



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 19 501 T2 2004.09.23

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 993 466 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 19 501.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP98/03781

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 939 522.3

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/000397

(86) PCT-Anmeldetag: 20.06.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 07.01.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 19.04.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 05.11.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 23.09.2004

(51) Int Cl.⁷: C07F 15/00

C08F 32/00

(30) Unionspriorität:

156297 27.06.1997 CH

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(72) Erfinder:

VAN DER SCHAAF, Adriaan, Paul, CH-4123

Allschwil, CH; HAFNER, Andreas, CH-4460

Gelterkinden, CH; MÜHLEBACH, Andreas,

CH-5070 Frick, CH

(74) Vertreter:

TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR

Patentanwälte, 81679 München

(54) Bezeichnung: RUTHENIUM UND OSMIUMCARBENKATALYSATOREN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

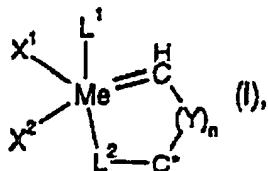
[0001] Die Erfindung betrifft Ruthenium- und Osmiumcarben-Katalysatoren, ihre Herstellung und ihre Verwendung zur Synthese von Polymeren, zur Ringschlussmetathese von Olefinen und zur Isomerisierung von Olefinen.

[0002] Die thermische Metathesepolymerisation von Cycloolefinen, welche unter Ringspannung stehen, welche in letzter Zeit eine große Bedeutung erlangt hat, erfordert geeignete Katalysatoren. Wenn auch anfänglich Katalysatoren und Cokatalysatoren genutzt wurden – siehe z. B. das US-Patent 4 060 468 und die internationale Patentanmeldung WO 93/13171 – wurden ebenfalls Ein-Komponenten-Katalysatoren beschrieben [H. H. Thoi et al., J. Mol. Catal. 15: 245–270 (1982)]. Katalysatoren von besonderem Interesse für die Anwendung sind so genannte Metallcarbene, d. h. Übergangsmetallverbindungen, z. B. Ruthenium- und Osmiumkomplexe, mit einer Gruppe =CR'R", die an dem Zentralmetallatom gebunden ist [WO 93/20111; S. Kanaoka et al., Macromolecules 28: 4707–4713 (1995); C. Fraser et al., Polym. Prepr. 36: 237–238 (1995); P. Schwab et al., Angew. Chem. 107: 2179–2181 (1995)]. Dieser Komplextyp ist ebenfalls für die Katalysierung eines Ringschlusses in Dienen geeignet [WO 96/04289].

[0003] Die vorliegende Erfindung basiert auf dem Ziel der Bereitstellung von weiteren verbesserten Katalysatoren für die thermische Metathesepolymerisation.

[0004] Es wurde überraschenderweise herausgefunden, dass Ruthenium- und Osmiumcarbene mit e⁻-Donor-Liganden, die auf dem Metall koordiniert sind, ausgezeichnete Katalysatoren für Metathesereaktionen und für den Ringschluss von Dienen sind. Durch die geeignete Wahl von diesen Liganden ist es möglich, eine strikte Kontrolle über die Reaktivität, z. B. der Latenz, über einen großen Bereich auszuüben. Der verbrückte e⁻-Donor-Ligand wird im Verlauf der Polymerisation in das wachsende Polymer eingebracht und dadurch von dem Metallzentrum entfernt, was zu einer erhöhten Reaktivität im Vergleich zu bereits bekannten Katalysatoren führt.

[0005] Die Erfindung liefert eine Verbindung der folgenden Formel:



worin Me Ruthenium oder Osmium ist;

X¹ und X² unabhängig voneinander anionische Liganden sind, oder X¹ und X² zusammen ein bis – anionischer Ligand sind;

Y Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppen -NR⁷- oder -PR⁷- ist, worin R⁷ Wasserstoff oder ein Substituent aus der Gruppe C₁-C₆-Alkyl, C₆-C₁₃-Aralkyl, Sulfonyl und -C(=O)R^{s2} ist, und R^{s2} Wasserstoff oder ein Substituent aus der Gruppe C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkenyl, C₂-C₁₁-Heterocycloalkyl, C₂-C₁₁-Heterocycloalkenyl, C₅-C₁₂-Aryl, C₁-C₉-Heteroaryl, C₆-C₁₄-Aralkyl, C₂-C₁₃-Heteroaralkyl, C₆-C₁₄-Aralkenyl und C₃-C₁₃-Heteroaralkenyl ist;

n 0 oder list;

L¹ tertiäres Phosphin ist;

und L² ein neutraler e⁻-Donorligand ist, der zu dem Metallatom koordiniert ist und über die Brückengruppe C* an das Kohlenstoffatom der Carbengruppe und an Y gebunden ist, oder ein Isomer einer solchen Verbindung.

[0006] Die Erfindung sieht in entsprechender Weise Verbindungen der Formel I vor, die alle Fälle von Isomerie des Typs zeigt, wie z. B. der Koordinationsisomerie oder Bindungsisomerie, wie sie sich aus einer unterschiedlichen räumlichen Anordnung der Liganden um das Zentralatom ergibt, jedoch ebenfalls Stereoisomerie.

[0007] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Me vorzugsweise Ruthenium.

[0008] Die in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung verwendeten Ausdrücke und Definitionen haben vorzugsweise die folgenden Bedeutungen:

[0009] Die anionischen Liganden X¹ und X² sind z. B. Hydridionen (H⁻) oder sind von anorganischen oder organischen Säuren abgeleitet, wobei Beispiele z. B. F⁻ Cl⁻, Br⁻ oder I⁻, Fluorkomplexe des Typs BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻ oder AsF₆⁻, Anionen von Sauerstoffsäuren, Alkoholate oder Acetylide oder Anionen von Cyclopentadienen sind.

[0010] Anionen von Sauerstoffsäuren sind z. B. Sulfat, Phosphat, Perchlorat, Perbromat, Periodat, Antimonat, Arsenat, Nitrat, Carbonat, das Anion einer C₁-C₈-Carbonsäure wie Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Benzoat, Phenylacetat, Mono-, Di- oder Trichlor- oder – Fluoracetat, Sulfonate, z. B. Methylsulfonat, Ethylsulfonat, Propylsulfonat, Butylsulfonat, Trifluormethylsulfonat (Triflat), unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy- oder Halogen-, insbesondere Fluor-, Chlor- oder Brom-substituiertes Phenylsulfonat oder Benzylsulfonat, z. B. Tosylat, Mesylat, Brosylat, p-Methoxy- oder p-Ethoxyphenylsulfonat, Pentafluorphenylsulfo-

nat oder 2,4,6-Triisopropylsulfonat.

[0011] Solche Anionen sind z. B. Anionen von Sauerstoffsäuren, wobei Beispiele Sulfat, Phosphat, Perchlorat, Perbromat, Periodat, Antimonat, Arsenat, Nitrat oder Carbonat, Sulfonate, z. B. Methylsulfonat, Ethylsulfonat, Propylsulfonat, Butylsulfonat, Trifluormethylsulfonat (Triflat), unsubstituiertes oder C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy- oder Halogen-, insbesondere Fluor-, Chlor- oder Brom-substituiertes Phenylsulfonat oder Benzylsulfonat, z. B. Tosylat, Mesylat, Brosylat, p-Methoxy- oder p-Ethoxyphenylsulfonat, Pentafluorphenylsulfonat oder 2,4,6-Triisopropylsulfonat, Phosphonate, z. B. Methylphosphonat, Ethylphosphonat, Propylphosphonat, Butylphosphonat, Phenylphosphonat, p-Methylphenylphosphonat oder Benzylphosphonat, Carboxylate, abgeleitet von einer C₁-C₈-Carbonsäure, z. B. Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Benzoat, Phenylacetat, Mono-, Di- oder Trichlor- oder -fluoracetat, und ebenfalls C₁-C₁₂, vorzugsweise C₁-C₆- und mit besonderem Vorzug C₁-C₄ Alkoholate, welche insbesondere verzweigt sind, wobei sie z. B. von der Formel R_xR_yR_zC-O⁻ sind, worin R_xH oder C₁-C₁₀-Alkyl ist, R_yC₁-C₁₀ Alkyl ist und R_zC₁-C₁₀-Alkyl oder Phenyl ist, und die Summe der Kohlenstoffatome R_x, R_y und R_z mindestens 2, vorzugsweise mindestens 3 und bis zu 10 ist.

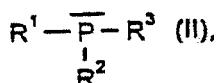
[0012] Andere geeignete Anionen sind C₃-C₁₈⁻, vorzugsweise C₅-C₁₄⁻ und mit besonderem Vorzug C₅-C₁₂-Acetylde, welche von der Formel R_w-C≡C⁻ sind, worin R_wC₁-C₁₆-Alkyl, vorzugsweise α-verzweigtes C₃-C₁₂-Alkyl, ist, z. B. von der Formel R_xR_yR_zC⁻, oder nicht substituiertes oder Mono- bis Tri-C₁-C₄-Alkyl oder -C₁-C₄-Alkoxy-substituiertes Phenyl oder Benzyl ist. Einige Beispiele sind i-Propyl, i- und t-Butyl, Phenyl, Benzyl, 2-Methylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2-i-Propylphenyl, 2-i-Propyl-6-methylphenyl, 2-t-Butylphenyl, 2,6-di-t-Butylphenyl und 2-Methyl-6-t-Butylphenylacetilid.

[0013] Weitere anionische Liganden sind organische Reste mit negativen Ladungen, wie C₁-C₁₂-Alkyl-, z. B. Methyl, oder Aralkyl, z. B. Benzyl.

[0014] Besonders bevorzugte anionische Liganden X¹ und X² sind H⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, CF₃SO₃⁻, C₆H₅-SO₃⁻, 4-Methyl-C₆H₄-SO₃⁻, 3,5-Dimethyl-C₆H₃-SO₃⁻, 2,4,6-Trimethyl-C₆H₂SO₃⁻ und 4-CF₃-C₆H₄-SO₃⁻ und ferner Cyclopentadienyl (Cp). Cl⁻ ist besonders bevorzugt.

[0015] Beispiele für bis-anionische Liganden X, X', Y und Y' sind Bis-Anionen von Diolen, Diaminen und Hydroxyaminen, wie Catechol, N,N'-Dimethyl-1,2-benzoldiamin, 2-(Methylamino)phenol, 3-(Methylamino)-2-butanol und N,N'-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,2-ethandiamin.

[0016] Das tertiar substituierte Phosphin L¹ enthält 3 bis etwa 40, vorzugsweise 3–30 und mit besonderem Vorzug 3–18 Kohlenstoffatome. Das tertiar substituierte Phosphin ist vorzugsweise eine Verbindung der Formel



in der R¹, R² und R³ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₂-C₁₁-Heterocycloalkyl, C₅-C₁₂-Aryl, C₁-C₁₂-Heteroaryl oder C₆-C₁₄-Aralkyl sind, worin Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Heteroaryl und Aralkyl nicht substituiert sind oder durch eine oder mehrere Substituenten der Gruppe substituiert sind, die aus C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₅-C₁₂-Aryl, -NO₂, SO₃⁻, Ammonium und Halogen besteht; wobei die Reste R¹ und R² zusammen nicht substituiert sind oder C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Halogenalkyl-, -NO₂- oder C₁-C₆-Alkoxy-substituiertes Tetra- oder Pentamethylen sind, welche zu 1 oder 2 1,2-Phenylresten verschmolzen sind, und wobei R³ wie oben definiert ist.

[0017] Beispiele für Alkyl sind Methyl, Ethyl und die Isomeren von Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl. Ein Beispiel für Aryl-substituiertes Alkyl ist Benzyl. Beispiele für Alkoxy sind Methoxy, Ethoxy und die Isomeren von Propanoxy und Butoxy.

[0018] Einige Beispiele für Cycloalkyl sind Cyclobutyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl und insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl. Beispiele für substituiertes Cycloalkyl sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, Bis-Trifluormethyl- und Tris-Trifluormethyl-substituiertes Cyclopentyl und Cyclohexyl.

