H), 1.74 (s, 3H), 1.47 (s, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.08 (s, 9H) ppm.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -78.93$  ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 303.2, 183.8, 155.4,$   
 30  $153.0, 149.6, 148.3, 141.2, 140.1, 135.9, 135.6, 134.9, 130.8, 130.46, 128.7,$

128.5, 128.5, 126.6, 126.5, 126.5, 125.7, 125.6, 124.7, 124.7, 81.5, 55.7, 55.0, 34.7, 32.2, 31.7, 31.4, 22.9, 21.5, 19.6, 19.2, 18.9, 14.4 ppm.

### Beispiel 3: Herstellung von **3**

5

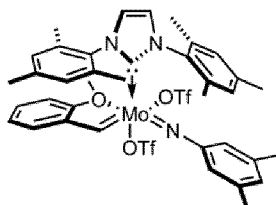


3

Mo(N-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(OTf)<sub>2</sub>(IMes) **3a** (100 mg, 0.1 mmol) wurde in Dichlormethan gelöst und 2-Methoxystyrol (42.4 mg, 0.3 mmol) in Dichlormethan wurde zugegeben. Die orangene Lösung wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt und der verbliebene Rückstand mit Pentan gewaschen bis ein Feststoff entstand. Der Feststoff wurde abfiltriert und bei -35°C aus einer Mischung von Dichlormethan und Diethylether kristallisiert. **3** wurde in 95% Ausbeute (92 mg) isoliert. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz, Hauptisomer, *anti*): δ = 13.97 (s, 1H, CHCMe<sub>2</sub>Ph, J<sub>C-H</sub> = 150.1 Hz), 7.16-6.99 (m, 5H, ArH), 6.96-6.82 (m, 2H, ArH), 6.71-6.55 (m, 4H, ArH), 6.43 (s, 2H, CHNC), 4.05 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.16-2.27 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.17-2.03 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.91 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm; <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -77.14 (m, 3F, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), -78.44 (m, 3F, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) ppm; <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 300.7 (CHCMe<sub>2</sub>Ph), 186.3 (CN<sub>Carben</sub>), 160.6 (C<sub>Ar</sub>), 156.0 (C<sub>Ar</sub>), 141.9 (C<sub>Ar</sub>), 140.3 (C<sub>Ar</sub>), 135.7 (C<sub>Ar</sub>), 135.3 (C<sub>Ar</sub>), 135.2 (C<sub>Ar</sub>), 134.7 (C<sub>Ar</sub>), 131.7 (C<sub>Ar</sub>), 129.5 (C<sub>Ar</sub>), 128.8 (C<sub>Ar</sub>), 127.8 (C<sub>Ar</sub>), 126.2 (C<sub>Ar</sub>), 123.2 (C<sub>Ar</sub>), 120.9 (C<sub>Ar</sub>), 119.9 (q, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, J<sub>CF</sub> = 318.0 Hz), 119.3 (q, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, J<sub>CF</sub> = 318.0 Hz), 110.8, 60.0, 21.2, 18.9, 18.6 ppm. Elementaranalyse (%) berechnet für C<sub>39</sub>H<sub>41</sub>F<sub>6</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>: C 49.95, H 4.41, N 4.48, gefunden: C 49.91, H 4.53, N 4.48.

25

### Beispiel 4: Herstellung von **4**



4

Mo(N-3,5-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(OTf)<sub>2</sub>(IMes) **4a** (300 mg, 0.316 mmol) wurde in Dichlormethan gelöst und 2-Methoxystyrol (132 μL, 0.947 mmol) wurde mit einer

Eppendorfpipette zugegeben. Die orangene Lösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen bis ein Feststoff entstand. Der Feststoff wurde abfiltriert und bei -35°C aus einer Mischung von Dichlormethan, Diethylether und Pentan kristallisiert. **4** wurde in 61% Ausbeute (180 mg) isoliert. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 13.88 (s, 1H, CHCMe<sub>2</sub>Ph, J<sub>C-H</sub> = 150.9 Hz), 7.11 (s, 2H, ArH), 7.09-7.04 (m, 2H, ArH), 6.98 (s, 2H, ArH), 6.82 (s, 1H, ArH), 6.77 (s, 2H, ArH), 6.62-6.55 (m, 2H, ArH), 6.45 (s, 2H, CHNC), 3.79 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 6H), 2.18 (s, 6H), 2.11 (s, 6H), 1.80 (s, 6H) ppm. <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -76.94 (s, 3F), -77.89 (s, 3F) ppm. <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 296.3 (CHCMe<sub>2</sub>Ph), 187.75 (CN<sub>Carben</sub>), 160.0 (C<sub>Ar</sub>), 154.7 (C<sub>Ar</sub>), 139.6 (C<sub>Ar</sub>), 136.7 (C<sub>Ar</sub>), 135.7 (C<sub>Ar</sub>), 135.5 (C<sub>Ar</sub>), 135.1 (C<sub>Ar</sub>), 134.6 (C<sub>Ar</sub>), 131.6 (C<sub>Ar</sub>), 131.1 (C<sub>Ar</sub>), 129.4 (C<sub>Ar</sub>), 129.1 (C<sub>Ar</sub>), 125.6 (C<sub>Ar</sub>), 124.6 (C<sub>Ar</sub>), 124.4 (C<sub>Ar</sub>), 123.7 (C<sub>Ar</sub>), 123.3 (C<sub>Ar</sub>), 123.0 (C<sub>Ar</sub>), 119.6 (q, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, J<sub>CF</sub> = 320 Hz), 117.4 (q, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, J<sub>CF</sub> = 320 Hz), 110.9, 59.2, 53.6, 21.2, 21.0, 18.1, 17.8 ppm. Elementaranalyse (%) berechnet für C<sub>39</sub>H<sub>41</sub>F<sub>6</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>: C 49.95, H 4.41, N 4.48; gefunden: C 50.21, H 4.57, N 4.41.

#### Beispiel 5: Bestimmung der Luftstabilität der Katalysatoren

Für die Bestimmung der Luftstabilität wurde eine Probe des Katalysators aus der Schutzgasbox entnommen und für die angegebene Zeit in einer Kristallisierschale im Abzug an Luft gelagert. Anschließend wurde die Probe wieder eingeschleust und eine NMR-Probe wurde in trockenem Lösemittel (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei **1**, CDCl<sub>3</sub> bei **2** bis **4**) gelöst.

Die Analyse der NMR Spektren ergab, dass die Verbindung **1** für einen Zeitraum von mindestens 2 Stunden und die Verbindungen **2** bis **4** für einen Zeitraum von mindestens 12 Stunden an der Luft stabil waren (d.h. es wurde kein Zerfall beobachtet).

#### Beispiel 6: DSC Messungen

Bestimmung von T<sub>onset</sub>, T<sub>Scan</sub> und T<sub>exo,max</sub> für die Katalysatoren **1,2,3,4**:

Der jeweilige Katalysator (1 Äq., ca. 4-7 mg) wurde in 1,2,4-Trichlorbenzol suspendiert (10 Äq, ca. 3-7 µL) und DCPD (100 Äq.) wurde zugegeben. Die Mischung wurde für fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt und eine Probe für



Abkühlen auf 0°C

0°C für 1 Minute

0°C bis 200°C; 10 Kmin<sup>-1</sup>

- Die gemessenen Enthalpien  $\Delta H$  für die Temperaturscans der thermisch  
 5 vorbehandelten Proben mit **3** und **4** in Jg<sup>-1</sup> sind in der folgenden Tabelle 2  
 wiedergegeben. Die Enthalpien wurden durch Integration der Fläche unter der  
 Kurve mit Pyris Manager (Perkin Elmer) bestimmt.

**Tabelle 2:**

10

Katalysator	Temperatur			
	80°C	100°C	120°C	140°C
<b>3</b>	-250 Jg <sup>-1</sup>	-240 Jg <sup>-1</sup>	-240 Jg <sup>-1</sup>	0*
<b>4</b>	-250 Jg <sup>-1</sup>	-220 Jg <sup>-1</sup>	0*	n.b.

\* = Katalysator zerfällt während des dreißig minütigen Heizens bei 140°C; n.b =  
 nicht bestimmt.