[0019] Beispiele für Aryl sind Phenyl und Naphthyl. Beispiele für Aryloxy sind Phenoxy und Naphthoxy. Beispiele für substituiertes Aryl sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, Bis-Trifluormethyl- oder Tris-Trifluormethylsubstituiertes Phenyl. Ein Beispiel für Aralkyl ist Benzyl. Beispiele für substituiertes Aralkyl sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, Bis-Trifluormethyl- oder Tris-Trifluormethyl-substituiertes Benzyl.

[0020] Im Kontext der Beschreibung der vorliegenden Erfindung umfasst Heterocycloalkyl ein oder zwei und Heteroaryl mit einem bis vier Heteroatomen, wobei die Heteroatome aus der aus Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff bestehenden Gruppe gewählt sind. Einige Beispiele für Heterocycloalkyl sind Tetrahydrofuryl, Pyrrolidinyl, Piperazinyl und Tetrahydrothienyl. Einige Beispiele für Heteroaryl sind Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyridyl und Pyrimidinyl.

[0021] Tertiär substituiertem Phosphin (II) wird der Vorzug gegeben, indem R¹, R² und R³ identische Substi-

tuenten sind, z. B. C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl. Besonderer Vorzug wird ferner den Resten R¹, R² und R³ gegeben, welche sterisch sperrig sind, z. B. cyclisch oder verzweigt sind, insbesondere α,α-di-verzweigte und ganz besonders α-verzweigte Alkylgruppen.

[0022] Eine andere Gruppe von bevorzugten Verbindungen wird durch jene Verbindungen (I) gebildet, in denen L¹ tertiar substituiertes Phosphin (II) ist, worin R¹, R² und R³ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl oder C₇-C₁₃-Aralkyl sind, worin Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und Aralkyl nicht substituiert sind oder durch einen oder mehrere Substituenten substituiert sind, die aus der Gruppe von C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, Sulfo, Trimethylamino, Triethylamino, Ammonium und Trifluormethyl gewählt werden.

[0023] Innerhalb dieser Gruppe wird besonderer Vorzug jenen Phosphinen (II) gegeben, in denen R¹, R² und R³ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, C₅- oder C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl sind, worin Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und Aralkyl nicht substituiert sind oder substituiert sind durch einen bis drei Substituenten, die aus der Gruppe von Methyl, Methoxy, Ethyl, Ethoxy und Trifluormethyl gewählt sind.

[0024] Besonderer Vorzug wird jenen Phosphinen (II) gegeben, in denen R¹, R² und R³ Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, 1-, 2- oder 3-Pentyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Hexyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl oder Benzyl sind.

[0025] Besonderer Vorzug wird Verbindungen (II) gegeben, in denen R¹, R² und R³ Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, 1-, 2- oder 3-Pentyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Hexyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl oder Benzyl, z. B. (i-C₃H₇)₃P, (C₅H₉)₃P und (C₆H₁₁)₃P, sind.

[0026] Geeignete e-Donor-Liganden sind neutral und haben Elektronen-Donor-Eigenschaften. Solche Liganden sind z. B. von nicht substituierten oder substituierten Heteroarenen aus der Gruppe, die aus Furan, Thiophen, Pyrrol, Pyridin, Bis-Pyridin, Picolylimin, γ-Pyran, γ-Thiopyran, Phenanthrolin, Pyrimidin, Bis-Pyrimidin, Pyrazin, Indol, Coumaron, Thionaphthen, Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Pyrazol, Imidazol, Benzimidazol, Oxazol, Thiazol, Bis-Thiazol, Isoxazol, Isothiazol, Chinolin, Bis-Chinolin, Isochinolin, Bis-Isochinolin, Acridin, Chromen, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Triazin, Thianthren, Purin, Bis-Imidazol und Bis-Oxazol besteht, abgeleitet.

[0027] Beispiele für Substituenten dieser Gruppen sind OH, Halogen, -C(=O)-OR_{s1}, -O-C(=O)R_{s4}, C(=O)R_{s2}, Nitro, NH₂, Cyano, -SO₃M_y, -O-SO₃M_y, -N(R₂₀)-SO₃M_y; -N=N-R_{s2}, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkenyl, C₂-C₁₃-Heterocycloalkyl, C₂-C₁₃-Heterocycloalkenyl, C₅-C₁₂-Aryl, C₅-C₁₂-Aryloxy, C₆-C₁₄-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aralkoxy, C₆-C₁₄-Aralkenyl, C₁-C₉-Heteroaryl, C₂-C₉-Heteroaryloxy, C₂-C₁₂-Heteroaralkyl, C₃-C₁₂-Heteroaralkenyl, Monoamino, Diamino, Sulfonyl, Sulfonamid, Carbamid, Carbamat, Sulfonhydrazid, Carbohydrazid, Carbohydroxamsäure und Aminocarbonylamid, worin M_y, R_{s1}, R_{s2}, R_{s4} und R₂₀ C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkenyl, C₂-C₁₃-Heterocycloalkyl, C₂-C₁₃-Heterocycloalkenyl, C₅-C₁₂-Aryl, C₅-C₁₂-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aralkenyl, C₁-C₉-Heteroaryl, C₂-C₁₂-Heteroaralkyl oder C₃-C₁₂-Heteroaralkenyl sind und R_{s1}, R_{s2}, R_{s4} und R₂₀ ansonsten Wasserstoff sind, und Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkenyl, Aryl, Aralkyl, Aralkenyl, Heteroaryl, Heteroaralkyl oder Heteroaralkenyl ihrerseits nicht substituiert sind oder durch einen der spezifizierten Substituenten substituiert sind; und y 1 ist und M ein einwertiges Metall ist und ein 1/2 ist und M ein zweiwertiges Metallkation ist.

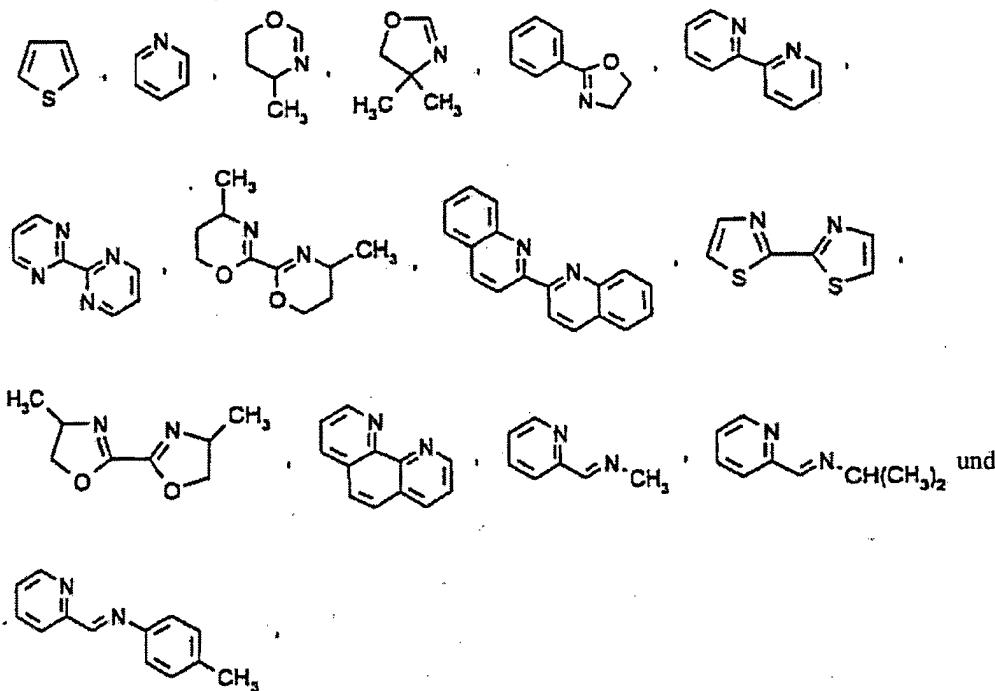
[0028] Im Kontext der Beschreibung der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck Metallkationen Alkalimetallkationen, z. B. Li, Na oder K, Erdalkalimetall, z. B. Mg, Ca oder Sr, oder Mn-, Fe-, Zn- oder Ag-Kationen. Salze mit Lithium-, Natrium- und Kaliumkationen sind bevorzugt.

[0029] Monoamino, Diamino, Carbamid, Carbamat, Carbohydrazid, Sulfonamid, Sulfohydrazid und Aminocarbonylamid korrespondieren vorzugsweise mit einer Gruppe R₈C(=O)(NH)_pN(R₉)-, -C(=O)(NH)_pNR₈R₉, R₈O-C(=O)(NH)_pN(R₉)-, R₈R₄₀N-C(=O)(NH)_pN(R₉)-, -OC(=O)(NH)_pN-R₈R₉, -N(R₄₀)-C(=O)NH_pNR₈R₉, R₈S(O)₂(NH)_pN(R₉); -S(O)₂(NH)_pNR₈R₉; R₈R₄₀N-S(O)₂N(R₉) oder -NR₄₀S(O)₂NR₈R₉, worin R₈, R₉ und R₄₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Substituenten der Gruppe OH, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkenyl, C₂-C₁₃-Heterocycloalkyl, C₂-C₁₃-Heterocycloalkenyl, C₅-C₁₂-Aryl, C₁-C₉-Heteroaryl, C₆-C₁₄-Aralkyl, C₇-C₁₄-Aralkenyl mit C₂-C₆-Alkenylene und C₅-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₅-Heteroaralkyl, C₅-C₁₄-Heteroaralkenyl und Di-C₆-C₁₀Aryl-C₁-C₆-Alkyl sind, und wobei in der Gruppe R₈R₉N die Substituenten R₈ und R₉ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Substituenten der Gruppe OH, SO₃M_y, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₂-C₁₁-Heterocycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₅-C₉-Heteroaryl, C₇-C₁₁-Aralkyl, C₆-C₁₀-Heteroaralkyl, C₈-C₁₆-Aralkenyl mit C₂-C₆-Alkenylen und C₆-C₁₀-Aryl und Di-C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₆-Alkyl sind, welche nicht substituiert sind oder durch einen oder mehrere Substituenten der Gruppe OH, Halogen, -C(=O)-OR_{s1}, -O-C(=O)R_{s4}, -C(=O)R_{s2}, Nitro, NH₂, Cyano, -SO₃M_y, -O-SO₃M_y, -N(R₂₀)-SO₃M_y, -N=N-R_{s2}, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkenyl, C₂-C₁₃-Heterocycloalkyl, C₂-C₁₃-Heterocycloalkenyl, C₅-C₁₂-Aryl, C₅-C₁₂-Aryloxy, C₆-C₁₄-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aralkoxy, C₇-C₁₄-Aralkenyl, C₁-C₉-Heteroaryl, C₂-C₉-Heteroaryloxy, C₂-C₁₂-Heteroaralkyl, C₃-C₁₂-Heteroaralkenyl, Monoamino, Diamino, Sulfonyl, Sulfonamid, Carbamid, Carbamat, Sulfonhydrazid, Carbohydrazid, Carbohydroxamsäure und Aminocarbonylamidrest substituiert sind, wobei M_y, R_{s1}, R_{s2}, R_{s4} und R_{s4} C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkenyl, C₂-C₁₃-Heterocycloalkyl, C₂-C₁₃-Heterocycloalkenyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₃-Aralkyl,

C_6-C_{13} -Aralkenyl, C_1-C_9 -Heteroaryl, C_2-C_{12} -Heteroaralkyl oder C_3-C_{12} -Heteroaralkenyl sind und R_{s1} , R_{s2} , R_{s4} und R_{20} ansonsten Wasserstoff sind und Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Heterocycloal- kenyl, Aryl, Aralkyl, Aralkenyl, Heteroaryl, Heteroaralkyl oder Heteroaralkenyl ihrerseits nicht substituiert sind oder durch einen der spezifizierten Substituenten substituiert sind; und y 1 ist und M ein einwertiges Metall ist oder y ein 1/2 ist und M ein zweiwertiges Metall ist; oder R_8 und R_9 oder R_8 und R_{40} oder R_8 und R_{40} im Falle von $-NR_8R_9$ oder $-NR_8R_{40}$ oder $R_8R_{40}N^-$ zusammen Tetramethylen, Pentamethylen, $-(CH_2)_2=O-(CH_2)_2^-$, $-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2^-$ oder $-(CH_2)_2-NR_7^-$ ($CH_2)_2^-$ sind und R_7 Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, C_6-C_{13} -Aralkyl, $-C(=O)R_{s2}$ oder Sulfonyl ist.