**Beispiel 7:** Bestimmung der Latenz der Katalysatoren **1** bis **4**

- 15 Der Katalysator (1 Äq., ca. 4-7 mg) wurde in 1,2,4-Trichlorobenzol (10 Äq., ca. 3-  
 7 µL) suspendiert und DCPD (100 Äq.) wurde zugegeben. Die Mischung wurde für  
 fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt und eine Probe für die DSC Messungen  
 wurde entnommen. Die DSC Tiegel wurden in einer Schutzgasbox gepresst. Die  
 Mischung wurde bei Raumtemperatur in der Schutzgasbox gerührt und nach der  
 20 angegebenen Zeit wurde eine weitere Probe entnommen. Ein Katalysator wurde als  
 latent definiert, wenn die Reaktionsenthalpie der gealterten Probe der der Referenz  
 entsprach.

Heizprogramm TScan: 0°C für 1 Minute

0°C bis 200°C; 10 Kmin<sup>-1</sup>

- 25 Die gemessenen Enthalpien  $\Delta H$  für die Temperaturscans der Referenzprobe und  
 der gealterten Proben mit den Katalysatoren **1** bis **4** in Jg<sup>-1</sup> sind in der folgenden  
 Tabelle 3 wiedergegeben. Die Enthalpien wurden durch Integration der Fläche  
 unter der Kurve mit Pyris Manager (Perkin Elmer) bestimmt.

**Tabelle 3:**

Katalysator	Zeit				
	0	3 h	1 Tag	2 Tage	3 Tage
<b>1</b>	-140 Jg <sup>-1</sup>	n.b.	-200 Jg <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.
<b>2</b>	-240 Jg <sup>-1</sup>	-260 Jg <sup>-1</sup>	n.b.	n.b.	n.b.
<b>3</b>	-240 Jg <sup>-1</sup>	n.b.	-270 Jg <sup>-1</sup>	-260 Jg <sup>-1</sup>	-230 Jg <sup>-1</sup>
<b>4</b>	-240 Jg <sup>-1</sup>	n.b.	-210 Jg <sup>-1</sup>	-240 Jg <sup>-1</sup>	-250 Jg <sup>-1</sup>

n.b = nicht bestimmt.

5

Die Ergebnisse der Latenzprüfungen zeigen, dass die untersuchten Katalysatoren im Beobachtungszeitraum latent waren.

**Beispiel 8:** Bestimmung des Quellvermögens von Poly-DCPD hergestellt mittels der Katalysatoren **1 – 4**

10

Da der Grad der Quervernetzung umgekehrt proportional zum Quellgrad ist, wurde der Quellgrad Q bestimmt. Dazu wurde die entsprechende Polyreaktion in einem Glaszylinder durchgeführt (12 mm Durchmesser). Der Katalysator (1 Äq., ca. 5-7 mg) wurde in 1,2,4- Trichlorbenzol suspendiert (10 Äq., ca. 5-10 µL) und DCPD (250 Äq.) wurde zugegeben. Die Mischung wurde bei der in Tabelle 4 angegebenen Temperatur für 30 bis 90 Minuten erhitzt. Das so erhaltene Polymer wurde für zwölf Stunden am Vakuum getrocknet. Die Masse wurde ermittelt ( $m_o$ ). Dann wurde Toluol (3 mL) zugegeben. Nach zwei Tagen wurde das Toluol abdekantiert und die Masse des gequollenen Polymers ( $m_s$ ) wurde bestimmt. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind für die Katalysatoren **1** bis **4** in der folgenden Tabelle 4 wiedergegeben.

15

20

**Tabelle 4:**

25

Präkatalysator	T [°C] <sup>(i)</sup>	Q (%) <sup>(ii)</sup>
<b>1</b> <sup>(iii)</sup>	110	8 <sup>(iv)</sup>
<b>2</b> <sup>(iii)</sup>	80	34
<b>3</b> <sup>(iii)</sup>	140	0
<b>4</b> <sup>(iii)</sup>	130	0
<b>4</b> <sup>(iii)</sup>	155	0

(i) Reaktionstemperatur; (ii) Quellvermögen  $Q = \frac{(m_q - m_0)}{m_0} \cdot 100\%$  mit  $m_q$  = Masse des gequollenen Polymers und  $m_0$  = Masse des Polymers vor dem Quellen; (iii) Präkatalysator/TCB/DCPD 1/10/250 Äq.; (iv) Poly-DCPD welches durch Polymerisation mit **1** hergestellt wurde enthielt auch lösliche Anteile.