[0030] Der Sulfonylsubstituent korrespondiert z. B. mit der Formel $R_{10}-SO_2-$, worin R_{10} C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₂-C₁₁-Heterocycloalkyl, C₅-C₁₂-Aryl, C₁-C₉-Heteroaryl, C₆-C₁₃-Aralkyl oder C₂-C₁₃-Heteroaralkyl ist, welches nicht substituiert ist oder mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe OH, Halogen, C(=O)-OR_{s1}, -O-C(=O)R_{s4}, -C(=O)R_{s2}, Nitro, NH₂, Cyano, -SO₃M_y, -O-SO₃M_y, -N(R₂₀)-SO₃M_y, -N=N-R_{s2}, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkenyl, C₂-C₁₃-Heterocycloalkyl, C₂-C₁₃-Heterocycloalkenyl, C₅-C₁₂-Aryl, C₅-C₁₂-Aryloxy, C₆-C₁₃-Aralkyl, C₆-C₁₃-Aralkoxy, C₆-C₁₃-Aralkenyl, C₁-C₉-Heteroaryl, C₂-C₉-Heteroaryloxy, C₂-C₁₂-Heteroaralkyl, C₃-C₁₂-Heteroaralkenyl, Monoamino, Diamino, Sulfonyl, Sulfonamid, Carbamid, Carbamat, Sulfohydrazid, Carbohydrazid, Carbohydroxamsäurerest und Ami-nocarbonylamidrest substituiert ist, wobei im M_y, R_{s1}, R_{s2}, R_{s4} und R₂₀ C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkenyl, C₂-C₁₃-Heterocycloalkyl, C₂-C₁₃-Heterocycloalkenyl, C₅-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₃-Aralkyl, C₆-C₁₃-Aralkenyl, C₁-C₉-Heteroaryl, C₂-C₁₂-Heteroaralkyl oder C₃-C₁₂-Heteroaralkenyl sind und R_{s1}, R_{s2}, R_{s4} und R₂₀ ansonsten Wasserstoff sind und Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkenyl, Aryl, Aralkyl, Aralkenyl, Heteroaryl, Heteroaralkyl oder Heteroaralkenyl ihrerseits nicht substituiert sind oder durch einen der spezifizierten Substituenten substituiert sind; und y 1 ist und M ein einwertiges Metall ist oder y 1/2 ist und M ein zweiwertiges Metallkation ist.

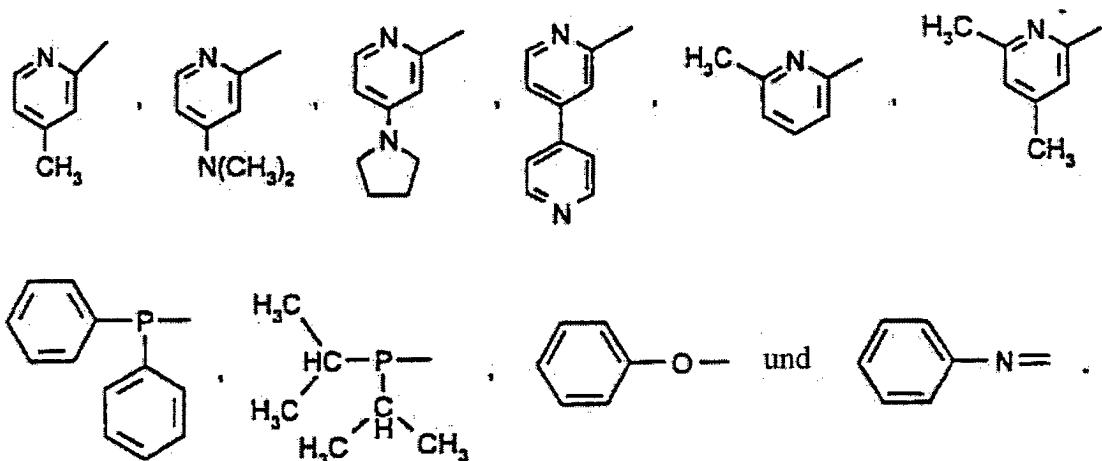
[0031] Bevorzugte e⁻-Donor-Liganden L² sind z. B. von Heteroarenen der folgenden Gruppe:



tertiären Phosphinen der Formel $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, Aminen der Formel $\text{NR}^1\text{R}^2\text{-R}^3$, Iminen der Formel $\text{R}^1\text{-N=CR}^2\text{R}^3$, Ketonen der Formel $-\text{C(=O)}\text{R}^1\text{R}^2$, Estern der Formel $\text{R}^2\text{-C(=O)}\text{OR}^1$, Alkoholen der Formel HOR^1 , Ethern der Formel R^1OR^2 , Thioethern der Formel R^1SR^2 oder Nitrilen der Formel R^1CN , in denen R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander $\text{C}_{1\text{-}}\text{C}_{20\text{-}}\text{Alkyl}$, $\text{C}_{3\text{-}}\text{C}_{12\text{-}}\text{Cycloalkyl}$, $\text{C}_{2\text{-}}\text{C}_{11\text{-}}\text{Heterocycloalkyl}$, $\text{C}_{5\text{-}}\text{C}_{12\text{-}}\text{Aryl}$, $\text{C}_{1\text{-}}\text{C}_{9\text{-}}\text{Heteroaryl}$ oder $\text{C}_{6\text{-}}\text{C}_{16\text{-}}\text{Aralkyl}$ sind, wobei Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Heteroaryl und Aralkyl nicht substituiert sind oder durch einen oder mehrere Substituenten substituiert sind, die aus der Gruppe gewählt sind, welche aus $\text{C}_{1\text{-}}\text{C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_{1\text{-}}\text{C}_6\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_{1\text{-}}\text{C}_6\text{-Halogenalkyl}$, $\text{C}_{5\text{-}}\text{C}_{16\text{-}}\text{Aryl}$, $-\text{NO}_2$, SO_3^- , Ammonium und Halogen besteht, abgeleitet; wobei die Reste R^1 und R^2 zusammen nicht substituiert sind oder $\text{C}_{1\text{-}}\text{C}_6\text{-Alkyl}$ - $\text{C}_{1\text{-}}\text{C}_6\text{-Halogenalkyl}$ - $-\text{NO}_2$ - oder $\text{C}_{1\text{-}}\text{C}_6\text{-Alkoxy}$ -substituiertes Tetra- oder Pentamethylen sind oder nicht substituiert sind oder $\text{C}_{1\text{-}}\text{C}_6\text{-Alkyl}$ - $\text{C}_{1\text{-}}\text{C}_6\text{-Halogenalkyl}$ - $-\text{NO}_2$ - oder $\text{C}_{1\text{-}}\text{C}_6\text{-Alkoxy}$ -substituiertes Tetra- oder Pentamethylen, verschmolzen zu einem oder zwei 1,2-Phenylen, sind, und R^3 wie oben definiert ist.

[0032] Eine bevorzugte Gruppe von Verbindungen wird durch Verbindungen (I) gebildet, in denen L² Pyridyl, eine Phosphingruppe, eine Aminogruppe, Alkoxy, Aryloxy oder eine Iminogruppe ist, welche nicht substituiert

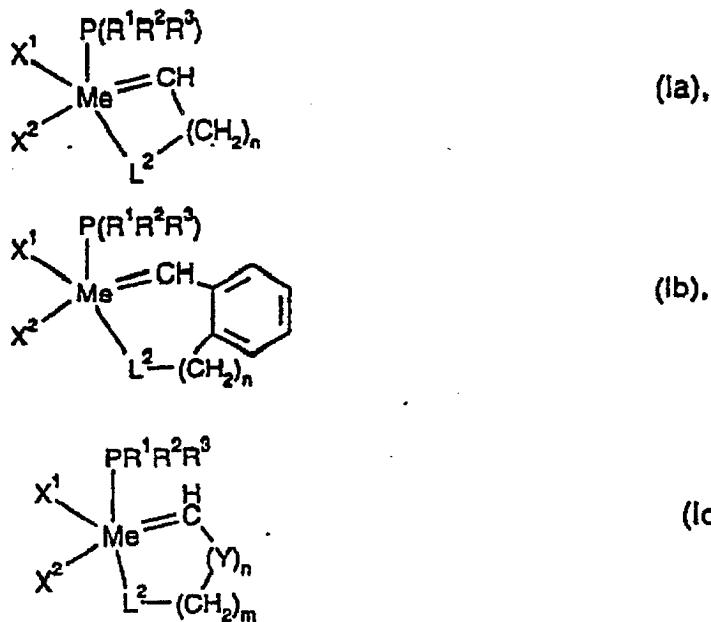
oder durch einen oder mehrere Substituenten der Gruppe C₁-C₁₂ Alkyl, C₂-C₁₁-Heterocycloalkyl, C₅-C₉-Heteroaryl, Monoamino und Diamino substituiert sind. Beispiele davon sind (CH₃)₂N-, H₃CO-, H₃CN=,



[0033] Die Brückengruppe C*, welche an dem Kohlenstoffatom der Carbengruppe und an Y gebunden ist, ist z. B. C₁-C₈-Alkylen, C₂-C₈-Alkenylen, C₂-C₈-Alkenylen, C₃-C₁₂-Cycloalkylen, C₆-C₁₀-Arylen oder C₇-C₁₂-Aralkylen, wobei es für Alkylen, Alkenylen, Alkinylen, Arylen und Aralkylen möglich ist, dass sie durch eine oder mehrere zweiwertige Gruppen unterbrochen sind, die gewählt aus der Gruppe -O-, -S-, -C(=O)-, -C(=O)O-, -OC(=O)O-, -SO₂O-, -OSO₂O- und -R⁷N-, worin R⁷ Wasserstoff oder ein Substituent der Gruppe OH, SO₃M_y, OSO₃M_y, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₂-C₁₁-Heterocycloalkyl, C₅-C₁₀-Aryl, C₁-C₉-Heteroaryl, C₆-C₁₄-Aralkyl, C₁-C₁₀-Heteroaralkyl, C₈-C₁₆-Aralkenyl mit C₂-C₆-Alkenylen und C₅-C₁₀-Aryl, Di-C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₆-Alkyl, -C(=O)(NH)_pN(R⁸)-, -O-C(=O)(NH)_pN(R⁸)-, -N(R⁸)C(=O)(NH)_pNR⁹-, -SO₂(NH)_pN(R⁸)-, -NR⁸SO₂O- und -N(R⁸)S(O)₂N(R⁹)- ist, worin R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, OH oder ein Substituent der Gruppe C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkenyl, C₂-C₁₁-Heterocycloalkyl, C₂-C₁₁-Heterocycloalkenyl, C₅-C₁₀-Aryl, C₁-C₉-Heteroaryl, C₆-C₁₆-Aralkyl, C₆-C₁₆-Aralkenyl mit C₂-C₆-Alkenylen und C₅-C₁₀-Aryl, C₆-C₁₅-Heteroaralkyl, C₆-C₁₅-Heteroaralkenyl und Di-C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₆-Alkyl sind.

[0034] Besonders bevorzugte Brückengruppen sind C₁-C₈-Alkylen und C₇-C₁₂-Aralkylen.