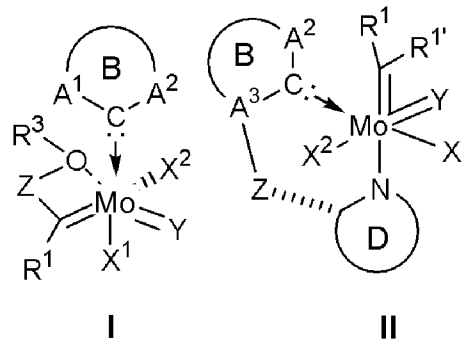
5

\* \* \*

## Patentansprüche

1. Katalysator gemäß der allgemeinen Formeln **I** und **II** für die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP),

5



dadurch gekennzeichnet, dass

A<sup>1</sup> für NR<sup>2</sup>, A<sup>2</sup> für CR<sup>2</sup>R<sup>2'</sup> oder NR<sup>2</sup> steht, A<sup>3</sup> für N steht, C für ein Carben-Kohlenstoffatom steht,

10

der Ring B ein unsubstituierter oder ein ein- oder mehrfach substituierter 5- bis 7-gliedriger Ring ist, der neben A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> bzw. A<sup>3</sup> mindestens ein weiteres Heteroatom in Form von Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann und dessen Substituenten die für R<sup>2</sup> beschriebene Bedeutung haben können,

15

der Ring D ein unsubstituierter oder ein ein- oder mehrfach substituierter 5- bis 7-gliedriger, bevorzugt ein 6-gliedriger, Ring ist, der neben N ein oder mehrere weitere Heteroatome in Form von Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff und oder Schwefel enthalten kann, und bevorzugt aromatisch ist,

20

R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup> und R<sup>3</sup>, unabhängig voneinander, für H, einen linearen, teilcyclischen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-, insbesondere einen C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkyl-, einen linearen, teilcyclischen oder verzweigten C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl-, insbesondere einen C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-Alkenyl-, einen C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl-, insbesondere einen C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl-, einen linearen, teilcyclischen oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>-Polyoxaalkyl-, insbesondere C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Polyoxaalkyl-, einen C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl- oder -Heteroaryl-Rest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryloxy-, einen linearen, teilcyclischen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Perfluoralkyl-, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Perfluoralkyl-,

25

einen linearen, teilcyclischen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Perchloralkyl-, insbesondere einen C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Perchloralkyl-, einen linearen, teilcyclischen oder verzweigten teilfluorierten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-, insbesondere einen teilfluorierten C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkyl-, einen linearen, teilcyclischen oder verzweigten teilchlorierten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-, insbesondere einen teilchlorierten C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkyl-, einen per- oder teilfluorierten C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-, einen per- oder teilchlorierten C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-Rest steht, und, wenn A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> jeweils für NR<sup>2</sup> stehen, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein kann, wobei die C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl- oder -Heteroaryl-Reste und C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryloxyreste mit einem oder mehreren linearen, teilcyclischen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylresten, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylresten, substituiert sein können,

X<sup>1</sup> bzw. X<sup>2</sup> in Formeln I bis II gleich oder verschieden sind und aus der Gruppe umfassend C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Carboxylate, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxide, fluorierte C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkoxide, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> mono- oder polyhalogenierte Carboxylate, un-, ein- oder mehrfach substituierte C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Mono-, Bi- oder Terphenolate, Trifluormethansulfonat, Trifluoracetat, Chlorid, Bromid, Iodid, ausgewählt sind, wobei die Substituenten an den Mono-, Bi- oder Terphenolaten neben Halogen die gleiche Bedeutung haben können wie R<sup>2</sup>,

Y ein N-Adamantyl-, ein N-*tert*-Butyl oder ein C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-N-Aryl-Rest, insbesondere ein C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-N-Aryl-Rest, ist, wobei der Aryl-Rest ein- oder mehrfach mit Halogen, einem linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl-, einem linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyloxy- und/oder einem unsubstituierten oder substituierten Phenyl-Rest substituiert sein kann, dessen Substituenten die gleiche Bedeutung haben wie R<sup>2</sup>,