[0035] Eine bevorzugte Untergruppe der Verbindungen (I) umfasst Verbindungen der Formeln Ia, Ib und Ic:



worin Me Ruthenium oder Osmium ist;

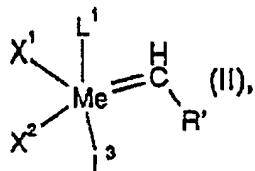
X¹ und X² unabhängig voneinander anionische Liganden sind oder X¹ und X² zusammen ein bis – anionischer Ligand sind;

Y Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppen -R⁷N- oder -PR⁷- ist, worin R⁷ Wasserstoff oder ein Substituent aus der Gruppe C₁-C₆-Alkyl, C₆-C₁₃-Aralkyl, Sulfonyl und -C(=O)R^{s2} ist, und R^{s2} Wasserstoff oder ein Substituent

aus der Gruppe C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkenyl, C₂-C₁₁-Heterocycloalkyl, C₂-C₁₁-Heterocycloalkenyl, C₅-C₁₂-Aryl, C₁-C₉-Heteroaryl, C₆-C₁₄-Aralkyl, C₂-C₁₂-Heteroaralkyl, C₅-C₁₄-Aralkenyl und C₂-C₁₂-Heteroaralkenyl ist; n 0 oder 1 ist; m 0, 1, 2 oder 3 ist; und L² ein e⁻ Donorligand ist, der zu dem Metallatom koordiniert ist und über die Brückengruppe C* an das Kohlenstoffatom der Carbengruppe und an Y gebunden ist, und Isomere dieser Verbindungen.

[0036] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Katalysatoren (I), deren Herstellung in den Beispielen dargestellt ist.

[0037] Die vorliegende Erfindung sieht zusätzlich ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I vor, in denen Me, X¹, X², Y, n, L¹ und L² wie oben definiert sind, welches das Umsetzen zum Beispiel einer Verbindung der Formel



worin X¹, X² und L¹ wie bei Formel (I) definiert sind; R¹ ein Substituent aus der Gruppe C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₂-C₁₁-Heterocycloalkyl, C₅-C₁₂-Aryl, C₁-C₉-Heteroaryl und C₆-C₁₄-Aralkyl ist, worin Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Heteroaryl und Aralkyl unsubstituiert oder substituiert sind durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₅-C₁₂-Aryl, -NO₂, SO₃⁻, Ammonium und Halogen; und L³ ein neutraler e⁻ Donorligand ist; mit einer Verbindung:



worin L², C*, Y und n wie oben definiert sind, umfasst.

[0038] In einer Verbindung (III) ist der neutrale e⁻-Donor-Ligand L³ wie für L¹ definiert. Das Verfahren wird in einer Weise durchgeführt, die per se bekannt ist, und zwar durch Auflösen der Verbindung (II) in einem Lösungsmittel und anschließendem Hinzusetzen der gewünschten Verbindung (III). Das molare Massenverhältnis einer Verbindung (II) zu der Verbindung (III) liegt im Allgemeinen im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 100, wobei der Vorzug einem Verhältnis im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 5 gegeben wird. Die Reaktion findet z. B. bei einer Temperatur im Bereich von -78°C bis 150°C, vorzugsweise von 0°C bis 100°C und mit besonderem Vorzug bei Raumtemperatur bis 50°C statt.

[0039] Die Erfindung sieht in entsprechender Weise eine Zusammensetzung vor, umfassend

(a) Dicyclopentadien oder ein anderes gespanntes Cycloolefin, oder Dicyclopentadien in einer Mischung mit einem anderen gespannten Cycloolefin, und

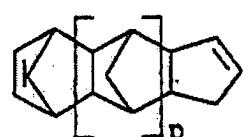
(b) eine katalytische Menge mindestens einer Verbindung der Formel I, worin Me, X¹, X², Y, n, L¹ und L² wie in Anspruch 1 definiert sind, und Isomere dieser Verbindungen

und falls erwünscht, weitere Additive für Polymere.

[0040] Dicyclopentadien ist das Dimer von Cyclopentadien, welches bekannt ist und im Handel verfügbar ist und die Formel



besitzt. Es ist bekannt, dass, zusammen mit weiterem Cyclopentadien, Dicyclopentadien so genannte Diels-Alder-Addukte bildet und somit Oligomere bildet, welche genauso verwendet werden können. In Entsprechung mit der Erfindung kann die Zusammensetzung reines Dicyclopentadien, Oligomere von Dicyclopentadien oder Mischung davon umfassen. Die Oligomeren sind von der Formel



worin 1 bis 100 ist, vorzugsweise 1 bis 50 ist, mit besonderem Vorzug 1 bis 20 ist und mit ganz besonderem

Vorzug 1 bis 10 ist.

[0041] Die Cycloolefine, welche als gespannte Cycloolefine bekannt sind, welche als Comonomere in der Zusammensetzung der Erfindung vorliegen können, sind bekannt.

[0042] Die cyclischen Olefine können monocyclische oder polycyclische, verschmolzene und/oder verbrückte Ringsysteme sein, welche z. B. von zwei bis vier Ringen aufweisen können und welche nicht substituiert oder substituiert sind und Heteroatome wie O, S, N oder Si, z. B. in einem oder mehreren Ringen, enthalten können, und/oder verschmolzene aromatische oder heteroaromatische Ringe enthalten können, wie o-Phenylen, o-Naphthylen, o-Pyridinylen oder o-Pyrimidinylen. Die einzelnen cyclischen Ringe schließen 3 bis 16, vorzugsweise 3 bis 12 und mit besonderem Vorzug 3 bis 8 Ringglieder ein. Die cyclischen Olefine können weitere nicht aromatische Doppelbindungen, vorzugsweise 2 bis 4 solcher zusätzlichen Doppelbindungen in Abhängigkeit von der Ringgröße enthalten. Die involvierten Ringsubstituenten sind jene, welche inert sind; mit anderen Worten, jene, welche die chemische Stabilität der Ruthenium- und Osmium-Verbindungen nicht verschlechtern. Die Cycloolefine sind gespannte Ringe oder Ringsysteme.

[0043] Wenn die cyclischen Olefine mehr als eine Doppelbindung, z. B. 2 bis 4 Doppelbindungen, enthalten, dann ist es ebenfalls in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, von dem gewählten Monomer und von der Menge des Katalysators möglich, dass sich vernetzte Polymere bilden.

[0044] Aufgeschmolzene (fused-on) alicyclische Ringe enthalten vorzugsweise 3 bis 8, stärker bevorzugt 4 bis 7 und mit besonderem Vorzug 5 oder 6 Ringkohlenstoffatome.

[0045] Die cyclischen Olefine, welche in der Zusammensetzung vorliegen, und welche mit der Hilfe der Katalysatoren der Erfindung polymerisiert werden können, sind bekannt und werden z. B. in der WO 96/20235 beschrieben.

[0046] Die comonomeren Cycloolefine können in einer Menge von 0,01 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 95 Gew.-%, mit besonderem Vorzug von 1 bis 90 Gew.-% und mit ganz besonderem Vorzug von 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die in der Zusammensetzung vorliegenden Monomere, vorliegen. Ein ganz besonderer Vorzug wird Norbornen als Comonomer in Mengen von z. B. 20 bis 60 Gew.-% gegeben.

[0047] Die Diene, welche in der Zusammensetzung vorliegen und welche mit Hilfe der Katalysatoren der Erfindung ringgeschlossen werden können, werden z. B. in Miller et al. [Miller, S. J., Blackwell, H. E., Grubbs, R. H., J. Am. Chem. Soc. 118: 9 606–9 614 (1996)] oder in Grubbs et al. [Grubbs, R. H., Miller, S. J., Fu, G. C., Acc. Chem. Res. 28: 446152 (1995)] beschrieben.

[0048] Die Katalysatoren der Erfindung können ebenfalls zum Abbau von ungesättigten Polymeren oder für die Isomerisierung von Doppelbindungen verwendet werden, wie es bereits für Rutheniumkatalysatoren in McGrath und Grubbs [McGrath, D. V., Grubbs, R. H., Organometallics 13: 224 (1994)] beschrieben ist.

[0049] Die Zusammensetzung der Erfindung kann inerte Lösungsmittel umfassen. Ein besonderer Vorteil ist der, dass im Fall von flüssigen Monomeren eine Metathesepolymerisation ohne Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden kann. Ein weiterer Vorteil ist der, dass die Polymerisation selbst in Wasser, polaren und protischen Lösungsmitteln oder Wasser/Lösungsmittel-Mischungen durchgeführt werden kann. In solchen Fällen ist es von Vorteil, im Kontext der vorliegenden Erfindung, ein Tensid zu verwenden.

[0050] Beispiele für geeignete inerte Lösungsmittel sind protisch polare und aprotische Lösungsmittel, welche allein oder in Mischungen von mindestens zwei Lösungsmitteln verwendet werden können. Beispiele sind Ether (Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglykolmonomethyl oder Dimethylether, Ethylenglykolmonoethyl oder Diethylether, Diethylenglykoldiethylether, Triethylenglykoldimethylether), halogenierte Kohlenwasserstoffe etc.

[0051] Zusammensetzungen der Erfindung, die ein DCPD umfassen, sind gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit unempfindlich, was eine Lagerung und eine Reaktion ohne ein Inertgas erlaubt.

[0052] Im Kontext der vorliegenden Erfindung bezeichnen katalytische Mengen vorzugsweise eine Menge von 0,001 bis 20 Mol.-%, mit besonderem Vorzug von 0,01 bis 15 Mol.-%, und mit ganz besonderem Vorzug von 0,01 bis 10 Mol.-%, bezogen auf die Menge des Monomeren. Auf der Basis der hohen thermokatalytischen Aktivität wird ein ganz besonderer Vorzug einer Menge von 0,001 bis 2 Mol.-% gegeben.

[0053] Die Zusammensetzung der Erfindung, welche zur Polymerisation verwendet wird, kann direkt vor der Polymerisation hergestellt werden, oder sie kann als eine vorformulierte Mischung eingesetzt werden, da die verwendeten Katalysatoren von besonders hoher Stabilität sind. Die Mischung kann selbst für eine verlängerte Zeitdauer vor der Polymerisation gelagert werden, und zwar als eine gebrauchsfertige Formulierung, was für die industrielle Verwendung im großen Maßstab vorteilhaft ist.

[0054] Die Zusammensetzung der Erfindung kann Additive umfassen, die für Polymere geeignet sind, wobei die Additive vorzugsweise als Formulierungshilfsstoffe verwendet werden, um die chemischen und physikalischen Eigenschaften zu verbessern. Die Hilfsstoffe können in überraschend hohen Anteilen vorliegen, ohne die Polymerisation nachteilig zu beeinflussen; z. B. in Mengen von bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 70 Gew.-%, stärker bevorzugt von 5 bis 60 Gew.-%, mit besonderem Vorzug zwischen 10 und 50 Gew.-% und mit ganz besonderem Vorzug zwischen 10 und 40 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung. Solche Hilfsstoffe sind in großer Anzahl beschrieben worden und werden mit Hilfe des Beispiels in der folgenden Liste von

Hilfsstoffen dargelegt.