Z eine lineare, teilcyclische oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen-, insbesondere eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen-, eine lineare, teilcyclische oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylenoxy-, insbesondere eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylenoxy-, eine lineare, teilcyclische oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylenthio-, insbesondere eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylenthio-, eine lineare, teilcyclische oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen-NR<sup>2</sup>-, insbesondere eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen-NR<sup>2</sup>-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylen-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylenoxy-, eine per- oder teilfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenoxy-, eine per- oder teilchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenoxy-, eine per- oder teilbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenoxy-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenthio-, eine per- oder teilfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenthio-, eine per- oder teilchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenthio-, eine per- oder teilbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenthio- oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-, eine per-

oder teilfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-, eine per- oder teilchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-, eine per- oder teilbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-NR<sup>2</sup>-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-PR<sup>2</sup>-, eine per- oder teilfluorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-PR<sup>2</sup>-, eine per- oder teilchlorierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-PR<sup>2</sup>-, eine per- oder teilbromierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylen-PR<sup>2</sup>-, ist

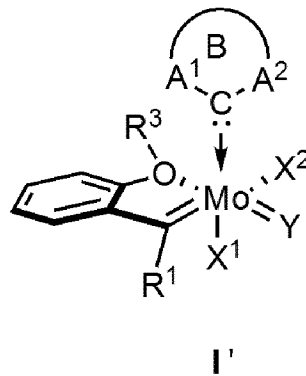
R<sup>1</sup> und R<sup>1</sup> in den Formeln I bis II, unabhängig voneinander, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Rest sind, insbesondere eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl-Gruppe, bevorzugt in Form einer *tert*-Butyl- oder CMe<sub>2</sub>Ph-Gruppe, oder eine unsubstituierte oder ein- oder mehrfach substituierte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-Gruppe, wobei die Substituenten die für R<sup>2</sup> genannten Bedeutungen haben, bevorzugt in Form von 2-(2-Propoxy)phen-1-yl, 2-Methoxyphen-1-yl, 2,4,5-Trimethoxyphenyl oder Ferrocenyl.

2. Katalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er eine latente Wirkung bei der Polymerisierung von Dicyclopentadien zeigt.
3. Katalysator gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Ring B ein aus der Gruppe umfassend Imidazol-2-yliden, Imidazolidin-2-yliden, 1,2,3-Triazol-5-ylidene, 1,2,4-Triazol-3-yliden oder 1,2,3,4-Tetrazol-5-yliden ausgewählter Heterozyklus ist.
4. Katalysator gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Ring B ein- oder mehrfach substituiert ist und einen oder mehrere Substituenten aufweist, die ausgewählt sind aus linearen, teilcyclischen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylresten, und C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl- oder -Heteroaryl-Resten und C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryloxyresten, die mit einem oder mehreren linearen, teilcyclischen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylresten, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylresten, substituiert sind.
5. Katalysator gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> in Formeln I oder II für Wasserstoff, *tert*-Butyl, ein unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder Ferrocenyl oder CMe<sub>2</sub>Ph steht.
6. Katalysator gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Y in den Formeln I und II ein N-Adamantyl-, ein N-*tert*-Butyl, oder ein N-Dialkylphenylrest, insbesondere ein N-2,6-

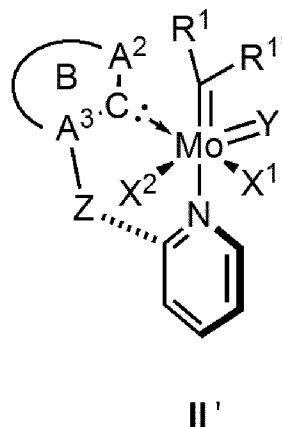
Dialkylphenylrest oder ein N-3,5-Dialkylphenylrest oder ein 2-*tert*-Butylphenylrest ist.

7. Katalysator gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $X^1$  bzw.  $X^2$  in Formeln I bis II aus  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxiden und Trifluormethansulfonat ausgewählt sind.

8. Katalysator gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator die Formel I' aufweist.



9. Katalysator gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator die Formel II' aufweist,



wobei Z eine  $C_{1-5}$ -Alkylengruppe, bevorzugt eine Methylengruppe ist.

10. Verwendung eines Katalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Polymeren durch Ring-öffnende Metathesepolymerisation.