1. Antioxidantien

- 1.1. Alkylierte Monophenole, z. B. 2,6-Di-tert-Butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-Butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-Butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-Butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-Butyl-4-methoxymethylphenol, lineare oder Seitenketten-verzweigte Nonylphenole; wie 2,6-Dinonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)phenol und Mischungen davon.
- 1.2. Alkylthiomethylphenole, z. B. 2,4-Dioctylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Didodecylthiomethyl-4-nonylphenol.
- 1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-Butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-Butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-Amylhydrochinon, 2,6-biphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-Butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxypheylstearat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.
- 1.4. Tocopherolen, z. B. α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Mischungen davon (Vitamin E).
- 1.5. Hxydroxylierten Thiodiphenylethern, z. B. 2,2'-Thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thiobis(4-octylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thiobis(3,6-di-sec-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dmethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.
- 1.6. Alkylidenbisphenole, z. B. 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylenbis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)phenol], 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethylidenbis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethylidenbis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylenbis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylenbis[6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylenbis(2,6-ditert-butylphenol), 4,4'-Methylenbis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-Butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclopentadien, Bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbe-zyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]terephthalat, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-do-decylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-Butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentan.
- 1.7. O-, N- und S-Benzyl-Verbindungen, z. B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-Butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octade-cyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylmercaptoace-tat, Tris(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiotere-phthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetat.
- 1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, z. B. Dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonat, Didodecylmercaptoe-thyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat, Di-[4-(1,1,3,Tetramethylbutyl)phe-nyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat.
- 1.9. Aromatische Hydroxybenzyl-Verbindungen, z. B. 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-tri-methylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzyl phenol.
- 1.10. Triazin-Verbindungen, z. B. 2,4-Bisoctylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercap-to-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-Butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-ditert-Butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohe-xyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat.
- 1.11. Benzylphosphonate, z. B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diet-hyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphospho-nat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Calciumsalze von Monoethylester wie 3,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure.
- 1.12. Acylaminophenole, z. B. 4-Hydroxylauranilid, 4-Hydroxystearanilid, Octyl-N-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)carbamat.
- 1.13. Ester von β -(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol,

1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythritol, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxalamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

1.14. Ester von β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythritol, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxalamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

1.15. Ester von β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)pionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythritol, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxalamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

1.16. Ester von 3,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxyphenlessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythritol, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxalamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

1.17. Amide von β -(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, z. B. N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazid, N,N'-Bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyloxy)ethyl]-oxamid (Naugard[®] XL-1 von Uniroyal).

1.18. Ascorbinsäure (Vitamin C)

1.19. Aminische Antioxidationsmittel, z. B. N,N'-Diisopropyl-p-phenylenediamin, N,N'-di-secbutyl-p-phenylenediamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylenediamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylenediamin, N,N'-Bis(1-methylheptyl)-p-phenylenediamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylenediamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamin, N,N'-di-(2-Naphthyl)-p-phenylenediamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylenediamin, 4-(p-Toluensulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z. B. p,p'-di-tert-Octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylaminophenol, 4-Nonanoylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Di-(4-Methoxyphenyl)amin, 2,6-Di-tert-Butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 1,2-Di[(2-Methylphenyl)amino]ethan, 1,2-Di-(phenylamino)propan, (o-Tolyl)biguanid, Di-[4-(1',3'-Dimethylbutyl)phenyl]amin, tertocetylertes N-Phenyl-1-naphthylamin, eine Mischung aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, eine Mischung aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, Mischungen aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, eine Mischung aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyldiphenylaminen, eine Mischung aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, eine Mischung aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octylphenothiazinen, eine Mischung aus mono- und dialkylierten tert-Octyl-phenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-bis(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)hexamethylendiamin, Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

2. UV-Absorber und Lichtstabilisatoren

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-Amyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Bis(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenylbenzotriazol, 2,2'-Methylenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol]; das Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]benzotriazol mit Polyethylenglycol 300;

[R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂-]₂, worin R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl; 2-[2'-Hydroxy-3'-(α,α-dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]benzotriazol; 2-[2'-Hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-(α,α-dimethylbenzyl)phenyl]-benzotriazol ist.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, z. B. die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzylxoy-, 4,2',4'-Trihydroxy- and 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivate.

2.3. Ester von substituierten oder nicht substituierten Benzoesäuren, z. B. 4-tert-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcinol, Bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, Benzoylresorcinol, 2,4-di-tert-Butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, 2-Methyl-4,6-di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat.

2.4. Acrylate, z. B. Ethyl-α-cyano-β,β-diphenylacrylat oder Isooctyl-α-cyano-β,β-diphenylacrylat, Methyl-α-carbomethoxycinnamat, Methyl-α-cyano-β-methyl-p-methoxycinnamat oder Butyl-α-cyano-β-methyl-p-methoxycinnamat, Methyl-α-carbomethoxy-p-methoxycinnamat und N-β-Carbomethoxy-β-cyanovinyl)-2-methylindolin.

2.5. Nickelverbindungen, z. B. Nickelkomplexe von 2,2'-Thiobis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol], wie der 1 : 1- oder 1 : 2-Komplex, mit oder ohne zusätzliche Liganden wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyldiethanolamin, Nickeldibutyldithiocarbamat, Nickelsalze von Monoalkylester, wie der Methyl- oder Ethylester, von 4-Hydroxy-3,5-di-tertbutylbenzylphosphonsäure, Nickelkomplexe von Ketoximen, z. B. von 2-Hydroxy-4-methylphenylundecylketoxim, Nickelkomplexen von 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazol, mit oder ohne zusätzliche Liganden.

2.6. Sterisch gehinderte Amine, z. B. Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensat von 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, die linearen oder cyclischen Kondensate wie N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamine und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetat, Tetraakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyil)bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]-decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat, die linearen oder cyclischen Kondensate von N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, das Kondensat von 2-Chlor-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, das Kondensat von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-bis-(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]-decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, eine Mischung von 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, das Kondensat von N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, das Kondensat von 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin und auch 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (CAS Reg.-Nr. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]decan, das Reaktionsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]decan und Epichlorhydrin, 1,1-Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyloxycarbonyl)-2-(4-methoxyphenyl)ether, N,N'-Bisformyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin, der Diester von 4-Methoxymethylenmalonsäure wie 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-hydroxypiperidine, Poly[methylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]siloxan, das Reaktionsprodukt von Maleinsäure-anhydrid-α-Olefin-Copolymer und 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin oder 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-aminopiperidin.

2.7. Oxalamide, z. B. 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-ditert-butylloxanilde, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und ihre Mischungen mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butylloxanilid und Mischungen von o- und p-Methoxy- und von o- und p-Ethoxy-disubstituierte Oxanilide.

2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, z. B. 2,4,6-Tris(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphe-

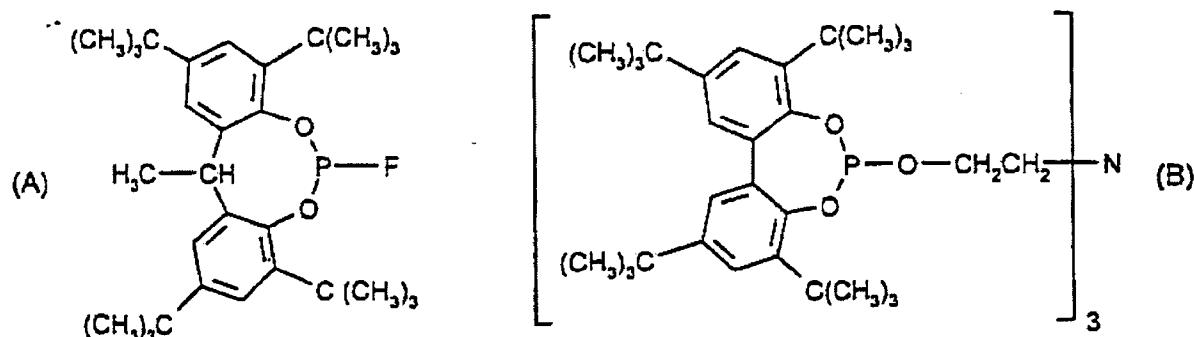
nyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropoxy)-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxypropoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-Hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2-{2-Hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropoxy]phenyl}-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

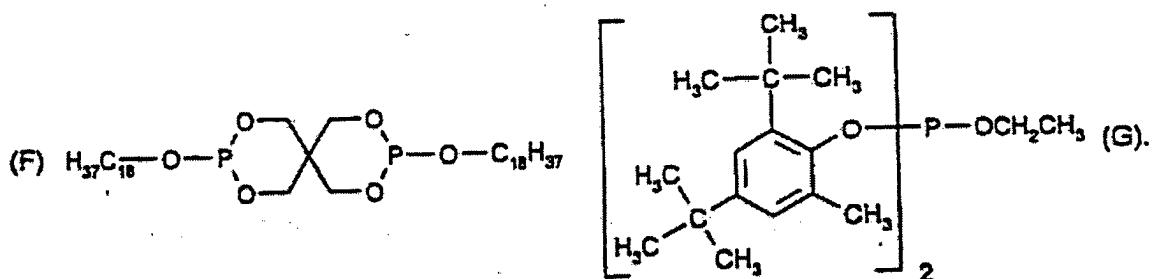
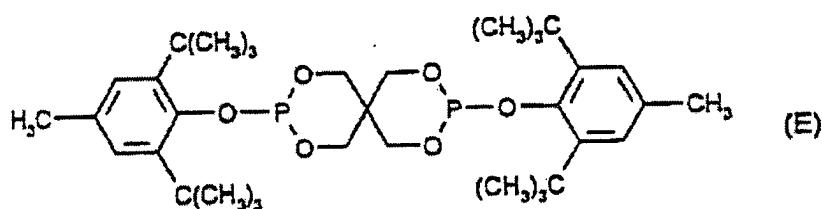
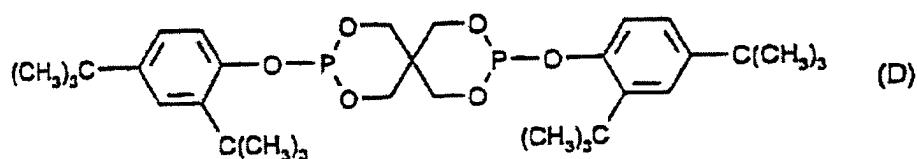
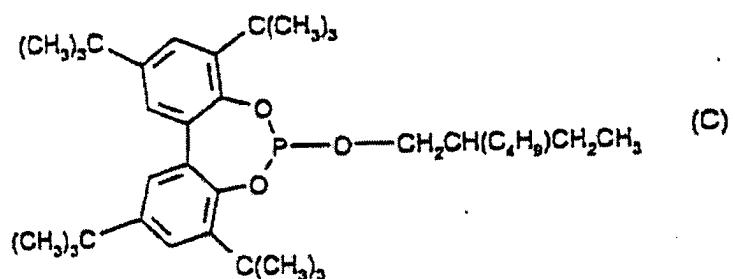
3. Metaldeaktivatoren, z. B. N,N'-Diphenyloxalamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)oxalyldihydrazid, Oxanilid, Isophthaloyldihydrazid, Sebacylbisphenylhydrazid, N,N'-Diacytetyladiroyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)oxalyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)thiopropionyldihydrazid.

4. Phosphite, Phosphine und Phosphonite, z. B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Trimethylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Triphenylphosphin, Distearylpenaerythritoldiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Bisodecylpenaerythritoldiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(isodecylpenaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Tristearylsorbitoltriphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylenediphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, 2,2',2"-Nitrilo[triethyl-tris(3,3',5,5"-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit], 2-Ethylhexyl(3,3',5,5"-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit.

Eine besondere Bevorzugung wird der Verwendung der folgenden Phosphite gegeben:

Tris(2,4-di-tert-Butylphenyl)phosphit (Irgafos[®]168, Ciba-Geigy), Tris(nonylphenyl)phosphite,





5. Hydroxylamine, z. B. N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-Diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N,N-Dialkylhydroxylamin von hydrierten Talkfettaminen.
6. Nitrone, z. B. N-Benzyl-alpha-phenylnitron, N-Ethyl-alpha-methylnitron, N-Octyl-alpha-heptylnitron, N-Lauryl-alpha-undecylnitron, N-Tetradecyl-alpha-tridecylnitron, N-hexadecylalpha-pentadecylnitron, N-octadecyl-alpha-heptadecylnitron, N-Hexadecyl-alpha-heptaheptadecylnitron, N-Octadecyl-alpha-pentadecylnitron, N-Heptadecyl-alpha-heptadecylnitron, N-Octadecyl-alpha-hexadecylnitron und Nitrone, abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylaminen, hergestellt aus hydrierten Talkfettaminen.
7. Thiosynergisten, z. B. Dilaurylthiopropionat oder Distearylthiodipropionat.
8. Peroxidfänger, z. B. Ester von β -Thiodipropionsäure, z. B. der Lauryl-, Stearyl-, Myristylooder Tridecyles-ter, Mercaptobenzimidazol, Zinksalze von 2-Mercaptobenzimidazole, Zinkdibutylthiocarbamat, Dioctade-cydisulfid, Pentaerythritoltetrakis(β -dodecylmercapto)-propionat.
9. Polyamidstabilisatoren, z. B. Kupfersalze in Kombination mit Iodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salzen von zweiwertigem Mangan.
10. Basische Co-Stabilisatoren, z. B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harn-stoffderivate, Hydrazinderivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkalimetallsalze und Erdalkalimetallsalze von höheren Fettsäuren, z. B. Calciumstearat, Zinkstearat, Magnesiumbehenat, Magnesiumstearat, Na-triumricinoleat, Kaliumpalmitat, Antimonpyrocatecholat oder Zinkpyrocatecholat.
11. Nukleierungsmittel, z. B. anorganische Substanzen wie Talk, Metalloxide wie Titandioxid oder Magne-siumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate von vorzugsweise Erdalkalimetallen; organische Verbindun-gen wie Mono- oder Polycarbonsäuren und ihre Salze, wie 4-tert-Butylbenzoësäure, Adipinsäure, Dipheny-

lessigsäure, Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat; und polymere Verbindungen, z. B. ionische Copolymeren (Ionomere).

12. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, z. B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Glasperlen, Talkum, Kaolin, Mica bzw. Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß bzw. Carbon-Black, Graphit, Holzmehl und Mehl oder Fasern von anderen natürlichen Produkten und synthetische Fasern.

13. Andere Additive, z. B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgiermittel, Pigmente, rheologische Additive, Katalysatoren, Egalisierungshilfsstoffe, optische Aufheller, Flammschutzmittel, antistatische Mittel, Treibmittel.

14. Benzofuranone und Indolinone, wie z. B. in U.S. 4 325 863; U.S. 4 338 244; U.S. 5 175 312, U.S. 5 216 052; U.S. 5 252 643; DE-A-43 16 611; DE-A-43 16 622; DE-A-43 16 876; EP-A-0589839 oder EP-A-0591102, oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 5,7-di-tert-Butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]bernzofuran-2-on, 3,3'-Bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]phenyl)benzofuran-2-on], 5,7-Di-tert-Butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxyphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-tertbutylbenzofuran-2-on.

[0055] Die Erfindung sieht ferner ein Verfahren zur Herstellung von Metathesepolymeren vor, welches das Erhitzen einer Zusammensetzung, umfassend

(α') Dicylopentadien oder ein anderes gespanntes Cycloolefin oder Dicyclopentadien in einer Mischung mit einem anderen gespannten Cycloolefin und

(β') eine katalytische Menge von mindestens einer Verbindung der Formeln Ia–Ie, worin Me und Me' unabhängig voneinander Ruthenium oder Osmium sind und X, X', Y, Y', L¹, L², LZ², L³, L^{3'}, L⁴, L⁵ und L^{5'}, Z, Z'¹, R, R' und R" wie definiert sind, und Isomere von diesen Verbindungen und, sofern erwünscht, weitere Additive für Polymere,

und, sofern erwünscht, Unterziehen des erhaltenen Metathesepolymeren einem Formungsverfahren umfasst.

[0056] Das Verfahren der Erfindung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von mindestens 0°C durchgeführt. Insbesondere wird das Verfahren der Erfindung bei Temperaturen von 0 bis 300°C, vorzugsweise von Raumtemperatur bis 250°C, mit besonderer Bevorzugung von Raumtemperatur bis 200°C und mit ganz besonderem Vorzug bei Raumtemperatur bis 160°C durchgeführt. Nach der Polymerisation kann es vorteilhaft sein, die Polymeren bei erhöhten Temperaturen zu konditionieren, z. B. bei 80 bis 200°C. Um lineare Polymere herzustellen, wird die Reaktion vorzugsweise in verdünnten Lösungen durchgeführt.

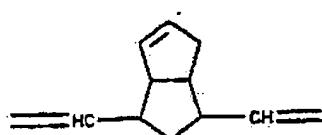
[0057] Die Polymerisation kann mit Formungsverfahren assoziiert werden, wie z. B. Kalandrieren, Gießen, Kompressionsformen, Spritzgießen oder Extrusion. Mit dem Verfahren der Erfindung ist es möglich, Materialien für die Maschinenherstellung von geformten Artikeln oder thermoplastisch verformbaren Materialien für die Erzeugung von Formkörpern aller Arten und Beschichtungen herzustellen. Vorteilhafterweise wird das Formen und Polymerisieren in lösungsmittelfreien reaktiven Systemen verbunden, wobei es möglich ist, Prozessiertechniken z. B. wie das Spritzformen, die Extrudierung, das Polymerisieren in vorbestimmten Formen (möglichsterweise unter superatmosphärischem Druck) durchzuführen.

[0058] Die Erfindung sieht Polymere vor, die durch das Verfahren der Erfindung erhältlich sind.

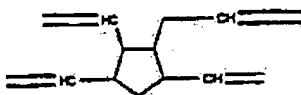
[0059] Von den Polymeren wird jenen der Vorzug gegeben, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten.

[0060] Die durch das Verfahren der Erfindung hergestellten Polymere können Homopolymere oder Copolymeren mit statistischer Verteilung der Struktureinheiten, Ppropfpolymeren oder Blockpolymere und vernetzte Polymere dieser Art sein. Sie können ein mittleres Molekulargewicht(Mw) von z. B. 500 bis 2 Millionen Dalton, vorzugsweise von 1 000 bis 1 Million Dalton (bestimmt durch GPC durch den Vergleich mit Polystyrolstandards mit enger Verteilung) besitzen.

[0061] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die Polymerisation in hohen Ausbeuten zu einem Polydicylopentadien führt, welches einem linearen Polymer oder Copolymer mit Struktureinheiten der Formel



entspricht und einen bevorzugten Gegenstand der Erfindung darstellt. Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung umfasst vernetzte Copolymeren mit Struktureinheiten der Formel



welche durch das Verfahren der Erfindung hergestellt werden können.

[0062] Die nicht vernetzten oder linearen Polymeren umfassen Oligomere und Polymere und können z. B. 5 bis 5 000, vorteilhafterweise 10 bis 2 000, vorzugsweise 20 bis 1 000, mit besonderer Bevorzugung 20 bis 500 und mit ganz besonderer Bevorzugung 20 bis 300 Struktureinheiten enthalten. Wenn die Polymere prozessiert werden, wird eine weitere Bevorzugung relativ niedrigen Molekulargewichten gegeben, und im Fall der Prozessierung von Formstücken wird gängigerweise Gebrauch gemacht von Polymeren mit relativ hohen Molekulargewichten.

[0063] In Abhängigkeit von der Natur und der Menge der verwendeten Monomeren können die Polymeren der Erfindung unterschiedliche Eigenschaften besitzen. Einige sind bekannt für eine sehr hohe Sauerstoffpermeabilität, ausgezeichnete dielektrische Eigenschaften (niedrige dielektrische Konstanten, niedrige Verlustfaktoren oder $\tan\delta$ -Werten), gute thermische Stabilität (Glasübergangstemperaturen von über 100°C), gute Zähigkeit (Schlagfestigkeit und gekerbte Schlagfestigkeit), Flexibilität und mechanische Festigkeiten (Hochbeständigkeit), Härte und niedrige Wasserabsorption. Andere besitzen herausragende optische Eigenschaften wie z. B. hohe Transparenz und niedrige Reflexionsindizes. Auch verdienen die niedrige Schrumpfung und die ausgezeichneten Oberflächeneigenschaften (Glätte, Glanz, Adhäsion) Betonung. Sie können deshalb in einer sehr großen Varietät industrieller Gebiete zum Einsatz kommen.

[0064] Als Beschichtungen auf der Oberfläche von Trägermaterialien sind die Polymeren der Erfindung bekannt für ihre hohe adhäsive Stärke. Darüber hinaus sind die beschichteten Materialien bekannt für ihre hohe Oberflächenglätte und ihren hohen Oberflächenglanz. Unter den guten mechanischen Eigenschaften sollte die niedrige Schrumpfung und die hohe Schlagfestigkeit, aber auch die thermische Stabilität Erwähnung finden. Ebenfalls verdienen die Leichtigkeit der Entformung bzw. des Herausnehmens und die hohe Lösungsmittelbeständigkeit eine Erwähnung. Die Oberflächen können weiter modifiziert werden, z. B. angestrichen oder bedruckt werden, und die hohen adhäsiven Stärken der Beschichtungen sollten in diesem Fall ebenfalls Erwähnung finden.

[0065] Die in Übereinstimmung mit der Erfindung erhältlichen Polymeren sind ebenfalls für die Herstellung von Artikeln aller Arten, wie Formungen für Kraftfahrzeuge, Boote, Freizeitartikel, Paletten, Röhren, Tafeln etc.; als Isoliermaterialien zur Herstellung von elektrischen und elektronischen Komponenten; als Implantate; als Bindemittel für Beschichtungsmaterialien; als wärmehärtbare Zusammensetzungen für das Modellieren oder als Klebstoffe für Verbindungs- bzw. Verklebungssubstrate mit niedrigen Oberflächenenergien (TEFLON®, Polyethylen oder Polypropylen) besonders geeignet. Die Zusammensetzungen der Erfindung können ebenfalls verwendet werden, um Beschichtungen durch thermische Polymerisation herzustellen, wobei es möglich ist, sowohl klare (transparente) als auch gleichmäßig pigmentierte Zusammensetzungen zu verwenden. Sowohl weiße als auch gefärbte Pigmente können verwendet werden. Die Herstellung von Formungen durch thermoplastische Formungsverfahren für Verbrauchsartikel aller Arten sollte ebenfalls Erwähnung finden.

[0066] Die Zusammensetzungen der Erfindung sind ebenfalls insbesondere für die Herstellung von Schutzschichten geeignet. Die Erfindung sieht ebenfalls eine Variante des Verfahrens der Erfindung zur Herstellung von beschichteten Materialien vor, in denen die Zusammensetzung der Erfindung mit oder ohne Lösungsmittel als Film bei einem Träger angewendet wird, z. B. durch Eintauch-, Bürst-, Fließbeschichtungs-, Walz-, Messerbeschichtungs- oder Spinnbeschichtungstechniken, das Lösungsmittel (sofern eingesetzt) entfernt wird und der Film zur Polymerisation erhitzt wird. Mit diesem Verfahren ist es möglich, die Oberflächen von Substraten zu modifizieren oder zu schützen (Korrosionsschutz).

[0067] Die vorliegende Erfindung sieht ferner ein beschichtetes Trägermaterial vor, wobei eine Schicht des Polymeren der Erfindung auf ein Substrat angewendet wurde.

[0068] Die vorliegende Erfindung sieht in gleicher Weise ein beschichtetes Substrat mit einem gehärteten Film des Polymeren der Erfindung vor.

[0069] Beispiele für geeignete Substrate (Trägermaterialien) sind jene aus Glas, Mineralien, Keramiken, Kunststoffen, Holz, Halbmetallen, Metallen, Metalloxiden und Metallnitriden. Die Filmdicken hängen im Wesentlichen von der gewünschten Verwendung ab und können z. B. zwischen 0,1 bis 1 000 µm, vorzugsweise zwischen 0,5 und 500 µm und mit besonderer Bevorzugung zwischen 1 bis 100 µm betragen. Die beschichteten Materialien sind bekannt für ihre hohe adhäsive Stärke und ihre guten thermischen und mechanischen Eigenschaften.

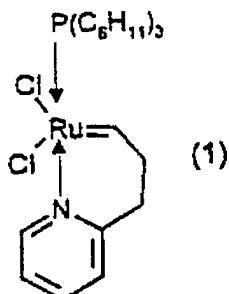
[0070] Die beschichteten Materialien der Erfindung können mittels bekannter Verfahren, wie Bürst-, Messerbeschichtungs-, Fließbeschichtungsverfahren, wie dem Curtain-Beschichten oder Spinn-Beschichten, hergestellt werden.

[0071] Im Falle von Beschichtungen werden besonders gute Ergebnisse häufig erreicht, wenn die thermische

Metathesepolymerisation mit zusätzlichem Einsatz von Cycloolefinen durchgeführt wird, welche zusätzlich ein bis drei und vorzugsweise eine weitere Doppelbindung enthalten, und welche im Kontext der Erfindung polycyclisch verschmolzene Ringsysteme sind.

[0072] Die Beispiele, welche folgen, erläutern die Erfindung.

A) Herstellung der Katalysatoren
A 1) Katalysator 1



a) 200 mg $\text{RuCl}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3(=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)$ werden in 10 ml Methylenchlorid gelöst. Bei Raumtemperatur (RT) werden 5 Äquivalente der Verbindung:

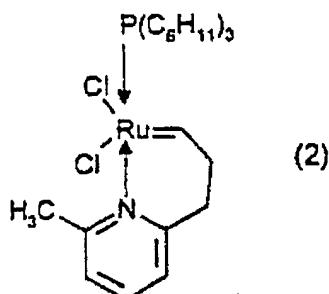


hinzugesetzt. Nach 30-minütigem Rühren bei RT wird die Reaktionsmischung im Vakuum konzentriert, und der Rückstand wird mit Hexan ($3 \times 5 \text{ ml}$) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das reine Produkt (1) wird im Grunde in quantitativer Ausbeute erhalten.

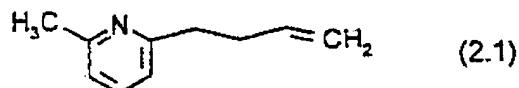
b) Alternativ zu a) kann die Verbindung (1) hergestellt werden durch Umsetzen einer braunen Suspension, enthaltend 5,0 g (17,8 mMol) $\text{RuCl}_2(\text{cis,cis-cyclooctadien})$, 5,0 ml Triethylamin und 10,0 g Tricyclohexylphosphin in 250 ml Isopropanol. Die Suspension wird 1 Stunde bei 80°C gerührt. Die erhaltene klare rote Lösung wird eine Stunde lang bei -20°C gekühlt. Nach der Zugabe von 35,6 ml 1-molarer HCl-Lösung in Diethylether wird das Rühren 15 Minuten lang fortgesetzt. 4,1 ml 1-Hexin werden der gelben Suspension hinzugesetzt, welche dann zwei Stunden lang gerührt wird. Die Mischung lässt man langsam auf RT erwärmen, und dann wird sie im Vakuum konzentriert. Nach der Zugabe von 150 ml Methylenchlorid und 4,7 g 2-(3-Butenyl)pyridin wird die Mischung zwei Stunden lang gerührt, dann konzentriert und mit 3,25 ml Methanol gewaschen. Das feine, blass bräunliche Pulver wird im Vakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$: 19,46 (d, 1, $J_{\text{PH}} = 11,4 \text{ Hz}$, Carben-H); 7,64, 7,23 (t, m, 3, Py-H); 3,65 (t, 2, γ -H); 2,5–1,2 (m, 35, β -H und PCy_3). $^{31}\text{P-NMR}$: 36,8. Elementaranalyse: C: 54,64 (berechnet), 55,00 (gefunden); H: 7,41 (berechnet), 7,56 (gefunden); N: 2,45 (berechnet), 2,40 (gefunden); Cl: 12,41 (berechnet), 12,20 (gefunden); P: 5,42 (berechnet), 5,20 (gefunden).

A 2) Katalysator 2



a) Das reine Produkt (2) wird im Wesentlichen in quantitativer Ausbeute aus 200 mg $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ und 5 Äquivalenten der Verbindung (2.1)

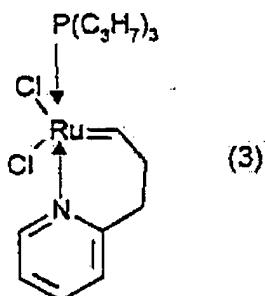


durch das Verfahren von Beispiel A 1 a) erhalten.

b) Dem Verfahren von Beispiel A 1 b) folgend und unter Umsetzung von 5,0 g (17,8 mMol) RuCl₂(cis,cis-cyclooctadien), 5,0 ml Triethylamin und 10,0 g Tricyclohexylphosphin und ebenfalls 4,1 ml 1-Hexin und 5,2 g 2-(3-Butenyl)-6-methylpyridin, wird die Verbindung (2) erhalten.

¹H-NMR: 19,76 (dt, 1, $J_{PH} = 12,6$ Hz, Carben-H); 7,50, 7,06 (t, m, 3, Py-H); 3,39 (t, 2, γ -H); 3,25 (s, 3 ortho-Me Py); 2,91 (m, 2, β -H); 2,4–1,2 (m, 33, PCy₃). ³¹P-NMR: 34,7. Elementaranalyse: C: 55,38 (berechnet), 56,10 (gefunden); H: 7,57 (berechnet), 7,80 (gefunden); N: 2,39 (berechnet), 2,25 (gefunden); Cl: 12,11 (berechnet), 12,01 (gefunden); P: 5,28 (berechnet), 5,10 (gefunden).

A 3) Katalysator 3

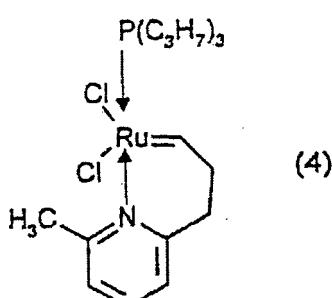


a) Das reine Produkt (3) wird im Wesentlichen in quantitativer Ausbeute aus 200 mg RuCl₂(=CH-C₆H₅)P(C₃H₇)₃ und 5 Äquivalenten der Verbindung (1.1) durch das Verfahren von Beispiel A1 erhalten.

b) Das Verfahren von Beispiel A 1 b) nachvollziehend und unter Umsetzung von 5,0 g (17,8 mMol) RuCl₂(cis,cis-cyclooctadien), 5,0 ml Triethylamin und 7,2 ml Triisopropylphosphin und ebenfalls 4,1 ml Hexin und 4,7 g 2-(3-Butenyl)pyridin, wird die Verbindung (3) erhalten.

¹H-NMR: 19,47 (dt, 1, $J_{PH} = 11,7$ Hz, Carben-H); 7,51, 7,05 (t, m, 3, Py-H); 3,40 (t, 2, γ -H); 2,59 (m, 3, PCHMe₂); 2,50 (m, 2, β -H); 1,41 (dd, 18, PCHMe₂). ³¹P-NMR: 44,1. Elementaranalyse: C: 45,24 (berechnet), 45,80 (gefunden); H: 6,70 (berechnet), 6,90 (gefunden); N: 3,10 (berechnet), 2,98 (gefunden); Cl: 15,71 (berechnet), 15,31 (gefunden); P: 6,86 (berechnet), 6,55 (gefunden).

A 4) Katalysator 4

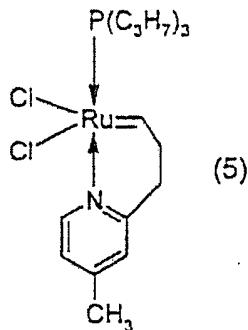


a) Das reine Produkt wird im Wesentlichen in quantitativer Ausbeute aus 200 mg RuCl₂(=CH-C₆H₅)P(C₃H₇)₃ und 5 Äquivalenten von Verbindung (2.1) durch das Verfahren von Beispiel A 1 erhalten.

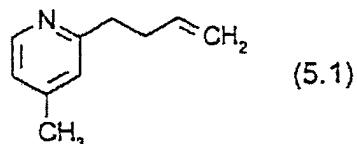
b) Das Verfahren von Beispiel A 1 b) nachvollziehend und unter Umsetzung von 5,0 g (17,8 mMol) RuCl₂(cis,cis-cyclooctadien), 5,0 ml Triethylamin und 7,2 ml Triisopropylphosphin und ebenfalls 4,1 ml Hexin und 5,2 g 2-(3-but-enyl)-6-methylpyridin wurde die Verbindung (4) erhalten.

¹H-NMR: 19,78 (dt, 1, J_{PH} = 13,1 Hz, Carben-H); 8,75 (d, 1, ortho-H Py); 7,65, 7,25 (t, m, 3, Py-H); 3,65 (t, 2, γ -H); 3,22 (s, 3 ortho-Me Py); 2,59 (m, 3 PCHMe₂); 2,93 (m, 2, β -H); 1,41 (dd, 18, PCHMe₂). ³¹P-NMR: 42,3. Elementaranalyse: C: 46,45 (berechnet), 46,95 (gefunden); H: 6,93 (berechnet), 7,05 (gefunden); N: 3,01 (berechnet), 2,90 (gefunden); Cl: 15,24 (berechnet), 15,35 (gefunden); P: 6,66 (berechnet), 6,50 (gefunden).

A 5) Katalysator 5

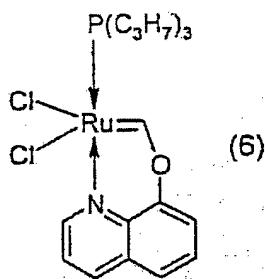


[0073] Das reine Produkt wird im Wesentlichen in quantitativer Ausbeute aus 200 mg RuCl₂(=CH-C₆H₅)[P(C₃H₇)₃]₂ und 2 Äquivalenten der Verbindung (5.1)

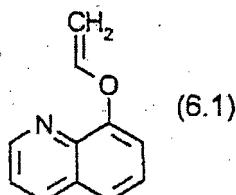


durch das Verfahren von Beispiel A 1.¹H-NMR: 19,7 (m, 1, Carben-H). ³¹P-NMR: 40.

A 6) Katalysator 6



[0074] Das reine Produkt wird im Wesentlichen in quantitativer Ausbeute aus 200 mg RuCl₂(=CH-C₆H₅)[P(C₃H₇)₃]₂ und 1,5 Äquivalenten der Verbindung (6.1)



durch das Verfahren von Beispiel A 1 erhalten. ¹H-NMR: 15,46 (d, 1, J_{PH} = 11,53 Hz, Carben-H); 9,0–7,4 (m, 6, Chinolin-H); 2,69 (m, 3, PCHMe₂); 1,47 (m, 18, PCHMe₂), ³¹P-NMR: 44,9.

B1 Verwendungsbeispiele – Polymerisationen

B 1) Polymerisieren von DCPD (Dicyclopentadien)

a) DCPD (94% von Shell, entgast) wird mit 0,3% (bezogen auf das Gewicht) Katalysator vermischt. Härtungsbedingungen: 1 h 80°C, 1 h 100°C, 2 h 120°C.

ΔH- und T_g -Messungen mittels DSC (Differential-Scanning-Kalorimetrie), Gewichtsverlust-Messung durch TGA (Thermogravimetrieanalyse) auf 300°C.

Katalysator	Starttemperatur ^a	ΔH [J/g]	T_g [°C]	Gewichtsverlust [%]
1	55	391	60	9,0
2	< 30	n. b.	86	2,4
3	n.b.	360	108	4,5
4	n.b.	380	136	3,4

^aTemperatur, bei der das Gelieren anfängt.

n.b.: nicht bestimmt

^aTemperatur, bei der das Gelieren anfängt.

n.b.: nicht bestimmt

b) DCPD (98% von BFGoodrich) wird mit dem Katalysator ($[DCPD]/[kat.] = 7\ 500/1$) vermischt. Dann wird DSC verwendet, um die exotherme und die Starttemperatur zu messen. In einer zweiten Runde wird die Glasübergangstemperatur des polyDCPD gemessen.