11. Verwendung gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Polydicyclopentadien, bevorzugt in Form einer Beschichtung.
- 5 12. Verfahren zur Herstellung von Polymeren durch Ring-öffnende Metathesepolymerisation umfassend:
- (i) Inkontaktbringen eines Katalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 mit einem eine oder mehrere Doppelbindungen enthaltenden cyclischen Monomer,
- 10 (ii) Erwärmen des Reaktionsgemisches auf eine Temperatur, die ausreichend ist, um die Polymerisierungsreaktion zu starten.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von mindestens 60°C, bevorzugt mindestens 80°C und besonders bevorzugt mindestens 100°C erwärmt wird.
- 15
14. Verfahren gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch vor dem Erwärmen in (ii) als Beschichtung auf ein Substrat aufgebracht wird.
- 20
15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren als Reaktions-Injektionsformverfahren, Spritzpressverfahren oder Harzinjektionsverfahren ausgestaltet ist.
- 25
16. Polydicyclopentadien, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15.

\* \* \*

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/083208

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 61/08</i> (2006.01)i; <i>B01J 31/22</i> (2006.01)i; <i>C07F 11/00</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G; B01J; C07F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	IRIS ELSER ET AL. "Molybdenum Imido Alkylidene Complexes Containing N- and C-Chelating N-Heterocyclic Carbenes" <i>ORGANOMETALLICS</i> , US, Vol. 35, No. 24, 15 December 2016 (2016-12-15), pages 4106-4111 DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00835 ISSN: 0276-7333, XP055568355	1-9
A	compounds 1,4	10-16
X	STIJN MONSAERT ET AL. "A highly controllable latent Ruthenium Schiff base olefin metathesis catalyst: catalyst activation and mechanistic studies" <i>JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY, JOHN WILEY &amp; SONS, INC, US</i> , Vol. 48, No. 2, 15 January 2010 (2010-01-15), pages 302-3010, [retrieved on 2009-12-07] DOI: 10.1002/POLA.23784 ISSN: 0887-624X, XP002637381	16
A	figure 2	1-15
A	WO 2015162245 A2 (UNIVERSITÄT STUTTGART [DE]) 29 October 2015 (2015-10-29) page 24 page 1	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>15 March 2019</b>		Date of mailing of the international search report <b>25 March 2019</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Nikolai, Joachim</b>  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2018/083208**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2015162245	A2	29 October 2015	CA	2946790	A1	29 October 2015
				CN	106459112	A	22 February 2017
				DE	102014105885	A1	29 October 2015
				EP	3134422	A2	01 March 2017
				KR	20170026339	A	08 March 2017
				US	2017050994	A1	23 February 2017
				WO	2015162245	A2	29 October 2015
-----							

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G61/08 B01J31/22 C07F11/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G B01J C07F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	IRIS ELSER ET AL: "Molybdenum Imido Alkylidene Complexes Containing N- and C-Chelating N-Heterocyclic Carbenes", ORGANOMETALLICS, Bd. 35, Nr. 24, 15. Dezember 2016 (2016-12-15), Seiten 4106-4111, XP055568355, US	1-9
A	ISSN: 0276-7333, DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00835 Verbindungen 1,4 ----- -/--	10-16
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
15. März 2019	25/03/2019	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Nikolai, Joachim	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>STIJN MONSAERT ET AL: "A highly controllable latent Ruthenium Schiff base olefin metathesis catalyst: catalyst activation and mechanistic studies", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY, JOHN WILEY &amp; SONS, INC, US, Bd. 48, Nr. 2, 15. Januar 2010 (2010-01-15), Seiten 302-3010, XP002637381, ISSN: 0887-624X, DOI: 10.1002/POLA.23784 [gefunden am 2009-12-07]</p>	16
A	<p>Abbildung 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15
A	<p>WO 2015/162245 A2 (UNIVERSITÄT STUTTGART [DE]) 29. Oktober 2015 (2015-10-29) Seite 24 Seite 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-16

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/083208

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015162245 A2	29-10-2015	CA 2946790 A1	29-10-2015
		CN 106459112 A	22-02-2017
		DE 102014105885 A1	29-10-2015
		EP 3134422 A2	01-03-2017
		KR 20170026339 A	08-03-2017
		US 2017050994 A1	23-02-2017
		WO 2015162245 A2	29-10-2015
-----			