Katalysator	Starttemperatur [°C]	ΔH [J/g]	T_g [°C]
1	76	257	100
2	35	343	140
3	76	380	137
4	40	371	138
5	45	368	140

B 2) Polymerisieren von Dimethyl-2-norbornen-5,6-dicarboxylat

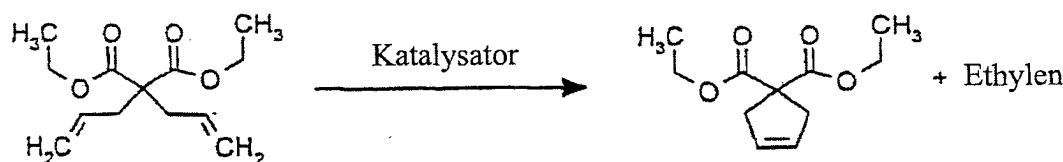
[0075] Dimethyl-2-norbornen-5,6-dicarboxylat wird in CH_2Cl_2 (40%) gelöst, und die Lösung wird anschließend bei 20°C in Gegenwart von 3 Gew.-% Katalysator 2 inkubiert. Das gebildete Polymer wird mit Methanol präzipitiert. M_n und M_w werden mittels GPC (Gelpermeationschromatographie) bestimmt.

Zeit [h]	Ausbeute [%]	M_n [$\times 10^3$]	M_w/M_n
1,5	22,5	25,3	1,99
4,5	46	28,8	2,12
8	50	30,4	2,02
24	72	23,9	2,06

B 3) Polymerisieren von Norbornen

[0076] 2 mg Katalysator 6 und 200 mg Norbornen (500 Äquivalente) werden in 5 ml Chloroform gelöst. Nach 4 Stunden wird das Polymer in einer Ausbeute von 92% durch Präzipitation in Methanol erhalten. Das Polymer enthält 90% Trans-Doppelbindungen.

B 4) Ringschlussreaktion von Diethyldiallylmalonat



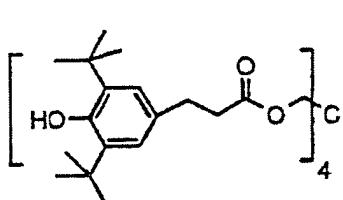
[0077] Der Katalysator (0,5 Mol-% in Bezug auf das offenkettige Diolefin) wird unter Stickstoff zu einer Lösung 120 mg (0,5 mMol) Diethyldiallylmalonat in 2 ml Methylchlorid hinzugesetzt. Die Mischung wird unter Rühren bei den angegebenen Temperaturen umgesetzt, und die Umwandlung, d. h. die Bildung des cyclischen Olefins, wird mit Hilfe von GC bei periodischen Zeitintervallen überwacht.

Katalysator	Lösungsmittel	Temperatur (°C)	Zeit (h)	Umwandlung (%)
3	CH ₂ Cl ₂	RT	24	5,5
3	1,1,2-Trichlorethan	60	3	7,5
3	1,1,2-Trichlorethan	60	5	9,6
3	1,1,2-Trichlorethan	60	24	13
4	1,1,2-Trichlorethan	RT	0,5	5
4	1,1,2-Trichlorethan	RT	6	52
4	1,1,2-Trichlorethan	RT	72	94
4	1,1,2-Trichlorethan	60	0,5	70
4	1,1,2-Trichlorethan	60	6	100

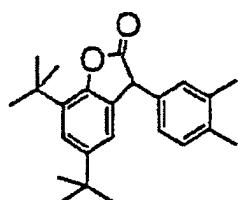
B 5) Effekt von Additiven [Antioxidationsmittel, HALS (HALS: Lichtstabilisatoren mit gehindertem Amin (Hindered Amine Light Stabilizers), UV-Absorber):

a) DCPD (98%, BFGoodrich) wird mit 0,03 Gew.-% des relevanten Katalysators – siehe die Tabelle – und mit dem relevanten Additiv in der in der Tabelle angegebenen Menge vermischt. Härtungsbedingungen: 2 Stunden bei 120°C, 1 Stunde bei 150°C. Bestimmung der T_g durch DSC.

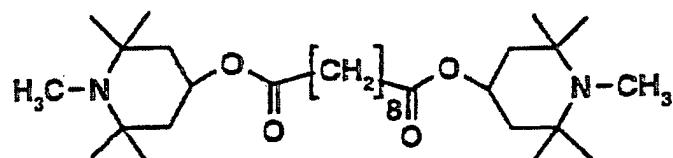
Katalysator	hinzugesetztes Additiv	Additivgehalt (Gew.-%) in DCPD	T _g
3	-	-	142
4	-	-	140
3	1	1	140
3	2	1	140
3	3	1	141
3	4	1	139
3	1	2	140
3	1	5	139
4	1	1	140
4	2	1	139
4	3	1	139
4	4	1	140
4	1	2	139
4	1	5	139



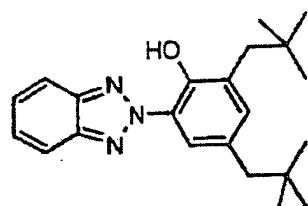
1 (IRGANOX® 1010)



2(HP-136)



3 (TINUVIN® 765)



4(TINUVIN® 328)

b) Experimentelle Bedingungen wie in a). Additivmischungen werden angewendet.

Additivmischung 1:

0,75 (bezogen auf das Gewicht) an 1(IRGANOX® 1010) 0,25 (bezogen auf das Gewicht) an 2 (IRGANOX® HP 136) 0,40 (bezogen auf das Gewicht) an 3 (TINUVIN® 765)

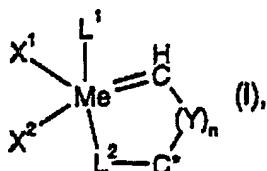
Additivmischung 2:

0,75 (bezogen auf das Gewicht) an 1(IRGANOX® 1010) 0,25 (bezogen auf das Gewicht) an 2 (IRGANOX® HP 136) 0,40 (bezogen auf das Gewicht) an 3 (TINUVIN® 765) 0,20 (bezogen auf das Gewicht) an 4 (TINUVIN® 328)

Katalysator	hinzugesetztes Additiv (Mischung)	T _g in °C
A	-	142
B	-	140
A	1	140
B	1	141
A	2	142
B	2	139

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel I



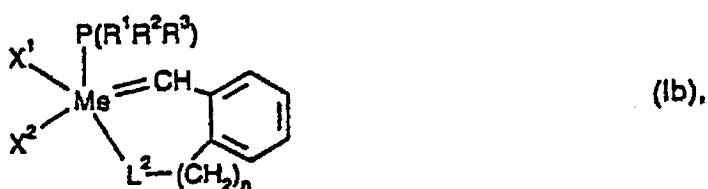
worin Me Ruthenium oder Osmium ist;

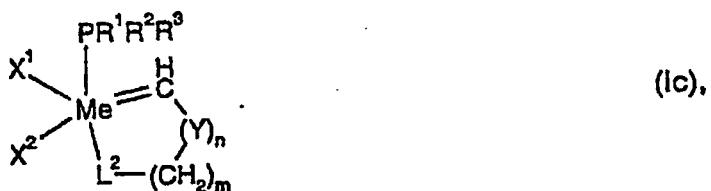
X¹ und X² unabhängig voneinander anionische Liganden sind oder X¹ und X² zusammen ein bis-anionischer Ligand sind;Y Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppen -NR⁷- oder -PR⁷- ist, worin R⁷ Wasserstoff oder ein Substituent aus der Gruppe C₁-C₆-Alkyl, C₆-C₁₃-Aralkyl, Sulfonyl und -C(=O)R² ist, und R² Wasserstoff oder ein Substituent aus der Gruppe C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkenyl, C₂-C₁₁-Heterocycloalkyl, C₂-C₁₁-Heterocycloalkenyl, C₅-C₁₂-Aryl, C₁-C₉-Heteroaryl, C₆-C₁₄-Aralkyl, C₂-C₁₃-Heteroaralkyl, C₆-C₁₄-Aralkenyl und C₃-C₁₃-Heteroaralkenyl ist;

n 0 oder 1 ist;

L¹ tertiäres Phosphin ist;und L² ein neutraler e⁻ Donorligand ist, der zu dem Metallatom koordiniert ist und über die Brückengruppe C* an das Kohlenstoffatom der Carbengruppe und an Y gebunden ist, oder ein Isomer einer solchen Verbindung.

2. Verbindung der Formeln:





worin Me Ruthenium oder Osmium ist;

X^1 und X^2 unabhängig voneinander anionische Liganden sind oder X^1 und X^2 zusammen ein bis-anionischer Ligand sind;

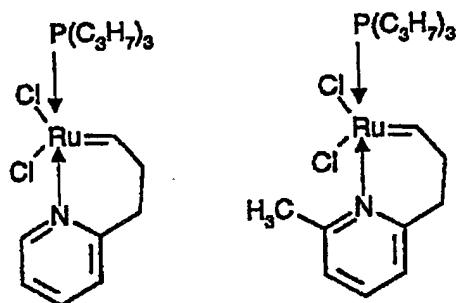
Y Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppe -NR⁷- oder -PR⁷- ist, worin R⁷ Wasserstoff oder ein Substituent aus der Gruppe C₁-C₆-Alkyl, C₆-C₁₃-Aralkyl, Sulfonyl und C(=O)R^{s2} ist, und R^{s2} Wasserstoff oder ein Substituent aus der Gruppe C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkenyl, C₂-C₁₁-Heterocycloalkyl, C₂-C₁₁-Heterocycloalkenyl, C₅-C₁₂-Aryl, C₁-C₉-Heteroaryl, C₆-C₁₄-Aralkyl, C₂-C₁₂-Heteroaralkyl, C₅-C₁₄-Aralkenyl oder C₂-C₁₂-Heteroaralkenyl ist;

n 0 oder 1 ist;

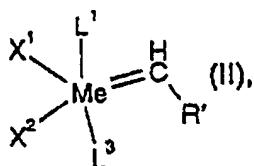
m 0, 1, 2 oder 3 ist;

und L² ein neutraler e⁻ Donorligand ist, der zu dem Metallatom koordiniert ist und über die Brückengruppe -(CH₂)_m- an das Kohlenstoffatom der Carbengruppe und an Y gebunden ist, oder ein Isomer einer solchen Verbindung.

3. Verbindung nach Anspruch 2 der Formeln:



4. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, worin Me, X¹, X², Y, n, L¹ und L² wie in Anspruch 1 definiert sind, umfassend das Umsetzen einer Verbindung der Formel



worin X¹, X² und L¹ wie bei Formel (I) in Anspruch 1 definiert sind; R' ein Substituent aus der Gruppe C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₂-C₁₁-Heterocycloalkyl, C₅-C₁₂-Aryl, C₁-C₉-Heteroaryl und C₆-C₁₄-Aralkyl ist, worin Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Heteroaryl und Aralkyl unsubstituiert oder substituiert sind durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, -NO₂, SO₃⁻, Ammonium und Halogen; und L₃ ein neutraler e⁻ Donorligand ist; mit einer Verbindung:



worin L², C*, Y und n wie in Anspruch 1 definiert sind.

5. Zusammensetzung, umfassend

(α) Dicyclopentadien oder ein anderes gespanntes Cycloolefin, oder Dicyclopentadien in einer Mischung mit einem anderen gespannten Cycloolefin, und

(β) eine katalytische Menge mindestens einer Verbindung der Formel I, worin Me, X¹, X², Y, n, L¹ und L² wie in Anspruch 1 definiert sind, und Isomere dieser Verbindungen und, falls erwünscht, weitere Additive für Polymere.

6. Verfahren zur Herstellung von Metathesepolymeren, umfassend das Erwärmen einer Zusammensetzung, umfassend

(α') Dicyclopentadien oder ein anderes gespanntes Cycloolefin, oder Dicyclopentadien in einer Mischung mit einem anderen gespannten Cycloolefin, und
(β') eine katalytische Menge mindestens einer Verbindung der Formel I, worin Me, X¹, X², Y, n, L¹ und L² wie in Anspruch 1 definiert sind, und Isomere dieser Verbindungen und, falls erwünscht, Unterziehen des erhältlichen Metathesepolymeren einem Formungsverfahren.

7. Verwendung einer Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 in einem Verfahren für den Ringschluss von Dienen, für die Isomerisierung von Doppelbindungen oder zum Aufspalten ungesättigter Polymere.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen