[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08G 61/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96191706.7

[45]授权公告日 2002 年 10 月 9 日

[11]授权公告号 CN 1092212C

[22]申请日 1996.1.18 [21]申请号 96191706.7

[30]优先权

[32]1995.1.31 [33]CH [31]261/95

[86]国际申请 PCT/EP96/00195 1996.1.18

[87]国际公布 WO96/23829 德 1996.8.8

[85]进入国家阶段日期 1997.7.31

[73]专利权人 希巴特殊化学控股公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 A·米勒巴克 A·哈夫纳

P·A·宛.德·沙弗

[56]参考文献

EP305933 1989. 3. 8 C08G61/08

EP467115 1992. 1.22 C08G61/08

US4729976 1988. 3. 8 C08F4/62

US4851498 1989. 7.25 C08G63/553

US5019544 1991. 5.28 C08F4/78

US5198511 1993. 3.30 C08F4/06

审查员 唐少华

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 黄泽雄

权利要求书22页 说明书92页 附图 0 页

[54]发明名称 可聚合组合物,交联聚合物的制备方法和可交联聚合物

[57]摘要

组合物,含有(a)催化量的用于换位聚合的单组分催化剂和(b)单独的或与张紧的环烯烃混合的至少一种在聚合物中结合有张紧的亚环烯烃基的聚合物。该组合物可通过换位聚合进行热或光化学聚合并适于制备成型体,涂层和浮雕图案。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 组合物，含有（a）催化量的用于换位聚合的单组分催化剂和（b）单独或与张紧的环烯烃混合的至少一种在聚合物主链中结合有张紧的亚环烯烃基团的聚合物，其中单组分催化剂选自 $W(N\text{-}C_6H_5)(CH_2Si(CH_3)_3)_2(OC(CH_3)_3Cl]$ 、 $Ta[CH_2Si(CH_3)_3]_3Cl_2$ 、 $[Ru(CH_3CN)_6](Tos)_2$、$[Ru(CH_3CH_2CN)_6](Tos)_2$ 和下式 XXV 至 XXVf 之一的钌或锇化合物：

$(R_{94}R_{95}R_{96}P)L_8Me^{2+}(Z^{1-})_2$ (XXV),

$(R_{94}R_{95}R_{96}P)_2L_9Me^{2+}(Z^{1-})_2$ (XXVa),

$(R_{94}R_{95}R_{96}P)L_9L_{10}Me^{2+}(Z^{1-})_2$ (XXVb),

$(R_{94}R_{95}R_{96}P)_3L_9Me^{2+}(Z^{1-})_2$ (XXVc),

$(R_{94}R_{95}R_{96}P)L_9L_9Me^{2+}(Z^{1-})_2$ (XXVd),

$(R_{94}R_{95}R_{96}P)L_8L_{10}Me^{2+}(Z^{1-})_2$ (XXVe),

$(R_{94}R_{95}R_{96}P)L_8(L_9)_mMe^{2+}(Z^{1-})_2$ (XXVf),

式中

Me 为 Ru 或 Os;

Z 在式 XXV 至 XXVe 中为 $H^{\ominus}$，环戊二烯基，$Cl^{\ominus}$，$Br^{\ominus}$，$BF_4^{\ominus}$，$PF_6^{\ominus}$，$SbF_6^{\ominus}$，$AsF_6^{\ominus}$，$CF_3SO_3^{\ominus}$，$C_6H_5-SO_3^{\ominus}$，4－甲基－$C_6H_5-SO_3^{\ominus}$，3，5－二甲基－$C_6H_5-SO_3^{\ominus}$，2，4，6－三甲基－$C_6H_5-SO_3^{\ominus}$和 4－$CF_3-C_6H_5-SO_3^{\ominus}$和在式 XXVf 中为 $H^{\ominus}$，环戊二烯基，$BF_4^{\ominus}$，$PF_6^{\ominus}$，$SbF_6^{\ominus}$，$AsF_6^{\ominus}$，$CF_3SO_3^{\ominus}$，$C_6H_5-SO_3^{\ominus}$，4－甲基－$C_6H_5-SO_3^{\ominus}$，2，6－二甲基－$C_6H_5-SO_3^{\ominus}$，2，4，6－三甲基－$C_6H_5-SO_3^{\ominus}$或 4－$CF_3-C_6H_5-SO_3^{\ominus}$;

R_{94}，R_{95}和 R_{96}相互独立地是 C_1-C_6－烷基，未取代的或以 1 至 3 个 C_1-C_4－烷基取代的环戊基或环己基或环戊氧或环己氧基，或未取

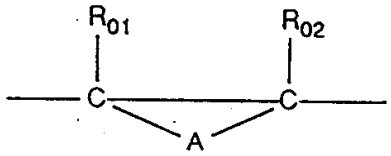
代的或以 1 至 3 个 C_1 - C_4 - 烷基取代的苯基或苄基或苄氧基或苄氧基;

L_8 是未取代的或以 1 至 3 个 C_1 - C_4 - 烷基，C_1 - C_4 - 烷氧基，- OH，- F 或 Cl 取代的 C_6 - C_{16} - 芳烃或 C_5 - C_{16} - 杂芳烃;

L_9 是 C_1 - C_6 - 烷基 - CN，苯基腈或苄基腈；并

L_{10} 是 H_2O 或 C_1 - C_6 - 链烷醇。

2.按权利要求 1 的组合物，其特征为，聚合物涉及聚合物主链中含有式（ a ）重复结构单元的聚合物，



(a),

式中 R_{01} 和 R_{02} 相互独立为 H 或 C_1 - C_6 烷基，或 R_{01} 和 R_{02} 共同为一键，和 A 与 C - C 基一起形成未取代的或取代的张紧的环烯烃环。

3. 按权利要求 2 的组合物，其特征为，式（ a ）结构单元直接地或经桥基连接。

4. 按权利要求 2 的组合物，其特征为，R_{01} 和 R_{02} 为 H 。

5. 按权利要求 2 的组合物，其特征为，环烯烃环的取代基涉及 C_1 - C_8 烷基或烷氧基；C_1 - C_4 卤烷基或烷氧基；卤素；- CN；- NH_2；有 2 - 18 个 C 原子的仲氨基；有 3 - 18 个 C 原子的叔氨基；- C（ O ）- OR_{03} 或 - C（ O ）- $NR_{03}R_{04}$，其中 R_{03} 和 R_{04} 相互独立为 H，C_1 - C_{18} 烷基，苯基，或苄基。

6. 按权利要求 2 的组合物，其特征为，在式（ a ）中:

R_{01} 和 R_{02} 共同为一键和 A 为未取代的或取代的 C_1 - C_{12} 亚烷基；未取代的或取代的带有至少一个来自 O 、 S 和 N 的杂原子的 C_2 - C_{12} 杂亚烷基；未取代的或取代的 C_5 - C_{12} 亚环烷基；未取代的或取代的带有至少一个来自 O 、 S 和 N 的杂原子的 C_4 - C_{12} 杂亚环烷基；未取代的或取代的 C_2 - C_{12} 亚链烯基；未取代的或取代的带有至少一个来自 O 、 S 和 N 的杂原子的 C_3 - C_{12} 杂亚链烯基；未取代的或取代的 C_5 - C_{12} 亚环烯基；或未取代的或取代的带有至少一个来自 O 、 S 和 N 的杂原子的

C_4 - C_{12} 杂亚环烯基；或

R_{01} 和 R_{02} 相互独立为 H 或 C_1 - C_6 烷基和 A 为未取代的或取代的 C_5 - C_{12} 亚环烯基；未取代的或取代的带有至少一个来自 O、S 和 N 的杂原子的 C_4 - C_{12} 杂亚环烯基；或未取代的或取代的 C_5 - C_{12} 亚环二烯基；

或 R_{01} 与基 A 的末端 C 原子一起为一双键；R_{02} 为 H 或 C_1 - C_6 烷基；和 A 为未取代的或取代的 C_1 - C_{12} 亚烷基；未取代的或取代的带有至少一个来自 O、S 和 N 的杂原子的 C_3 - C_{12} 杂亚烷基；未取代的或取代的 C_5 - C_{12} 亚环烷基；未取代的或取代的带有至少一个来自 O、S 和 N 的杂原子的 C_4 - C_{12} 杂亚环烷基；未取代的或取代的 C_2 - C_{12} 亚链烯基；未取代的或取代的带有至少一个来自 O、S 和 N 的杂原子的 C_3 - C_{12} 杂亚链烯基；未取代的或取代的 C_5 - C_{12} 亚环烯基；或未取代的或取代的带有至少一个来自 O、S 和 N 的杂原子的 C_4 - C_{12} 杂亚环烯基；或

R_{01} 和 R_{02} 各与基 A 的一个末端 C 原子一起各为一双键，和 A 为未取代的或取代的 C_3 - C_{12} 亚烷基；未取代的或取代的带有至少一个来自 O、S 和 N 的杂原子的 C_3 - C_{12} 杂亚烷基；未取代的或取代的 C_5 - C_{12} 亚环烷基；或未取代的或取代的带有至少一个来自 O、S 和 N 的杂原子的 C_4 - C_{12} 杂亚环烷基；其中在亚烷基，杂亚烷基，亚环烷基，杂亚环烷基，亚链烯基，杂亚链烯基，亚环烯基，杂亚环烯基，亚链二烯基，杂亚链二烯基，亚环二烯基和杂亚环二烯基上可任选地稠合上亚苯基，C_4 - C_8 亚环烷基或 C_4 - C_8 杂亚环烷基。

7.按权利要求 6 的组合物，其特征为，

R_{01} 和 R_{02} 一起为一键和 A 为未取代或取代的 C_2 - C_6 亚烷基，未取代的或取代的 C_3 - C_7 亚环烷基，未取代的或取代的 C_2 - C_6 亚链烯基，未取代的或取代的 C_5 - C_7 亚环烯基；或

R_{01} 和 R_{02} 相互独立为 H 或 C_1 - C_4 烷基和 A 为未取代的或取代的 C_5 - C_7 亚环烯基；或

R_{01} 与基 A 的一个末端 C 原子一起为一双键；R_{02} 为 H 或 C_1 - C_4 烷基；和 A 为未取代的或取代的 C_2 - C_6 亚链烯基，未取代的或取代的 C_5 - C_7 亚环烷基，未取代的或取代的 C_2 - C_6 亚链烯基或未取代的或取

代的 C_5 - C_7 亚环烯基；或

R_{01} 和 R_{02} 各与基 A 的一个末端 C 原子一起各为一双键和 A 为未取代的或取代的 C_3 - C_6 亚烷基，未取代的或取代的 C_5 - C_7 亚环烷基。

8.按权利要求 1 的组合物，其特征为，聚合物涉及均聚物或共聚物。

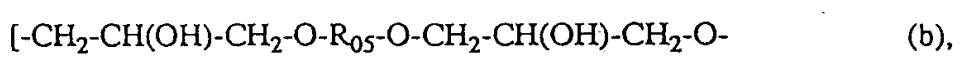
9. 按权利要求 2 的组合物，其特征为，在聚合物中含有的式（ a ）结构单元至少达 5mol%，基于聚合物计。

10. 按权利要求 9 的组合物，其特征为，在聚合物中含有的式（ a ）结构单元达 5 - 100mol%。

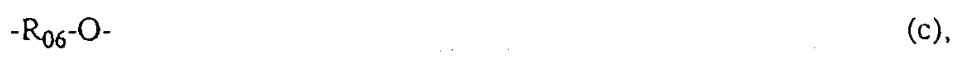
11. 按权利要求 1 的组合物，其特征为，

聚合物是选自线性聚环氧化物，聚酯，聚酰胺，聚酯酰胺，聚氨酯和聚脲的均聚物和共聚物，其中二价的二环氧化物，二羧酸或二异氰酸酯基团，或其中二价的二元醇或二元胺基团或这两个基团可含有张紧的环烯烃基，并且在共聚物情况可含有与这些二价基团不同的二环氧化物，二羧酸或二异氰酸酯、二元醇或二元胺基团。

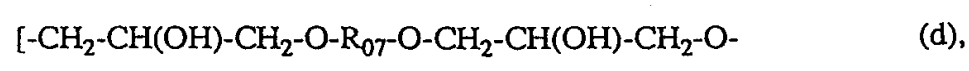
12.按权利要求 11 的组合物，其特征为，聚环氧化物可含有选自式（ b ），（ c ），（ d ）和（ e ）结构单元的重复结构单元:



(b),



(c),



(d),



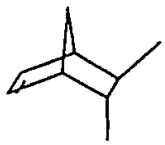
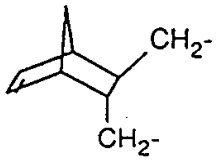
(e),

附加条件是，至少含有式（ b ）或（ c ）的结构单元或两者，其中 R_{05} 和 R_{06} 相互独立是张紧的环烯烃的一个二价基或含有一张紧的环烯烃的一个二价基， R_{07} 是二环氧甘油醚的一个失去了缩水甘油基氧基的二价基和 R_{08} 是二元醇的一个失去了羟基的二价基。

13.按权利要求 12 的组合物，其特征为， R_{05} 和 R_{06} 相互独立为一或二次烯属不饱和 C_5 - C_8 亚环烷基或稠合的多环的 C_7 - C_{18} 亚环烷基。

14.按权利要求 12 的组合物，其特征为， R_{05} 和 R_{06} 相互独立为式

（ nr_1 ）或（ nr_2 ）的降冰片烯基团：


(nr_1)


(nr_2)

15.按权利要求 12 的组合物，其特征为， R_{07} 和 R_{08} 为 C_2 - C_{18} 亚烷基，具有 2 - 50 个氧杂亚烷基单元和在氧亚烷基中有 2 - 6 个 C 原子的聚氧杂亚烷基， C_3 - C_{12} 亚环烷基， C_5 - C_8 亚环烷基 - CH_2 -， - CH_2 -（ C_5 - C_8 - 亚环烷基）- CH_2 -， C_6 - C_{14} 亚芳基，亚联苯基，亚苄基，亚二甲苯基， - C_6H_4 - X_{01} - C_6H_4 -（其中 X_{01} 为 O、 S、 SO、 SO_2、 CO、 CO_2、 NH、 N（ C_1 - C_4 - 烷基）），有 1 - 18 个 C 原子的偏亚烷基，或 C_5 - C_7 偏亚环烷基。

16.按权利要求 11 的组合物，其特征为，聚酯含有选自式（ f ），（ g ），（ h ）和（ i ）结构单元的相同或不同的结构单元，其中至少式（ f ）或（ g ）结构单元或两者是必须存在的，

-C(O)-R_{09}-C(O)- (f),

-O-R_{010}-O- (g),

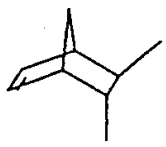
-C(O)-R_{011}-C(O)- (h),

-O-R_{012}-O- (i),

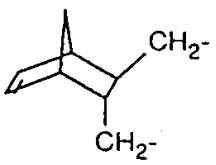
式中 R_{09} 和 R_{010} 相互独立为张紧的环烯烃的一个二价基或带有一个张紧的环烯烃的一个二价基， R_{011} 是二羧酸的一个失去了羧基的二价基和 R_{012} 是二元醇的一个失去了羟基的二价基。

17.按权利要求 16 的组合物，其特征为， R_{09} 和 R_{010} 相互独立为一或二次烯属不饱和 C_5 - C_8 亚环烷基或稠合的多环的 C_7 - C_{18} 亚环烷基。

18.按权利要求 16 的组合物，其特征为， R_{09} 和 R_{010} 相互独立是式（ nr_1 ）和（ nr_2 ）的降冰片烯基团，



(nr$_1$)



(nr$_2$)

19.按权利要求16的组合物，其特征为，

R_{011}为C_2－C_{18}亚烷基或亚链烯基，C_3－C_{12}亚环烷基或亚环烯基，C_5－C_8亚环烷基－CH_2－，－CH_2－（C_5－C_8－亚环烷基）－CH_2－，C_6－C_{18}亚芳基，亚联苯基，亚苄基，亚二甲苯基，－C_6H_4－X_{01}－C_6H_4－（其中X_{01}为O、S、SO、SO_2、CO、CO_2、NH、N（C_1－C_4－烷基）），有1－18个C原子的偏亚烷基，或C_5－C_7偏亚环烷基。

20.按权利要求16的组合物，其特征，R_{012}为C_2－C_{18}亚烷基，具有2－50个氧杂亚烷基单元和在氧亚烷基中有2－6个C原子的聚氧杂亚烷基，C_3－C_{12}亚环烷基，C_5－C_8亚环烷基－CH_2－，－CH_2－（C_5－C_8－亚环烷基）－CH_2－，C_6－C_{14}亚芳基，亚联苯基，亚苄基，亚二甲苯基，－C_6H_4－X_{01}－C_6H_4－（其中X_{01}为O、S、SO、SO_2、CO、CO_2、NH、N（C_1－C_4－烷基）），有1－18个C原子的偏亚烷基，或C_5－C_7偏亚环烷基。

21.按权利要求11的组合物，其特征为，聚酰胺含有选自式（j），（k），（l）和（m）结构单元的相同或不同的结构单元，其中至少式（j）或（k）结构单元或两者是必须存在的，

-C(O)-R_{013}-C(O)- (j),

-NH-R_{014}-NH- (k),

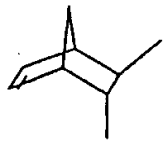
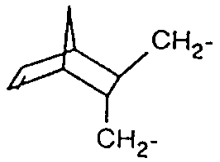
-C(O)-R_{015}-C(O)- (l),

-NH-R_{016}-NH- (m),

式中R_{013}和R_{014}相互独立为张紧的环烯烃的一个二价基或带有一个张紧的环烯烃的一个二价基，R_{015}是二羧酸的一个失去了羧基的二价基和R_{016}是二元胺的一个失去了氨基的二价基。

22.按权利要求21的组合物，其特征为，R_{013}和R_{014}相互独立为一或二次烯属不饱和C_5－C_8亚环烷基或稠合的多环的C_7－C_{18}亚环烷基。

23.按权利要求21的组合物，其特征为，R_{013}和R_{014}相互独立是式（nr_1）和（nr_2）的降冰片烯基团，


(nr_1)


(nr_2)

24.按权利要求21的组合物，其特征为，R_{015}为C_2－C_{18}亚烷基或亚链烯基，C_3－C_{12}亚环烷基或亚环烯基，C_5－C_8亚环烷基－CH_2－，－CH_2－（C_5－C_8－亚环烷基）－CH_2－，C_6－C_{18}亚芳基，亚联苯基，亚苄基，亚二甲苯基，－C_6H_4－X_{01}－C_6H_4－（其中X_{01}为O、S、SO、SO_2、CO、CO_2、NH、N（C_1－C_4－烷基）），有1－18个C原子的偏亚烷基，或C_5－C_7偏亚环烷基。

25.按权利要求21的组合物，其特征为，R_{016}为C_2－C_{18}亚烷基，C_3－C_{12}亚环烷基，C_5－C_8亚环烷基－CH_2－，－CH_2－（C_5－C_8－亚环烷基）－CH_2－，C_6－C_{14}亚芳基，亚联苯基，亚苄基，亚二甲苯基，－C_6H_4－X_{01}－C_6H_4－（其中X_{01}为O、S、SO、SO_2、CO、CO_2、NH、N（C_1－C_4－烷基）），有1－18个C原子的偏亚烷基，或C_5－C_7偏亚环烷基。

26.按权利要求11的组合物，其特征为，

聚氨酯和聚脲可含有选自式（n），（o），（p）和（q）结构单元的相同或不同的结构单元，其中至少式（n）或（o）结构单元或两者是必须存在的，

-C(O)-NH-R_{017}-NH-C(O)- (n),

-X_{02}-R_{018}-X_{02}- (o),

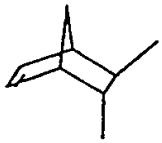
-C(O)-NH-R_{019}-NH-C(O)- (p),

$-X_{02}-R_{020}-X_{02}-$ (q),

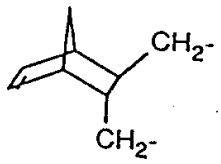
式中 R_{017} 和 R_{018} 相互独立为张紧的环烯烃的一个二价基或带有一个张紧的环烯烃的一个二价基，R_{019} 是二异氰酸酯的一个失去了氰酸酯基的二价基和 R_{020} 是二元胺或二元醇的一个失去了氨基或羟基的二价基，和 X_{02} 相互独立为 - O - 或 - NH - .

27.按权利要求 26 的组合物，其特征为，R_{017} 和 R_{018} 为一或二次烯属不饱和 C_5 - C_8 亚环烷基或稠合的多环的 C_7 - C_{18} 亚环烷基。

28.按权利要求 27 的组合物，其特征为，R_{017} 和 R_{018} 相互独立为亚环戊烯基，亚环庚烯基，亚环辛烯基或是式（ nr_1 ）或（ nr_2 ）的降冰片烯基团，



(nr_1)



(nr_2)

29.按权利要求 26 的组合物，其特征为，R_{019} 为 C_2 - C_{18} 亚烷基或亚链烯基，C_3 - C_{12} 亚环烷基或亚环烯基，C_5 - C_8 亚环烷基 - CH_2 - ，- CH_2 -（C_5 - C_8 - 亚环烷基）- CH_2 - ，C_6 - C_{18} 亚芳基，亚联苯基，亚苄基，亚二甲苯基，- C_6H_4 - X_{01} - C_6H_4 -（其中 X_{01} 为 O、S、SO、SO_2、CO、CO_2、NH、N（C_1 - C_4 - 烷基）），有 1 - 18 个 C 原子的偏亚烷基，或 C_5 - C_7 偏亚环烷基。

30.按权利要求 26 的组合物，其特征为，R_{020} 为 C_2 - C_{18} 亚烷基，具有 2 - 50 个氧杂亚烷基单元和在氧亚烷基中有 2 - 6 个 C 原子的聚氧杂亚烷基，C_3 - C_{12} 亚环烷基，C_5 - C_8 亚环烷基 - CH_2 - ，- CH_2 -（C_5 - C_8 - 亚环烷基）- CH_2 - ，C_6 - C_{14} 亚芳基，亚联苯基，亚苄基，亚二甲苯基，- C_6H_4 - X_{01} - C_6H_4 -（其中 X_{01} 为 O、S、SO、SO_2、CO、CO_2、NH、N（C_1 - C_4 - 烷基）），有 1 - 18 个 C 原子的偏亚烷基，或 C_5 - C_7 偏亚环烷基。

31.按权利要求 1 的组合物，其特征为，聚合物是有碳主链的聚合物。

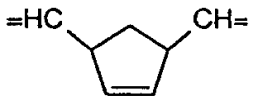
32.按权利要求 31 的组合物，其特征为，聚合物为稠合的至少双环的脂环二烯的基本或完全线性的换位聚合物，该二烯在不同的环上含有两个烯属双键.

33.按权利要求 31 的组合物，其特征为，聚合物含有式（ r ）的重复结构单元

$$= CH - R_{021} - CH = \qquad (r)$$

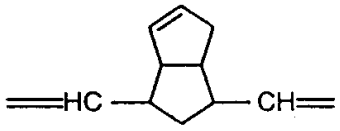
式中 R_{021} 为 C_2 - C_{10} 亚烷基，在其上可直接或经一另外的带有 5 - 8 个 C 原子的稠合上的亚环烷基而稠合上一共有 5 - 8 个 C 原子的亚环烯基。

34.按权利要求 31 的组合物，其特征为，聚合物是有下式（ r'）重复结构单元的线性聚降冰片烯



(r'),

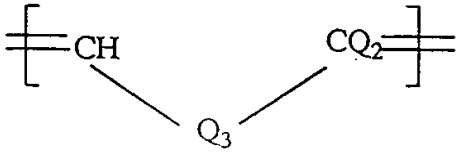
或有下式（ r''）重复结构单元的线性聚二环戊二烯，



(r''),

或有上述两种重复结构单元的共聚物.

35.按权利要求 34 的组合物，其特征为，聚合物为带有式（ r ）重复结构单元，即各一个或两个上述结构单元（ r'）和（ r''）以及张紧的环烯烃的式（ r'''）结构单元的线性共聚物



(r''')

式中 Q_3 是直链或支链的 C_1 - C_{18} 亚烷基，它任选地是以卤素，=O，- CN，- NO_2，-COOM, -SO_3M, -PO_3M, -$COO(M_1)_{1/2}$, -$SO_3(M_1)_{1/2}$, -$PO_3(M_1)_{1/2}$，C_1-C_{20}-烷基，$R_1R_2R_3Si-(O)_u-$，C_1 - C_{20} - 羟基烷基，C_1 - C_{20} - 卤代烷基，C_1 - C_6 - 氰基烷基，C_3 - C_8 - 环烷基，C_6 - C_{16} - 芳基，C_7 - C_{16} - 芳烷基，C_3 - C_6 - 杂环烷基，C_3 - C_{16} - 杂芳基，C_4 - C_{16} - 杂芳烷基或 R_4 - X - 取代的；或其中二个相邻的 C 原子是以 - CO - O - CO - 或 - CO - NR_5 - CO - 取代的；或其中必要时在相邻碳原子上稠合上一脂环的，芳族的或杂芳族的环，它是未取代的或以卤素，- CH，- NO_2，$R_6R_7R_8Si-(O)_u-$，- COOM，- SO_3M，- PO_3M，- $COOM(M_1)_{1/2}$，- $SO_3(M_1)_{1/2}$，- $PO_3(M_1)_{1/2}$，C_1 - C_{20}烷基，C_1 - C_{20} - 卤代烷基，C_1 - C_{20} - 羟基烷基，C_1 - C_6 - 氰基烷基，C_3 - C_8 - 环烷基，C_6 - C_{16} - 芳基，C_7 - C_{16} - 芳烷基，C_3 - C_6 - 杂环烷基，C_3 - C_{16} - 杂芳基，C_4 - C_{16} - 杂芳烷基或 R_{13} - X_1 - 取代的；

X 和 X_1 各自为 - O -，- S -，- CO -，- SO -，- SO_2 -，- O - C（O）-，- C（O）- O -，- C（O）- NR_5 -，- NR_{10} - C（O）-，- SO_2 - O - 或 - O - SO_2 -；

R_1，R_2 和 R_3 各自为 C_1 - C_{12} - 烷基，C_1 - C_{12} - 全氟烷基，苯基或苄基；

R_4 和 R_{13} 各自为 C_1 - C_{20} - 烷基，C_1 - C_{20} - 卤代烷基，C_1 - C_{20} - 羟基烷基，C_3 - C_8 - 环烷基，C_6 - C_{16} - 芳基，C_7 - C_{16} - 芳烷基；

R_5 和 R_{10} 各自为氢，C_1 - C_{12} - 烷基，苯基或苄基，其中烷基是未取代的或以 C_1 - C_{12} - 烷氧基或 C_3 - C_8 - 环烷基取代的；

R_6，R_7 和 R_8 各自为 C_1 - C_{12} - 烷基，C_1 - C_{12} - 全氟烷基，苯基或苄基；

M 为一碱金属和 M_1 为一碱土金属；和

u 为 0 或 1；

其中与 Q_3 形成的脂环的环必要时含有另外的非芳族的双键；

Q_2 为氢，C_1 - C_{20} - 烷基，C_1 - C_{20} - 卤代烷基，C_1 - C_{12} - 烷

氧基，卤素，－CN，R_{11}－X_2－；

R_{11} 为 C_1－C_{20} 烷基，C_1－C_{20}－卤代烷基，C_1－C_{20}－羟基烷基，C_3－C_8－环烷基，C_6－C_{16}－芳基或 C_7－C_{16}－芳烷基；

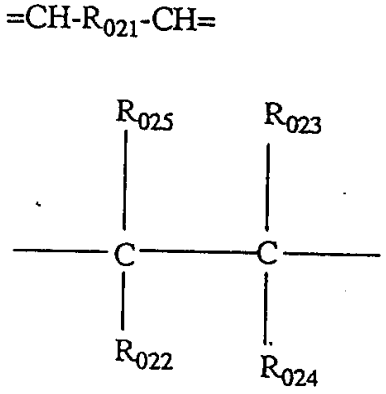
X_2 是－C（O）－O－或－C（O）－NR_{12}－；R_{12} 为氢，C_1－C_{12}－烷基，苯基或苄基；

其中前面提到的环烷基，杂环烷基，芳基，杂芳基，芳烷基和杂芳烷基是未取代的或是以 C_1－C_{12}－烷基，C_1－C_{12}－烷氧基，－NO_2，－CN 或卤素取代的，并其中前面提到的杂环烷基，杂芳基和杂芳烷基中的杂原子是选自－O－，－S－，－NR_9－和－N=；并 R_9 是氢，C_1－C_{12}－烷基，苯基或苄基。

36.按权利要求 35 的组合物，其特征为，Q_2 为 H。

37.按权利要求 31 的组合物，其特征为，有一碳主链的聚合物为张紧的环烯烃与稠合的至少双环的环脂族二烯和烯属不饱和共聚单体的共聚物，该二烯在不同的环上含有至少两个烯属双键。

38.按权利要求 37 的组合物，其特征为，聚合物含有式（r）和（s）的重复结构单元，



式中 R_{021} 为 C_2－C_{10} 亚烷基，在其上可直接或经一稠合上的有 5－8 个 C 原子的亚环烷基环结合上一有 2－6 个 C 原子的亚链烯基；

R_{022} 为 H，F，C_1－C_{12} 烷基，－COOH，－C（O）O－C_1－C_{12} 烷基，－C（O）－NH－C_1－C_{12} 烷基或－C（O）－NH_2；

R_{023} 为 H，F，Cl，CN 或 C_1－C_{12} 烷基；

R_{024} 为 H，F，Cl，CN，OH，C_1－C_{12} 烷基，C_1－C_{12} 烷氧基，未取代或以 OH，Cl，Br，C_1－C_4 烷基，C_1－C_4 烷氧基，－C

（O）OC_1－C_{12}烷基，－C（O）－NH_2，－SO_3H，－COOH，－C（O）－NH－C_1－C_{12}烷基或－SO_3－C_1－C_{12}烷基取代的苯基，－C（O）OH，－C（O）O－C_2－C_{12}羟烷基，－C（O）O－C_1－C_{12}烷基，－C（O）－NH_2或－C（O）－NH－C_1－C_{12}烷基；和

R_{025}为H，F或C_1－C_{12}烷基。

39.按权利要求38的组合物，其特征为，R_{022}为H，F，C_1－C_4烷基，－COOH或－C（O）－C_1－C_6烷基。

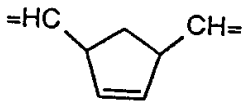
40.按权利要求38的组合物，其特征为，R_{023}为H，F，Cl或C_1－C_4烷基。

41. 按权利要求38的组合物，其特征为，R_{024}为H，F，Cl，CN，OH，C_1－C_4烷基，C_1－C_4烷氧基，未取代或以OH，Cl，Br，C_1－C_4烷基，C_1－C_4烷氧基，－COOH，－C（O）OC_1－C_{14}烷基，－C（O）NH_2，C（O）－NH－C_1－C_4烷基，－SO_3H或－SO_3－C_1－C_4烷基取代的苯基，－COOH，－C（O）O－C_1－C_4烷基，－C（O）O－C_2－C_6羟烷基，－C（O）－NH－C_1－C_4烷基或－C（O）－NH_2。

42.按照权利要求38的组合物，其特征为，R_{025}为H或F。

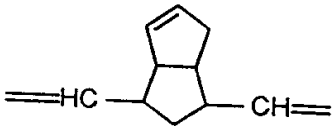
43.按权利要求37的组合物，其特征为，

式（r）重复结构单元选自式（r'）和（r''）结构单元，



(r'),

和



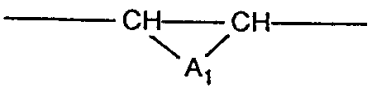
(r'').

44.按权利要求31的组合物，其特征为，有一碳主链的聚合物涉及

在环中有一双键的张紧的环烯烃与烯属不饱和共聚单体的换位聚合物或共聚物，在聚合物主链上的烯属双键部分或全部地与有 4 - 12 个 C 原子的开链或环状 1，3 - 二烯在狄尔斯 - 阿德尔反应中转化成有 6 - 14 个 C 原子的亚环烯基.

45.按权利要求 44 的组合物，其特征为，转化了 5 - 80 % 的双键.

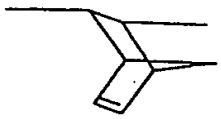
46.按权利要求 44 的组合物，其特征为，该换位聚合物含有式（ t ）重复结构单元，



(t),

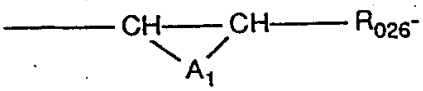
式中 A_1 为单或双环 C_5 - C_8 亚环烯基.

47.按权利要求 46 的组合物，其特征为，式（ t ）结构单元为式（ nr_3 ）的降冰片 - 1，2 - 亚烯基，



(nr_3)

48.按权利要求 44 的组合物，其特征为，换位聚合物含有式（ u ）重复结构单元



(u),

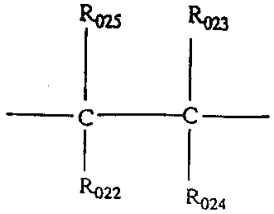
和式（ w ）重复结构单元



(w),

式中 A_1 与 - CH - CH - 基一起为双环的 C_5 - C_8 亚环烯基，和 R_{026} 为 C_1 - C_{12} 亚烷基，

以及含有任选的式（ s ）重复结构单元，



(s),

R_{022}为H，F，C_1－C_{12}烷基，－COOH，－C（O）O－C_1－C_{12}烷基，－C（O）－NH－C_1－C_{12}烷基或－C（O）－NH_2；

R_{023}为H，F，Cl，CN或C_1－C_{12}烷基；

R_{024}为H，F，Cl，CN，OH，C_1－C_{12}烷基，C_1－C_{12}烷氧基，未取代或以OH，Cl，Br，C_1－C_4烷基，C_1－C_4烷氧基，－C（O）OC_1－C_{12}烷基，－C（O）－NH_2，－SO_3H，－COOH，－C（O）－NH－C_1－C_{12}烷基或－SO_3－C_1－C_{12}烷基取代的苯基，－C（O）OH，－C（O）O－C_2－C_{12}羟烷基，－C（O）O－C_1－C_{12}烷基，－C（O）－NH_2或－C（O）－NH－C_1－C_{12}烷基；和

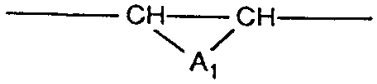
R_{025}为H，F或C_1－C_{12}烷基。

49.按权利要求31的组合物，其特征为，有一碳主链的聚合物涉及1，3－二烯烃和任选的烯属不饱和单体的均聚物和共聚物，在聚合物主链上的烯属双键部分或全部地与有4－12个C原子的开链或环状1，3－二烯在狄尔斯－阿德尔反应中转化成有6－14个C原子的亚环烯基。

50.按权利要求49的组合物，其特征为，转化了5－80％的双键。

51.按权利要求49的组合物，1，3－二烯烃选自1，3－丁二烯，异戊二烯和氯丁二烯。

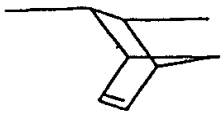
52.按权利要求49的组合物，其特征为，聚合物含有式（t）重复结构单元，



(t),

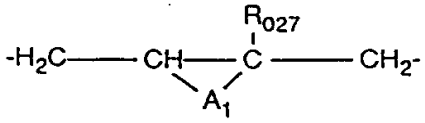
式中A_1为单环或双环C_5－C_8亚环烯基。

53.按权利要求52的组合物，其特征为，式（t）结构单元相应于式（nr_3）的降冰片－1，2－亚烯基，



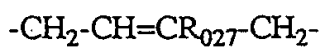
(nr$_3$)

54.按权利要求 49 的组合物，其特征为，聚合物含有式（ y ）重复结构单元



(y),

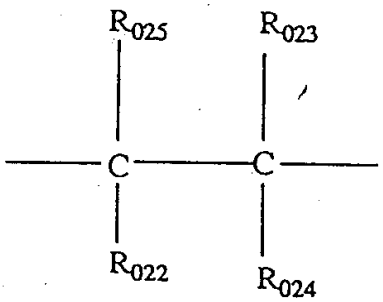
和式（ z ）重复结构单元



(z),

式中 A_1 与 - CH - CR_{027} - 基一起为双环的 C_5 - C_8 亚环烯基，和 R_{027} 为 H， Cl 或 C_1 - C_{12} 烷基，

以及含有任选的式（ s ）重复结构单元，



(s),

R_{022} 为 H， F， C_1 - C_{12} 烷基， - COOH， - C（ O ）O - C_1 - C_{12} 烷基， - C（ O ）- NH - C_1 - C_{12} 烷基或 - C（ O ）- NH_2；

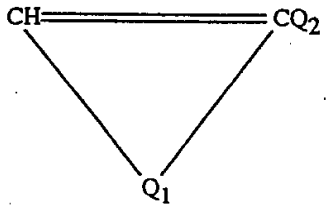
R_{023} 为 H， F， Cl， CN 或 C_1 - C_{12} 烷基；

R_{024} 为 H， F， Cl， CN， OH， C_1 - C_{12} 烷基， C_1 - C_{12} 烷氧基，未取代或以 OH， Cl， Br， C_1 - C_4 烷基， C_1 - C_4 烷氧基， - C（ O ）OC_1 - C_{12} 烷基， - C（ O ）- NH_2， - SO_3H， - COOH， - C（ O ）- NH - C_1 - C_{12} 烷基或 - SO_3 - C_1 - C_{12} 烷基取代的苯基， - C（ O ）OH， - C（ O ）O - C_2 - C_{12} 羟烷基， - C（ O ）O - C_1 - C_{12} 烷基， - C（ O ）- NH_2 或 - C（ O ）- NH - C_1 - C_{12} 烷基；和

R_{025} 为 H， F 或 C_1 - C_{12} 烷基.

55.按权利要求 1 的组合物，其特征为，共聚单体的张紧的环烯烃相

当于式 I



(I),

式中

Q_1 是一具有至少一个碳原子的基，它与 - $CH=CQ_2$ - 基一起形成一至少 3 节的脂环的环，该环必要时含有一个或多个杂原子其，选自硅、磷、氧、氮、硫；并它是未取代的或以卤素，=O，- CN，- NO_2，$R_1R_2R_3Si-(O)_u-$，-COOM, $-SO_3M$, $-PO_3M$, $-COO(M_1)_{1/2}$, $-SO_3(M_1)_{1/2}$, $-PO_3(M_1)_{1/2}$, C_1-C_{20}-烷基，C_1 - C_{20} - 羟基烷基，C_1 - C_{20} - 卤代烷基，C_1 - C_6 - 氰基烷基，C_3 - C_8 - 环烷基，C_6 - C_{16} - 芳基，C_2 - C_{16} - 芳烷基，C_3 - C_6 - 杂环烷基，C_3 - C_{16} - 杂芳基，C_4 - C_{16} - 杂芳烷基或 R_4 - X - 取代的；或其中二个相邻的 C 原子是以 - CO - O - CO - 或 - CO - NR_5 - CO - 取代的；或其中必要时在脂环的相邻碳原子上稠合上一脂环的，芳族的或杂芳族的环，它是未取代的或以卤素，- CH，- NO_2，$R_6R_7R_8Si-(O)_u-$，- COOM，$-SO_3M$，$-PO_3M$，$-COOM(M_1)_{1/2}$，$-SO_3(M_1)_{1/2}$，$-PO_3(M_1)_{1/2}$，C_1 - C_{20} 烷基，C_1 - C_{20} - 卤代烷基，C_1 - C_{20} - 羟基烷基，C_1 - C_6 - 氰基烷基，C_3 - C_8 - 环烷基，C_6 - C_{16} - 芳基，C_7 - C_{16} - 芳烷基，C_3 - C_6 - 杂环烷基，C_3 - C_{16} - 杂芳基，C_4 - C_{16} - 杂芳烷基或 R_{13} - X_1 - 取代的；

X 和 X_1 各自为 - O -，- S -，- CO -，- SO -，- SO_2 -，- O - C（O）-，- C（O）- O -，- C（O）- NR_5 -，- NR_{10} - C（O）-，- SO_2 - O - 或 - O - SO_2 -；

R_1，R_2 和 R_3 各自为 C_1 - C_{12} - 烷基，C_1 - C_{12} - 全氟烷基，苯基或苄基；

R_4 和 R_{13} 各自为 C_1 - C_{20} - 烷基，C_1 - C_{20} - 卤代烷基，C_1 - C_{20} - 羟基烷基，C_3 - C_8 - 环烷基，C_6 - C_{16} - 芳基，C_7 - C_{16} - 芳烷基；

R_5和R_{10}各自为氢，C_1－C_{12}－烷基，苯基或苄基，其中烷基是未取代的或以C_1－C_{12}－烷氧基或C_3－C_8－环烷基取代的；

R_6，R_7和R_8各自为C_1－C_{12}－烷基，C_1－C_{12}－全氟烷基，苯基或苄基；

M 为一碱金属和M_1为一碱土金属；和

u 为 0 或 1；

其中与Q_1形成的脂环的环必要时含有另外的非芳族的双键；

Q_2为氢，C_1－C_{20}－烷基，C_1－C_{20}－卤代烷基，C_1－C_{12}－烷氧基，卤素，－CN，R_{11}－X_2－；

R_{11}为C_1－C_{20}烷基，C_1－C_{20}－卤代烷基，C_1－C_{20}－羟基烷基，C_3－C_8－环烷基，C_6－C_{16}－芳基或C_7－C_{16}－芳烷基；

X_2是－C（O）－O－或－C（O）－NR_{12}－；R_{12}为氢，C_1－C_{12}－烷基，苯基或苄基；

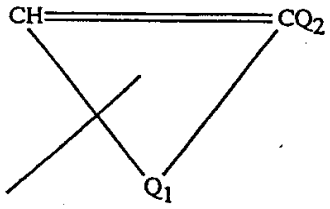
其中前面提到的环烷基，杂环烷基，芳基，杂芳基，芳烷基和杂芳烷基是未取代的或是以C_1－C_{12}－烷基，C_1－C_{12}－烷氧基，－NO_2，－CN 或卤素取代的，并其中前面提到的杂环烷基，杂芳基和杂芳烷基中的杂原子是选自－O－，－S－，－NR_9－和－N=；并R_9是氢，C_1－C_{12}－烷基，苯基或苄基。

56.按权利要求 1 的组合物，其特征为，它含有共聚单体的多官能的张紧的环烯烃，该环烯烃相当于式（f_1），

$$(T)_n - U \qquad (f_1)$$

式中 T 为张紧的环烯烃的基，U 为直接键或一 n 价桥基，n 为 2－8 的整数。

57.按权利要求 56 的组合物，其特征为基 T 相当于式（f_2）的环烯烃基，



(f2),

其中

Q_1 是一具有至少一个碳原子的基，它与 - $CH=CQ_2$ - 基一起形成一至少 3 节的脂环的环，该环必要时含有一个或多个杂原子，其选自硅、磷、氧、氮、硫；并它是未取代的或以卤素，=O，- CN，- NO_2，$R_1R_2R_3Si-(O)_u-$，-COOM, $-SO_3M$, $-PO_3M$, $-COO(M_1)_{1/2}$, $-SO_3(M_1)_{1/2}$, $-PO_3(M_1)_{1/2}$, C_1-C_{20}-烷基，C_1 - C_{20} - 羟基烷基，C_1 - C_{20} - 卤代烷基，C_1 - C_6 - 氰基烷基，C_3 - C_8 - 环烷基，C_6 - C_{16} - 芳基，C_7 - C_{16} - 芳烷基，C_3 - C_6 - 杂环烷基，C_3 - C_{16} - 杂芳基，C_4 - C_{16} - 杂芳烷基或 R_4 - X - 取代的；或其中二个相邻的 C 原子是以 - CO - O - CO - 或 - CO - NR_5 - CO - 取代的；或其中必要时在脂环的相邻碳原子上稠合上一脂环的，芳族的或杂芳族的环，它是未取代的或以卤素，- CH，- NO_2，$R_6R_7R_8Si-(O)_u-$，- COOM，$-SO_3M$，$-PO_3M$，$-COOM(M_1)_{1/2}$，$-SO_3(M_1)_{1/2}$，$-PO_3(M_1)_{1/2}$，C_1 - C_{20} 烷基，C_1 - C_{20} - 卤代烷基，C_1 - C_{20} - 羟基烷基，C_1 - C_6 - 氰基烷基，C_3 - C_8 - 环烷基，C_6 - C_{16} - 芳基，C_7 - C_{16} - 芳烷基，C_3 - C_6 - 杂环烷基，C_3 - C_{16} - 杂芳基，C_4 - C_{16} - 杂芳烷基或 R_{13} - X_1 - 取代的；

X 和 X_1 各自为 - O -，- S -，- CO -，- SO -，- SO_2 -，- O - C（O）-，- C（O）- O -，- C（O）- NR_5 -，- NR_{10} - C（O）-、- SO_2 - O - 或 - O - SO_2 -；

R_1，R_2 和 R_3 各自为 C_1 - C_{12} - 烷基，C_1 - C_{12} - 全氟烷基，苯基或苄基；

R_4 和 R_{13} 各自为 C_1 - C_{20} - 烷基，C_1 - C_{20} - 卤代烷基，C_1 - C_{20} - 羟基烷基，C_3 - C_8 - 环烷基，C_6 - C_{16} - 芳基，C_7 - C_{16} - 芳烷基；

R_5 和 R_{10} 各自为氢，C_1 - C_{12} - 烷基，苯基或苄基，其中烷基是未取代的或以 C_1 - C_{12} - 烷氧基或 C_3 - C_8 - 环烷基取代的；

R_6，R_7 和 R_8 各自为 C_1 - C_{12} - 烷基，C_1 - C_{12} - 全氟烷基，苯基或苄基；

M 为一碱金属和 M_1 为一碱土金属；和

u 为 0 或 1；

其中与 Q_1 形成的脂环的环必要时含有另外的非芳族的双键;

Q_2 为氢，C_1 - C_{20} - 烷基，C_1 - C_{20} - 卤代烷基，C_1 - C_{12} - 烷氧基，卤素，- CN，R_{11} - X_2 -;

R_{11} 为 C_1 - C_{20} 烷基，C_1 - C_{20} - 卤代烷基，C_1 - C_{20} - 羟基烷基，C_3 - C_8 - 环烷基，C_6 - C_{16} - 芳基或 C_7 - C_{16} - 芳烷基;

X_2 是 - C（O）- O - 或 - C（O）- NR_{12} -; R_{12} 为氢，C_1 - C_{12} - 烷基，苯基或苄基;

其中前面提到的环烷基，杂环烷基，芳基，杂芳基，芳烷基和杂芳烷基是未取代的或是以 C_1 - C_{12} - 烷基，C_1 - C_{12} - 烷氧基，- NO_2，- CN 或卤素取代的，并其中前面提到的杂环烷基，杂芳基和杂芳烷基中的杂原子是选自 - O -，- S -，- NR_9 - 和 - N=; 并 R_9 是氢，C_1 - C_{12} - 烷基，苯基或苄基。

58.按权利要求 56 的组合物，其特征为，U 为（a）式（f_5）的二价桥基，

- X_5 - R_{028} - X_6 - （f_5）

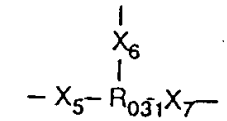
式中

X_5 和 X_6 各自独立地为一直接键，- O -，- CH_2 - O -，- C（O）O -，- O（O）C -，- CH_2 - O（O）C -，- C（O）- NR_{029} -，- R_{029}N -（O）C -，- NH - C（O）- NR_{029} -，- O - C（O）- NH -，- CH_2 - O - C（O）- NH - 或 - NH - C（O）- O -，和

R_{028} 是 C_2 - C_{18} - 亚烷基，未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基或 C_1 - C_4 - 烷氧基取代的 C_5 - C_8 - 亚环烷基，未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基或 C_1 - C_4 - 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} - 亚芳基或 C_7 - C_{19} 亚芳烷基，或带有 2 至 12 个嗯亚烷基单元和在亚烷基中有 2 至 6 个 C - 原子的聚嗯亚烷基，和

R_{029} 是 H 或 C_1 - C_6 - 烷基; 或

（b）式（f_6）的三价的桥基



(f6),

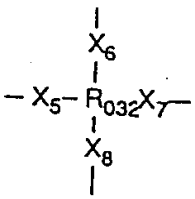
式中

X_5，X_6和X_7 为－O－，－CH_2－O－，－C（O）O－，－O（O）C－，－CH_2－O（O）C－，－C（O）－NR_{029}－，R_{029}N－（O）C－，－NH－C（O）－NR_{029}－，－O－C（O）－NH－，－CH_2－O－C（O）－NH－或－NH－C（O）－O－，和

R_{031} 是带有3至20个C－原子的三价脂族烃基，三价未取代的或以C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的带有3至8个环C－原子的环脂基，或三价未取代的或以C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的带有6至18个C－原子的芳族基，未取代的或以C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的带有7至19个C－原子的三价芳脂基，或未取代的或以C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的带有3至13个C－原子和1至3个杂原子的三价杂芳基，该杂原子来自－O－，－N－和－S－，和

R_{031} 是H或C_1－C_6烷基；或

（c）式（f_7）的四价桥基



(f7),

式中

X_5，X_6，X_7和X_8 为－C（O）O－，－CH_2－O（O）C－或－C（O）－NR_{029}－，和

R_{032} 是带有4至20个C－原子的四价脂族烃基，四价未取代的或以C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的带有4至8个环C－原子的环脂族基，或四价未取代的或以C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的带有6至18个C－原子的芳族基，四价未取代的或以C_1－C_4－烷

基或 C_1 - C_4 - 烷氧基取代的带有 7 至 19 个 C - 原子的芳脂基，或四价未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基或 C_1 - C_4 - 烷氧基取代的带有 3 至 13 个 C - 原子和 1 至 3 个来自 - O -，- N - 和 - S - 的杂原子的杂芳基，和

R_{029} 是 H 或 C_1 - C_6 - 烷基。

59.按权利要求 1 的组合物，其特征为，它含有聚合物和必要时含有单体，其仅由碳和氢构成。

60.按权利要求 1 的组合物，其特征为，单组分催化剂的含量为 0.001-20mol%，基于单体量计。

61. 按权利要求 60 的组合物，其特征为，单组分催化剂的含量为 0.01-10mol%，基于单体量计。

62. 通过换位聚合制备交联聚合物的方法，其特征为，将由（a）和（b）形成的组合物，

（a）催化剂量、如权利要求 1 所定义的用于换位聚合的单组分催化剂和

（b）单独的或与张紧的环烯烃形成混合物的至少一种含有结合在聚合物主链中的张紧的亚环烯烃基的聚合物，

（c）通过加热聚合，

（d）通过辐射聚合，

（e）通过加热和辐射聚合，

（f）通过短时间加热而活化单组分催化剂并通过辐射结束聚合，或

（g）通过短时间辐射而活化单组分催化剂并通过加热结束聚合。

63. 按权利要求 62 的方法，其特征为，在 50 - 300℃的温度进行加热。

64. 涂层载体物质，其特征为，在基底上涂一层按权利要求 1 的组合物。

65. 具有按权利要求 1 的组合物形成的交联层的涂层载体物质。

66. 在载体物质上制备涂层物质或浮雕图案的方法，其中将权利要求 1 的组合物和必要时的溶剂作为涂层施加在载体上，必要时除去

溶剂，并辐射或加热涂层使聚合，或经光掩模辐射涂层和随后用溶剂除去未辐射部分，得到的浮雕图案必要时进行后加温。

说　　明　　书

可聚合组合物，交联聚合物的制备方法和可交联聚合物

本发明涉及一由聚合物主链上结合有一张紧的亚环烯基的不饱和聚合物与用于热或通过光化辐射引发的换位（metathese）聚合的单组分催化剂形成的组合物；该组合物的聚合方法；用该组合物或聚合的组合物涂覆的物质和交联聚合物形成的模制体；和可交联的聚合物。

在应用催化量的金属催化剂的情况下热引发的开环－换位－聚合已是很久以来公知的并多次在文献中描述过〔例如参见 Ivin, K.J.,《烯烃换位》（Olefin Metathesis） 1-12, Academic Press, London(1983)〕. 所以可制备的聚合物是工业生产的并是商业上可购到的，例如商品名为 Vestenamer®的产品。工业生产是在使用高活性双组分催化剂情况下进行的，通常为过渡金属卤化物如 WCl_6 和亚烷基金属如亚烷基锌、铝或锡。在环烯烃与两种催化剂组分合并之后立即发生聚合和/或胶凝。因此环烯烃和催化剂的混合物的使用期特别短，实际中仅适用于反应注射成型工艺（RIM 法）。其缺点还有反应混合物会被反应热过度加热，这对控制反应温度提出了很高的技术要求。因此很难保证聚合物特性。

在 WO 93/13171 中描叙了在含羰基的带有至少一个多烯配位体的钼－和钨化合物及钌－和锇化合物基础上的空气－和水稳定的单组分－和双组分－催化剂用于张紧的环烯烃，特别是降冰片烯的热换位聚合和光激活的换位聚合。没有述及其他多环的环烯烃，尤其不稠合的多环的环烯烃。使用的钌化合物，即〔（C_6H_6）Ru（CH_3CN）$_2Cl$〕$^+PF_6^-$ 和〔Ru（枯烯）Cl_2〕$_2$ 的单组分－催化剂尽管可用紫外线辐射活化；但具有降冰片烯的组合物的贮存稳定性是不完全足够的。这种催化剂不足以代替已知的双组分－催化剂。

德蒙肖等〔Demonceau, A., Noels, A.F., Saive, E., Hubert, A.J.,《分子催化剂杂志》（J. Mol. Catal.） 76:123-132 （1992）〕描述了〔（C_6H_5）$_3$〕$_3PRuCl_2$，（p－枯烯）$RuCl_2P$（C_6H_{11}）$_3$ 和

〔（ C_6H_5 ）$_3$〕$_3$PRuHCl 作为热催化剂用于降冰片烯，一种稠合的多环烯烃的开环换位聚合。这种催化剂基于太低的活性在工业制备中没能获得认可。因此建议通过加入重氮甲酸酯提高活性。此外还述及只是（ p－枯烯）$RuCl_2P$（ C_6H_{11} ）$_3$ 使降冰片烯能在 60 ℃在相对较短的时间内聚合。作为其他的单体还提到环辛烯。没有述及用于换位聚合的其他环烯烃。

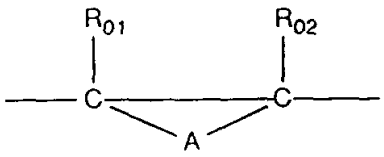
培塔西斯和付〔 Petasis, N.A., Fu， D.,《美国化学学会杂志》（ J. Am. Chem. Soc.） 115: 7208-7214(1993)〕描述了在使用双环戊二烯基－双（三甲基甲硅烷基）甲基－钛（ IV ）作为热活性催化剂的情况下降冰片烯的热开环的换位聚合。没有提到其他的环烯烃用于换位聚合。

其它的活性单组分催化剂还不为人所知。此外也未公开在聚合物主链上具有张紧的亚环烯基的聚合物用于制备交联聚合物。

现已发现，在聚合物主链上结合有张紧的亚环烯基的聚合物尤其在单组分催化剂的作用下可极好地适用于制备聚合物。该组合物贮存稳定和根据所用催化剂甚至是对空气和氧不敏感的，这可允许在无特殊的保护措施下进行加工。因为由于其有很高的反应活性而不需采取特殊的措施，该加工简单并且加工可能性是多样化的。该聚合物既适合于制备大体积的模制体，也可制备具有极高粘附性的涂层。此外，聚合物适合于借助在光掩模下的辐射和随后用适合的溶剂冲洗未曝光的部位来制备图案。

本发明的第一个主题是一组合物，含有（ a ）催化剂量的换位聚合的单组分催化剂和（ b ）单独的或与张紧的环烯烃形成混合物的至少一种在聚合物主链上结合有张紧的亚环烯基的聚合物。

在一优选的实施方案中，聚合物是在聚合物主链中具有式（ a ）结构单元的聚合物，



(a),

式中 R_{01} 和 R_{02} 相互独立为 H 或 C_1 － C_6 烷基，或 R_{01} 和 R_{02} 共同为一键，

和A与－C－C基团共同形成一未取代的或取代的张紧的环烯烃环。式（a）结构单元可直接或经桥基，优选相同的桥基连接。

R_{01}和R_{02}作为烷基优选含有1－4个C原子；烷基优选为甲基或乙基。R_{01}和R_{02}特别优选为氢。

环烯烃环的取代基例如是C_1－C_8和优选C_1-C_4烷基或烷氧基如甲基、乙基、正或异丙基、正，异或叔丁基、甲氧基、乙氧基或丙氧基；C_1－C_4卤烷基或烷氧基如三氟甲基、三氯甲基、全氟乙基，双（三氟甲基）甲基、三氟甲氧基或双（三氟甲基）甲氧基；卤素如F、Cl或Br；－CN；－NH_2；2－18个C原子的仲氨基；3－18个C原子的叔氨基；－C（O）－OR_{03}或－C（O）－$NR_{03}R_{04}$，其中R_{03}为H、C_1－C_{18}烷基、苯基或苄基，和R_{04}独立地有R_{03}的含义。

张紧的环烯烃环是单环的或多环稠合的和/或桥接的环系统，例如有2－6个，优选2－4个和特别优选2或3个环，这些环是未取代的或取代的并在一个或多个环中和/或稠合芳族的或杂芳族的环例如邻亚苯基，邻亚萘基，邻亚吡啶基或邻亚嘧啶基中可含有杂原子例如O，S，N或Si。单个的环状的环可含有3至16，优选4至12并特别优选5至8个环节。环状烯烃可含有其他的非芳族的双键，根据环大小情况优选2至4个这样附加的双键。

稠合上的脂环的环含有优选3至8，特别优选4至7并最优选5或6个环－C－原子。稠合上的芳烃优选是亚萘基和特别是亚苯基。

在一优选实施方案中，在式（a）中：

R_{01}和R_{02}共同为一键和A为未取代的或取代的C_1－C_{12}亚烷基，优选C_2－C_6亚烷基；未取代的或取代的带有至少一个来自O、S和N的杂原子的C_2－C_{12}杂亚烷基，优选C_3－C_6杂亚烷基；未取代的或取代的C_5－C_{12}亚环烷基，优选C_5-C_7亚环烷基；未取代的或取代的带有至少一个来自O、S和N的杂原子的C_4－C_{12}杂亚环烷基，优选C_4－C_7杂亚环烷基；未取代的或取代的C_2－C_{12}亚链烯基，优选C_2－C_6亚链烯基；未取代的或取代的带有至少一个来自O、S和N的杂原子的C_3－C_{12}杂亚链烯基，优选C_3－C_6杂亚链烯基；未取代的或取代的C_5－C_{12}亚环烯基，优选C_5－C_7亚环烯基；或未取代的或取代的带有至少一

个来自O、S和N的杂原子的C_4－C_{12}杂亚环烯基，优选C_4－C_7杂亚环烯基；或

R_{01}和R_{02}相互独立为H或C_1－C_6烷基和A为未取代的或取代的C_5－C_{12}亚环烯基，优选C_5－C_7亚环烯基；未取代的或取代的带有至少一个来自O、S和N的杂原子的C_4－C_{12}杂亚环烯基，优选C_4－C_7杂亚环烯基；或未取代的或取代的C_5－C_{12}亚环二烯基，优选C_5－C_7亚环二烯基；

或R_{01}与基A的末端C原子一起为一双键；R_{02}为H或C_1－C_6烷基；和A为未取代的或取代的C_1－C_{12}亚烷基，优选C_2－C_6亚烷基；未取代的或取代的带有至少一个来自O、S和N的杂原子的C_3－C_{12}杂亚烷基，优选C_3－C_6杂亚烷基；未取代的或取代的C_5－C_{12}亚环烷基，优选C_5－C_7亚环烷基；未取代的或取代的带有至少一个来自O、S和N的杂原子的C_4－C_{12}杂亚环烷基，优选C_4－C_7杂亚环烷基；未取代的或取代的C_2－C_{12}亚链烯基，优选C_2－C_6亚链烯基；未取代的或取代的带有至少一个来自O、S和N的杂原子的C_3－C_{12}杂亚链烯基，优选C_3－C_6杂亚链烯基；未取代的或取代的C_5－C_{12}亚环烯基，优选C_5－C_7亚环烯基；或未取代的或取代的带有至少一个来自O、S和N的杂原子的C_4－C_{12}杂亚环烯基，优选C_4－C_7杂亚环烯基；或

R_{01}和R_{02}各与基A的一个末端C原子一起各为一双键，和A为未取代的或取代的C_3－C_{12}亚烷基，优选C_3－C_6亚烷基；未取代的或取代的带有至少一个来自O、S和N的杂原子的C_3－C_{12}杂亚烷基，优选C_3－C_6杂亚烷基；未取代的或取代的C_5－C_{12}亚环烷基，优选C_5－C_7亚环烷基；或未取代的或取代的带有至少一个来自O、S和N的杂原子的C_4－C_{12}杂亚环烷基，优选C_4－C_7杂亚环烷基；其中在亚烷基，杂亚烷基，亚环烷基，杂亚环烷基，亚链烯基，杂亚链烯基，亚环烯基，杂亚环烯基，亚链二烯基，杂亚链二烯基，亚环二烯基和杂亚环二烯基上可任选地稠合上亚苯基，C_4－C_8亚环烷基或C_4－C_8杂亚环烷基。

专业人员已知，环己烯很难或根本不能由换位来聚合。因此式（a）的环己烯基团是不优选的。优选的是式（a）结构单元，其中R_{01}和R_{02}一起不形成双键。

特别优选的是在式（ a ）中 R_{01} 和 R_{02} 一起为一键和 A 为未取代或取代的 C_2 - C_6 亚烷基，未取代的或取代的 C_3 - C_7 亚环烷基，未取代的或取代的 C_2 - C_6 亚链烯基，未取代的或取代的 C_5 - C_7 亚环烯基；或

R_{01} 和 R_{02} 相互独立为 H 或 C_1 - C_4 烷基和 A 为未取代的或取代的 C_5 - C_7 亚环烯基；或

R_{01} 与基 A 的一个末端 C 原子一起为一双键； R_{02} 为 H 或 C_1 - C_4 烷基；和 A 为未取代的或取代的 C_2 - C_6 亚链烯基，未取代的或取代的 C_5 - C_7 亚环烷基，未取代的或取代的 C_2 - C_6 亚链烯基或未取代的或取代的 C_5 - C_7 亚环烯基；或

R_{01} 和 R_{02} 各与基 A 的一个末端 C 原子一起各为一双键和 A 为未取代的或取代的 C_3 - C_6 亚烷基，未取代的或取代的 C_5 - C_7 亚环烷基。

本发明所用聚合物的主链的结构可以是各不相同的。可以是均聚物或共聚物，其中基于聚合物计可含有式（ a ）结构单元至少达 5mol%，优选 5 - 100mol%，更优选 5 - 80 mol%，又更优选 10 - 70 mol%，特别优选 10 - 60 mol%，和尤其优选 20 - 50 mol%。该聚合物可为无规共聚物或嵌段共聚物。

本发明组合物中使用的聚合物包括低聚物和高聚物。因此，重复结构单元的数目可为 2 - 10000，优选 5 - 5000，特别优选 10 - 1000 和尤其优选 20 - 500。

可考虑用于本发明组合物的聚合物的组例如是由线性聚环氧化物，聚酯，聚酰胺，聚酯酰胺，聚氨酯和聚脲的均聚物和共聚物组成，其中二价的二环氧化物，二羧酸或二异氰酸酯基团，或其中二价的二元醇或二胺基团或这两个基团可含有张紧的环烯烃基，并且在共聚物情况可含有与这些二价基团不同的二环氧化物、二羧酸或二异氰酸酯、二元醇或二胺基团。张紧的环烯烃环优选相当于式（ a ），包括优选情况在内。

聚环氧化物可由具有优选 6 - 40 和特别优选 8 - 30 个 C 原子的二环氧化物作共聚单体（ α ）和具有优选 2 - 200，更优选 2 - 100 和特别优选 2 - 50 个 C 原子的二元醇作共聚单体（ β ）构成。含有张紧的环烯烃环的二环氧化物含有优选 6 - 40 和特别优选 10 - 30 个 C 原子。二环氧化物优选涉及可简单制备的二环氧甘油醚。单体的二环氧化物例如

涉及脂族、环脂族、芳族或芳脂族二元醇的二环氧甘油醚。含有张紧的环烯烃环的二元醇含有优选 5 - 40 和特别优选 7 - 30 个 C 原子。二元醇例如涉及脂族、环脂族、芳族或芳脂族二元醇。二元醇和二环氧化物是本专业人员熟知的，在此不再详述。二环氧化物中优选二环氧甘油醚和二环氧甘油酯。含有一张紧的环烯烃环的二环氧化物和二元醇优选含有一式（ a ）的结构单元，包括优选情况在内。

聚环氧化物例如可含有选自式（ b ），（ c ），（ d ）和（ e ）结构单元的重复结构单元:

$$[\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}R_{05}\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}O\text{-} \quad (b),$$

$$\text{-}R_{06}\text{-}O\text{-} \quad (c),$$

$$[\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}R_{07}\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}O\text{-} \quad (d),$$

$$\text{-}R_{08}\text{-}O\text{-} \quad (e),$$

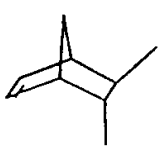
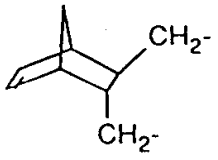
附加条件是，至少含有式（ b ）或（ c ）的结构单元或两者，其中 R_{05} 和 R_{06} 相互独立是张紧的环烯烃的一个二价基或含有一张紧的环烯烃的一个二价基， R_{07} 是二环氧甘油醚的一个失去了缩水甘油基氧基的二价基和 R_{08} 是二元醇的一个失去了羟基的二价基。

基于 1mol 聚合物计，聚合物中可各含有直到 100 mol%的式（ b ）和（ c ）的结构单元。如果存在式（ b ）和（ d ）和/或式（ c ）和（ e ）的结构单元的话，则基于 1 mol 聚合物的有利的混合比是 5 - 95，优选 10 - 80 mol%式（ b)和/或（ c)结构单元和 95 - 5，优选 90 - 20 mol%式（ c ）和/或（ e ）结构单元。

聚环氧化物是线性聚醚并可以各种方法得到，例如通过二环氧化物与二元醇的反应或通过带有烯属不饱和二环氧化物和/或二元醇单元的聚环氧化物与开链的或优选环状的 1， 3 - 二烯的狄尔斯 - 阿德耳反应，同时形成张紧的环烯烃环。

R_{05} 和 R_{06} 例如涉及一或二次烯属不饱和 C_5 - C_8 亚环烷基或稠合多环的，优选双或三环的 C_7 - C_{18} 亚环烷基。例子有亚环戊烯基、亚环庚

烯基和亚环辛烯基。在一优选实施方案中， R_{05} 和 R_{06} 相互独立为式（ nr_1 ）或（ nr_2 ）的降冰片烯基团:


(nr_1)


(nr_2).

R_{07} 和 R_{08} 优选涉及 C_2 - C_{18}，优选 C_2 - C_{12} 亚烷基，具有 2 - 50，优选 2 - 10 个氧杂亚烷基单元和在氧亚烷基中有 2 - 6，优选 2 - 4 个 C 原子的聚氧杂亚烷基， C_3 - C_{12}、优选 C_5 - C_8 亚环烷基， C_5 - C_8 亚环烷基 - CH_2 -， - CH_2 -（ C_5 - C_8 - 亚环烷基） - CH_2 -， C_6 - C_{14} 亚芳基，亚联苯基，亚苄基，亚二甲苯基， - C_6H_4 - X_{01} - C_6H_4 -（其中 X_{01} 为 O、 S、 SO、 SO_2、 CO、 CO_2、 NH、 N（ C_1 - C_4 - 烷基）），有 1 - 18，优选 1 - 12 个 C 原子的偏亚烷基，或 C_5 - C_7 偏亚环烷基。一些例子是亚乙基，亚丙基，亚丁基，二、三和四氧杂亚乙基，亚环戊基，亚环己基，亚环己基 - CH_2 -， - CH_2 - 亚环己基 - CH_2 -，亚苯基， - C_6H_4 - O - C_6H_4， - C_6H_4 - CH_2 - C_6H_4 -， C_6H_4 - CH（ CH_3 ） - C_6H_4 -， - C_6H_4 - C（ CH_3 ）$_2$ - C_6H_4 - 和 - C_6H_4 - C_6H_{10} - C_6H_4 -。

聚环氧化物涉及新型化合物，其同样是本发明的主题。

聚酯可含有选自式（ f ），（ g ），（ h ）和（ i ）结构单元的相同或不同的结构单元，其中至少式（ f ）或（ g ）结构单元或两者是必须存在的，

$$-C(O)-R_{09}-C(O)- \quad (f),$$

$$-O-R_{010}-O- \quad (g),$$

$$-C(O)-R_{011}-C(O)- \quad (h),$$

$$-O-R_{012}-O- \quad (i),$$

式中 R_{09} 和 R_{010} 相互独立为张紧的环烯烃的一个二价基或带有一个张紧的环烯烃的一个二价基， R_{011} 是二羧酸的一个失去了羧基的二价基和

R_{012}是二元醇的一个失去了羟基的二价基。

基于1 mol聚合物计，在聚合物中各可含有直到100 mol%（f）和（g）的结构单元。如果存在式（f）和（h）和/或式（g）和（i）结构单元的话，则有利的混合比是5－95，优选10－80 mol%式（f）和/或（h）结构单元和95－5，优选90－20 mol%式（g）和/或（i）结构单元。

聚酯优选是线性的并可通过相应单体的酯化或酯基转移方法得到或者通过带有烯属不饱和二羧酸和/或二元醇结构单元的聚酯与开链的或优选环状的1，3－二烯的狄尔斯－阿德耳反应，同时形成张紧的环烯烃环。优选对狄尔斯－阿德耳反应使用单、双或三环的二烯。

R_{09}和R_{010}例如涉及一或二次烯属不饱和C_5－C_8亚环烷基或稠合的多环的，优选双或三环的C_7－C_{18}亚环烷基。例如有亚环戊烯基，亚环庚烯基，亚环辛烯基和特别是式（nr_1）和（nr_2）的降冰片烯基团。

R_{011}优选涉及C_2－C_{18}，优选C_2－C_{12}亚烷基或亚链烯基，C_3－C_{12}，优选C_5－C_8亚环烷基或亚环烯基，C_5－C_8亚环烷基－CH_2－，－CH_2－（C_5－C_8－亚环烷基）－CH_2－，C_6－C_{18}亚芳基，亚联苯基，亚苄基，亚二甲苯基，－C_6H_4－X_{01}－C_6H_4－（其中X_{01}为O、S、SO、SO_2、CO、CO_2、NH、N（C_1－C_4－烷基）），有1－18，优选1－12个C原子的偏亚烷基，或C_5－C_7偏亚环烷基。一些例子是亚乙基，亚丙基，亚丁基，亚己基，亚环戊基，亚环己基，亚环己基－CH_2－，－CH_2－亚环己基－CH_2－，亚苯基，亚萘基，－C_6H_4－CH_2－C_6H_4－，－C_6H_4－C_6H_4－，－C_6H_4－SO_2－C_6H_4，－C_6H_4－CO－C_6H_4－和－C_6H_4－O－C_6H_4。R_{011}优选是C_2－C_8亚烷基，亚环己基或邻，间或对亚苯基。

R_{012}优选涉及C_2－C_{18}，优选C_2－C_{12}亚烷基，具有2－50，优选2－10个氧杂亚烷基单元和在氧亚烷基中有2－6，优选2－4个C原子的聚氧杂亚烷基，C_3－C_{12}、优选C_5－C_8亚环烷基，C_5－C_8亚环烷基－CH_2－，－CH_2－（C_5－C_8－亚环烷基）－CH_2－，C_6－C_{14}亚芳基，亚联苯基，亚苄基，亚二甲苯基，－C_6H_4－X_{01}－C_6H_4－（其中X_{01}为O、S、SO、SO_2、CO、CO_2、NH、N（C_1－C_4

-烷基）），有1 - 18，优选1 - 12个C原子的偏亚烷基，或C_5 - C_7偏亚环烷基。一些例子是亚乙基，亚丙基，亚丁基，亚己基，二、三和四氧杂亚乙基，亚环戊基，亚环己基，亚环己基 - CH_2 -，- CH_2 - 亚环己基 - CH_2 -，亚苯基，- C_6H_4 - O - C_6H_4，- C_6H_4 - CH_2 - C_6H_4 -，C_6H_4 - CH（CH_3）- C_6H_4 -，- C_6H_4 - C（CH_3）$_2$ - C_6H_4 - 和 - C_6H_4 - C_6H_{10} - C_6H_4 -，R_{012}特别优选为C_2 - C_6亚烷基，它尤其是直链的。

聚酯涉及新型化合物，其同样是本发明的主题。

聚酰胺可含有选自式（j），（k），（l）和（m）结构单元的相同或不同的结构单元，其中至少式（j）或（k）结构单元或两者是必须存在的，

-C(O)-R_{013}-C(O)- (j),

-NH-R_{014}-NH- (k),

-C(O)-R_{015}-C(O)- (l),

-NH-R_{016}-NH- (m),

式中R_{013}和R_{014}相互独立为张紧的环烯烃的一个二价基或带有一个张紧的环烯烃的一个二价基，R_{015}是二羧酸的一个失去了羧基的二价基和R_{016}是二元胺的一个失去了氨基的二价基。

基于1 mol聚合物计，在聚合物中各可含有直到100 mol%或（j）和（k）的结构单元。如果存在式（j）和（l）和/或式（k）和（m）结构单元的话，则有利的混合比是5 - 95，优选10 - 80 mol%式（j）和/或（l）结构单元和95 - 5，优选90 - 20 mol%式（k）和/或（m）结构单元。

聚酰胺优选是线性的并可通过相应单体的酰胺化或酰氨基转移方法得到或者通过带有烯属不饱和二羧酸和/或二元胺结构单元的聚酰胺与开链的或优选环状的1，3 - 二烯的狄尔斯 - 阿德耳反应得到，同时形成张紧的环烯烃环。优选对狄尔斯 - 阿德耳反应使用单、双或三环的二烯。

R_{013}和R_{014}例如涉及一或二次烯属不饱和C_5 - C_8亚环烷基或稠合

的多环的，优选双或三环的 C_7 - C_{18} 亚环烷基。例如有亚环戊烯基，亚环庚烯基，亚环辛烯基和特别是式（ nr_1 ）和（ nr_2 ）的降冰片烯基团。

R_{015} 优选涉及 C_2 - C_{18}，优选 C_2 - C_{12} 亚烷基或亚链烯基， C_3 - C_{12}，优选 C_5 - C_8 亚环烷基或亚环烯基， C_5 - C_8 亚环烷基 - CH_2 -，- CH_2 -（ C_5 - C_8 - 亚环烷基）- CH_2 -， C_6 - C_{18} 亚芳基，亚联苯基，亚苄基，亚二甲苯基，- C_6H_4 - X_{01} - C_6H_4 -（其中 X_{01} 为 O、S、SO、SO_2、CO、CO_2、NH、N（ C_1 - C_4 - 烷基）），有 1 - 18，优选 1 - 12 个 C 原子的偏亚烷基，或 C_5 - C_7 偏亚环烷基。一些例子是亚乙基，亚丙基，亚丁基，亚己基，亚环戊基，亚环己基，亚环己基 - CH_2 -，- CH_2 - 亚环己基 - CH_2 -，亚苯基，亚萘基，- C_6H_4 - CH_2 - C_6H_4 -，- C_6H_4 - C_6H_4 -，- C_6H_4 - SO_2 - C_6H_4，- C_6H_4 - CO - C_6H_4 - 和 - C_6H_4 - O - C_6H_4。R_{015} 优选是 C_2 - C_8 亚烷基，亚环己基或邻，间或对亚苯基。

R_{016} 优选涉及 C_2 - C_{18}，优选 C_2 - C_{12} 亚烷基， C_3 - C_{12}、优选 C_5 - C_8 亚环烷基， C_5 - C_8 亚环烷基 - CH_2 -，- CH_2 -（ C_5 - C_8 - 亚环烷基）- CH_2 -， C_6 - C_{14} 亚芳基，亚联苯基，亚苄基，亚二甲苯基，- C_6H_4 - X_{01} - C_6H_4 -（其中 X_{01} 为 O、S、SO、SO_2、CO、CO_2、NH、N（ C_1 - C_4 - 烷基）），有 1 - 18，优选 1 - 12 个 C 原子的偏亚烷基，或 C_5 - C_7 偏亚环烷基。一些例子是亚乙基，亚丙基，亚丁基，亚己基，二、三和四氧杂亚乙基，亚环戊基，亚环己基，亚环己基 - CH_2 -，- CH_2 - 亚环己基 - CH_2 -，亚苯基，- C_6H_4 - O - C_6H_4，- C_6H_4 - CH_2 - C_6H_4 -， C_6H_4 - CH（ CH_3 ）- C_6H_4 -，- C_6H_4 - C（ CH_3 ）$_2$ - C_6H_4 - 和 - C_6H_4 - C_6H_{10} - C_6H_4 -。R_{016} 特别优选为 C_2 - C_6 亚烷基，它尤其是直链。

聚酰胺也可含有 4 - 12 节的内酰胺例如 ε - 己内酰胺的结构单元。

聚酰胺涉及新型聚合物，其同样是本发明主题。

聚酯酰胺是含有二胺和二元醇的混合聚合物，例如含有对聚酯和聚酰胺所述的在各组合中的结构单元。

聚酯酰胺涉及新型化合物，其同样是本发明的主题。

聚氨酯和聚脲可含有选自式（n），（o），（p）和（q）结构单元的相同或不同的结构单元，其中至少式（n）或（o）结构单元或两者是必须存在的，

$-C(O)-NH-R_{017}-NH-C(O)-$ (n),

$-X_{02}-R_{018}-X_{02}-$ (o),

$-C(O)-NH-R_{019}-NH-C(O)-$ (p),

$-X_{02}-R_{020}-X_{02}-$ (q),

式中 R_{017} 和 R_{018} 相互独立为张紧的环烯烃的一个二价基或带有一个张紧的环烯烃的一个二价基，R_{019} 是二异氰酸酯的一个失去了氰酸酯基的二价基和 R_{020} 是二元胺或二元醇的一个失去了氨基或羟基的二价基，和 X_{02} 相互独立为 -O- 或 -NH-。

聚氨酯和聚脲优选是线性的并可通过相应单体的加聚反应得到或者通过带有烯属不饱和二异氰酸酯、二元醇和/或二元胺结构单元的聚氨酯和/或聚脲与开链的或优选环状的1，3-二烯的狄尔斯-阿德耳反应得到，同时形成张紧的环烯烃环。优选对狄尔斯-阿德耳反应使用单、双或三环的二烯。

基于1 mol聚合物计，在聚合物中各可含有直到100 mol%的（n）和（o）的结构单元。如果存在式（n）和（o）和/或式（p）和（q）结构单元的话，则有利的混合比是5-95，优选10-80 mol%式（n）和/或（p）结构单元和95-5，优选90-20 mol%式（o）和/或（q）结构单元。

R_{017} 和 R_{018} 例如涉及一或二次烯属不饱和 C_5-C_8 亚环烷基或稠合的多环的，优选双或三环的 C_7-C_{18} 亚环烷基。例如有亚环戊烯基，亚环庚烯基，亚环辛烯基和特别是式（nr_1）和（nr_2）的降冰片烯基团。

R_{019} 优选涉及 C_2-C_{18}，优选 C_2-C_{12} 亚烷基或亚链烯基，C_3-C_{12}，优选 C_5-C_8 亚环烷基或亚环烯基，C_5-C_8 亚环烷基-CH_2-，-CH_2-（C_5-C_8-亚环烷基）-CH_2-，C_6-C_{18} 亚芳基，亚联苯基，亚苄基，亚二甲苯基，-C_6H_4-X_{01}-C_6H_4-（其中 X_{01} 为O、S、

SO、SO_2、CO、CO_2、NH、N（C_1－C_4－烷基）），有1－18，优选1－12个C原子的偏亚烷基，或C_5－C_7偏亚环烷基。一些例子是亚乙基，亚丙基，亚丁基，亚己基，亚环戊基，亚环己基，亚异佛尔酮基，亚环己基－CH_2－，－CH_2－亚环己基－CH_2－，亚苯基，亚萘基，亚甲苯基，亚二甲苯基，－C_6H_4－CH_2－C_6H_4－，－C_6H_4－C_6H_4－，－C_6H_4－SO_2－C_6H_4，－C_6H_4－CO－C_6H_4－和－C_6H_4－O－C_6H_4－。

R_{020}优选涉及C_2－C_{18}，优选C_2－C_{12}亚烷基，具有2－50，优选2－10个氧杂亚烷基单元和在氧亚烷基中有2－6，优选2－4个C原子的聚氧杂亚烷基，C_3－C_{12}、优选C_5－C_8亚环烷基，C_5－C_8亚环烷基－CH_2－，－CH_2－（C_5－C_8－亚环烷基）－CH_2－，C_6－C_{14}亚芳基，亚联苯基，亚苄基，亚二甲苯基，－C_6H_4－X_{01}－C_6H_4－（其中X_{01}为O、S、SO、SO_2、CO、CO_2、NH、N（C_1－C_4－烷基）），有1－18，优选1－12个C原子的偏亚烷基，或C_5－C_7偏亚环烷基。一些例子是亚乙基，亚丙基，亚丁基，亚己基，二、三和四氧杂亚乙基，亚环戊基，亚环己基，亚环己基－CH_2－，－CH_2－亚环己基－CH_2－，亚苯基，－C_6H_4－CH_2－C_6H_4，－C_6H_4－CH（CH_3）－C_6H_4－，－C_6H_4－C（CH_3）$_2$－C_6H_4－，－C_6H_4－C_6H_{10}－C_6H_4－和－C_6H_4－O－C_6H_4－。R_{020}特别优选为C_2－C_6亚烷基，其尤其是直链的。

聚氨酯和聚脲涉及新型化合物，其同样是本发明的主题。

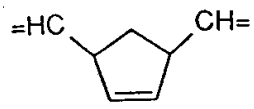
按照本发明，优选的是有碳主链的聚合物，其中可提到各种不同的实施方案。

在一实施方案中，涉及稠合的至少双环的脂环二烯的基本或完全线性的换位聚合物，该二烯在不同的环上含有两个烯属双键。单个环可含有3－12，优选5－8个环C原子。聚合物例如含有式（r）的重复结构单元

$$=CH\text{-}R_{021}\text{-}CH= \qquad (r)$$

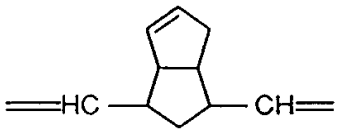
式中R_{021}为C_2－C_{10}，优选C_3－C_6亚烷基，在其上可直接或经一另外

的带有 5 - 8 个 C 原子的稠合上的亚环烷基而稠合上一共有 5 - 8 个 C 原子的亚环烯基。优选的例子是有下式（ r'）重复结构单元的线性聚降冰片烯



(r'),

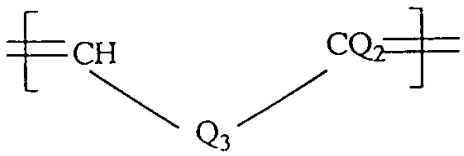
或有下式（ r''）重复结构单元的线性聚二环戊二烯，



(r'').

或有上述两种重复结构单元的共聚物。

此外，带有式（ r ）重复结构单元，优选各一个或两个上述结构单元（ r'）和（ r''）以及张紧的环烯烃的式（ r'''）结构单元的共聚物是合适的，



(r''')

式中 Q_3 是直链或支链的 C_1 - C_{18} 亚烷基，它任选地是以卤素，=O，- CN，- NO_2，-COOM, $-SO_3M$, $-PO_3M$, $-COO(M_1)_{1/2}$, $-SO_3(M_1)_{1/2}$, $-PO_3(M_1)_{1/2}$, C_1-C_{20}-烷基，$R_1R_2R_3Si-(O)_u-$，C_1 - C_{20} - 羟基烷基，C_1 - C_{20} - 卤代烷基，C_1 - C_6 - 氰基烷基，C_3 - C_8 - 环烷基，C_6 - C_{16} - 芳基，C_7 - C_{16} - 芳烷基，C_3 - C_6 - 杂环烷基，C_3 - C_{16} - 杂芳基，C_4 - C_{16} - 杂芳烷基或 R_4 - X - 取代的；或其中二个相邻的 C 原子是以 - CO - O - CO - 或 - CO - NR_5 - CO - 取代的；或其中必要时在相邻碳原子上稠合上一脂环的，芳族的或杂芳族的环，它是未取代的或以卤素，- CH，- NO_2，$R_6R_7R_8Si-(O)_u-$，- COOM，- SO_3M，- PO_3M，- $COOM(M_1)_{1/2}$，- $SO_3(M_1)_{1/2}$，- $PO_3(M_1)_{1/2}$，C_1 - C_{20} 烷基，C_1 - C_{20} - 卤代烷基，C_1 - C_{20} - 羟基烷基，C_1 - C_6 - 氰基烷基，C_3 - C_8 - 环烷基，C_6 - C_{16} - 芳基，C_7 -

C_{16}－芳烷基，C_3－C_6－杂环烷基，C_3－C_{16}－杂芳基，C_4－C_{16}－杂芳烷基或R_{13}－X_1－取代的；

X和X_1各自为－O－，－S－，－CO－，－SO－，－SO_2－，－O－C（O）－，－C（O）－O－，－C（O）－NR_5－，－NR_{10}－C（O）－，－SO_2－O－或－O－SO_2－；

R_1，R_2和R_3各自为C_1－C_{12}－烷基，C_1－C_{12}－全氟烷基，苯基或苄基；

R_4和R_{13}各自为C_1－C_{20}－烷基，C_1－C_{20}－卤代烷基，C_1－C_{20}－羟基烷基，C_3－C_8－环烷基，C_6－C_{16}－芳基，C_7－C_{16}－芳烷基；

R_5和R_{10}各自为氢，C_1－C_{12}－烷基，苯基或苄基，其中烷基是未取代的或以C_1－C_{12}－烷氧基或C_3－C_8－环烷基取代的；

R_6，R_7和R_8各自为C_1－C_{12}－烷基，C_1－C_{12}－全氟烷基，苯基或苄基；

M为一碱金属和M_1为一碱土金属；和

u为0或1；

其中与Q_3形成的脂环的环必要时含有另外的非芳族的双键；

Q_2为氢，C_1－C_{20}－烷基，C_1－C_{20}－卤代烷基，C_1－C_{12}－烷氧基，卤素，－CN，R_{11}－X_2－；

R_{11}为C_1－C_{20}烷基，C_1－C_{20}－卤代烷基，C_1－C_{20}－羟基烷基，C_3－C_8－环烷基，C_6－C_{16}－芳基或C_7－C_{16}－芳烷基；

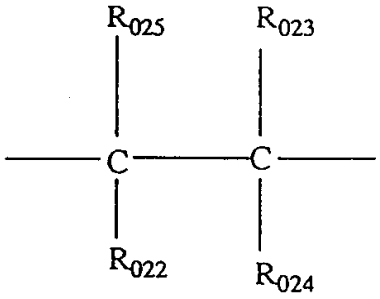
X_2是－C（O）－O－或－C（O）－NR_{12}－；R_{12}为氢，C_1－C_{12}－烷基，苯基或苄基；

其中前面提到的环烷基，杂环烷基，芳基，杂芳基，芳烷基和杂芳烷基是未取代的或是以C_1－C_{12}－烷基，C_1－C_{12}－烷氧基，－NO_2，－CN或卤素取代的，并其中前面提到的杂环烷基，杂芳基和杂芳烷基中的杂原子选自－O－，－S－，－NR_9－和－N=；并R_9是氢，C_1－C_{12}－烷基，苯基或苄基。Q_2特别优选为H。

在另一实施方案中，有一碳主链的聚合物涉及张紧的环烯烃与稠合的至少双环的环脂族二烯和烯属不饱和共聚单体的共聚物，该二烯在不

同的环上含有至少两个烯属双键．单个环可含有3－12，优选5－8个环C原子．聚合物例如含有式（r）和（s）的重复结构单元，

$$=CH\text{-}R_{021}\text{-}CH= \qquad (r)$$



(s),

式中R_{021}为C_2－C_{10}，优选C_2－C_4亚烷基，在其上可直接或经一稠合上的有5－8个C原子的亚环烷基环结合上一有2－6，优选2－5个C原子的亚链烯基；

R_{022}为H，F，C_1－C_{12}烷基，－COOH，－C（O）O－C_1－C_{12}烷基，－C（O）－NH－C_1－C_{12}烷基或－C（O）－NH_2，优选H，F，C_1－C_4烷基，－COOH或－C（O）－C_1－C_6烷基；

R_{023}为H，F，Cl，CN或C_1－C_{12}烷基，优选H、F、Cl或C_1－C_4烷基；

R_{024}为H，F，Cl，CN，OH，C_1－C_{12}烷基，C_1－C_{12}烷氧基，未取代或以OH，Cl，Br，C_1－C_4烷基，C_1－C_4烷氧基，－C（O）OC_1－C_{12}烷基，－C（O）－NH_2，－SO_3H，－COOH，－C（O）－NH－C_1－C_{12}烷基或－SO_3－C_1－C_{12}烷基取代的苯基，－C（O）OH，－C（O）O－C_2－C_{12}羟烷基，－C（O）O－C_1－C_{12}烷基，－C（O）－NH_2或－C（O）－NH－C_1－C_{12}烷基，优选为H，F，Cl，CN，OH，C_1－C_4烷基，C_1－C_4烷氧基，未取代或以OH，Cl，Br，C_1－C_4烷基，C_1－C_4烷氧基，－COOH，－C（O）OC_1－C_{14}烷基，－C（O）NH_2，C（O）－NH－C_1－C_4烷基，－SO_3H或－SO_3－C_1－C_4烷基取代的苯基，－COOH，－C（O）O－C_1－C_4烷基，－C（O）O－C_2－C_6羟烷基，－C（O）－NH－C_1－C_4烷基或－C（O）－NH_2；和

R_{025}为H，F或C_1－C_{12}烷基，优选H或F．

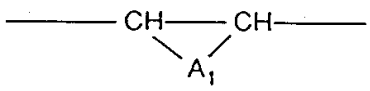
式（ r ）重复结构单元的优选例子是式（ r' ）和（ r'' ）结构单元。

式（ r ）结构单元的含有量可为 5 - 100，优选 10 - 80，和特别优选 20 - 60mol%，基于 1 mol 聚合物计。

降冰片烯和乙烯单独地或与其它的未取代的烯烃一起的共聚物除外的聚合物是新的并同样是本发明的主题。

在又一实施方案中，有一碳主链的聚合物涉及在环中有一双键的张紧的环烯烃的换位聚合物或涉及在环中有一双键的张紧的环烯烃与烯属不饱和共聚单体的共聚的换位聚合物，在聚合物主链上的烯属双键部分或全部地与有 4 - 12，优选 5 - 8 个 C 原子的开链或环状 1，3 - 二烯在狄尔斯 - 阿德尔反应中转化成有 6 - 14，优选 7 - 12 个 C 原子的亚环烯基。优选转化了 5 - 80 %，更优选 5 - 60 %，和特别优选 10 - 50 % 的双键。

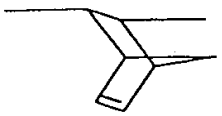
在一优选实施方案中，该换位聚合物含有式（ t ）重复结构单元，



(t),

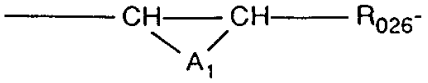
式中 A_1 为单或双环 C_5 - C_8 亚环烯基。

特别优选地，式（ t ）结构单元相当于式（ nr_3 ）的降冰片 - 1，2 - 亚烯基，



(nr_3).

在另一优选实施方案中，换位聚合物含有式（ u ）重复结构单元



(u),

和式（ w ）重复结构单元



(w),

式中 A_1 与 - CH - CH - 基一起为双环的 C_5 - C_8 亚环烯基，优选为环

戊－1，2－烯－3，5－亚基，和R_{026}为C_1－C_{12}，优选C_3－C_{12}亚烷基，

以及含有任选的式（s）重复结构单元。

式（u）结构单元的含有量可为5－100，优选5－80，特别优选5－60和尤其优选10－50 mol%，和式（w）结构单元的含有量可为95－0，优选95－20，特别优选95－40和尤其优选90－50 mol%，基于1 mol聚合物计。式（s）结构单元的含有量可为0－80，优选0－60，和特别优选0－50 mol%，基于1 mol聚合物计。

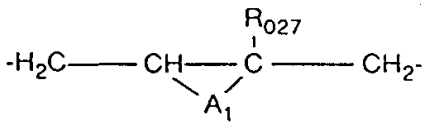
该换位聚合物是新的并同样为本发明的主题。

在其它的实施方案中，有一碳主链的聚合物涉及1，3－二烯烃和任选的烯属不饱和单体的均聚物和共聚物，在聚合物主链上的烯属双键部分或全部地与有4－12，优选5－8个C原子的开链或优选环状1，3－二烯在狄尔斯－阿德尔反应中转化成有6－14，优选7－12个C原子的亚环烯基。优选转化了5－80％，更优选5－60％，和特别优选10－50％的双键。合适的1，3－二烯烃例如为1，3－丁二烯，异戊二烯和氯丁二烯。

在优选的实施方案中，该聚合物含有式（t）重复结构单元。

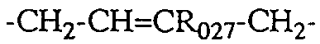
特别优选地，式（t）结构单元相当于式（nr_3）的降冰片－1，2－亚烯基，

在另一优选实施方案中，聚合物含有式（y）重复结构单元



(y),

和式（z）重复结构单元



(z),

式中A_1与－CH－CR_{027}－基一起为双环的C_5－C_8亚环烯基，优选为环戊－1，2－烯－3，5－亚基，和R_{027}为H，Cl或C_1－C_{12}，优选C_1－C_{12}亚烷基，

以及含有任选的式（s）重复结构单元。

式（y）结构单元的含有量可为5－100，优选5－80，特别优选5－60和尤其优选10－50 mol%，和式（z）结构单元的含有量可为95－0，优选95－20，特别优选95－40和尤其优选90－50 mol%，基于1 mol聚合物计。式（s）结构单元的含有量可为0－80，优选0－60，和特别优选0－50 mol%，基于1 mol聚合物计。

该聚合物是新的并同样为本发明的主题。

特别优选的是仅由碳和氢构成的聚合物。

前面所述的聚合物的制备方法是已知的或类似于已知的方法。原料单体和聚合物同样是已知的并且一部分可买到或可按类似方法制备。狄尔斯－阿德尔反应最好在溶剂中进行并有利地在过压下进行。换位共聚物及其制备方法例如在US 5215798中有描述。由张紧的环烯烃形成的聚合物或换位聚合物也可用下面描述的催化剂制备。狄尔斯－阿德尔反应可类似于在EP 287762中所述的方法进行。

本发明所用聚合物的选择主要取决于应用目的和所需性能。通过改性聚合物的大量选择可提供适用于不同应用的聚合物。另一改性方案是共同使用可进行换位聚合的张紧的环烯烃，从而总体上特别适应于所需用途。

在本发明组合物中可含有的作为共聚物单体的张紧的环烯烃是大量已知的。

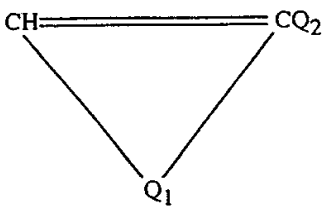
环烯烃涉及单环的或多环稠合的和/或桥接的环系统，例如有2－4个环，这些环是未取代的或取代的并在一个或多个环中和/或稠合芳族的或杂芳族的环例如邻亚苯基，邻亚萘基，邻亚吡啶基或邻亚嘧啶基中可含有杂原子例如O，S，N或Si。单个的环状的环可含有3至16，优选3至12并特别优选3至8个环节。环状烯烃可含有其他的非芳族的双键，根据环大小情况优选2至4个这样附加的双键。环取代基是那些惰性的，也就是说，它们不损害催化剂的化学稳定性和热稳定性。环烯烃涉及张紧的环或环体系。

如果环烯烃含有一个以上的双键，例如2－4个双键，则取决于反应条件，所选单体和催化剂量，也可形成交联聚合物。

稠合上的脂环的环含有优选3至8，特别优选4至7并最优选5或

6个环－C－原子。

在一优选的实施方案中共聚单体的张紧的环烯烃相当于式I



(I),

式中

Q_1是一具有至少一个碳原子的基，它与－$CH=CQ_2$－基一起形成一至少3节的脂环的环，该环必要时含有一个或多个杂原子，其选自硅、磷、氧、氮、硫；并它是未取代的或以卤素，=O，－CN，－NO_2，$R_1R_2R_3Si-(O)_u-$，-COOM, $-SO_3M$, $-PO_3M$, $-COO(M_1)_{1/2}$, $-SO_3(M_1)_{1/2}$, $-PO_3(M_1)_{1/2}$, C_1-C_{20}-烷基，C_1－C_{20}－羟基烷基，C_1－C_{20}－卤代烷基，C_1－C_6－氰基烷基，C_3－C_8－环烷基，C_6－C_{16}－芳基，C_7－C_{16}－芳烷基，C_3－C_6－杂环烷基，C_3－C_{16}－杂芳基，C_4－C_{16}－杂芳烷基或R_4－X－取代的；或其中二个相邻的C原子是以－CO－O－CO－或－CO－NR_5－CO－取代的；或其中必要时在脂环的相邻碳原子上稠合上一脂环的，芳族的或杂芳族的环，它是未取代的或以卤素，－CH，－NO_2，$R_6R_7R_8Si-(O)_u-$，－COOM，$-SO_3M$，$-PO_3M$，$-COOM(M_1)_{1/2}$，$-SO_3(M_1)_{1/2}$，$-PO_3(M_1)_{1/2}$，C_1－C_{20}烷基，C_1－C_{20}－卤代烷基，C_1－C_{20}－羟基烷基，C_1－C_6－氰基烷基，C_3－C_8－环烷基，C_6－C_{16}－芳基，C_7－C_{16}－芳烷基，C_3－C_6－杂环烷基，C_3－C_{16}－杂芳基，C_4－C_{16}－杂芳烷基或R_{13}－X_1－取代的；

X和X_1各自为－O－，－S－，－CO－，－SO－，$-SO_2-$，－O－C（O）－，－C（O）－O－，－C（O）－NR_5－，－NR_{10}－C（O）－，$-SO_2-O-$或－O－SO_2－；

R_1，R_2和R_3各自为C_1－C_{12}－烷基，C_1－C_{12}－全氟烷基，苯基或苄基；

R_4和R_{13}各自为C_1－C_{20}－烷基，C_1－C_{20}－卤代烷基，C_1－C_{20}－羟基烷基，C_3－C_8－环烷基，C_6－C_{16}－芳基，C_7－C_{16}－芳

烷基;

R_5和R_{10}各自为氢，C_1－C_{12}－烷基，苯基或苄基，其中烷基是未取代的或以C_1－C_{12}－烷氧基或C_3－C_8－环烷基取代的;

R_6，R_7和R_8各自为C_1－C_{12}－烷基，C_1－C_{12}－全氟烷基，苯基或苄基;

M 为一碱金属和M_1为一碱土金属；和

u 为 0 或 1;

其中与Q_1形成的脂环的环必要时含有另外的非芳族的双键;

Q_2为氢，C_1－C_{20}－烷基，C_1－C_{20}－卤代烷基，C_1－C_{12}－烷氧基，卤素，－CN，R_{11}－X_2－;

R_{11}为C_1－C_{20}烷基，C_1－C_{20}－卤代烷基，C_1－C_{20}－羟基烷基，C_3－C_8－环烷基，C_6－C_{16}－芳基或C_7－C_{16}－芳烷基;

X_2是－C（O）－O－或－C（O）－NR_{12}－；R_{12}为氢，C_1－C_{12}－烷基，苯基或苄基;

其中前面提到的环烷基，杂环烷基，芳基，杂芳基，芳烷基和杂芳烷基是未取代的或是以C_1－C_{12}－烷基，C_1－C_{12}－烷氧基，－NO_2，－CN 或卤素取代的，并其中前面提到的杂环烷基，杂芳基和杂芳烷基中的杂原子是选自－O－，－S－，－NR_9－和－N=；并R_9是氢，C_1－C_{12}－烷基，苯基或苄基。

稠合上的脂环族的环含有优选 3 至 8，特别优选 4 至 7 并最优选 5 或 6 个环－C－原子。

若式 I 化合物中存在一不对称的中心，这样会有的后果是，化合物可以光学异构体形式出现。一些式 I 化合物可以互变异构体（例如酮式－醇式－互变异构现象）出现。若存在一脂族的 C=C 双键，则也可出现几何异构现象（E－形式或 Z－形式）。另外外－内构形也是可能的。因此式 I 包含所有可能的立体异构体，它们以对映体，互变异构体，非对映体，E/Z－异构体或其混合物的形式存在。

在取代基的定义中烷基，链烯基和炔基可以是直链的或支链的。同样的也适用于烷氧基，烷基硫，烷氧基羰基和其他的含烷基的基团的（每一个）烷基部分。这些烷基优选含有 1 至 12，较优选 1 至 8 和最优选 1

至4个C原子。这些链烯基和炔基优选含有2至12，较优选2至8并最优选2至4个C原子。

烷基例如包括甲基，乙基，异丙基，正丙基，正丁基，异丁基，仲丁基，叔丁基以及不同的异构的戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，十三烷基，十四烷基，十五烷基，十六烷基，十七烷基，十八烷基，十九烷基和二十烷基。

羟基烷基例如包括羟基甲基，羟基乙基，1－羟基异丙基，1－羟基正丙基，2－羟基－正丁基，1－羟基－异－丁基，1－羟基－仲－丁基，1－羟基－叔－丁基以及不同的异构的戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，十三烷基，十四烷基，十五烷基，十六烷基，十七烷基，十八烷基，十九烷基和二十烷基。

卤代烷基例如包括氟甲基，二氟甲基，三氟甲基，氯甲基，二氯甲基，三氯甲基，2，2，2－三氟乙基，2－氟乙基，2－氯乙基，2，2，2－三氯乙基以及卤化的，特别是氟化的或氯化的烷烃，例如异丙基，正丙基，正丁基，异丁基，仲丁基，叔丁基，和不同的异构的戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，十三烷基，十四烷基，十五烷基，十六烷基，十七烷基，十八烷基，十九烷基和二十烷基。

链烯基例如包含丙烯基，异丙烯基，2－丁烯基，3－丁烯基，异－丁烯基，正戊－2，4－二烯基，3－甲基－丁－2－烯基，正辛－2－烯基，正十二－2－烯基，异十二烯基，正十八－2－烯基，正十八－4－烯基。

环烷基优选涉及C_5－C_8－环烷基，特别为C_5或C_6－环烷基。一些例子是环丙基，二甲基环丙基，环丁基，环戊基，甲基环戊基，环己基，环庚基和环辛基。

氰基烷基例如包括氰基甲基（甲基腈），氰基乙基（乙基腈），1－氰基异丙基，1－氰基－正丙基，2－氰基－正丁基，1－氰基－异丁基，1－氰基－仲丁基，1－氰基－叔丁基以及不同的异构的氰基戊基和－己基。

芳烷基优选含有7至12个C－原子和特别优选7至10个C－原子。

例如可涉及苄基，苯乙基，3－苯基丙基，α－甲基苄基，苯丁基或α，α－二甲基苄基。

芳基优选含有 6 至 10 个 C －原子。例如可涉及苯基，五氯乙烷（pentalin），茚，萘，烧苯胺蓝或蒽。

杂芳基优选含有 4 或 5 个 C －原子和一或二个选自 O，S 和 N 的杂原子。例如可涉及吡咯，呋喃，噻吩，噁唑，噻唑、吡啶，吡嗪，嘧唑，哒嗪，吲哚，嘌呤或喹啉。

杂环烷基优选含有 4 或 5 个 C －原子和一或两个选自 O，S 和 N 的杂原子。例如可涉及环氧乙烷，吖嗪啉，1，2－噁提奥兰，吡唑啉，吡咯烷，哌啶，哌嗪，吗啉，四氢呋喃或四氢噻吩。

烷氧基例如是甲氧基，乙氧基，丙氧基，异丙氧基，正丁氧基，异丁氧基，仲丁氧基和叔丁氧基。

在本发明范围内碱金属应理解为锂，钠，钾，铷和铯，特别是锂，钠和钾。

在本发明范围内碱土金属应理解为铍，镁，钙，锶和钡，特别是镁和钙。

在上面定义中卤素应理解为氟，氯，溴和碘，优选氟，氯和溴。

对本发明组合物特别好的适合的式 I 化合物是那些 Q_2 为氢的化合物。

另外对聚合来说式 I 化合物是优选的，其中脂环的环（它由 Q_1 与 $-CH=CQ_2-$ 基一起构成）具有 3 至 16，较优选 3 至 12 和最优选 3 至 8 环原子，并其中可涉及一单环的，双环的，三环的或四环的环体系。

在本发明组合物中特别有利地含有式 I 化合物，式中

Q_1 是一具有至少一个碳原子的基，它与 $-CH=CQ_2-$ 基一起形成一 3 至 20 节的脂环的环，该环必要时含有一个或多个杂原子，其选自硅，氧，氮，硫；并它是未取代的或以卤素，=O，$-CN$，$-NO_2$，$R_1R_2R_3Si$，$-(O)_u-$，$-COOM$，$-SO_3M$，$-PO_3M$，$-COO(M_1)_{1/2}$，$-SO_3(M_1)_{1/2}$，$-PO_3(M_1)_{1/2}$，C_1-C_{12}－烷基，C_1-C_{12}－卤代烷基，C_1-C_{12}－羟基烷基，C_1-C_4－氰基烷基，C_3-C_6－环烷基，C_6-C_{12}－芳基，C_7-C_{12}－芳烷基，C_3-C_6－杂环烷基，

C_3 - C_{12} - 杂芳基，C_4 - C_{12} - 杂芳烷基或 R_4 - X - 取代的；或其中在此 Q_1 中的二个相邻的 C - 原子是以 - CO - O - CO - 或 - CO - NR_5 - CO - 取代的；或其中必要时在相邻碳原子上稠合上一脂环的，芳族的或杂芳族的环，它是未取代的或以卤素，- CN，- NO_2，$R_6R_7R_8Si$ -，- COOM，- SO_3M，- PO_3M，- COO（M_1）$_{1/2}$，- SO_3（M_1）$_{1/2}$，- PO_3（M_1）$_{1/2}$，C_1 - C_{12} - 烷基，C_1 - C_{12} - 卤代烷基，C_1 - C_{12} - 羟基烷基，C_1 - C_4 - 氰基烷基，C_3 - C_6 - 环烷基，C_6 - C_{12} - 芳基，C_7 - C_{12} - 芳烷基，C_3 - C_6 - 杂环烷基，C_3 - C_{12} - 杂芳基，C_4 - C_{12} - 杂芳烷基或 R_{13} - X_1 - 取代的；

X 和 X_1 各自独立的为 - O -，- S -，- CO -，- SO -，- SO_2 -，- O - C（O）-，- C（O）- O -，- C（O）- NR_5 -，- NR_{10} - C（O）-，- SO_2 - O - 或 - O - SO_2 -；

R_1，R_2 和 R_3 各自独立的为 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 全氟烷基，苯基或苄基；

M 为一碱金属和 M_1 为一碱土金属；

R_4 和 R_{13} 各自独立的为 C_1 - C_{12} - 烷基，C_1 - C_{12} - 卤代烷基，C_1 - C_{12} - 羟基烷基，C_3 - C_8 - 环烷基，C_6 - C_{12} - 芳基，C_7 - C_{12} - 芳烷基；

R_5 和 R_{10} 各自独立地为氢，C_1 - C_6 - 烷基，苯基或苄基，其中烷基是未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷氧基或 C_3 - C_6 - 环烷基取代的；

R_6，R_7 和 R_8 各自独立地是 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 全氟烷基，苯基或苄基；

u 为 0 或 1；

其中与 Q_1 形成的脂环的环必要时含有其他的非芳族的双键；

Q_2 为氢，C_1 - C_{12} - 烷基，C_1 - C_{12} - 卤代烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基，卤素，- CN，R_{11} - X_2 -；

R_{11} 为 C_1 - C_{12} - 烷基，C_1 - C_{12} - 卤代烷基，C_1 - C_{12} - 羟基烷基，C_3 - C_6 - 环烷基，C_6 - C_{12} - 芳基或 C_7 - C_{12} - 芳烷基；

X_2 是 - C（O）- O - 或 - C（O）- NR_{12} -；并 R_{12} 为氢，C_1 - C_6 - 烷基，苯基或苄基；

其中环烷基，杂环烷基，芳基，杂芳基，芳烷基和杂芳烷基是未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基，- NO_2，- CN 或卤素取代的，并其中杂环烷基，杂芳基和杂芳烷基中的杂原子选自 - O -，- S -，- NR_9 - 和 - N=；并 R_9 为氢，C_1 - C_6 - 烷基，苯基或苄基。

出自此组的这些式 I 化合物是优选的，式中

Q_1 是一具有至少一个碳原子的基，它与 - $CH=CQ_2$ - 基一起形成一 3 至 10 - 节的脂环的环，该环必要时含有一选自硅，氧、氮和硫的杂原子；并它是未取代的或以卤素，- CN，- NO_2，$R_1R_2R_3Si$ -，- COOM，- SO_3M，- PO_3M，- COO（M_1）$_{1/2}$，- SO_3（M_1）$_{1/2}$，- PO_3（M_1）$_{1/2}$，C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 卤代烷基，C_1 - C_6 - 羟基烷基，C_1 - C_4 - 氰基烷基，C_3 - C_6 - 环烷基，苯基，苄基或 R_4 - X - 取代的；或其中必要时在相邻的碳原子上稠合上一脂环的，芳族的或杂芳族的环，该环是未取代的或以卤素，- CN，- NO_2，$R_6R_7R_8Si$ -，- COOM，- SO_3M，- PO_3M，- COO（M_1）$_{1/2}$，- SO_3（M_1）$_{1/2}$，- PO_3（M_1）$_{1/2}$，C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 卤代烷基，C_1 - C_6 - 羟基烷基，C_1 - C_4 - 氰基烷基，C_3 - C_6 - 环烷基，苯基，苄基或 R_{13} - X - 取代的；

R_1，R_2 和 R_3 各自独立地为 C_1 - C_4 - 烷基，C_1 - C_4 - 全氟烷基，苯基或苄基；

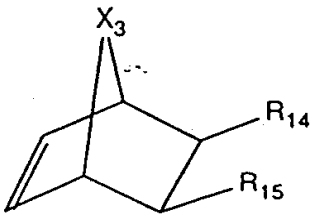
M 为一碱金属和 M_1 为一碱土金属；

R_4 和 R_{13} 各自独立地为 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 卤代烷基，C_1 - C_6 - 羟基烷基或 C_3 - C_6 - 环烷基；

X 和 X_1 各自独立地为 - O -，- S -，- CO -，- SO - 或 - SO_2 -；

R_6，R_7 和 R_8 各自独立地为 C_1 - C_4 - 烷基，C_1 - C_4 - 全氟烷基，苯基或苄基；并 Q_2 为氢。

本发明组合物特别适合于聚合降冰片烯和降冰片烯衍生物。这些降冰片烯衍生物中这些是特别优选的，它们相当于式 II 化合物



(II),

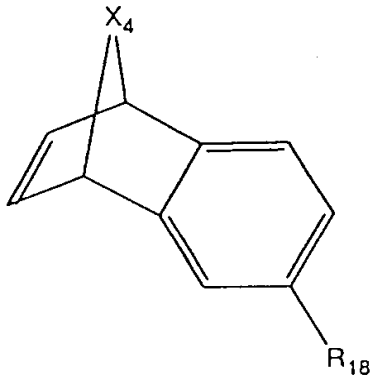
式中

X_3 为 - CHR_{16} -，氧或硫；

R_{14} 和 R_{15} 各自独立地为氢，- CN，三氟甲基，（CH_3）$_3$Si - O -，（CH_3）$_3$Si - 或 - $COOR_{17}$；并

R_{16} 和 R_{17} 各自独立地为氢，C_1 - C_{12} - 烷基，苯基或苄基；

或式 III 化合物



(III)

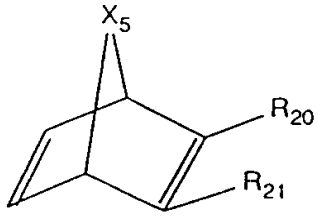
式中

X_4 为 - CHR_{19} -，氧或硫；

R_{19} 为氢，C_1 - C_{12} - 烷基，苯基或苄基；并

R_{18} 为氢，C_1 - C_6 - 烷基或卤素；

或式 IV 化合物



(IV),

式中

X_5 为 - CHR_{22} -，氧或硫；

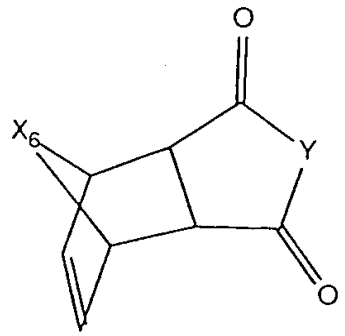
R_{22} 为氢，C_1 - C_{12} - 烷基，苯基或苄基；

R_{20} 和 R_{21} 各自独立地为氢，CN，三氟甲基，（CH_3）$_3$Si - O

－，（CH_3）$_3$Si－或－$COOR_{23}$；并

R_{23} 为氢，C_1－C_{12}－烷基，苯基或苄基；

或式 V 化合物



(V),

式中

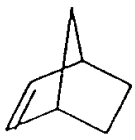
X_6 为－CHR_{24}－，氧或硫；

R_{24} 为氢，C_1－C_{12}－烷基，苯基或苄基；

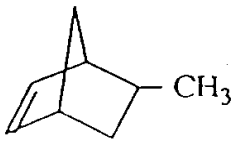
Y 为氧或＝N－R_{25}；并

R_{25} 为氢，甲基，乙基或苯基。

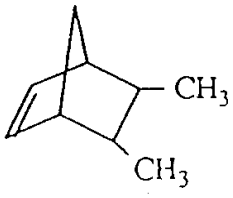
下面的式 I 化合物是特别适合的，其中双环的和多环的体系通过狄尔斯－阿德耳反应是可得到的：



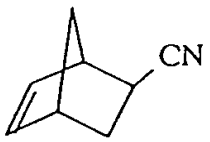
(1),



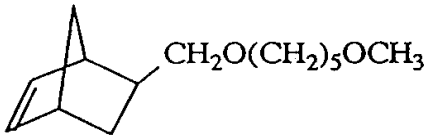
(2),



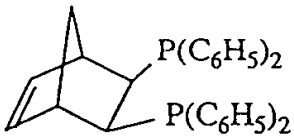
(3),



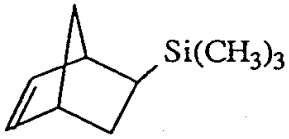
(4),



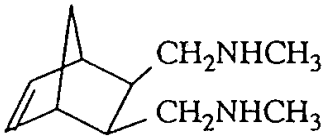
(5),



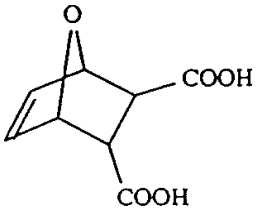
(6),



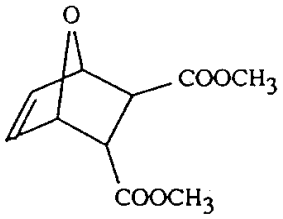
(7),



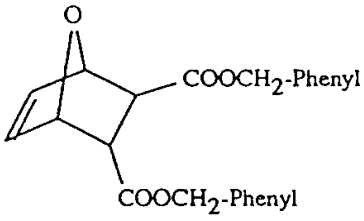
(8),



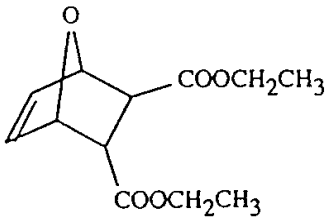
(9),



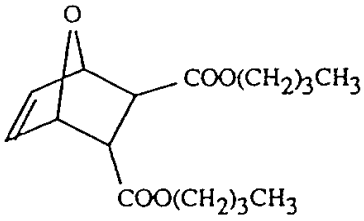
(10),



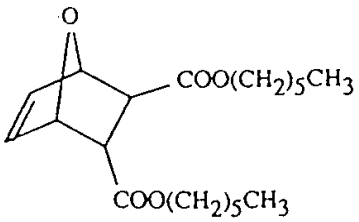
(11),



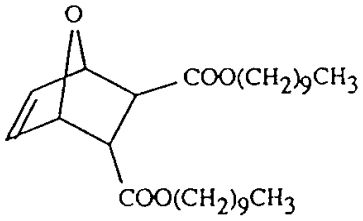
(12),



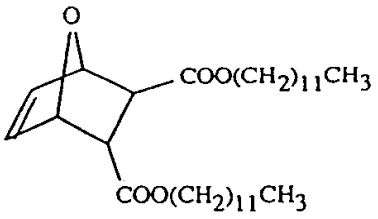
(13),



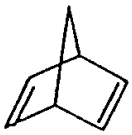
(14),



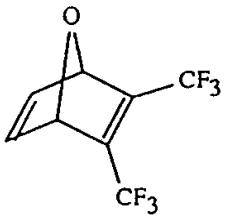
(15),



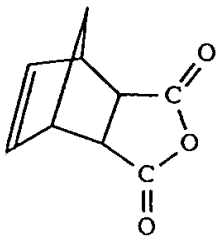
(16),



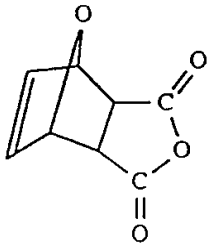
(17),



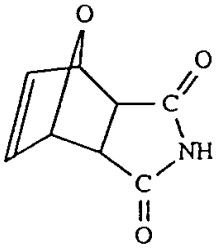
(18),



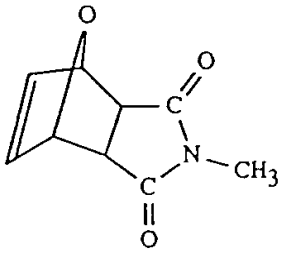
(19),



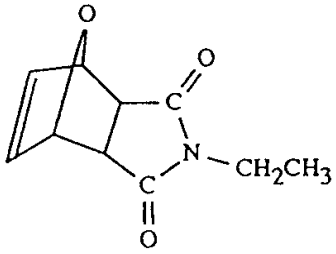
(20),



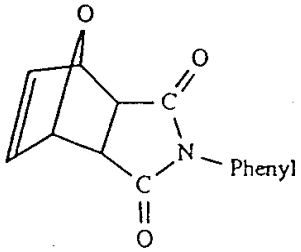
(21),



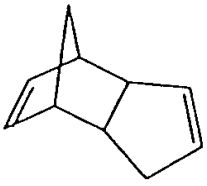
(22),



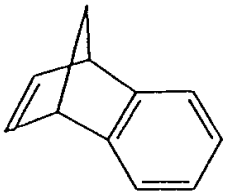
(23),



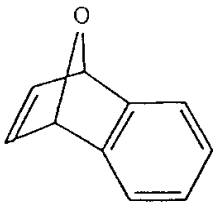
(24),



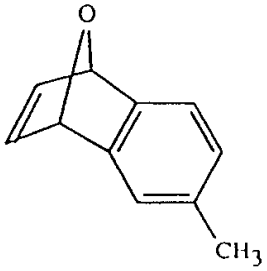
(25),



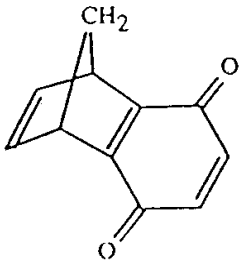
(26),



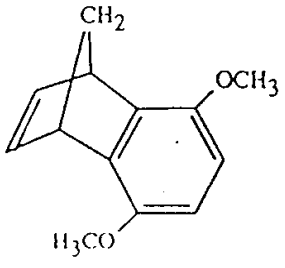
(27),



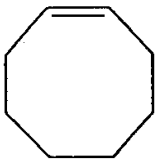
(28),



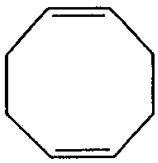
(29),



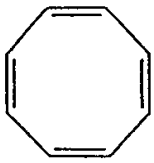
(30),



(31),



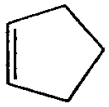
(32),



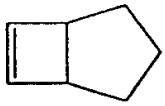
(33),



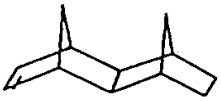
(34),



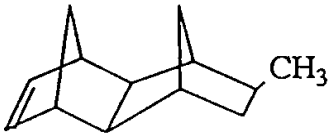
(35),



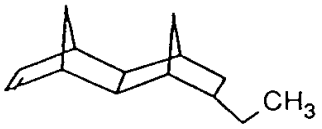
(36),



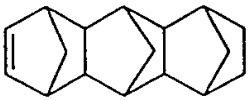
(37),



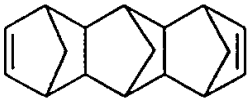
(38),



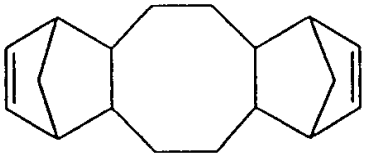
(39),



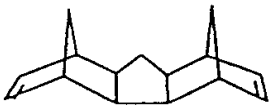
(40),



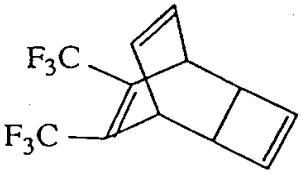
(41),



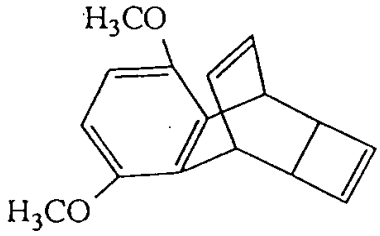
(42),



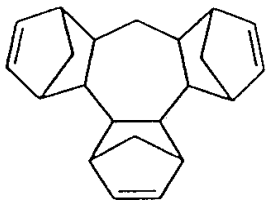
(43),



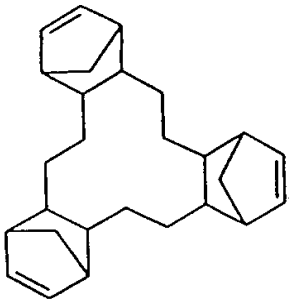
(44),



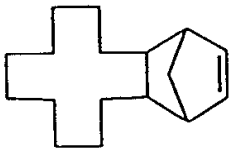
(45),



(46),



(47) 和



(48).

共聚单体的多官能张紧的环烯烃涉及式（ f_1 ）的化合物:

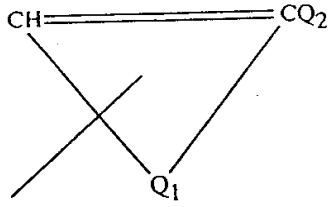
$$(T)_n - U \qquad (f_1)$$

其中 T 为张紧的环烯烃的基， U 为直接键或一 n 价桥基和 n 为 2 - 8 的整数。

环烯烃涉及单环的或多环稠合的和/或桥接的环系统，例如有 2 - 4 个环，这些环是未取代的或取代的并在一个或多个环中和/或稠合脂环的，芳族的或杂芳族的环例如邻亚环戊基，邻亚苯基，邻亚萘基，邻亚吡啶基或邻亚嘧啶基中可含有杂原子例如 O， S， N 或 Si。单个的环状的环可含有 3 至 16，优选 3 至 12 并特别优选 3 至 8 个环节。环状烯烃可含有其他的非芳族的双键，根据环大小情况优选 2 至 4 个这样附加的双键。环取代基涉及的是惰性的那些，也就是说，它们不损害单组分 - 催化剂的化学稳定性。

稠合上的脂环的环含有优选 3 至 8，特别优选 4 至 7 并最优选 5 或 6 个环 - C - 原子。

在一优选实施方案中式（ f_1 ）的基 T 相当于式（ f_2 ）的环烯烃基



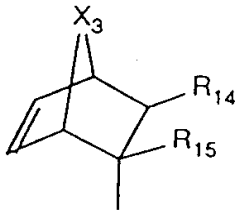
(f2),

式中 Q_1 和 Q_2 有前述的含义，包括优选情况。

在式（ f_2 ）环中用于自由结合的双键的位置主要取决于环的大小和式 I 化合物的制备方法。

对式（ f_2 ）环链烯烃基特别优选涉及未取代的或取代的环丙烯基，环丁烯基，环戊烯基，环庚烯基、环辛烯基、环戊二烯基，环己二烯基、环庚二烯基，环辛二烯基或降冰片烯基或降冰片烯基衍生物例如 7 －噁－ 2， 2， 2 －环庚烯以及相应的苯并衍生物。特别优选的取代基是 C_1 － C_4 －烷基和 C_1 － C_4 －烷氧基。

特别适合的式（ f_2 ）的基是降冰片烯基和降冰片烯基衍生物。这些降冰片烯基衍生物中这些是特别优选的,它们相当于式（ f_3 ）化合物的基



(f3),

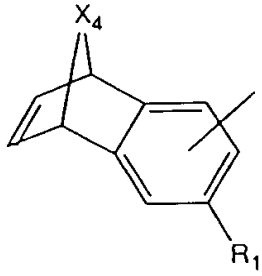
式中

X_3 为 － CHR_{16} －，氧或硫;

R_{14} 和 R_{15} 各自独立地为氢，－ CN，三氟甲基，（ CH_3 ）$_3$Si － O －，（ CH_3 ）$_3$Si －或－ $COOR_{17}$；并

R_{16} 和 R_{17} 各自独立地为氢， C_1 － C_{12} －烷基，苯基或苄基;

或式（ f_4 ）化合物的基



(f4),

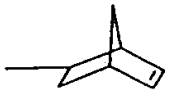
式中

X_4 为 － CHR_{19} －，氧或硫;

R_{19} 为氢， C_1 － C_{12} －烷基，苯基或苄基；并

R_{18} 为氢， C_1 － C_6 －烷基或卤素。

对式（ f_1 ）的环烯烃基 T 特别优选的为式（ nr_4 ）的降冰片烯基



(nr_4).

在式（ f_1 ）中 n 优选为 2 至 6 的一个整数，特别优选 2 至 4 并最优选 2 或 3 .

在式 t 中 U 优选为 n 价的桥基.

作为二价的桥基例如考虑式(f_5)的这种基，

$$-X_5-R_{028}-X_6- \qquad (f_5)$$

式中

X_5 和 X_6 各自独立地为一直接键，-O-，$-CH_2-O-$，-C（O）O-，-O（O）C-，$-CH_2-O(O)C-$，-C（O）$-NR_{029}-$，$-R_{029}N-(O)C-$，$-NH-C(O)-NR_{029}-$，-O-C（O）-NH-，$-CH_2-O-C(O)-NH-$ 或 -NH-C（O）-O-，和

R_{028} 是 C_2-C_{18} - 亚烷基，未取代的或以 C_1-C_4 - 烷基或 C_1-C_4 - 烷氧基取代的 C_5-C_8 - 亚环烷基，未取代的或以 C_1-C_4 - 烷基或 C_1-C_4 - 烷氧基取代的 C_6-C_{18} - 亚芳基或 C_7-C_{19} 亚芳烷基，或带有 2 至 12 个嗯亚烷基单元和在亚烷基中有 2 至 6 个 C - 原子的聚嗯亚烷基，和

R_{029} 是 H 或 C_1-C_6 - 烷基.

R_{028} 作为亚烷基含有优选 2 至 12 和特别优选 2 至 8 C - 原子. 亚烷基可以是直链的或支链的. 优选的亚环烷基是亚环戊基和特别是亚环己基. 一些亚芳基例子是亚苯基，亚萘基，亚联苯基，亚联苯基醚和亚蒽基. 亚芳烷基的例子是亚苄基. 聚嗯亚烷基优选含有 2 至 6 和特别优选 2 至 4 个单元，并在亚烷基中优选 2 或 3 C - 原子.

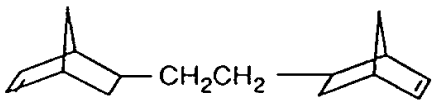
在一优选的实施方案中式(f_5)中:

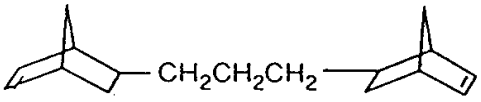
a ） X_5 和 X_6 为一直接的键和 R_{028} 为 C_2-C_{18} - 亚烷基，优选 C_2-C_{12} - 亚烷基，或

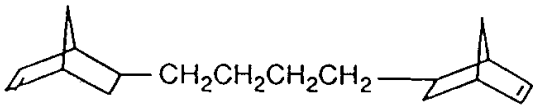
b ） X_5 和 X_6 为 -O-，$-CH_2-O-$，-C（O）O-，-O（O）C-，$-CH_2-O(O)C-$，-C（O）$-NR_{029}-$，-O-C（O）-NH- 或 $-CH_2-O-C(O)-NH-$ 和 R_{028} 为 C_2

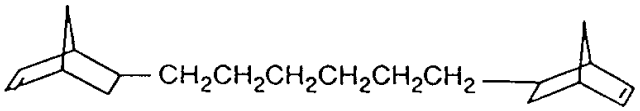
- C_{12} - 亚烷基，未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基取代的亚苯基，亚萘基或亚芳基或 - R_{030} - (O - R_{030} -) $_x$ - OR_{030} - ，式中 x 是 2 至 4 的一个数和 R_{030} 为 - C_2 - C_4 - 亚烷基。

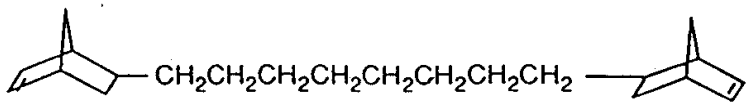
带有一个两价的桥基的式(f_1)化合物的一些例子是

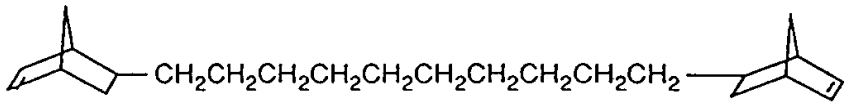

(43)

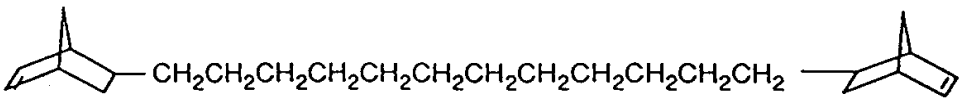

(44),

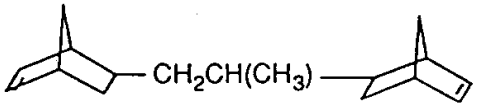

(45),

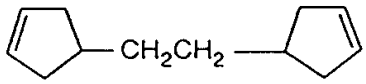

(46),

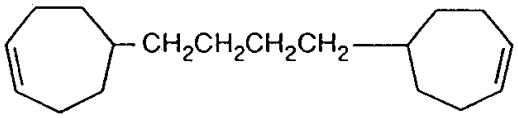

(47),

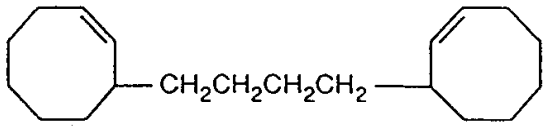

(48),

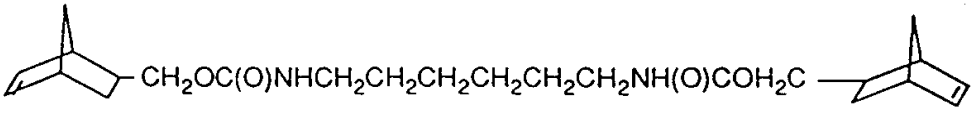

(49)

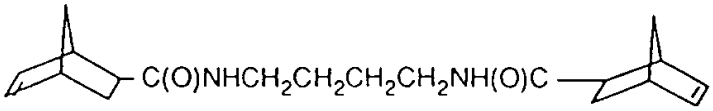

(50),

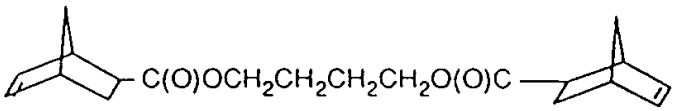

(51),

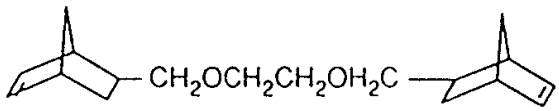

(52),

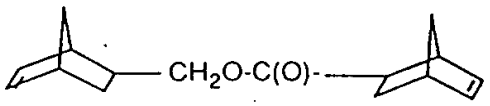

(53),


(54),

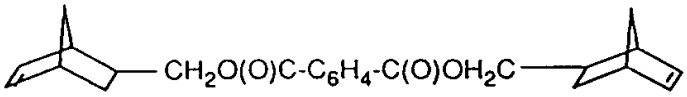

(55),


(56),

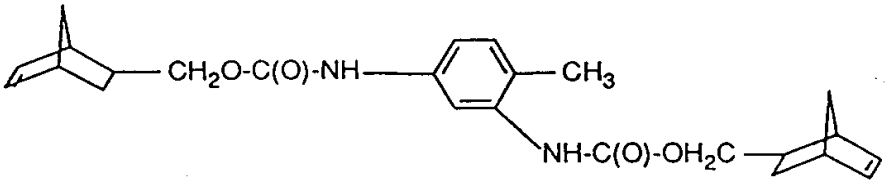

(57),



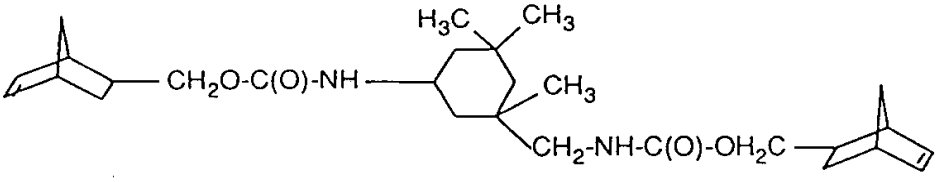
(58)



(59),



(60)

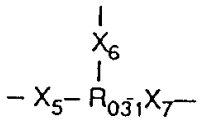


(61).

带有式(f_5)桥基的式(f_1)化合物（该桥基是一纯的烃桥）例如利用环二烯与一直链的或支链的脂族二烯的狄尔斯－阿德耳反应可得到（参见EP 287,762），其中常常生成直接使用的或者首先利用常规方法分离的混合物。带有式(f_5)桥基的式(f_1)化合物（其中 X_5 和 X_6 不是直接的键）由

相应的卤化物或二卤化物，醇或二元醇，胺或二胺，羧酸或二元羧酸或异氰酸酯或二异氰酸酯以本身已知的方法经醚化反应，酯化反应或酰胺化反应可得到。

作为三价的桥基例如考虑式(f_6)的这种基：



(f6),

式中

X_5，X_6和X_7 为－O－，－CH_2－O－，－C（O）O－，－O（O）C－，－CH_2－O（O）C－，－C（O）－NR_{029}－，R_{029}N－（O）C－，－NH－C（O）－NR_{029}－，－O－C（O）－NH－，－CH_2－O－C（O）－NH－或－NH－C（O）－O－，和

R_{031} 是带有3至20，优选3至12个C－原子的三价脂族烃基，三价未取代的或以C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的带有3至8，优选5或6个环C－原子的环脂基，或三价未取代的或以C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的带有6至18，优选6至12个C－原子的芳族基，未取代的或以C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的带有7至19，优选7至12个C－原子的三价芳脂基，或未取代的或以C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的带有3至13个C－原子和1至3个杂原子的三价杂芳基，该杂原子来自－O－，－N－和－S－，和

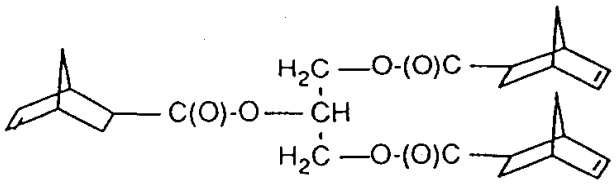
R_{031} 是H或C_1－C_6烷基。

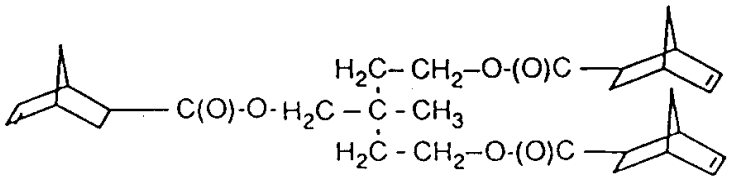
在一优选实施方案中X_5，X_6和X_7为－O－，－CH_2－O－，－C（O）O－，－O（O）C－，－CH_2－O（O）C－，－C（O）－NR_{029}－，－O－C（O）－NH或－CH_2－O－C（O）－NH－。

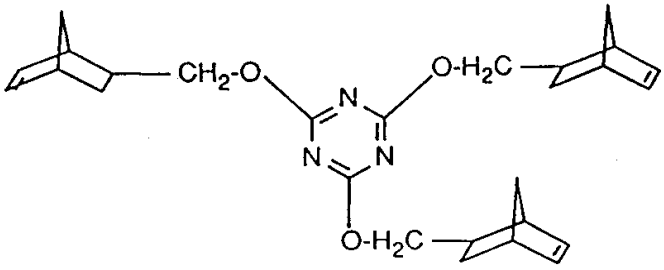
优选的基R_{031}例如来自三元醇如甘油，三羟甲基丙烷，丁三醇，戊三醇，己三醇，三羟基环己烷，三羟基苯和氰尿酸；三胺如二亚乙基三胺；三羧酸如环己烷三羧酸或偏苯三酸；和二异氰酸酯如苯三异氰酸酯

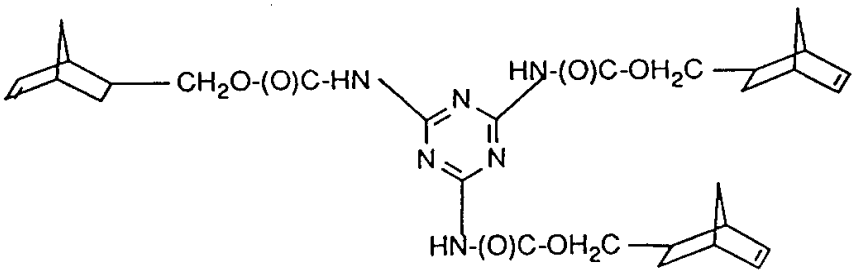
或氰尿三异氰酸酯。

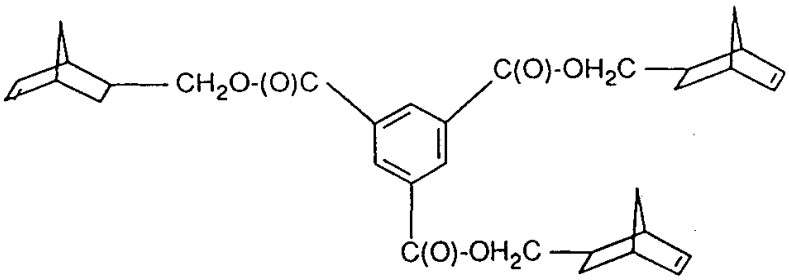
带有三价桥基的式(f_1)化合物的一些例子是


(62),

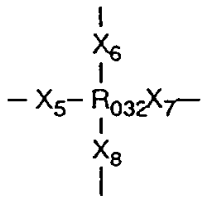

(63),


(64),


(65) und


(66).

作为四价桥基例如考虑式（f_7）的这种基:



(f7),

式中

X_5，X_6，X_7和X_8 为－C（O）O－，－CH_2－O（O）C－或－C（O）－NR_{029}－，和

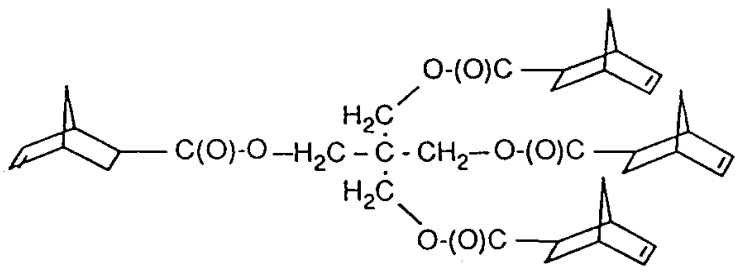
R_{032} 是带有4至20，优选4至12个C－原子的四价脂族烃基，四价未取代的或以C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的带有4至8，优选5或6个环C－原子的环脂族基，或四价未取代的或以C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的带有6至18，优选6至12个C－原子的芳基，四价未取代的或以C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的带有7至19，优选7是12个C－原子的芳脂基，或四价未取代的或以C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的带有3至13个C－原子和1至3个来自－O－，－N－和－S－的杂原子的杂芳基，和

R_{029} 是H或C_1－C_6－烷基。

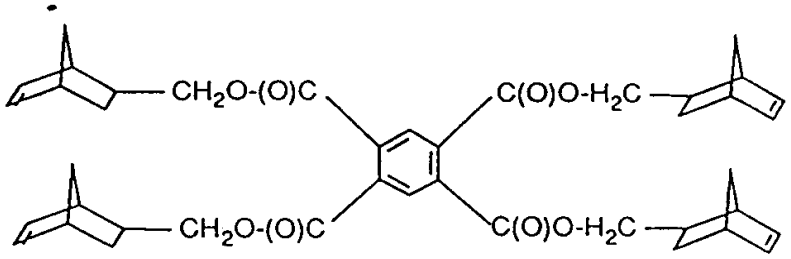
一些四官能化合物的例子（R_{032}可来自该化合物）是季戊四醇，均苯四酸和3，4，3′，4′－联苯四羧酸。

作为制备方法可使用与制备前述的带有一个二价或三价基的化合物相同的方法。

带有四价桥基的式(f_1)化合物的一些例子是



(67) 和



(68).

作为多于四价的化合物（桥基可来自这些化合物）的例子是多元醇如已提到的二季戊四醇或六羟基己烷，这些化合物能与相应的环烯烃单羧酸进行转化。

本发明特别优选使用只含有碳和氢的聚合物和共聚单体。完全特别优选含有作为共聚单体的其量例如为 20 - 60 % 重量的降冰片烯。

共聚单体的环烯烃其含量可为 0.01 - 99 % 重量，优选 0.1 - 95 % 重量，特别优选 1 - 90 % 重量和尤其优选 5 - 80 % 重量，基于组合物中存在的聚合物和单体计。

本发明的组合物可含有溶剂，特别是当它们用于制作涂层时。

适宜的惰性溶剂例如是质子的极性的和非质子的溶剂，它们可单独或由至少二种溶剂混合使用。例子是：醚（二丁基醚，四氢呋喃，二噁烷，乙二醇单甲基醚或乙二醇二甲基醚，乙二醇单乙基醚或乙二醇二乙基醚，二乙二醇二乙基醚，三乙二醇二甲基醚），卤化烃（二氯甲烷，氯仿，1，2 - 二氯乙烷，1，1，1 - 三氯乙烷，1，1，2，2 - 四氯乙烷），羧酸酯和内酯（乙酸乙基酯，丙酸甲基酯，苯甲酸乙基酯，乙酸 2 - 甲氧基乙酯，γ - 丁内酯，δ - 戊内酯，特戊酸内酯），羧酸酰胺和内酰胺（N，N - 二甲基甲酰胺，N，N - 二乙基甲酰胺，N，N - 二甲基乙酰胺，四甲基脲，六甲基磷酸三酰胺，γ - 丁内酰胺，∈ - 己内酰胺，N - 甲基吡咯烷酮，N - 乙酰基吡咯烷酮，N - 甲基己内酰胺），亚砜（二甲基亚砜），砜（二甲基砜，二乙基砜，三亚甲基砜，四亚甲基砜），叔胺（N - 甲基哌啶，N - 甲基吗啉），脂肪族的和芳族的烃例如石油醚，戊烷，己烷，环己烷，甲基环己烷，苯或取代的苯（氯苯，邻 - 二氯苯，1，2，4 - 三氯苯，硝基苯，甲苯，二甲苯）和腈（乙腈，丙腈，苄腈，苯乙腈）。优选溶剂是非质子的极性的和非极性的溶剂。

溶剂的选择主要取决于单组分催化剂的性能，该催化剂 通过使用溶

剂不失去活性。钌－和锇催化剂可与极性的给出质子的溶剂例如水或醇一起使用。这种催化剂也是对空气－，氧－和湿度不敏感的，并对相应可交联的组合物可没有特殊的防护措施进行加工，在其他的单组分催化剂的情况推荐隔绝氧和湿度。组合物是贮存稳定的，其中由于光敏感性推荐贮存在黑暗中。

本发明组合物可含有配方辅料和添加剂用于改善物理或机械性能。适合于作为这些的是上面提到的可作为溶剂的化合物。 已知的辅料是稳定剂如抗氧化剂和防光致老化剂，增塑剂，染料，颜料，填料，润滑剂，抗静电剂，增粘剂和脱模辅剂。

如果本发明组合物还可以高含量含有填料或增强填料，则可聚合此组合物。填料的含量为 0.1 － 90 % 重量，优选 0.5 － 80 % 重量，更优选 1 － 70 % 重量，特别优选 5 － 60 % 重量和尤其优选 10 － 50 % 重量，基于存在的单体量计。

合适的增强填料尤其是那些长宽比至少为 2 的填料。它们经常是纤维状或针状填料。其例子有塑料纤维、炭纤维、玻璃纤维、硅酸盐纤维如石棉、须晶和木质纤维。

合适的填料是金属粉末、木屑、玻璃粉末、玻璃球、半金属氧化物和金属氧化物例如 SiO_2(高分散硅胶，石英)、金刚砂和氧化钛，半金属氮化物和金属氮化物如氮化硅、氮化硼、氮化铝，半金属和金属碳化物（ SiC ），金属碳酸盐（白云石， $CaCO_3$ ），金属硫酸盐（重晶石，石膏），矿粉和主要由硅酸盐系列如滑石、硅灰石、膨润土等形成的天然或合成矿物质。

单组分催化剂的催化剂量在本发明的范围内优选为 0.001 至 20mol － %，较优选 0.01 至 15mol － %，特别优选 0.01 至 10mol － %，并最优选 0.01 至 5mol － %，以单体量为基计。基于含有膦基的钌－和锇催化剂高的光催化活性在这种情况最优选的数量是 0.001 至 2 重量－ %。

本发明的组合物有利的含有下述新的热和/或光化学的单组分－催化剂:

1. 可辐射活化的、热稳定的钌－或锇化合物，该化合物具有至少一光不稳定的结合在钌或锇原子上的配位体，和其剩余的配位位置为非－

光不稳定的配位体所饱和。

在本发明范围内热稳定性是，光催化活化的金属化合物在加热情况下不形成开环换位聚合的活化化合物。催化剂例如在室温至稍高的温度如约 + 40 ℃在数周内在隔绝光的情况下不能引发开环换位聚合。在这段时间内只有微不足道的数量的单体（少于 0.2 重量－％）转化。热稳定性例如可如下法测定；使有 20 重量-％单体和 0.33 重量－％金属催化剂的甲苯溶液在 50 ℃在黑暗中放置 96 小时并可能生成的聚合物数量（在粘度仪器上可看得出来并通过在一沉淀剂例如乙醇中沉淀，过滤和干燥可定量测出）为不多于 0.5 重量－％并优选不多于 0.2 重量－％。

作为本发明应用的钌－和锇化合物的配位体有有机的或无机的化合物，原子或离子，它们是在一金属中心配位的。

在本发明的范围内光不稳定的配位体是，由于可见光或紫外光在辐射催化剂时配位体从催化剂离解出来并形成一催化活化的用于换位聚合的化合物。非离子的光不稳定的配位体是本发明优选的。

光不稳定的配位体例如可涉及氮（N_2），未取代的或以 OH，C_1－C_4－烷基，C_1－C_4－烷氧基，C_6－C_{12}－芳基或卤素取代的单环的，多环的或稠合的带有 6 至 24，优选 6 至 18 和特别优选 6 至 12 个 C－原子的芳烃或未取代的或以 C_1－C_4－烷基，C_1－C_4－烷氧基或卤素取代的带有 3 至 22 个 C－原子，优选 4 至 16 并特别优选 4 至 10 个 C－原子和 1 至 3 个选自 O，S 和 N 的杂原子的单环的杂芳烃，稠合的杂芳烃或稠合的芳烃杂芳烃；或未取代的或以 C_1－C_4－烷基，C_1－C_4－烷氧基或卤素取代的带有 1 至 22，优选 1 至 18，特别优选 1 至 12 和最优选 1 至 7 个 C－原子的脂族的，环脂族的，芳族的或芳脂族的腈。优选的取代基是甲基，乙基，甲氧基，乙氧基，氟，氯和溴。芳烃和杂芳烃优选是以一或二基取代的并特别优选未取代的。在杂芳烃情况下富电子的杂芳烃是优选的。芳烃和杂芳烃不仅可以是π－结合的而且也可以是σ－结合的；在后者情况下涉及相应的芳基和杂芳基。芳基优选含有 6 至 18，特别优选 6 至 12 个 C－原子。杂芳基优选含有 4 至 16 个 C－原子。

芳烃和杂芳烃的一些例子是苯，p－枯烯，联苯，萘，蒽，二氢苊，芴，菲，芘，䓛、荧蒽，呋喃，噻吩，吡咯，吡啶，γ－吡喃，γ－噻喃，

嘧啶，吡嗪，吲哚，古马隆，硫茚，咔唑，氧芴，硫芴，吡唑，咪唑，苯并咪唑，噁唑，噻唑，异噁唑，异噻唑，喹啉，异喹啉，吖啶，苯并吡喃，吩嗪，吩噁嗪，吩噻嗪，三嗪，噻蒽和噁吟。优选的芳烃和杂芳烃是苯，萘，噻吩和苯并噻吩。最优选的芳烃是苯，杂芳烃是噻吩。

腈例如可以是以甲氧基，乙氧基，氟或氯取代的。优选的腈是未取代的。烷基腈是优选直链的。腈的一些例子是乙腈，丙腈，丁腈，戊基腈，己基腈，环戊基腈和环己基腈，苯基腈，甲基苯基腈，苄基腈和萘基腈，腈优选涉及直链的 C_1 - C_4 -烷基腈或苯基腈。烷基腈中丙腈是特别优选的。

在一优选的次组（ Untergruppe ）中光不稳定的配位体涉及 N_2，未取代的或以一至三个 C_1 - C_4 -烷基取代的苯，噻吩，苯基腈或乙腈。

在本发明的范围内非光不稳定的配位体（又名强配位的配位体）是，在可见光区或靠近紫外区内辐射催化剂时配位体不从催化剂中解离出来或只是很少程度地解离。

在非光不稳定的配位体情况例如可涉及含杂原子 O，S 或 N 的和溶剂化的无机和有机化合物（它们也常作为溶剂使用），或未取代的或以 C_1 - C_4 -烷基，C_1 - C_4 -烷氧基，（C_1 - C_4 -烷基）$_3$Si 或（C_1 - C_4 -烷基）$_3$SiO -取代的环戊二烯基或茚基。这种化合物的例子是 H_2O，H_2S，NH_3；必要时卤化的，特别是氟化的或氯化的带有 1 至 18，优选 1 至 12 和特别优选 1 至 6 个 C -原子的脂族的或环脂族的醇或硫醇，带有 6 至 18，优选 6 至 12 个 C -原子的芳族醇或硫醇；带有 7 至 18，优选 7 至 12 个 C 原子的芳脂族醇或硫醇；脂族的，环脂族的，芳脂族的或芳族的醚，硫醚，亚砜，砜，酮，醛，羧酸酯，内酯，必要时 N - C_1 - C_4 -单或二烷基化的带有 2 至 20，优选 2 至 12 和特别优选 2 至 6 个 C -原子的羧酸酰胺，和必要时 N - C_1 - C_4 -烷基化的内酰胺；脂族的，环脂族的，芳脂族的或芳族的带有 1 至 20，优选 1 至 12 和特别优选 1 至 6 个 C -原子的伯，仲和叔胺；和必要时取代的环戊二烯基类例如环戊二烯基，茚基，一或多次甲基化的或三甲基甲硅烷基化的环戊二烯基类或茚基类。

这种非光不稳定的配位体的例子是甲醇，乙醇，正和异丙醇，正，

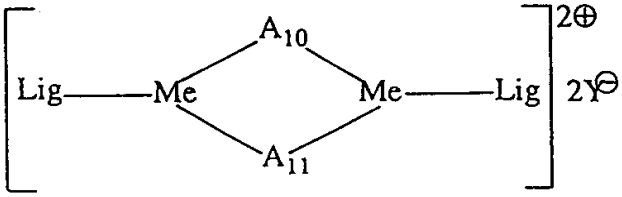
异和叔丁醇，1，1，1－三氟乙醇，双三氟甲基甲醇，三（三氟甲基）甲醇，戊醇，己醇，甲基－或乙基硫醇，环戊醇，环己醇，环己基硫醇，酚，甲基酚，氟化酚，苯基硫醇，苄基硫醇，苄基醇，二乙醚，二甲醚，二异丙醚，二－正或二－叔－丁醚，四氢呋喃，四氢吡喃，二噁烷，二乙基硫醚，四氢噻吩，二甲基亚砜，二乙基亚砜，四－和五－亚甲基亚砜，二甲基砜，二乙基砜，四－和五亚甲基砜，丙酮，甲基乙基酮，二乙基酮，苯基甲基酮，甲基异丁基酮，苄基甲基酮，乙醛，丙醛，三氟乙醛，苯甲醛，乙酸乙酯，丁内酯，二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，吡咯烷酮和 N－甲基吡咯烷酮，茚基，环戊二烯基，甲基－或二甲基－或五甲基环戊二烯基和三甲基甲硅烷基环戊二烯基。

伯胺可相当于式 $R_{25}NH_2$，仲胺相当于式 $R_{25}R_{26}NH$ 和叔胺相当于式 $R_{25}R_{26}R_{27}N$，其中 R_{25} 是 C_1－C_{18} 烷基，未取代的或以 C_1－C_4－烷基或 C_1－C_4－烷氧基取代的 C_5－或 C_6－环烷基，或未取代的或以 C_1－C_4－烷基或 C_1－C_4－烷氧基取代的 C_6－C_{18}－芳基或 C_7－C_{12}－芳烷基，R_{26} 独立地具有 R_{25} 的含义或 R_{25} 和 R_{26} 共同为四亚甲基，五亚甲基，3－噁－1，5－亚戊基或－CH_2－CH_2－NH－CH_2－CH_2－或－CH_2－CH_2－N（C_1－C_4－烷基）－CH_2－CH_2－，R_{25} 和 R_{26} 各自独立地具有前面陈述的含义并 R_{27} 独立地具有 R_{25} 的含义。烷基优选含有 1 至 12 和特别优选 1 至 6 个 C－原子。芳基优选含有 6 至 12 个 C－原子和芳烷基优选含有 7 至 9 个 C－原子。胺的例子是甲基－，二甲基－，三甲基－，乙基－，二乙基－，三乙基－，甲基－乙基－，二甲基－乙基－，正丙基－，二－正丙基－，三－正丁基－，环己基－，苯基－和苄基胺，以及吡咯烷，N－甲基吡咯烷，哌啶，哌嗪，吗啉和 N－甲基吗啉。

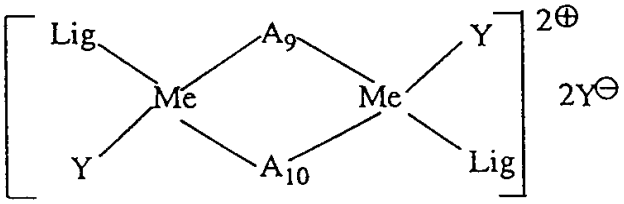
在一优选的组中非光不稳定的配位体涉及 H_2O，NH_3 和未取代的或部分地或全部地氟代的 C_1－C_4－链烷醇。最优选的是 H_2O，NH_3，环戊二烯基，甲醇或乙醇。

本发明应用的钌－和锇化合物可涉及一或多核的，例如带有二或三个金属中心的这样的化合物。在此金属原子可经一桥基或金属－金属键连结起来。在带有多个金属中心的化合物情况下式 VIIIa 或 VIIIb 的这

些化合物是优选的：



(VIIIa)



(VIIIb)

式中 Lig 为一光不稳定的配位体和 Me 为 Ru 或 Os，A_9，A_{10} 和 A_{11} 是一个二价桥基，和 $Y^{\ominus}$ 为单价的非配位的阴离子。桥基优选离子的和特别优选一卤化物，最优选氯化物，溴化物和碘化物。在光不稳定的配位体情况优选涉及相同的或不同的芳烃并 $Y^{\ominus}$ 可为下面列举的阴离子和特别优选氯离子，溴离子或碘离子。这种络合物的一个例子是〔 $C_6H_6Ru(Cl)_3RuC_6H_6$ 〕 Cl。

优选的本发明催化剂相当于式 IX

$$[(Me^{+n})(L_1^{z1})_m(L_2^{z2})_o(L_3^{z3})_p(L_4^{z4})_q(L_5^{z5})_r(L_6^{z6})_s](L_7^{z7})_t \quad (IX)$$

式中

Me 为钌或锇；

n 为 0，1，2，3，4，5，6，7 或 8；

L_1 为光不稳定的配位体；

L_2, L_3, L_4, L_5 和 L_6 各自独立地为非光不稳定的或光不稳定的配位体；

m 为 1，2，3，4，5 或 6；

o, p, q, r 和 s 互相独立地为 0，1，2，3，4 或 5；

z_1, z_2, z_3, z_4, z_5, z_6 和 z_7 各自独立地为 - 4，- 3，- 2，- 1，0，+ 1 或 + 2；和

L_7 为非配位的阳离子或阴离子；

其中 m+o+p+q+r+s 的总和为 2 至 6 的一个整数并 t 为（ $n+m \cdot z_1+o \cdot z_2+p \cdot z_3+q \cdot z_4+r \cdot z_5+s \cdot z_6$ ）/z_7 的商。

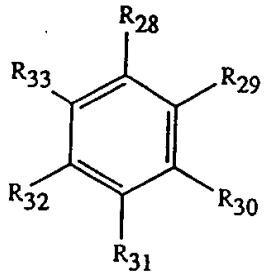
在式 IX 中 L_7 优选为卤素（例如 Cl， Br 和 I），含氧酸阴离子，BF_4， PF_6， SiF_6 或 AsF_6。

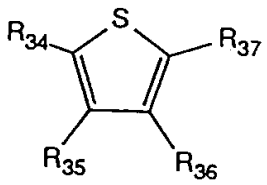
在含氧酸的阴离子情况例如可涉及硫酸根，磷酸根，高氯酸根，过溴酸根，高碘酸根，锑酸根，砷酸根，硝酸根，碳酸根，C_1 - C_8 - 羧酸的阴离子例如甲酸根，乙酸根，丙酸根，丁酸根，苯甲酸根，苯基乙酸根，单 -，双 - 或三氯乙酸根或单 -，双 -，三氟乙酸根，磺酸根例如甲基磺酸根，乙基磺酸根，丙基磺酸根，丁基磺酸根，三氟甲基磺酸根（ Triflat），必要时以 C_1 - C_4 - 烷基，C_1 - C_4 - 烷氧基或卤素（特别是氟，氯或溴）取代的苯基磺酸根或苄基磺酸根，例如甲苯磺酸根，甲磺酰根，对溴苯磺酸根，对 - 甲氧基 - 或对 - 乙氧基苯基磺酸根，五氟苯基磺酸根或 2， 4， 6 - 三异丙基磺酸根，和膦酸根例如甲基膦酸根，乙基膦酸根，丙基膦酸根，丁基膦酸根，苯基磷酸根，对甲苯基膦酸根或苄基膦酸根。

在式 IX 中优选 Me 为钌，特别是 Ru^{2+}。

式 IX 化合物的特别应强调的一个基是，式中配位体 L_1， L_2， L_3，L_4， L_5 和 L_6 各自独立地为未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基，C_1 - C_4 - 烷氧基或卤素取代的脂族的，环脂族的，芳族的或芳脂族的带有 1 至 22 个 C - 原子的腈或 C_6 - C_{18} - 芳基；或 L_1， L_2 和 L_3 共同为未取代的或以 - OH，C_1 - C_4 - 烷基，C_1 - C_4 - 烷氧基，，C_6 - C_{12} - 芳基或卤素取代的带有 6 至 24，优选 6 至 18 和特别优选 6 至 12 个 C - 原子的单环的，多环的或稠合的芳烃或未取代的或以 - OH，C_1 - C_4 - 烷基，C_1 - C_4 - 烷氧基或卤素取代的单环的杂芳烃，稠合的杂芳烃或稠合的芳烃 - 杂芳烃，它带有 4 至 22 个 C - 原子和 1 至 3 个选自 O，S 和 N 的杂原子，并 L_4， L_5 和 L_6 共同为具有相同的含义，或各自独立地为 N_2 或提到过的腈或提到过的 C_6 - C_{18} - 芳基。

上面式 IX 化合物的一个优选组是，其中配位体 L_1， L_2， L_3， L_4，L_5 和 L_6 互相独立地为 N_2，C_1 - C_{20} - 烷基腈，C_6 - C_{12} - 芳基腈，C_7 - C_{12} - 芳烷基腈，C_6 - C_{12} - 芳基或 L_1， L_2 和 L_3 总是共同为 A_1 或 A_2 基。



(A1),


(A2);

式中

R_{28}，R_{29}，R_{30}，R_{31}，R_{32}，R_{33}，R_{34}，R_{35}，R_{36}和R_{37}互相独立的为氢，C_1－C_{20}－烷基，C_1－C_{20}－烷氧基，芳基或$SiR_{38}R_{39}R_{40}$，其中在A_1和A_2基的情况一个芳族的或杂芳族的环可稠合在相邻的碳原子上，其杂原子选自氧，硫和氮；并R_{38}，R_{39}和R_{40}互相独立地为C_1－C_{12}－烷基，C_5－或C_6－环烷基，或未取代的或以C_1－C_6－烷基或C_1－C_6－烷氧基取代的苯基或苄基，优选C_1－C_8－烷基，苯基或苄基，特别优选C_1－C_4－烷基，苯基或苄基，并L_4，L_5和L_6同样地共同具有这种含义或单独的是N_2，提到过的腈或提到过的C_6－C_{12}－芳基，或为－芳烃或杂芳烃。

出自这种应强调的式IX化合物的基优选的是这些，其中

L_1，L_2，L_3，L_4，L_5和L_6互相独立地为C_1－C_{12}－烷基腈，C_6－C_{12}－芳基腈或L_1，L_2和L_3共同为A_1或A_2基并L_4，L_5和L_6同样地共同具有这种含义或单独的为N_2，提到过的腈或提到过的式A_1和A_2的芳烃或杂芳烃，式中R_{28}，R_{29}，R_{30}，R_{31}，R_{32}，R_{33}，R_{34}，R_{35}，R_{36}和R_{37}互相独立地为氢，C_1－C_6－烷基，C_1－C_6－烷氧基，$SiR_{38}R_{39}R_{40}$或苯基，其中在基A_1和A_2的情况一个苯环可稠合到相邻的碳原子上，并R_{38}，R_{39}和R_{40}是甲基，乙基或苯基。

在本发明方法的一完全特别优选的实施方案中使用的催化剂相当于式IX，式中

L_1，L_2，L_3，L_4，L_5和L_6互相独立地为甲基腈，乙基腈或苯基腈，或L_1，L_2和L_3总共同为基A_1或A_2并L_4，L_5和L_6同样地共同具有这种含义或总是分别为提到过的腈，式中R_{28}，R_{29}，R_{30}，R_{31}，R_{32}，R_{33}，R_{34}，R_{35}，R_{36}和R_{37}互相独立地为氢，甲基，甲氧基或苯基，其中在基A_1和A_2情况一个苯环可稠合在相邻的碳原子上。

一另外特别优选的式IX化合物的组是这样的化合物，式中L_1，L_2

和 L_3 共同是未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基，C_1 - C_4 - 烷氧基，C_6 - C_{12} - 芳基或卤素取代的单环的，多环的或稠合的带有 6 至 24，优选 6 至 18 和特别优选 6 至 12 个 C - 原子的芳烃或未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基，C_1 - C_4 - 烷氧基或卤素取代的带有 4 至 22，优选 4 至 16 和特别优选 4 至 10 个 C - 原子的和 1 至 3 个选自 O，S 和 N 的杂原子的单环的杂芳烃，稠合杂芳烃或稠合芳烃 - 杂芳烃，并 L_4，L_5 和 L_6 为一非光不稳定的配位体，其中前面的优选情况也适用于此。

在此组中 L_1，L_2 和 L_3 优选为苯或萘，并非光不稳定的配位体优选为 H_2O，NH_3，未取代的或以氟取代的 C_1 - C_4 - 链烷醇或 C_1 - C_4 - 链烷硫醇，脂族的带有 2 至 8 个 C - 原子的醚，硫醚，亚砜或砜，二甲基甲酰胺或 N - 甲基吡咯烷酮。

在一另外的优选的式 X 化合物的组中涉及式 X 的钌和锇化合物

$$[L_1Me(L_8)_5]^{2\oplus}[Y_1{}^{x\ominus}]_{2/x} \qquad (X),$$

式中 L_1 是光不稳定的配位体和 L_8 是非光不稳定的配位体，Me 为 Ru 或 Os，Y_1 为非配位的阴离子和 x 为数字 1，2 或 3。前面述过的优选情况适用于光不稳定的配位体，光稳定的配位体，Me 和 Y_1。特别优选的 L_1 是 N_2 或腈例如 C_1 - C_4 - 烷基腈（乙腈），苯基腈或苄基腈，L_8 是 NH_3 或带有 1 至 12 个 C - 原子的胺，Y_1 是非配位的阴离子和 x 是 1 或 2 的数。

对本发明特别适用的催化剂是（tos 为甲苯磺酸根和 tis 为 2，4，6 - 三异丙基苯基磺酸根）：

$Ru(CH_3CN)_6(tos)_2$，$Ru(CH_3CH_2CN)_6(tos)_2$，$Ru(CH_3CN)_6(CF_3SO_3)_2$，$Ru(CH_3CH_2CN)_6(CF_3SO_3)_2$，$Ru(C_6H_6)_2(tos)_2$，〔$Ru(C_6H_6)(C_6H_5OCH_3)$〕$(BF_4)_2$，〔$Ru(C_6H_6)$（$C_6H_5$ 异丙基）〕$(BF_4)_2$，〔$Ru(C_6H_6)$（1，3，5 - 三甲基酚）〕$(BF_4)_2$，〔$Ru(C_6H_6)$（六甲基苯）〕$(BF_4)_2$，〔$Ru(C_6H_6)$（联苯）〕$(BF_4)_2$，〔$Ru(C_6H_6)$（蒀）〕$(BF_4)_2$，〔$Ru(C_6H_6)$（萘）〕$(BF_4)_2$，〔Ru（环戊二烯基）（4 - 甲基枯基）〕PF_6，〔Ru（氯苯基）$_6$〕（tos）$_2$，〔Ru（氯

苯基）$_6$〕（CF_3SO_3）$_2$，〔Ru（C_6H_6）（四甲基噻吩）$_3$〕（tos）$_2$，〔Ru（C_6H_6）（CH_3CN）$_3$〕（CF_3SO_3）$_2$，〔Ru（C_6H_6）（CH_3OH）$_3$〕（tos）$_2$，〔Ru（C_6H_6）（CH_3OH）$_3$〕（tis）$_2$，〔Os（NH_3）$_5N_2$〕（PF_6）$_2$，〔Ru（NH_3）$_5N_2$〕（PF_6）$_2$，〔Ru（NH_3）$_5$（CH_3CN）〕BF_4，〔Ru（C_6H_6）（NH_3）$_3$〕（tis）$_2$，〔Ru（C_6H_6）（四氢噻吩）$_3$〕（CF_3SO_3）$_2$，〔Ru（（CH_3）$_2S$）$_3C_6H_6$〕（tos）$_2$，〔Ru（二甲基亚砜）$_3C_6H_6$〕（PF_6）$_2$，〔Ru（二甲基甲酰胺）$_3C_6H_6$〕（PF_6）$_2$，〔Ru（C_6H_6）Cl_2〕$_2$和〔Os（C_6H_6）Cl_2〕$_2$。

本发明应用的钌－和锇－催化剂或者是已知的并部分地在商业上可购得的或者类似已知方法可制备的。这类催化剂和其制备例如在Gilkerson, W.R., Jackson, M.D.,《美国化学学会杂志》（J. Am. Chem. Soc.）101: 4096-411(1979), Bennett, M.A., Matheson, T.W.,《有机金属化学杂志》（J. Organomet. Chem.）175: 87-93(1979), Moorehouse,S., Wilkinson, G., J. Chem. Soc.; Dalton Trans., 2187-2190(1974)和 Luo, S., Rauchfuss, T.B., Wilson, S.R., J. Am. Chem. Soc. 114: 8515-8520(1992)描述过。

2. 可热活化或可辐射活化的热稳定的钼（VI）－或钨（VI）化合物，它至少含有二个甲基或二个单取代的甲基结合在金属上，其中取代基在α－位上不含氢原子。

钼和钨的其余价优选用热稳定的中性配位体饱和，它是大量已知的。中性配位体数目也可超过化学计算的可能数字（溶剂化物）。热稳定性前面已说明过。在温度超过 50 ℃，例如 60 至 300 ℃时这种钼和钨化合物也可热活化。

在本发明应用的钼－和钨化合物情况可涉及这样一些化合物，它们含有一个金属原子或二个经一单键，双键或三键结合的金属原子。这种结合在金属上的甲基或单取代的甲基作为配位体至少结合 2 次，特别优选 2 至 6 次并最优选 2 至 4 次。这种配位体优选相当于式 XI，

$$-CH_2-R \qquad (XI),$$

式中 R 为 H，$-CF_3$，$SiR_{38}R_{39}R_{40}$，$-CR_{41}R_{42}R_{43}$，未取代的或以 C_1

- C_6 - 烷基或 C_1 - C_6 - 烷氧基取代的 C_6 - C_{16} - 芳基或 C_4 - C_{15} - 杂芳基，该杂芳基带有 1 至 3 个来自 O，S 和 N 的杂原子；并

R_{41}，R_{42} 和 R_{43} 互相独立地为 C_1 - C_{10} - 烷基，该烷基是未取代的或以 C_1 - C_{10} - 烷氧基取代的，或 R_{41} 和 R_{42} 具有这种含义并 R_{43} 是 C_6 - C_{10} - 芳基或 C_4 - C_9 - 杂芳基，它是未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基或 C_1 - C_6 - 烷氧基取代的；并

R_{38}，R_{39} 和 R_{40} 具有上面已陈述的含义。

若 R_{38} 至 R_{43} 为烷基，则此烷基可以是直链的或支链的并含有优选 1 至 8 并特别优选 1 至 4 个 C - 原子。若 R_{38} 至 R_{43} 为芳基，则它优选为苯基或萘基。

若式 XI 中 R 为芳基，则它优选为苯基或萘基。若式 XI 中 R 为杂芳基，则它优选为吡啶基，呋喃基，噻吩基或吡咯基。

在定义范围内 R_{38} 至 R_{43} 优选的取代基是甲基，乙基，甲氧基和乙氧基。基 R_{38} 至 R_{43} 的例子是前面在式 I 化合物中已陈述过。

在一优选实施方案中式 XI 中的 R 基为 H，- C（CH_3）$_3$，- C（CH_3）$_2C_6H_5$，未取代的或以甲基，乙基，甲氧基或乙氧基取代的苯基，- CF_3 或 - Si（CH_3）$_3$。

Mo（VI）- 和 W（VI）- 原子的其余价必要时可以被相同的或不同的配位体饱和，例如来自=O，=N - R_{44}，具有 2 至 18 个 C - 原子的仲胺，R_{45} - O -，R_{45} - S -，卤素，必要时取代的环戊二烯基，桥接的双环戊二烯基，三齿的单阴离子的配位体和中性配位体，例如醚，腈，CO 和叔膦和胺，其中 R_{45} 是各自独立地未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷氧基或卤素取代的直链的或支链的 C_1 - C_{18} - 烷基，未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基或卤素取代的 C_5 - 或 C_6 - 环烷基，未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基，C_1 - C_6 - 烷氧基甲基，C_1 - C_6 - 烷氧基乙基或卤素取代的苯基，或未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基，C_1 - C_6 - 烷氧基甲基，C_1 - C_6 - 烷氧基乙基或卤素取代的苄基或苯基乙基；并 R_{44} 为未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷氧基取代的直链的或支链的 C_1 - C_{18} - 烷基，未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基或卤素取代的 C_5 - 或 C_6 - 环烷基，未取代的或

以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基，C_1 - C_6 - 烷氧基甲基，C_1 - C_6 - 烷氧基乙基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基 - C_1 - C_3 - 烷基，或卤素取代的苯基，或未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基，C_1 - C_6 - 烷氧基甲基，C_1 - C_6 - 烷氧基乙基或卤素取代的苄基或苯基乙基。

仲胺是优选式 $R_{46}R_{47}N$ - 的化合物，式中 R_{46} 和 R_{47} 各自独立的为直链的或支链的 C_1 - C_{18} - 烷基，C_5 - 或 C_6 - 环烷基，未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷氧基或卤素取代的苄基或苯基乙基或（C_1 - C_6 - 烷基）$_3Si$；或 R_{46} 和 R_{47} 共同为四亚甲基，五亚甲基或 3 - 噁戊烷 - 1，5 - 二基。烷基优选含有 1 至 12 和特别优选 1 至 6 个 C - 原子。一些例子是二甲基 -，二乙基 -，二 - 正丙基 -，二 - 异丙基 -，二 - 正丁基 -，甲基 - 乙基 -，二苄基 -，苄基 - 甲基 -，二苯基 -，苯基 - 甲基氨基和二（三甲基甲硅烷基）氨基。

卤素作为配位体或作为取代基优选氟或氯并特别优选氯。

环戊二烯基可以是未取代的或以一至 5 个 C_1 - C_4 - 烷基，特别是甲基或 - Si（C_1 - C_4 - 烷基），特别是 - Si（CH_3）$_3$ 取代的。桥接的环戊二烯基特别是式 R_{48} - A - R_{48} 的化合物，其中 R_{48} 为未取代的或以一至五个 C_1 - C_4 - 烷基，特别是甲基，或 - Si（C_1 - C_4 - 烷基），特别是 - Si（CH_3）$_3$ 取代的环戊二烯基并 A 为 - CH_2 -，- CH_2 - CH_2 -，- Si（CH_3）$_2$ -，- Si（CH_3）$_2$ - Si（CH_3）$_2$ - 或 - Si（CH_3）$_2$ - O - Si（CH_3）$_2$ -。

在醚作为中性配位体时可涉及具有 2 至 8 个 C - 原子的二烷基醚或具有 5 或 6 个环节的环状醚。一些例子是二乙醚，甲基乙基醚，二 - 正丙基醚，二 - 异丙基醚，二 - 正丁基醚，乙二醇二甲基醚，四氢呋喃和二噁烷。

在腈作为中性配位体时可涉及脂族的或芳烃的具有 1 至 12，优选 1 至 8 个 C - 原子的腈。一些例子是乙腈，丙腈，丁基腈，苯并腈和苄基腈。

在叔胺和膦作为中性配位体时可涉及具有 3 至 24，优选 3 至 18 个 C - 原子的这样一些化合物。一些例子是三甲基胺和三甲基膦，三乙基

胺和三乙基膦，三－正丙基胺和三－正丙基膦，三－正丁基胺和三－正丁基膦，三苯基胺和三苯基膦，三环己基胺和三环己基膦，苯基二甲基胺和苯基二甲基膦，苄基二甲基胺和苄基二甲基膦，3，5－二甲基－苯基－二甲基胺和3，5－二甲基－苯基－二甲基膦.

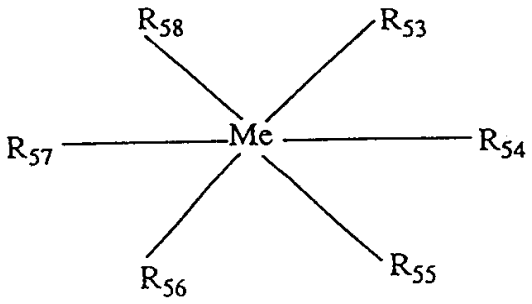
在三齿单阴离子的配位体时可涉及例如氢化（三－吡唑－1－基）硼酸根或烷基（三吡唑－1－基）硼酸根，它们是未取代的或以一至三个 C_1－C_4－烷基取代的〔参见 Trofimenko, S.,《化学综述》（Chem. Rev.),93: 943-980（1993）〕,或涉及〔C_5（R′$_5$）Co（$R_{50}R_{51}P=O$）$_3$〕$^{\ominus}$，式中 R′为 H 或甲基和 R_{50} 及 R_{51} 各自独立地为 C_1－C_4－烷基，C_1－C_4－烷氧基或苯基〔参见 Klaui, W.,《应用化学》（Angew. Chem.）102：661－670（1990）〕.

在卤素作为 R_{44} 和 R_{45} 的取代基时优选涉及氟并特别优选为氯. 取代基烷基，烷氧基或在烷氧基甲基或烷氧基乙基中的烷氧基优选含有 1 至 4 并特别优选 1 或 2 个 C－原子. 例子是甲基，乙基，正和异－丙基，正，异和叔丁基，甲氧基，乙氧基，正和异丙氧基和正，异和叔丁氧基.

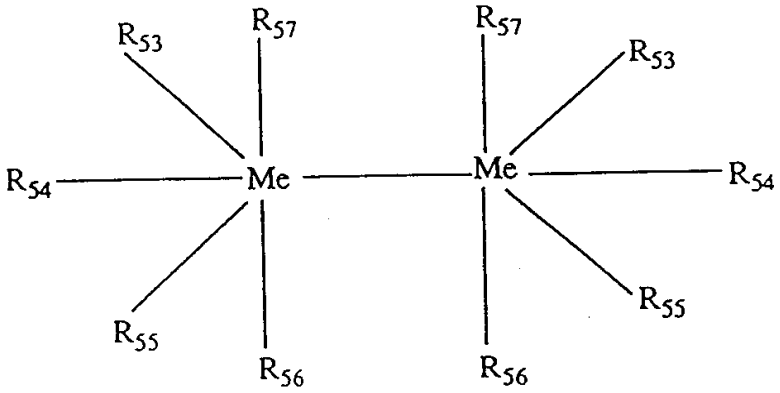
R_{44} 和 R_{45} 作为烷基含有优选 1－12，特别优选 1－8 和尤其优选 1－4 个 C 原子. 优选地涉及支链烷基. R_{44} 的一些例子是甲氧基，乙氧基，正和异丙氧基，正，异和叔丁氧基，六氟异丙氧基和六以及全氟丁氧基.

R_{44} 和 R_{45} 的取代的苯基和苄基的例子是对甲基－苯基或－苄基，对氟－或对氯苯基或－苄基，对乙基苯基或－苄基，对正或异丙基苯基或－苄基，对异丁基苯基或－苄基，3－甲基－苯基或－苄基，3－异－丙基苯基或－苄基，2，6－二甲基苯基或－苄基，2，6－异－丙基苯基或苄基，2，6－二正或－叔－丁基苯基和－苄基. R_{45} 是特别优选未取代的或以 C_1－C_4－烷基或 C_1－C_4－烷氧基取代的苯基.

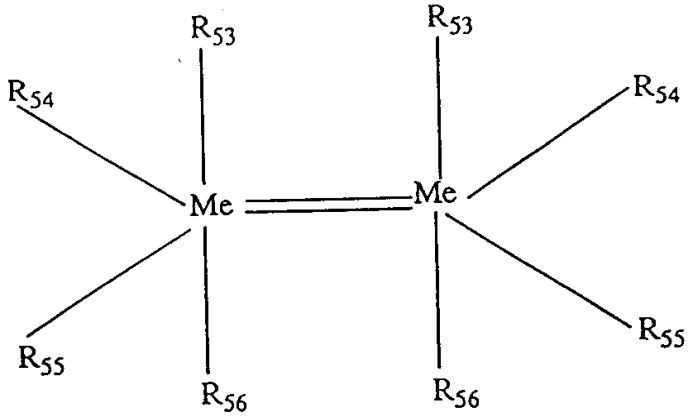
在一优选实施方案中钼和钨化合物特别相当于式 XII 至 XIIc 之一，



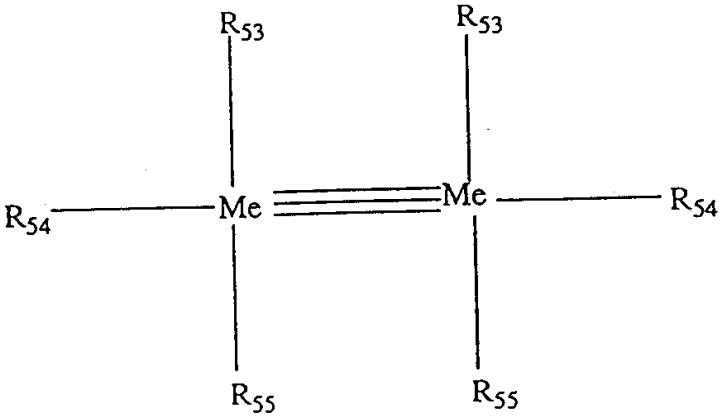
(XII),



(XIIa),



(XIIb),



(XIIc),

式中

Me 为 Mo（ VI ）或 W（ VI ）；

基 R_{53} 至 R_{58} 中的至少二个，优选 2 至 4 个为式 XI 的 - CH_2 - R 基，式中 R 具有上面陈述的含义；

R_{53} 至 R_{58} 的其余基的每 2 个为=O 或=N - R_{44}，并 R_{44} 具有上面陈述的含义；和/或

R_{53} 至 R_{58} 的其余基为带有 2 至 18 个 C - 原子的仲氨基，$R_{45}O$ - 或 $R_{45}S$ -，卤素，环戊二烯基或桥接的双环戊二烯基或一中性配位体，式中 R_{45} 具有上述的含义。对 R 和 R_{44} 和 R_{45} 适用前面陈述的优选情况。

在一特别优选的实施方案中在本发明的组合物中使用了式 XII 的钼 - 或钨化合物，式中

a ）R_{53} 至 R_{58} 为式 XI 的 - CH_2 - R 基，或

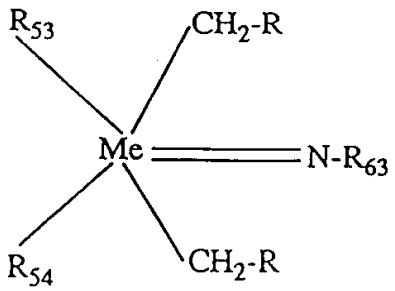
b ）R_{53} 和 R_{54} 是式 XI 的 - CH_2 - R 基，R_{55} 和 R_{56} 一起为=N - R_{44} 基，并 R_{57} 和 R_{58} 一起互相独立地是 $R_{45}O$ - 或卤素，或

c ）R_{53} 和 R_{54} 一起以及 R_{55} 和 R_{56} 一起是=N - R_{44} 基，和 R_{57} 和 R_{58} 是式 XI 的 - CH_2 - R 基，

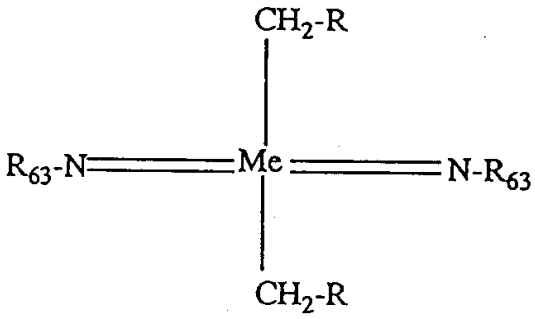
其中 R，R_{44} 和 R_{45} 具有前面的含义。对 R，R_{44} 和 R_{45} 适用前面的优选情况。

在式 XIIc 化合物的情况下特别优选的是，式中 R_{53}，R_{54} 和 R_{55} 是式 XI 的一个基，其中式 XI 的基特别优选涉及 - CH_2 - Si（ C_1 - C_4 - 烷基）$_3$。

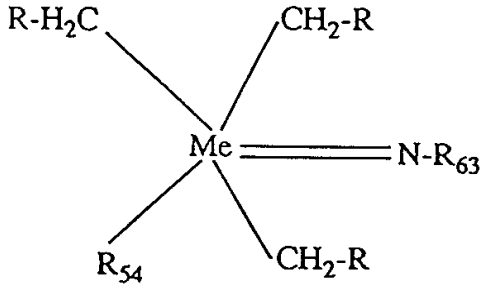
在本发明的组合物中完全特别优选使用式 XIII，XIIIa 或 XIIIb 的钼 - 或钨化合物



(XIII),



(XIIIa),



(XIIIb),

式中

Me 为 **Mo**（ **VI** ）或 **W**（ **VI** ），

R 是 **H**，－ **C**（ CH_3 ）$_3$，－ **C**（ CH_3 ）$_2$－ C_6H_5，－ C_6H_5 或－ **Si**（ C_1 － C_4 －烷基）$_3$，

R_{63} 为苯基或以 1 至 3 个 C_1 － C_4 －烷基或 C_1 － C_4 －烷氧基取代的苯基，

R_{53} 是未取代的或以氟取代的直链的或支链的 C_1 － C_4 －烷氧基，和

R_{54} 具有与 R_{53} 相同的含义或为 **F**， **Cl** 或 **Br**。 R_{53} 特别优选支链的烷氧基，它必要时以 **F** 部分或全部地所取代，例如异丙氧基，异和叔丁氧基，六氟丙氧基和九氟丙氧基。 R_{54} 优选为 **Cl**。

钼－和钨化合物的一些例子是:

$W(=N\text{-}C_6H_5)(OC(CH_3)_3)(Cl)[(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $[(CH_3)_3SiCH_2]_3Mo{\equiv}Mo[CH_2Si(CH_3)_3]_3$,
$W(=N\text{-}C_6H_5)(OC(CF_3)_2CH_3)_2[(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $W(=NC_6H_5)[CH_2Si(CH_3)_3]_3Cl$,
$Mo(=N\text{-}2,6\text{-}$二甲基$C_6H_5)_2[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_2$, $W[2,6\text{-}(CH_3)_2C_6H_3N]_2(CH_2\text{-}C_6H_5)_2$,
$Mo(=N\text{-}2,6\text{-}$二异丙基$C_6H_3)_2[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_2$,
$Mo(=N\text{-}2,6\text{-}$二异丙基$C_6H_3)_2[(CH_2C(CH_3)_2\text{-}C_6H_5)]_2$ 和
$Mo(=N\text{-}2,6\text{-}$二甲基$C_6H_3)_2(CH_3)_2$（ 四氢呋喃 ）.

本发明应用的钼－和钨催化剂是已知的或按已知的和类似的方法从金属卤化物出发利用格利雅反应可制备的〔参见例如 Huq,F., Mowat, W., Schortland, A., Skapski, A.C., Wilkinson, G.,《化学学会杂志》（ J. Chem. Soc.）, 化学通讯（ Chem. Commun.） 1079-1080(1971)或 Schrock, R.R., Murdzeck, J.S., Bazan, G.C., Robins, J., DiMare, M., O'Regan, M.,《美国化学学会杂志》（ J. Am. Chem. Soc.）， 112： 3875 － 3886（ 1990 ）〕.

3. 热稳定的钛（ IV ），铌（ V ），钽（ V ），钼（ VI ）－或钨（ VI ）化合物，其中甲硅烷基甲基和至少一个卤素结合在金属上。这种单组分催化剂是特别光催化活化的.

在本发明要用的钛（ IV ）－，铌（ V ）－和钽（ V ）化合物情况涉及含一个金属原子的化合物。在本发明要用的钼（ VI ）－和钨（ VI ）化合物可涉及含有一个金属原子的或二个经一单键，双键或三键结合的金属原子的化合物。钛，铌，钽，钼和钨的其余价优选是用热稳定的中性配位体饱合的，其中热稳定性的定义开始时已经给出。在结合于金属原子上的卤素情况优选涉及 F， Cl， Br 和 I，较优选 F， Cl 和 Br 并特别优选 F 或 Cl。甲硅烷基甲基配位体优选相当于式 XIV，

$$-CH_2-SiR_{38}R_{39}R_{40} \qquad (XIV)$$

式中 R_{38}， R_{39} 和 R_{40} 各自独立地为 C_1 － C_{18} －烷基， C_5 －或 C_6 －环烷基或未取代的或以 C_1 － C_6 －烷基或 C_1 － C_6 －烷氧基取代的苯基或苄基。

若 R_{38} 至 R_{40} 为烷基，则可以是直链或支链的并优选含 1 至 12，特别优选 1 至 8 并最优选 1 至 4 个 C －原子。特别优选的烷基是甲基和乙基。

R_{38} 至 R_{40} 作为苯基和苄基的优选取代基在定义范围内是甲基，乙基，甲氧基和乙氧基。

在一优选实施方案中在式 XIV 的基中 R_{38} 至 R_{41} 为 C_1 － C_4 －烷基，苯基或苄基。

式 XIV 的基的一些例子是－ CH_2 － Si（ CH_3 ）$_3$，－ CH_2 － Si（ C_2H_5 ）$_3$，－ CH_2 － Si（ n － C_3H_7 ）$_3$，－ CH_2 － Si（ n － C_4H_9 ）

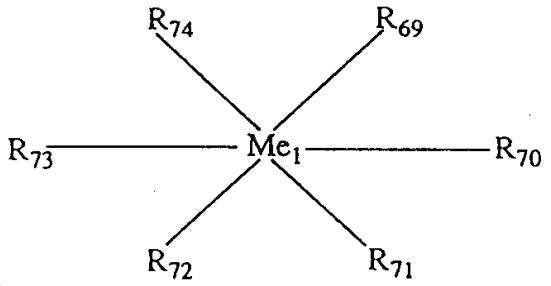
$_3$，- CH_2 - Si（CH_3）$_2$（n - C_4H_9），- CH_2 - Si（CH_3）$_2$（t - C_4H_9），- CH_2 - Si（CH_3）$_2$（C_2H_5），- CH_2 - Si（CH_3）$_2$〔C（CH_3）$_2$CH（CH_3）$_2$〕，- CH_2 - Si（CH_3）$_2$（n - $C_{12}H_{25}$），- CH_2 - Si（CH_3）$_2$（n - $C_{18}H_{37}$），- CH_2 - Si（C_6H_5）$_3$，- CH_2 - Si（CH_2 - C_6H_5）$_3$，- CH_2 - Si（C_6H_5）（CH_3）$_2$和- CH_2 - Si（CH_2 - C_6H_5）（CH_3）$_2$。完全特别优选的是- CH_2 - Si（CH_3）$_3$。

Ti（IV），Nb（V）-，Ta（V）-，Mo（VI）-和W（VI）-原子的其余价必要时可以被相同的或不同的中性配位体饱和，例如来自=O，=N - R_{44}，具有2至18个C-原子的仲胺，R_{45} - O -，R_{45} - S -，卤素，必要时取代的环戊二烯基，桥接的双环戊二烯基，三齿的单阴离子的配位体和中性配位体，例如醚，腈，CO和叔膦和胺，其中R_{45}是各自独立地未取代的或以C_1 - C_6 -烷氧基或卤素取代的直链的或支链的C_1 - C_{18} -烷基，未取代的或以C_1 - C_6 -烷基，C_1 - C_6 -烷氧基或卤素取代的C_5 -或C_6 -环烷基，未取代的或以C_1 - C_6 -烷基，C_1 - C_6 -烷氧基，C_1 - C_6 -烷氧基甲基，C_1 - C_6 -烷氧基乙基或卤素取代的苯基，或未取代的或以C_1 - C_6 -烷基，C_1 - C_6 -烷氧基，C_1 - C_6 -烷氧基甲基，C_1 - C_6 -烷氧基乙基或卤素取代的苄基或苯基乙基；并R_{44}为未取代的或以C_1 - C_6 -烷氧基取代的直链的或支链的C_1 - C_{18} -烷基，未取代的或以C_1 - C_6 -烷基，C_1 - C_6 -烷氧基或卤素取代的C_5 -或C_6 -环烷基，未取代的或以C_1 - C_6 -烷基，C_1 - C_6 -烷氧基，C_1 - C_6 -烷氧基甲基，C_1 - C_6 -烷氧基乙基，二（C_1 - C_6 -烷基）氨基，二（C_1 - C_6 -烷基）氨基- C_1 - C_3 -烷基，或卤素取代的苯基，或未取代的或以C_1 - C_6 -烷基，C_1 - C_6 -烷氧基，C_1 - C_6 -烷氧基甲基，C_1 - C_6 -烷氧基乙基或卤素取代的苄基或苯基乙基，附加条件是在钛化合物情况配位体不是=O或=N - R_{44}。

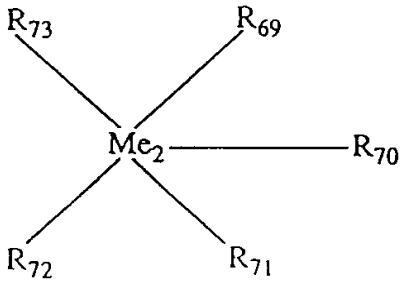
R_{44}和R_{45}，仲胺，作为金属原子上另外的配位体或作为取代基的卤素，环戊二烯基，醚，腈，作为中性配位体的叔胺和膦和三齿的单阴离子配位体的含义和优选情况是先前已经陈述过的。同样先前已陈述过烷基，烷氧基或在烷氧基甲基或烷氧基乙基中作为取代基的烷氧基的含义

和优选情况。

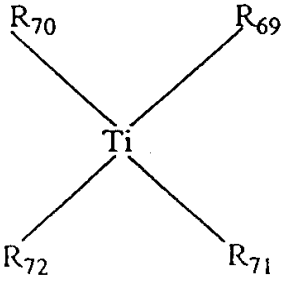
在一优选实施方案中，金属化合物尤其相当于式 XV， XVa 或 XVb，



(XV),



(XVa),



(XVb),

式中

Me_1 为 Mo（VI）或 W（VI）；

Me_2 为 Nb（V）或 Ta（V）；

基 R_{69} 至 R_{74} 之一 为一式 XIV 基 - CH_2 - $SiR_{38}R_{39}R_{40}$；

基 R_{69} 至 R_{74} 至少之一 是 F， Cl 或 Br；

R_{38}， R_{39} 和 R_{40} 各自独立地为 C_1 - C_6 - 烷基， C_5 - 或 C_6 - 环烷基，或未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基或以 C_1 - C_6 - 烷氧基取代的苯基或苄基。

在式 XV 中 2 个或各 2 个和在式 XVa 中 2 个其余的 R_{69} 至 R_{74} 的基每次一起为=O 或=N - R_{44}，并 R_{44} 是未取代的或 C_1 - C_6 - 烷氧基取代的直链的或支链的 C_1 - C_{18} - 烷基，未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基， C_1 - C_6 - 烷氧基或卤素取代的 C_5 - 或 C_6 - 环烷基，未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基， C_1 - C_6 - 烷氧基， C_1 - C_6 - 烷氧基甲基， C_1 - C_6 - 烷氧基乙基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基 - C_1 - C_3 - 烷基或卤素取代的苯基，或未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基， C_1

- C_6 - 烷氧基，C_1 - C_6 - 烷氧基甲基，C_1 - C_6 - 烷氧基乙基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基 - C_1 - C_3 - 烷基或卤素取代的苄基或苯乙基，并其余的基为具有 2 至 18 个 C - 原子的仲氨基，R_{45} - O - 或 $R_{45}S$ -，卤素，未取代的或取代的环戊二烯基或桥连的双环戊二烯基或一中性配位体，其中 R_{45} 是各自独立地未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷氧基或卤素取代的直链的或支链的 C_1 - C_{18} - 烷基，未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基或卤素取代的 C_5 - 或 C_6 - 环烷基，未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基，C_1 - C_6 - 烷氧基甲基，C_1 - C_6 - 烷氧基乙基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基 - C_1 - C_3 - 烷基或卤素取代的苯基，或未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基，C_1 - C_6 - 烷氧基甲基，C_1 - C_6 - 烷氧基乙基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基 - C_1 - C_3 - 烷基或卤素取代的苄基或苯乙基；或

在式 XV，XVa 和 XVb 中其余的基各自独立的为具有 2 至 18 个 C - 原子的仲氨基，$R_{45}O$ - 或 $R_{45}S$ -，卤素，未取代的或取代的环戊二烯基或桥连的双环戊烯基或一中性配位体，其中 R_{45} 是各自独立地未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷氧基或卤素取代的直链的或支链的 C_1 - C_{18} - 烷基，未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基或卤素取代的 C_5 - 或 C_6 - 环烷基，未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基，C_1 - C_6 - 烷氧基甲基，C_1 - C_6 - 烷氧基乙基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基 - C_1 - C_3 - 烷基或卤素取代的苯基，或未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基，C_1 - C_6 - 烷氧基甲基，C_1 - C_6 - 烷氧基乙基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基 - C_1 - C_3 - 烷基或卤素取代的苄基或苯乙基。

对于基 R_{69} 至 R_{74}，适用前面已陈述的优选情况。

在一特别优选的实施方案中在本发明方法中使用式 XV，XVa 和 XVb 的金属化合物，式中

R_{69} 为式 XIV 的 - CH_2 - $SiR_{38}R_{39}R_{40}$ 的一个基，

R_{70} 是 F，Cl 或 Br；并

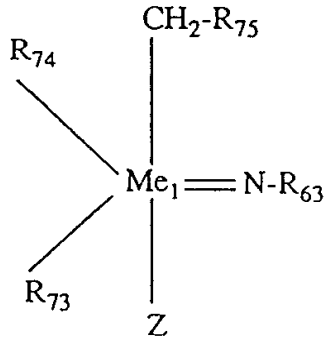
（a）在式 XV 中 R_{71} 和 R_{72} 及 R_{73} 和 R_{74} 各一起为基=N - R_{44}，或

R_{71}和R_{72}一起为基=N－R_{44}，和R_{73}和R_{74}各自独立地为未取代的或取代的环戊二烯基，R_{45}－O－或卤素，或

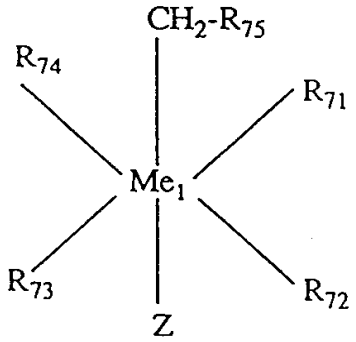
（b）在式XVa中R_{71}和R_{72}一起为基=N－R_{44}，并R_{44}为未取代的或取代的环戊二烯基，R_{45}－O－或卤素，或在式XVa中R_{71}，R_{72}和R_{73}各自独立地为未取代的或取代的环戊二烯基，R_{45}－O－或卤素，或

（c）在式XVb中R_{71}和R_{72}各自独立地为未取代的或取代的环戊二烯基，R_{45}－O－或卤素，其中R_{38}至R_{44}具有前面所述的含义。对于R_{38}，R_{39}，R_{40}，R_{44}和R_{45}，适用前面已有的优选情况。

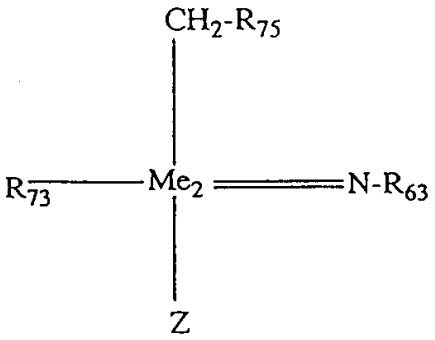
完全特别优选的是在本发明的方法中使用式XVI，XVIa，XVIb，XVIc或XVId的金属化合物，



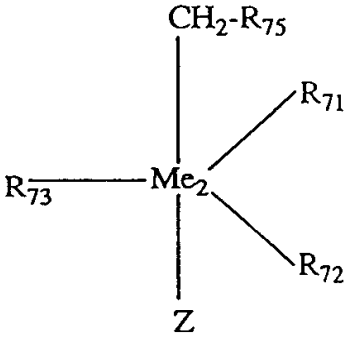
(XVI),



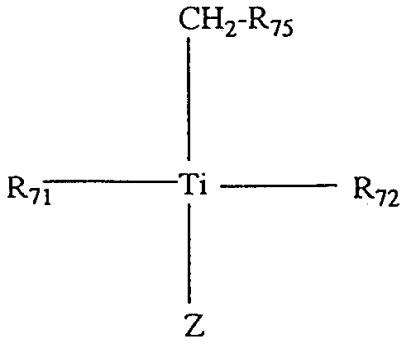
(XVIa),



(XVIb),



(XVIc),



(XVId),

式中

Me_1 为 Mo（ VI ）或 W（ VI ）；

Me_2 为 Nb（ V ）或 Ta（ V ）；

R_{75} 为 - Si（ C_1 - C_4 - 烷基）$_3$；

Z 为 Cl 或 Br；

R_{63} 为苯基或被 1 至 3 个 C_1 - C_4 - 烷基或 C_1 - C_4 - 烷氧基取代的苯基，

（ a ）R_{73} 和 R_{74} 在式 XVI 中一起是基=NR_{63} 或各自独立地为 F，Cl，Br，未取代的或以氟取代的直链的或支链的 C_1 - C_4 - 烷氧基，未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基或 C_1 - C_4 - 烷氧基取代的苯基氧或未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基取代的环戊二烯基；

（ b ）R_{71}，R_{72}，R_{73} 和 R_{74} 在式 XVIa 中各自独立地为 F，Cl，Br，未取代的或以氟取代的直链的或特别是支链的 C_1 - C_4 - 烷氧基，未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基或 C_1 - C_4 - 烷氧基取代的苯氧基或未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基取代的环戊二烯基；

（ c ）R_{73} 在式 XVIb 中是 F，Cl，Br，未取代的或以氟取代的直链的或支链的 C_1 - C_4 - 烷氧基，未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基或 C_1 - C_4 - 烷氧基取代的苯基氧或未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基取代的环戊二烯基；

（ d ）R_{71}，R_{72} 和 R_{73} 在式 XVIc 中各自独立地是 F，Cl，Br，未取代的或以氟取代的直链的或特别是支链的 C_1 - C_4 - 烷氧基，未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基或 C_1 - C_4 - 烷氧基取代的苯氧基或未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基取代的环戊二烯基；

（ e ）R_{71} 和 R_{72} 在式 XVId 中各自独立地是 F，Cl，Br，未取代的或以氟取代的直链的或特别是支链的 C_1 - C_4 - 烷氧基，未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基或 C_1 - C_4 - 烷氧基取代的苯氧基或未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基取代的环戊二烯基。烷氧基是特别优选支链烷氧基，它必要时以 F 部分地或全部地取代，例如异丙氧基，异 - 和 - 叔 - 丁氧基，六氟丙氧基和九氟丙氧基。在苯基氧时特别涉及在 2、6 位上以 C_1 - C_4

-烷基取代的苯氧基，例如2,6-二甲基苯氧基。取代的环戊二烯基的例子是单至五甲基环戊二烯基和三甲基甲硅烷基环戊二烯基。 R_{63} 是优选苯基或以 C_1 - C_4 -烷基取代的苯基，特别是苯基，3，5-二甲基-，2，6-二甲基-，3，5-二乙基-和2，6-二乙基-苯基。

在本发明的方法中完全特别优选的化合物是式 XVII， XVII a，XVII b， XVII c 和 XVII d 的这些化合物

$$(R_{63}\text{-}N=)_2Me_1X_aCH_2Si(CH_3)_3 \qquad (XVII),$$

$$(R_{63}\text{-}N=)R_{71}Me_1X_a(OR_{62})CH_2Si(CH_3)_3 \qquad (XVIIa),$$

$$R_{72}R_{73}Me_2X_a(OR_{62})CH_2Si(CH_3)_3 \qquad (XVIIb),$$

$$R_{63}\text{-}N=Me_2X_a(OR_{62})CH_2Si(CH_3)_3 \qquad (XVIIc),$$

$$R_{71}\text{-}TiX_a(OR_{62})CH_2Si(CH_3)_3 \qquad (XVIId),$$

式中

Me_1 为 Mo（VI）或 W（VI）；

Me_2 为 Nb（V）或 Ta（V）；

Xa 为 F 或 Cl；

R_{63} 为苯基或被 1 或 2 个 C_1 - C_4 -烷基取代的苯基；

R_{62} 为支链的必要时部分的或全部的以 F 取代的 C_3 -或 C_4 -烷基或苯氧基或以 1 至 3 个甲基-或乙基取代的苯氧基；

R_{72} 和 R_{73} 各自独立地为未取代的或以 1 至 5 个甲基取代的环戊二烯基，Xa 或 $R_{62}O$ -；并

R_{71} 是未取代的或以 1 至 5 个甲基取代的环戊二烯基，Xa 或 $R_{72}O$ -。

钛（IV）-，铌（V）-，钽（V）-，钼（VI）-，和钨（VI）-化合物的一些例子是〔Cp 为环戊二烯基和 Me 为 Nb（V）或 Ta（V）〕：

$Ti[CH_2Si(CH_3)_3]Cl_3$, $Ti[CH_2Si(CH_3)_3]Br_3$, $Cp_2Ti[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$(CH_3)_2Ti[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, $Cp_2Ti[CH_2Si(CH_3)_3]Br$, $Cp_2Ti[CH_2Si(CH_3)_3]I$,
$CpTi[CH_2Si(CH_3)_3][CH_3]Cl$, $CpTi[CH_2Si(CH_3)_3]Br_2$, $[(CH_3)_2CHO]_2Ti[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$[(CF_3)_2CHO]_2Ti[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, $[(CF_3)_2CHO]CpTi[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$[(CH_3)_2CHO]CpTi[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, $(C_6H_5O)CpTi[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
(2,6-二甲基-C_6H_5O)$CpTi[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
(2,6-二甲基-$C_6H_5O)_2Ti[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, (2,6-二甲基-$C_6H_5O$)$Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_2Br$,
$[(CH_3)_3CO]CpTi[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, $[(CF_3)_2(CH_3)CO]CpTi[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
Me(=N-C_6H_5)$[OCH(CH_3)_2][(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, $Cp_2Me[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl_2$,
Me(=N-C_6H_5)$[OCH(CF_3)_2][(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, $Ta[CH_2Si(CH_3)_3]_3Cl_2$,
Me(=N-2,6-二异丙基C_6H_3)$[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl_2$,
Me(=N-2,6-二异丙基C_6H_3)$[(CH_3)_2CHO][(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
Me(=N-2,6-二甲基C_6H_3)(2,6-二甲基-C_6H_5O)$[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
Me(=N-2,6-二甲基C_6H_3)$((CF_3)_2CHO)[CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
(=N-2,6-二甲基C_6H_3)$CpMe[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, $(C_6H_5O)_2CpMe[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
(=N-3,5-二甲基C_6H_3)Me[2,6-二甲基C_6H_3O)][$(CH_2Si(CH_3)_3$)]Cl,
$CpMe[OCH(CH_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3]Br$, $CpMe[OCH(CH_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$CpMe[OCH(CF_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, Cp_2Me(甲基)$[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Cp_2Me[OCH(CH_3)_2][(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, $[OCH(CH_3)_2]_2Me[CH_2Si(CH_3)_3]Cl_2$,
Me(2,6-二甲基苯氧基)$(CH_3O)_2[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$Me[CH_2Si(CH_3)_3][OCH(CH_3)](CF_3O)_2Cl$, W(=N-$C_6H_5$)$[(OC(CH_3)_3][CH_2\text{-}Si(CH_3)_3]Cl_2$,
(2,6-二异丙基苯氧基)$_2Me[CH_2Si(CH_3)_3]Cl_2$, $Cp_2Me[OC(CH_3)_3][(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$,
$CpMe[OC(CH_3)(CF_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3]Cl$, $Mo_2[(CH_2\text{-}Si(CH_3)_3)(OCH_2C(CH_3)_3)Cl]_2$,
Mo(=N-2,6-二异丙基$C_6H_3)_2[CH_2\text{-}Si(CH_3)_3]Cl$,
W(=N-C_6H_5)$[(OC(CH_3)_3]_2[CH_2\text{-}Si(CH_3)_3]Cl$, Mo(=N-$C_6H_5)_2[CH_2\text{-}Si(CH_3)_3]Cl$,
Mo(=N-2,6-二异丙基C_6H_3)$[(OCH_2C(CH_3)_3]_2[CH_2\text{-}Si(CH_3)_3]Cl$.

本发明使用的钛－、铌－、钽－、钼－和钨－化合物是已知的或按已知的和类似的方法从必要时相应取代的金属卤化物出发利用格里雅反应可制出〔 **Schrock,R.R., Murdzeck, J.S., Bazan,G.C., Robbins, J., Dimare, M., O'Regan, M.,**《美国化学学会杂志》(**J. Am. Chem. Soc.**), **112: 3875－3886 (1990)**〕。

4. 其他适合的光活化的单组分催化剂是铌(V)－或钽(V)化合物，它们含有至少二个甲基或二个单取代的甲基结合在金属上，其中取代基在α－位不含氢原子。这些化合物也是热催化剂。

本发明应用的铌(V)－和钽(V)化合物含有一个金属原子。在金属上结合的甲基或单取代的甲基作为配位体至少是结合二次，特别优

选二至五次并最优选二至三次。这种配位体优选相当于式 XI

$$-CH_2-R \qquad (XI),$$

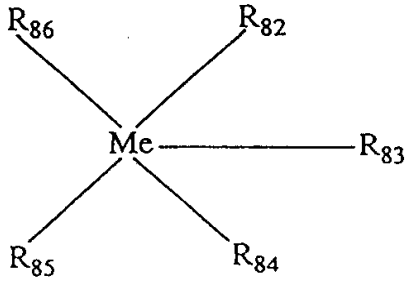
式中 R 具有前面陈述的含义和优选情况。

铌-和钽原子的其余价优选是以热稳定的中性配位体饱和的，它们是大量已知。中性配位体的数目也可以超过化学计算可能的数目（溶剂化物）。热稳定性的定义开始时已给出。

Nb（V）-和 Ta（V）-原子的其余价必要时可以被相同的或不同的中性配位体饱和，例如来自=O，=N-R_{44}，具有 2 至 18 个 C-原子的仲胺，R_{45}-O-，R_{45}-S-，卤素，必要时取代的环戊二烯基，桥接的双环戊二烯基，三齿的单阴离子的配位体和中性配位体，例如醚，腈，CO 和叔膦和胺，其中 R_{45} 是各自独立地未取代的或以 C_1-C_6-烷氧基或卤素取代的直链的或支链的 C_1-C_{18}-烷基，未取代的或以 C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-烷氧基或卤素取代的 C_5-或 C_6-环烷基，未取代的或以 C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-烷氧基，C_1-C_6-烷氧基甲基，C_1-C_6-烷氧基乙基或卤素取代的苯基，或未取代的或以 C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-烷氧基，C_1-C_6-烷氧基甲基，C_1-C_6-烷氧基乙基或卤素取代的苄基或苯基乙基；并 R_{44} 为未取代的或以 C_1-C_6-烷氧基取代的直链的或支链的 C_1-C_{18}-烷基，未取代的或以 C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-烷氧基或卤素取代的 C_5-或 C_6-环烷基，未取代的或以 C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-烷氧基，C_1-C_6-烷氧基甲基，C_1-C_6-烷氧基乙基，二（C_1-C_6-烷基）氨基，二（C_1-C_6-烷基）氨基-C_1-C_3-烷基，或卤素取代的苯基，或未取代的或以 C_1-C_6-烷基，C_1-C_6-烷氧基，C_1-C_6-烷氧基甲基，C_1-C_6-烷氧基乙基或卤素取代的苄基或苯基乙基。

R_{44} 和 R_{45}，仲胺，作为金属原子上另外的配位体或作为取代基的卤素，环戊二烯基，醚，腈，作为中性配位体的叔胺和膦和三齿的单阴离子配位体的含义和优选情况是先前已经陈述过的。同样先前已陈述过烷基，烷氧基或在烷氧基甲基或烷氧基乙基中作为取代基的烷氧基的含义和优选情况。

在一优选实施方案中铌-和钽化合物特别相当于式 XVIII，



(XVIII),

式中

Me 为 Nb（V）或 Ta（V），

基 R_{82} 至 R_{86} 中的至少二个，优选 2 或 3 个为式 XI 的一个基 - CH_2 - R，式中 R 具有前面陈述的含义和优选情况；R_{82} 至 R_{86} 其余基的二个基一起为=O 或=N - R_{44}，并 R_{44} 是未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷氧基取代的直链的或支链的 C_1 - C_{18} - 烷基，未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基或卤素取代的 C_5 - 或 C_6 - 环烷基，未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基，C_1 - C_6 - 烷氧基甲基，C_1 - C_6 - 烷氧基乙基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基 - C_1 - C_3 - 烷基或卤素取代的苯基，或未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基，C_1 - C_6 - 烷氧基甲基，C_1 - C_6 - 烷氧基乙基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基 - C_1 - C_3 - 烷基或卤素取代的苄基或苯基乙基；和/或

R_{82} 至 R_{86} 的其余基相互独立地为带有 2 至 18 个 C - 原子的仲氨基，$R_{45}O$ -，$R_{45}S$ -，卤素，环戊二烯基或桥接的双环戊二烯基或一中性配位体，式中 R_{45} 相互独立地是未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷氧基或卤素取代的直链的或支链的 C_1 - C_{18} - 烷基，未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基或卤素取代的 C_5 - 或 C_6 - 环烷基，未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基，C_1 - C_6 - 烷氧基甲基，C_1 - C_6 - 烷氧基乙基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基 - C_1 - C_3 - 烷基或卤素取代的苯基，或未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基，C_1 - C_6 - 烷氧基甲基，C_1 - C_6 - 烷氧基乙基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基 - C_1 - C_3 - 烷基或卤素取代的苄基或苯乙基。

在一特别优选实施方案中使用式 XVIII 的铌-和钽化合物，式中，

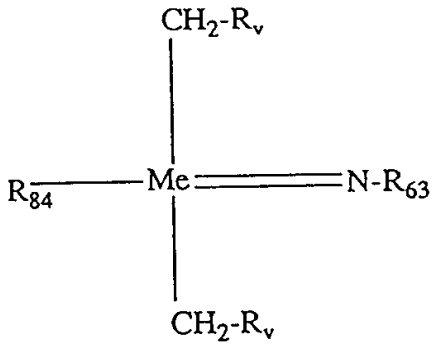
a）R_{82} 至 R_{86} 各为一式 XI 基-CH_2-R，或

b）R_{82} 至 R_{83} 各为一式 XI 基-CH_2-R，R_{84} 和 R_{85} 一起为基=N-R_{44} 和 R_{86} 是未取代的或取代的环戊二烯基，R_{45}-O-或卤素，或

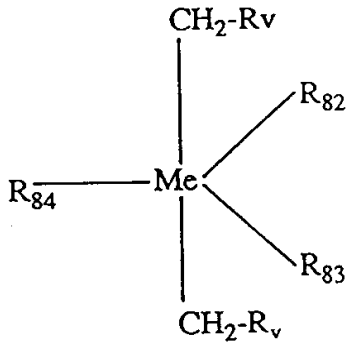
c）R_{82}，R_{83} 和 R_{84} 各是一式 XI 基-CH_2-R，并 R_{85} 和 R_{86} 一起为基=N-R_{44}，或

R_{82}，R_{83}，R_{84} 和 R_{85} 是式 XI 基-CH_2-R 和 R_{86} 为未取代的或取代的环戊二烯基，R_{45}-O-或卤素，其中 R，R_{44} 和 R_{45} 具有前述的含义。对 R，R_{44} 和 R_{45} 适用前述的优选情况。

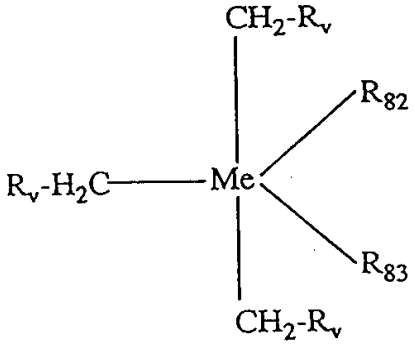
在本发明方法中完全特别优选使用式 IXX，IXXa 或 IXXb 的铌-和钽化合物，



(IXX),



(IXXa),



(IXXb),

式中

Me 为 Nb（V）或 Ta（V），

Rv 是 H，-C（CH_3）$_3$，-C（CH_3）$_2$-C_6H_5，-C_6H_5 或-Si（C_1-C_4-烷基）$_3$，

R_{63} 为苯基或以 1 至 3 个 C_1-C_4-烷基或 C_1-C_4-烷氧基取代的苯基，

R_{84}在式 IXX 中 是基－ CH_2－ R 或 F， Cl， Br，未取代的或以氟取代的直链的或特别是支链的 C_1－ C_4－烷氧基，未取代的或以 C_1－ C_4－烷基或 C_1－ C_4－烷氧基取代的苯氧基或未取代的或以 C_1－ C_4－烷基取代的环戊二烯基；

R_{82}， R_{83}和 R_{84}在式 IXXa 中相互独立地为 F， Cl， Br，未取代的或以氟取代的直链的或特别是支链的 C_1－ C_4－烷氧基，未取代的或以 C_1－ C_4－烷基或 C_1－ C_4－烷氧基取代的苯氧基或未取代的或以 C_1－ C_4－烷基取代的环戊二烯基；并

R_{82}和 R_{83}在式 IXXb 中相互独立地是 F， Cl， Br，未取代的或以氟取代的直链的或特别是支链的 C_1－ C_4－烷氧基，未取代的或以 C_1－ C_4－烷基或 C_1－ C_4－烷氧基取代的苯氧基或未取代的或以 C_1－ C_4－烷基取代的环戊二烯基。烷氧基是特别优选支链的烷氧基，在必要时它以氟部分地或全部地取代，例如异丙氧基，异和叔丁氧基，六氟丙氧基或九氟丙氧基。

铌（ V ）－和钽（ V ）化合物的一些例子是〔 Cp 为环戊二烯基和 Me 为 Nb （ V ）或 Ta （ V ）〕：

$Me[CH_2Si(CH_3)_3]_5$, $Cp_2Me[(CH_2C(CH_3)_2\text{-}C_6H_5)]_3$, Me(=N-2,6-二甲基$C_6H_3$)$(CH_3)_3$, Me(=N-$C_6H_5$)$[OC(CH_3)_3][(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, Me(=N-2,6-二异丙基$C_6H_3$)$[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_3$, Me(=N-$C_6H_5$)$[OCCH_3(CF_3)_2][(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $CpMe[OCCH_3(CF_3)_2]_2[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_2$, Me(=N-2,6-二异丙基$C_6H_3$)$[(CH_2C(CH_3)_2\text{-}C_6H_5)]_2Cl$, $Cp_2Me(CH_3)_2[OCH(CH_3)_2]$, Me(=N-2,6-二甲基$C_6H_3$)$[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_3$, $CpMe[OCH(CH_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $Cp_2Me[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_3$, $Me[CH_2Si(CH_3)_3]_3Cl_2$, $Me[CH_2Si(CH_3)_3]_3[OCH_2C(CH_3)_3]_2$, Cp_2Me[3,5-二甲基C_6H_3O)$][(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, Me(2,6-二异丙基苯氧基$)_2(CH_3)_3$, $Cp_2Me(CH_3)_3$, Me(2,6-二甲基苯氧基$)_2(CH_3)_3$, $Me[CH_2Si(CH_3)_3]_3[OCH(CH_3)]_2$, $CpMe[OC(CH_3)_3]_2[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_2$ 和 $Cp_2Me[(CH_2Si(CH_3)_3)]_3$.

本发明应用的铌－和钽化合物是已知的或按已知的和类似的方法由必要时取代的金属卤化物出发经格利雅反应和/或取代反应制备〔 Schrock, R.R., Murdzeck, J.S., Bazan, G.C., Robbins, J., KiMare, M., O'Regan, M.,《美国化学学会杂志》（ J. Am. Chem. Soc.）,112:3875-3886(1990)〕.

5. 其他适合的光活化的单组分催化剂是钛（ IV ）化合物，它含有

至少二个甲基或二个单取代的甲基结合在金属上，其中取代基在α－位不含氢原子．这种化合物也是热催化剂．

本发明应用的钛（ IV ）化合物含有一个金属原子．在金属上结合的甲基或单取代的甲基作为配位体至少是结合二次，特别优选 2 至 4 次并最优选 2 或 3 次．这种配位体优选相当于式 XI，

$$-CH_2-R \qquad (XI),$$

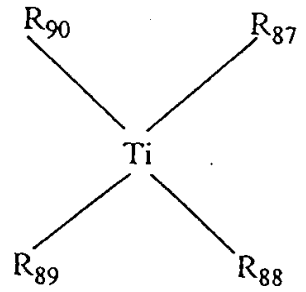
式中 R 具有前面提到的含义和优选情况．

钛原子的其余价优选是以热稳定的中性配位体饱和，它是大量已知的．中性配位体数目也可超过化学计算可能的数目（溶剂化物）．热稳定性的定义开始时已给出．

Ti（ IV ）原子的其余价必要时被相同的或不同的中性配位体所饱和，该配位体来自带 2 至 18 个 C－原子的仲胺，$R_{45}O-$，$R_{45}S-$，卤素，必要时取代的环戊二烯基，桥接的双环戊二烯基，三齿的单阴离子配位体和中性配位体例如醚，腈，CO 和叔膦和胺，式中 R_{45} 相互独立地是未取代的或以 C_1－C_6－烷氧基或卤素取代的直链的或支链的 C_1－C_{18}－烷基，未取代的或以 C_1－C_6－烷基，C_1－C_6－烷氧基或卤素取代的 C_5－或 C_6－环烷基，未取代的或以 C_1－C_6－烷基，C_1－C_6－烷氧基，C_1－C_6－烷氧基甲基，C_1－C_6－烷氧基乙基或卤素取代的苯基，或未取代的或以 C_1－C_6－烷基，C_1－C_6－烷氧基，C_1－C_6－烷氧基甲基，C_1－C_6－烷氧基乙基或卤素取代的苄基或苯乙基．

R_{45}，仲胺，在金属原子上作为其他配位体或作为取代基的卤素，环戊二烯基，醚，腈，作为中性配位体的叔胺和膦及三齿的单阴离子的配位体，其含义和优选情况以前已经陈述过．同样地以前也陈述过烷基，烷氧基或在烷氧基甲基或烷氧基乙基中作为取代基的烷氧基的含义和优选情况．

在一优选实施方案中钛（ IV ）化合物特别相当于式 XX，



(XX),

式中

基 R_{87} 至 R_{90} 的至少二个，优选 2 或 3 个基为式 XI 的一个基 - CH_2 - R，式中 R 具有前面提到的含义和优选情况；并 R_{87} 至 R_{90} 其余基为带有 2 至 18C - 原子的仲胺，$R_{45}O$ -，$R_{45}S$ -，卤素，环戊二烯基或桥接的双环戊二烯基或一中性配位体，式中 R_{45} 相互独立地是未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷氧基或卤素取代的直链的或支链的 C_1 - C_{18} - 烷基，未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基或卤素取代的 C_5 - 或 C_6 - 环烷基，未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基，C_1 - C_6 - 烷氧基甲基，C_1 - C_6 - 烷氧基乙基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基 - C_1 - C_3 - 烷基或卤素取代的苯基，或未取代的或以 C_1 - C_6 - 烷基，C_1 - C_6 - 烷氧基，C_1 - C_6 - 烷氧基甲基，C_1 - C_6 - 烷氧基乙基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基，二（C_1 - C_6 - 烷基）氨基 - C_1 - C_3 - 烷基或卤素取代的苄基或苯乙基。

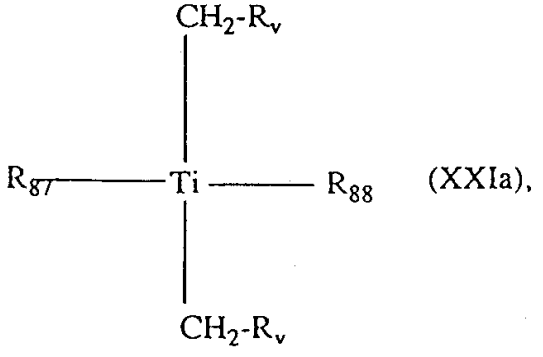
在一特别优选的实施方案中本发明方法中使用式 XX 钛（IV）化合物，式中

a）R_{87} 至 R_{90} 为式 XI - CH_2 - R 的一个基，或

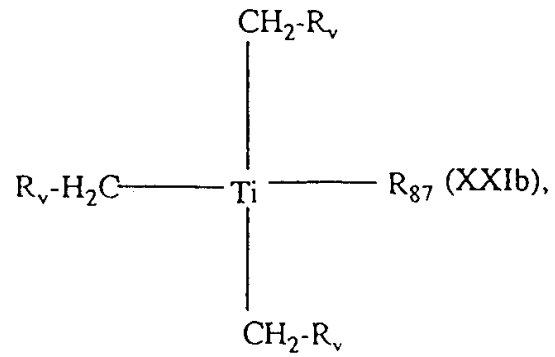
b）R_{82} 和 R_{88} 是式 XI - CH_2 - R 的一个基，并 R_{89} 和 R_{90} 相互独立地为未取代的或取代的环戊二烯基，R_{45} - O - 或卤素，或

c）R_{87}，R_{88} 和 R_{89} 为式 XI - CH_2 - R 的一个基，并 R_{90} 为未取代的或取代的环戊二烯基，R_{45} - O - 或卤素，其中 R 和 R_{45} 具有上面陈述的含义。对 R 和 R_{45} 适用上面陈述的优选情况。

本发明方法中完全特别优选使用式 XXIa 或 XXIb 钛（IV）化合物，



(XXIa),



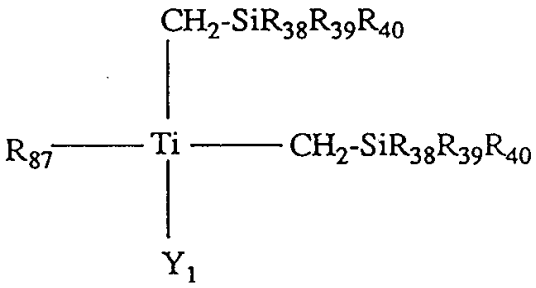
(XXIb),

式中

R_V 是 H，－C（CH_3）$_3$，－C（CH_3）$_2$－C_6H_5，－C_6H_5 或－Si（C_1－C_4－烷基）$_3$，并

R_{87} 和 R_{88} 相互独立地是 F，Cl，Br，未取代的或以氟取代的直链的或特别是支链的 C_1－C_4－烷氧基，未取代的或以 C_1－C_4－烷基或 C_1－C_4－烷氧基取代的苯氧基或未取代的或以 C_1－C_4－烷基取代的环戊二烯基。烷氧基特别优选支链的烷氧基，它必要时为 F 部分地或全部的取代，例如异丙氧基，异和叔丁氧基，六氟丙氧基和九氟丙氧基。

若在－CH_2－R 中基 R 为－$SiR_{38}R_{39}R_{40}$ 时，则在一优选的本发明实施方案中钛（IV）化合物含有一结合到钛上的卤原子，特别是 Cl 或 Br。此后完全特别优选的是式 XXII 化合物，



(XXII),

式中

Y_1 为 F，Cl 或 Br，

R_{38}，R_{39} 和 R_{40} 相互独立地为 C_1－C_{18}－烷基，C_5－或 C_6－环烷基或未取代的或以 C_1－C_6－烷基或 C_1－C_6－烷氧基取代的苯基或苄基；并

R_{87} 是－CH_2－$SiR_{38}R_{39}R_{40}$，F，Cl，Br，未取代的或以氟取代的直链的或特别是支链的 C_1－C_4－烷氧基，未取代的或以 C_1－C_4－烷基或 C_1－C_4－烷氧基取代的苯氧基或未取代的或以 C_1－C_4－烷基取代的环戊二烯基。R_{38}，R_{39} 和 R_{40} 优选为 C_1－C_4－烷基，苯基或苄基，并 R_{87} 优选是 Cl，未取代的或以氟取代的 C_3－或 C_4－烷基或未取代的或以 C_1－C_4－烷基或 C_1－C_4－烷氧基取代的苯基或苄基。

钛（IV）化合物的一些例子是〔Cp 为环戊二烯基〕：

$Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_4$, $Ti[OCH(CF_3)_2]_2[(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $CpTi[(CH_2C(CH_3)_2\text{-}C_6H_5)]_2Cl$,

$CpTi[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_3$, $TiCl_2[CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $[OCH(CF_3)_2]Ti[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_3$, $CpBrTi[(CH_2C(CH_3)_2\text{-}C_6H_5)]_2$, $CpTi[2,6\text{-}$二甲基$C_6H_3O)][(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $Ti[OCH(CH_3)_2]_2[(CH_2\text{-}C_6H_5)]_2$, $ClTi[OCH(CH_3)_2][(CH_2Si(CH_3)_3)]_2$, $CpTi[OCH(CF_3)_2][(CH_2\text{-}C_6H_5)]_2$, $CpTi($甲基$)_3$, $CpTi($甲基$)_2[OCH(CH_3)_2]$, $Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_2Br_2$, $Ti(2,6\text{-}$二甲基苯氧基$)_2(CH_3)_2$, $Cp_2Ti(CH_3)_2$, $Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_3[OCH(CH_3)]$ 和 $Ti(2,6\text{-}$二异丙基苯氧基$)_2(CH_3)_2$.

本发明应用的钛（ IV ）化合物是已知的或按已知的和类似的方法由金属卤化物出发经格利雅反应或其他已知的取代反应制备〔参见 **Clauss, K., Bestian, H., Justus Liebigs Ann. Chem. 654:8-19(1962)**〕.

6. 其他适合的光催化活化的化合物是钌－或锇化合物，它们含有结合在金属原子上的至少一膦基，至少一光不稳定的配位体，和必要时中性配位体（其中总共结合了 2 至 5 个配位体），并含有酸阴离子以达到电荷平衡. 在本发明范围内总共意味着膦基，光不稳定的配位体和中性配位体的总和。中性配位体又名非光不稳定的配位体。总共优选是结合 2 至 4 个和特别优选 2 或 3 个配位体.

锇化合物也是热有效的催化剂. 若膦基不含有直链的烷基或烷氧基，而是充满空间的基，例如仲和叔烷基或烷氧基（异丙基，异和叔丁基），或环烷基，或未取代的或以 1 至 3 个 C_1 － C_4 －烷基或烷氧基取代的苯基或苯氧基时，则钌化合物也是热催化剂.

膦基优选涉及带 3 至 40，更优选 3 至 30 和特别优选 3 至 24 个 C －原子的叔膦和亚磷酸酯.

钌和锇的其余价优选是以热稳定的中性配位体饱和的，它是大量已知的。中性配位体的数目也可超过化学计算的可能数目（溶剂化物）.

在本发明应用的钌－和锇化合物情况下单膦可在金属原子上结合 1 至 3 次和优选 2 或 3 次，和二膦结合一次。在钌－和锇催化剂中优选结合 1 至 2 个光不稳定的配位体。膦配位体优选相当于式 XXIII 和 XXIIIa，

$PR_{91}R_{92}R_{93}$ （ XXIII ），

$R_{91}R_{92}P - Z_1 - PR_{91}R_{92}$ （ XXIIIa ），

式中 R_{91}， R_{92} 和 R_{93} 相互独立地是 H， C_1 － C_{20} －烷基， C_1 － C_{20} －烷氧基，未取代的或以 C_1 － C_6 －烷基， C_1 － C_6 －卤烷基或 C_1 － C_6 －烷氧基取代的 C_4 － C_{12} －环烷基或环烷氧基，或未取代的或以 C_1 －

C_6－烷基，C_1－C_6－卤烷基或C_1－C_6－烷氧基取代的C_6－C_{16}－芳基或C_6－C_{16}－芳氧基，或未取代的或以C_1－C_6－烷基，C_1－C_6－卤烷基或C_1－C_6－烷氧基取代的C_7－C_{16}－芳烷基或C_7－C_{16}芳烷氧基；基R_{91}和R_{92}共同是未取代的或以C_1－C_6－烷基，C_1－C_6－卤烷基或C_1－C_6－烷氧基取代的四－或五－亚甲基，或四或五亚甲基二氧基，或者是未取代的或以C_1－C_6－烷基，C_1－C_6－卤烷基或C_1－C_6－烷氧基取代的并与1或2个1，2－亚苯基稠合的四－或五－亚甲基，或四或五亚甲基二氧基，或者是未取代的或以C_1－C_6烷基，C_1－C_6卤烷基或C_1－C_6烷氧基取代的并在1，2－和3，4－位与1，2－亚苯基稠合的四亚甲基二氧基，并R_{93}具有前面陈述的含义；和

Z_1为直链或支链的，未取代的或以C_1－C_4－烷氧基取代的C_2－C_{12}－亚烷基，未取代的或以C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的4至8个C－原子的1，2－或1，3－亚环烷基，或未取代的或以C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的带有5或6个环节的和一来自O或N的杂原子的1，2或1，3－杂环亚烷基。

基R_{91}，R_{92}和R_{93}优选涉及相同的基。

只要R_{91}，R_{92}和R_{93}是被取代的，则这些取代基优选涉及C_1－C_4－烷基，C_1－C_4－卤烷基或C_1－C_4－烷氧基。卤素优选为Cl和特别优选F。优选取代基的例子是甲基，甲氧基，乙基，乙氧基和三氟甲基。R_{91}，R_{92}和R_{93}优选是以1至3个取代基取代的。

R_{91}，R_{92}和R_{93}作为烷基可以是直链的或支链的并含有优选1至12，更优选1至8，和特别优选1至6个C－原子。烷基的例子是甲基，乙基，正和异丙基，正、异和叔丁基，下述基的异构体：戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，十三烷基，十四烷基，十五烷基，十六烷基，十七烷基，十八烷基和二十烷基。优选例子是甲基，乙基，正和异丙基，正、异和叔丁基，1－，2－或3－戊基和1－，2－，3－或4－己基。

R_{91}，R_{92}和R_{93}作为烷氧基可以是直链的或支链的并含有优选1至12，更优选1至8，和特别优选1至6个C－原子。烷氧基的例子是甲氧基，乙氧基，正和异丙氧基，正、异和叔丁氧基，下述基的异构体：

戊氧基，己氧基，庚氧基，辛氧基，壬氧基，癸氧基，十一烷氧基，十二烷氧基，十三氧烷基，十四烷氧基，十五烷氧基，十六烷氧基，十七烷氧基，十八烷氧基和二十烷氧基。优选例子是甲氧基，乙氧基，正和异丙氧基，正、异和叔丁氧基，1－，2－或3－戊氧基和1－，2－，3－或4－己氧基。

若R_{91}，R_{92}和R_{93}为环烷基，则优选涉及C_5－C_8－环烷基，并特别优选C_5－或C_6－环烷基。一些例子是环丁基，环庚基，环辛基和特别优选环戊基和环己基。取代的环烷基例子是甲基－，二甲基－，三甲基－，甲氧基－，二甲氧基－，三甲氧基－，三氟甲基－，双三氟甲基－和三（三氟甲基）环戊基和环己基。

若R_{91}，R_{92}和R_{93}为环烷氧基，则优选涉及C_5－C_8－环烷氧基，和特别优选C_5－或C_6－环烷氧基。一些例子是环丁氧基，环庚氧基，环辛氧基和特别优选环戊氧基和环己氧基。取代的环烷氧基例子是甲基－，二甲基－，三甲基－，甲氧基－，二甲氧基－，三甲氧基－，三氟甲基－，双三氟甲基－和三（三氟甲基）环戊氧基和环己氧基。

若R_{91}，R_{92}和R_{93}为芳基，则优选涉及C_6－C_{12}－芳基并特别优选苯基或萘基。取代芳基的例子是甲基－，二甲基－，三甲基－，甲氧基－，二甲氧基－，三甲氧基－，三氟甲基－，双三氟甲基－和三（三氟甲基）苯基。

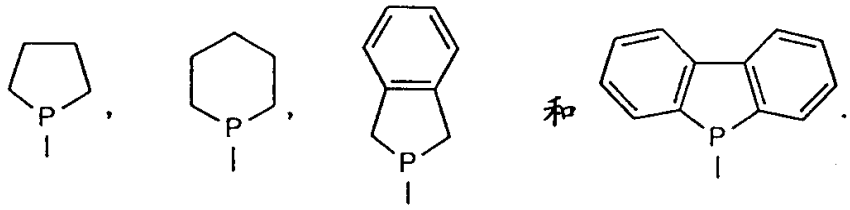
若R_{91}，R_{92}和R_{93}为芳氧基，则优选涉及C_6－C_{12}－芳氧基并特别优选未取代或取代的苯氧基或萘氧基。取代芳氧基的例子是甲基－，二甲基－，三甲基－，甲基异丙基－,异丙基－,二异丙基－,三异丙基－，叔丁基－,甲基叔丁基－,二叔丁基－,三叔丁基－，甲氧基－，二甲氧基－，三甲氧基－，三氟甲基－，双三氟甲基－和三（三氟甲基）苯氧基。

若R_{91}，R_{92}和R_{93}为芳烷基，则优选涉及C_7－C_{13}－芳烷基，其中芳烷基中的亚烷基优选为亚甲基。特别优选的芳烷基是苄基。取代的芳烷基例子是甲基－，二甲基－，三甲基－，甲氧基－，二甲氧基－，三甲氧基－，三氟甲基－，双三氟甲基－和三（三氟甲基）苄基。

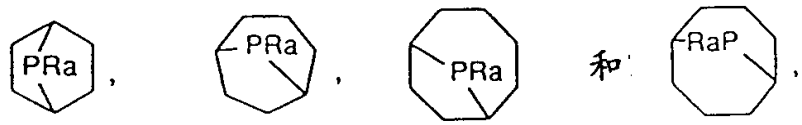
若R_{91}，R_{92}和R_{93}为芳烷氧基，则优选涉及未取代或取代的C_7－C_{13}－芳烷氧基，其中芳烷氧基中的亚烷基优选为亚甲基。特别优选的芳

烷氧基是未取代或取代的苄氧基。取代的芳烷氧基例子是甲基－，二甲基－，三甲基－，甲氧基－，二甲氧基－，三甲氧基－，三氟甲基－，双三氟甲基－和三（三氟甲基）苄氧基。

结合在 P－原子上的、必要时取代的或稠合的四－或五亚甲基的例子是



其他适合的膦是以一个=PRa－基桥接的带有 6 至 8 环碳原子的环脂烃化物（ Cycloaliphate ），例如



式中 Ra 为 C_1－C_6－烷基，环己基，苄基，未取代的或以 1 或 2 个 C_1－C_4－烷基取代的苯基。

Z_1 作为直链的或支链的亚烷基时优选涉及带有优选 2 至 6 个 C－原子的 1，2－亚烷基或 1，3－亚烷基，例如亚乙基，1，2－亚丙基或 1，2－亚丁基。

Z_1 作为亚环烷基的例子是 1，2－和 1，3－亚环戊基和 1，2－或 1，3－亚环己基，Z_1 作为亚杂环烷基的例子是 1，2－和 1，3－吡咯烷，1，2－和 1，3－哌啶，和 1，2－和 1，3－四氢呋喃。

在一优选实施方案中膦配位体相当于式 XXIII，式中 R_{91}，R_{92} 和 R_{93} 相互独立地是 H，C_1－C_6－烷基，未取代的或以 C_1－C_4－烷基取代的环戊基或环己基，或未取代的或以 C_1－C_4－烷基，C_1－C_4－烷氧基或三氟甲基取代的苯基或未取代的或以 C_1－C_4－烷基，C_1－C_4－烷氧基或三氟甲基取代的苄基。式 XXIII 膦配位体特别优选的例子是

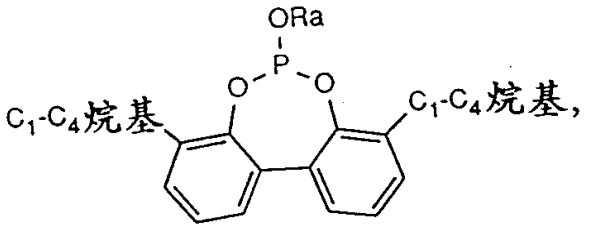
$(C_6H_5)_3P$, $(C_6H_5CH_2)_3P$, $(C_5H_{11})_3P$, $(CH_3)_3P$, $(C_2H_5)_3P$, $(n\text{-}C_3H_7)_3P$, $(i\text{-}C_3H_7)_3P$, $(n\text{-}C_4H_9)_3P$, $(C_6H_5)_2HP$, $(C_6H_5CH_2)_2HP$, $(C_5H_{11})_2HP$, $(C_2H_5)_2HP$, $(n\text{-}C_3H_7)_2HP$, $(i\text{-}C_3H_7)_2HP$, $(n\text{-}C_4H_9)_2HP$, $(C_6H_5)H_2P$, $(n\text{-}C_4H_9)H_2P$, $(C_6H_5CH_2)H_2P$,

$(C_5H_{11})H_2P$, $(CH_3)H_2P$, $(CH_3)_2HP$, $(C_2H_5)H_2P$, $(n\text{-}C_3H_7)H_2P$, $(i\text{-}C_3H_7)H_2P$, PH_3,
$(2\text{-Methyl-}C_6H_4)_3P$, $(3\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)_3P$, $(4\text{-}C_2H_5\text{-}C_6H_4)_3P$, $(4\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)_3P$,
$(2,4\text{-Di-}CH_3\text{-}C_6H_3)_3P$, $(2,6\text{-Di-}CH_3\text{-}C_6H_3)_3P$, $(2\text{-}C_2H_5\text{-}C_6H_4)_3P$, $(3\text{-}C_2H_5\text{-}C_6H_4)_3P$,
$(2\text{-n-}C_3H_7\text{-}C_6H_4)_3P$, $(3\text{-n-}C_3H_7\text{-}C_6H_4)_3P$, $(4\text{-n-}C_3H_7\text{-}C_6H_4)_3P$, $(2\text{-i-}C_3H_7\text{-}C_6H_4)_3P$,
$(3\text{-i-}C_3H_7\text{-}C_6H_4)_3P$, $(4\text{-i-}C_3H_7\text{-}C_6H_4)_3P$, $(2\text{-n-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$, $(3\text{-n-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$,
$(4\text{-n-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$, $(2\text{-i-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$, $(3\text{-i-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$, $(4\text{-i-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$,
$(2\text{-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$, $(3\text{-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$, $(4\text{-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_4)_3P$, $(2\text{-}CH_3\text{-6-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3)_3P$,
$(3\text{-}CH_3\text{-6-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3)_3P$, $(3\text{-}CH_3\text{-6-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3)_3P$, $(2,6\text{-Di-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3)_3P$,
$(2,3\text{-Di-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3)_3P$, $(C_6H_{11})_3P$, $(C_6H_{11})_2HP$, $(C_5H_9)P$, $(C_5H_9)_2HP$ 和
$(2,4\text{-Di-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3)_3P$.

在另一优选实施方案中膦配位体相当于式 XXIII，式中 R_{91}，R_{92} 和 R_{93} 相互独立地是 H，C_1 - C_6 - 烷氧基，未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基取代的环戊氧基或环己氧基，或未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基，C_1 - C_4 - 烷氧基或三氟甲基取代的苯氧基或未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基，C_1 - C_4 - 烷基 C_1 - C_4 - 烷氧基或三氟甲基取代的苄氧基。

亚磷酸酯的例子是 $(CH_3O)_3P$, $(C_2H_5O)_3P$, $(n\text{-}C_3H_7O)_3P$, $(i\text{-}C_3H_7O)_3P$,
$(n\text{-}C_4H_9O)_3P$, $(i\text{-}C_4H_9O)_3P$, $(t\text{-}C_4H_9O)_3P$, $(C_6H_5O)_3P$, $(3\text{-}CH_3\text{-6-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3O)_3P$,
$(2\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(3\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(4\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(2,4\text{-Di-}CH_3\text{-}C_6H_3O)_3P$,
$(2,6\text{-Di-}CH_3\text{-}C_6H_3O)_3P$, $(2\text{-}C_2H_5\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(3\text{-}C_2H_5\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(4\text{-}C_2H_5\text{-}C_6H_4O)_3P$,
$(2\text{-n-}C_3H_7\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(3\text{-n-}C_3H_7\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(4\text{-n-}C_3H_7\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(2\text{-i-}C_3H_7\text{-}C_6H_4O)_3P$,
$(3\text{-i-}C_3H_7\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(4\text{-i-}C_3H_7\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(2\text{-n-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(3\text{-n-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$,
$(4\text{-n-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(2\text{-i-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(3\text{-i-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(4\text{-i-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$,
$(2\text{-}CH_3\text{-6-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3O)_3P$, $(2,3\text{-Di-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3O)_3P$, $((2,6\text{-Di-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3O)_3P$,
$3\text{-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(3\text{-}CH_3\text{-6-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3O)_3P$, $(2,4\text{-Di-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_3O)_3P$,
$(4\text{-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$, $(2\text{-t-}C_4H_9\text{-}C_6H_4O)_3P$,

和下式的亚磷酸酯



式中 R_a 为 C_1 - C_6 烷基，环己基，苄基，未取代的或以 1 或 2 个 C_1 - C_4 烷基取代的苯基。

特别优选的膦是三异丙膦，三叔丁膦，三环戊基膦和三环己基膦。

称作本发明应用的钌－和锇化合物的配位体的有有机的或无机的化合物，原子或离子，它们配位在一金属中心上。

光不稳定的配位体和非光不稳定的配位体（也称为强配位体）的含义和优选情况是以前提到过的。

在一优选实施方案中本发明应用的Ru－和Os－催化剂只含有光不稳定的配位体，膦基和用于电荷平衡的阴离子。完全特别优选的催化剂是，它含有一作为光不稳定的配位体的芳基，一个叔膦基和用于平衡电荷的一或二价的阴离子。

适合的有机或无机酸的阴离子例如是氢阴离子（$H^{\ominus}$），卤离子（例如$F^{\ominus}$，$Cl^{\ominus}$，$Br^{\ominus}$和$I^{\ominus}$），含氧酸的阴离子，和$BF^{\ominus}$，$PF_6^{\ominus}$，$SbF^{\ominus}$或$AsF^{\ominus}$。应提及，前面提到过的环戊二烯基是配位体和阴离子。

另外的适合的阴离子是C_1－C_{12}－，优选C_1－C_6－并特别优选C_1－C_4－醇盐，它特别是支链的，例如相当于式$R_XR_YR_ZC$－$O^{\ominus}$，式中R_X是H或C_1－C_{10}－烷基，R_Y是C_1－C_{10}－烷基和R_Z是C_1－C_{10}－烷基或苯基，并R_X，R_Y和R_Z的C－原子总和为11。其例子特别是异丙氧基和叔丁氧基。

其他的适合的阴离子是C_3－C_{18}－，优选C_5－C_{14}－和特别优选C_5－C_{12}－乙炔化物，它可相当于Rw－C≡$C^{\ominus}$，式中Rw为C_1－C_{16}烷基，优选α－支链的C_3－C_{12}－烷基，例如式RxRyRzC－，或是未取代的或以1至3个C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的苯基或苄基。一些例子是异丙基－，异和叔丁基－，苯基－，苄基－，2－甲基－，2，6－二甲基－，2－异丙基－，2－异丙基－6－甲基－，2－叔丁基－，2，6－二叔丁基－和2－甲基－6－叔丁基苯基乙炔化物。

含氧酸阴离子的含义和优选情况是以前已提到过的。

特别优选的是$H^{\ominus}$，$F^{\ominus}$，$Cl^{\ominus}$，$Br^{\ominus}$，$BF_4^{\ominus}$，$PF_6^{\ominus}$，$SbF_6^{\ominus}$，$AsF_6^{\ominus}$，$CF_3SO_3^{\ominus}$，C_6H_5－$SO_3^{\ominus}$，4－甲基－C_6H_5－$SO_3^{\ominus}$，2，6－二甲基－C_6H_5－$SO_3^{\ominus}$，2，4，6－三甲基－C_6H_5－$SO_3^{\ominus}$和4－CF_3－C_6H_5－$SO_3^{\ominus}$以及环戊二烯基（$Cp^{\ominus}$）。

非光不稳定的配位体总数取决于膦基的总数，非光不稳定配位体的

大小和光不稳定配位体的总数。

在一优选实施方案中钌－和锇化合物特别优选相当于式 XXIV 至 XXIVf 中的一个

$R_{97}L_8Me^{2+}(Z^{n-})_{2/n}$ (XXIV),

$R_{97}L_9L_{10}Me^{2+}(Z^{n-})_{2/n}$ (XXIVa),

$(R_{97})_2L_9Me^{2+}(Z^{n-})_{2/n}$ (XXIVb),

$(R_{97})_3L_9Me^{2+}(Z^{n-})_{2/n}$ (XXIVc),

$R_{97}L_8L_9Me^{2+}(Z^{n-})_{2/n}$ (XXIVd),

$R_{97}L_9L_9Me^{2+}(Z^{n-})_{2/n}$ (XXIVe),

$R_{97}L_8L_{10}Me^{2+}(Z^{n-})_{2/n}$ (XXIVf),

式中

R_{97} 是式 XXIII 或 XXIIIa 的叔膦;

Me 为 Ru 或 Os;

n 为 1， 2 或 3;

Z 是无机的或有机的酸的阴离子;

（ a ） L_8 为芳烃－或杂芳烃配位体;

（ b ） L_9 是一与 L_8 不同的一价光不稳定的配位体; 并

（ c ） L_{10} 为一个一价非光不稳定的配位体。

对 R_{97}， L_8， L_9 和 L_{10} 适用前面对各个含义陈述过的优选情况。

在式 XXIV 至 XXIVf 中 n 优选为 1 或 2 并特别优选为 1 。对 R_{97} 适用对式 XXIII 膦配位体陈述过的优选情况，特别是涉及叔膦。

在本发明方法中最优选使用式 XXV 至 XXVf 中钌－和锇化合物的一个，

$(R_{94}R_{95}R_{96}P)L_8Me^{2+}(Z^{1-})_2$ (XXV),

$(R_{94}R_{95}R_{96}P)_2L_9Me^{2+}(Z^{1-})_2$ (XXVa),

$(R_{94}R_{95}R_{96}P)L_9L_{10}Me^{2+}(Z^{1-})_2$ (XXVb),

$(R_{94}R_{95}R_{96}P)_3L_9Me^{2+}(Z^{1-})_2$ (XXVc),

$(R_{94}R_{95}R_{96}P)L_9L_9Me^{2+}(Z^{1-})_2$ (XXVd),

$(R_{94}R_{95}R_{96}P)L_8L_{10}Me^{2+}(Z^{1-})_2$ (XXVe),

$(R_{94}R_{95}R_{96}P)L_8(L_9)_mMe^{2+}(Z^{1-})_2$ (XXVf),

式中

Me 为 Ru 或 Os；

Z 在式 XXV 至 XXVe 中为 $H^{\ominus}$，环戊二烯基，$Cl^{\ominus}$，$Br^{\ominus}$，$BF_4^{\ominus}$，$PF_6^{\ominus}$，$SbF_6^{\ominus}$，$AsF_6^{\ominus}$，$CF_3SO_3^{\ominus}$，$C_6H_5-SO_3^{\ominus}$，4－甲基－$C_6H_5-SO_3^{\ominus}$，3，5－二甲基－$C_6H_5-SO_3^{\ominus}$，2，4，6－三甲基－$C_6H_5-SO_3^{\ominus}$和 4－$CF_3-C_6H_5-SO_3^{\ominus}$和在式 XXVf 中为 $H^{\ominus}$，环戊二烯基，$BF_4^{\ominus}$，$PF_6^{\ominus}$，$SbF_6^{\ominus}$，$AsF_6^{\ominus}$，$CF_3SO_3^{\ominus}$，$C_6H_5-SO_3^{\ominus}$，4－甲基－$C_6H_5-SO_3^{\ominus}$，2，6－二甲基－$C_6H_5-SO_3^{\ominus}$，2，4，6－三甲基－$C_6H_5-SO_3^{\ominus}$或 4－$CF_3-C_6H_5-SO_3^{\ominus}$；

R_{94}，R_{95}和 R_{96}相互独立地是 C_1-C_6－烷基，未取代的或以 1 至 3 个 C_1-C_4－烷基取代的环戊基或环己基或环戊氧基或环己氧基，或未取代的或以 1 至 3 个 C_1-C_4－烷基取代的苯基或苄基或苯氧基或苄氧基；

L_8是未取代的或以 1 至 3 个 C_1-C_4－烷基，C_1-C_4－烷氧基，－OH，－F 或 Cl 取代的 C_6-C_{16}－芳烃或 C_5-C_{16}－杂芳烃；

L_9是 C_1-C_6－烷基－CN，苯基氰或苄基氰；并

L_{10}是 H_2O 或 C_1-C_6－链烷醇。

优选的芳烃和杂芳烃是苯，甲苯，二甲苯，三甲基苯，萘，联苯，蒽，芘，芴，菲，苊，蔻，荧蒽，呋喃，噻吩，吡咯，吡啶，γ－吡喃，γ－噻喃，嘧啶，吡嗪，吲哚，古马隆，硫茚，咔唑，氧芴，硫芴，吡唑，咪唑，苯并咪唑，噁唑，噻唑，异噁唑，异噻唑，喹啉，异喹啉，吖啶，苯并吡喃，吩嗪，吩噁嗪，吩噻嗪，三嗪，噻蒽和噁吟。较优选的芳烃和杂芳烃是苯，萘，枯烯，噻吩和苯并噻吩。最优选的芳烃是苯或用 C_1-C_4－烷基取代的苯例如甲苯，二甲苯，异丙基苯，叔－丁基苯或枯烯

和杂芳烃优选是噻吩。

当在溶剂中进行制备钌－和锇催化剂时，溶剂可在金属原子上配位，例如链烷醇，因此可形成溶剂化的 Ru/Os －阳离子络合物，该络合物一起包括在按照本发明的使用范围内。

按照发明应用的钌－和锇化合物的一些例子是（ Tos 为甲苯磺酸根和 Cumen 为枯烯）：$(C_6H_{11})_2HPRu(p\text{-Cumen})Cl_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})Br_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})ClF$, $(C_6H_{11})_3PRu(C_6H_6)(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(CH_3\text{-}C_6H_5)(Tos)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(i\text{-}C_3H_7\text{-}C_6H_5)(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu($ 萘 $)(Tos)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu($ 联苯 $)(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu($ 蒽 $)(Tos)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(C_{10}H_8)(Tos)_2$, $(i\text{-}C_3H_7)_3PRu(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(CH_3)_3PRu(p\text{-Cumen})Cl_2$,
$(n\text{-}C_4H_9)_3PRu(p\text{-Cumen})Cl_2$, $[(C_6H_{11})_3P]_2Ru(CH_3\text{-CN})(Tos)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(CH_3\text{-CN})(C_2H_5\text{-OH})(Tos)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(CH_3\text{-CN})_2(PF_6)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(CH_3\text{-CN})_2(Tos)_2$, $(n\text{-}C_4H_9)_3PRu(p\text{-Cumen})(CH_3\text{-CN})_2(Tos)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(CH_3CN)Cl_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(CH_3\text{-CN})_2Cl_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(C_2H_5OH)(BF_4)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(C_2H_5OH)_2(BF_4)_2$,
$(C_6H_{11})_3PRu(p\text{-Cumen})(C_2H_5OH)_2(PF_6)_2$, $(C_6H_{11})_3PRu\ (C_6H_6)(C_2H_5OH)_2(Tos)_2$,
$(C_6H_{11})_3POs(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(i\text{-}C_3H_7)_3POs(p\text{-Cumen})Cl_2$, $(CH_3)_3POs(p\text{-Cumen})Cl_2$,
$(C_6H_5)_3POs(p\text{-Cumen})Cl_2$, $[(C_6H_{11})_3P]_3Ru(p\text{-Cumen})Cl_2$ 和
$RuCl_2(p\text{-Cumen})[(C_6H_{11})_2PCH_2CH_2P(C_6H_{11})_2]$.

本发明应用的钌－和锇化合物是已知的或按已知的或类似的方法从金属卤化物（例如 MeX_3 或〔 Me 芳烃 X_2 〕$_2$）出发并与膦和配位体形成剂（ Ligandenbildner ）反应可制得。

7. 另外的适合的单组分催化剂是二价阳离子的带有一个金属原子的钌－或锇化合物，其上结合了 1 至 3 个若为钌化合物时带有对立体要求严格的取代基的叔膦配位体，必要时非光不稳定的中性配位体和用于电荷平衡的阴离子，条件为，在钌（三苯基膦）二卤化物或－氢化物－卤化物中苯基是以 C_1 － C_{18} －烷基， C_1 － C_{18} －卤代烷基或 C_1 － C_{18} －烷氧基取代的。

钌－和锇化合物优选含有 2 或 3 个叔膦基。在发明范围内对膦基理解为叔膦和亚磷酸酯。附加的非光不稳定的中性配位体的数目一方面取

决于膦和亚磷酸酯配位体的数目和另一方面取决于中性配位体的价，一价或两价的中性配位体是优选的。

在一优选的实施方案中本发明应用的二价阳离子的钌－和锇化合物含有 3 个膦基或亚磷酸酯基和用于电荷平衡的二个一价阴离子；或 3 个膦基或亚磷酸酯基，二个一价的或一个二价的非光不稳定的中性配位体和用于电荷平衡的二个一价阴离子；或 2 个膦基或亚磷酸酯基，一个单阴离子的，附加一价的非光不稳定的中性配位体和用于电荷平衡的一个一价阴离子。

非光不稳定的配位体（又名强配位的配位体）的含义和优选情况是前面已提到过的。

对立体要求严格的取代基在发明的范围内理解为：取代基立体地屏蔽钌－和锇原子。因此出乎预料地发现，在膦和亚磷酸酯配位体钌化合物中作为取代基的直链烷基对张紧的环烯烃换位聚合表明没有一点热活性。另外也观察到，在锇化合物时在膦和亚磷酸酯配位体中作为取代基的直链烷基对张紧的环烯烃换位聚合具有优异的热催化活性；但对锇化合物来说优选也使用带有立体要求严格取代基的膦和亚磷酸酯配位体。另外也发现，在钌－二卤化物和钌－氢化物－卤化物的情况下三苯基膦配位体的立体屏蔽是不够的并这种催化剂对张紧的环烯烃换位聚合只具有一般的催化活性。若叔膦基含有以烷基或烷氧基取代的苯基时，催化活性可出乎意料的有很大提高。

膦配位体的含义和优选情况是以前提到过的。R_{91}，R_{92}和R_{93}作为烷基特别优选涉及α－支链的烷基，例如式－$CR_bR_cR_d$，式中R_b是 H 或 C_1－C_{12}－烷基，R_c是 C_1－C_{12}－烷基，和R_d是 C_1－C_{12}－烷基或未取代的或以 C_1－C_4－烷基或 C_1－C_4－烷氧基取代的苯基，并在基－$CR_bR_cR_d$中的 C－原子总和为 3 至 18。烷基的例子是异丙基，异和叔丁基，1－甲基或 1，1－二甲基丙－1－基，1－甲基或 1，1－二甲基丁－1－基，1－甲基或 1，1－二甲基戊－1－基，1－甲基或 1，1－二甲基己－1－基，1－甲基或 1，1－二甲基庚－1－基，1－甲基或 1，1－二甲基辛－1－基，1－甲基或 1，1－二甲基壬－1－基，1－甲基或 1，1－二甲基癸－1－基，1－甲基或 1，1－二甲

基十一－1－基，1－甲基或1，1－二甲基十二－1－基，1－甲基或1，1－二甲基十三－1－基，1－甲基或1，1－二甲基十四－1－基，1－甲基或1，1－二甲基十五－1－基，1－甲基或1，1－二甲基十六－1－基，1－甲基十七－1－基，苯基－二甲基－甲基。优选例子是异丙基，异和叔丁基。

在所用的锑化合物中，R_{91}，R_{92}和R_{93}也可以是有1－18，优选1－12，更优选1－8，和特别优选1－6个C原子的直链烷基，例如甲基，乙基，正丙基，正丁基，正戊基，正己基，正庚基和正辛基。

R_{91}，R_{92}和R_{93}作为烷氧基含有3－12，优选3－8，和特别优选3－6个C原子。特别优选涉及α－支链的烷氧基，例如式－$OCR_bR_cR_d$，式中R_b是H或C_1－C_{12}－烷基，R_c是C_1－C_{12}－烷基，和R_d是C_1－C_{12}－烷基或未取代的或以C_1－C_4－烷基或C_1－C_4－烷氧基取代的苯基，并在基－$CR_bR_cR_d$中的C－原子总和为3至18。烷氧基的例子是异丙氧基，异和叔丁氧基，1－甲基或1，1－二甲基丙－1－氧基，1－甲基或1，1－二甲基丁－1－氧基，1－甲基或1，1－二甲基戊－1－氧基，1－甲基或1，1－二甲基己－1－氧基，1－甲基或1，1－二甲基庚－1－氧基，1－甲基或1，1－二甲基辛－1－氧基，1－甲基或1，1－二甲基壬－1－氧基，1－甲基或1，1－二甲基癸－1－氧基，1－甲基或1，1－二甲基十一－1－氧基，1－甲基或1，1－二甲基十二－1－氧基，1－甲基或1，1－二甲基十三－1－氧基，1－甲基或1，1－二甲基十四－1－氧基，1－甲基或1，1－二甲基十五－1－氧基，1－甲基或1，1－二甲基十六－1－氧基，1－甲基十七－1－氧基，苯基－二甲基－甲基。优选例子是异丙氧基，异和叔丁氧基。

在使用锑化合物情况下R_{91}，R_{92}和R_{93}也可以是带有1至18，优选1至12，较优选1至8，和特别优选1至6个C－原子的直链烷氧基，例如甲氧基，乙氧基，正丙氧基，正丁氧基，正戊氧基，正己氧基，正庚氧基和正辛氧基。

若R_{91}，R_{92}和R_{93}是环烷基，则优选涉及C_5－C_8环烷基，和特别优选C_5或C_6环烷基。一些例子是环丁基，环庚基，环辛基和特别是环

戊基和环己基，它们优选是未取代的或以 1 - 3 个烷基，卤烷基或烷氧基取代的。

若 R_{91}， R_{92} 和 R_{93} 是环烷氧基，则优选涉及 C_5 - C_8 环烷氧基，和特别优选 C_5 或 C_6 环烷氧基。一些例子是环丁氧基，环庚氧基，环辛氧基和特别是环戊氧基和环己氧基，它们优选是未取代的或以 1 - 3 个烷基，卤烷基或烷氧基取代的。

在一优选的实施方案中膦配位体相当于式 XXIII，式中 R_{91}， R_{92} 和 R_{93} 相互独立地是α - 支链的 C_3 - C_8 - 烷基，未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基取代的环戊基或环己基，或未取代的或以 C_1 - C_4 - 烷基，C_1 - C_4 - 烷基 C_1 - C_4 - 烷氧基或三氟甲基取代的苯基。式 XXIII 膦配位体特别优选的例子是（C_6H_5）$_3$P，（C_5H_9）$_3$P，（C_6H_{11}）$_3$P，（i - C_3H_7）$_3$P，（i - C_4H_9）$_3$P，（t - C_4H_9）$_3$P，〔C_2H_5 - CH（CH_3）〕$_3$P，〔C_2H_5 - C（CH_3）$_2$〕$_3$P，（2 - 甲基苯基）$_3$P，（2，3 - 二甲基苯基）$_3$P，（2，4 - 二甲基苯基）$_3$P，（2，6 - 二甲基苯基）$_3$P，（2 - 甲基 - 4 - 异丙基苯基）$_3$P，（2 - 甲基 - 3 - 异丙基苯基）$_3$P，（2 - 甲基 - 5 - 异丙基苯基）$_3$P，（2，4 - 二 - 叔丁基苯基）$_3$P，（2 - 甲基 - 6 - 异丙基苯基）$_3$P，（2 - 甲基 - 3 - 叔丁基苯基）$_3$P，（2，5 - 二 - 叔丁基苯基）$_3$P，（2 - 甲基 - 4 - 叔丁基苯基）$_3$P，（2 - 甲基 - 5 - 异丁基苯基）$_3$P，（2，3 - 二 - 叔丁基苯基）$_3$P 和（2，6 - 二 - 叔丁基苯基）$_3$P。

在另一优选实施方案中，亚磷酸酯配位体相当于式 XXIII，式中 R_{91}， R_{92} 和 R_{93} 相互独立为α - 支链的 C_3 - C_8 烷氧基，未取代的或以 C_1 - C_4 烷基取代的环戊氧基或环己氧基，或未取代的或以 C_1 - C_4 烷基，C_1 - C_4 烷氧基或三氟甲基取代的苯氧基。亚磷酸酯的例子前面已说明。

适合阴离子的例子和优选情况是以前提到的。

在一优选的实施方案中钌 - 和锇化合物特别优选相当于式 XXVI，XXVIa， XXVIb， XXVIc 或 XXVId

$$Me^{2\oplus}(L_{11})_2(L_{12})(Y_1^{\ominus})_2 \qquad (XXVI),$$

$$Me^{2\oplus}(L_{11})_3(Y_1^{\ominus})_2 \qquad (XXVIa),$$

$Me^{2\oplus}(L_{11})_2L_{13}(Y_1^{\ominus})$ (XXVIb),

$Me^{2\oplus}(L_{11})_3L_{14}(Y_1^{\ominus})_2$ (XXVIc),

$Me^{2\oplus}L_{11}(L_{12})_3(Y_1^{\ominus})_2$ (XXVId),

式中

Me 为 Ru 或 Os；

Y_1 为一元酸的阴离子；

L_{11} 是式 XXIII 或 XXIIIa 的膦，

L_{12} 为一中性配位体；

L_{13} 是未取代的或以 C_1 - C_4 烷基取代的环戊二烯基；并

L_{14} 为 CO。

对 L_{11}，L_{12}，L_{13} 和 Y_1 的各个含义适用前面的优选情况。

在一特别优选的实施方案中式 XXVI 中 L_{12} 为一 C_1 - C_4 - 链烷醇，式 XXVIb 中 Y_1 为 Cl 或 Br，式 XXVIc 中 Y_1 为 H，和式 XXVI 至 XXVIc 中 L_{11} 为三 - 异丙基膦，三环己基膦，三苯基膦或在苯基中以 1 至 3 个 C_1 - C_4 - 烷基取代的三苯基膦。

按本发明所用钌和锇化合物的一些例子是[（C_6H_{11}）$_3$P]$_2$Ru（CH_3OH）$_2$（Tos）$_2$，[（C_6H_{11}）$_3$P]$_2$RuCl$_2$ 和[（C_6H_{11}）$_3$P]$_3$Ru（CH_3OH）$_2$。

本发明应用的钌 - 和锇化合物是已知的或按已知的或类似的方法从金属卤化物（例如 MeX_3，〔Me（二烯烃）X_2〕$_2$ 或〔Me 芳烃 X_2〕$_2$）出发并与膦和配位体形成剂反应制得。

本发明的组合物意外地是贮存稳定的并可作为这样的物质进行市售。但也可在加工前将各个组分混合在一起。在使用对空气和/或潮气敏感的催化剂时建议在隔绝空气和潮气下进行贮存。因为新的交联原则不是基于自由基、阴离子和阳离子反应，所以在空气中进行聚合时实际上未观察到反应中断或变慢，这在加工中提供了很大的优点，例如不需要耗费保护装置。一个更大的意外的优点是在低分子量的液体聚合物情况下或含有反应活性的作为共聚单体能用于换位聚合的张紧的环烯烃的溶

液情况下 使用无溶剂体系的可能性。

本发明的另一主题是通过换位聚合制备交联聚合物的方法，其特征为，将由（a）和（b）形成的组合物，

（a）催化剂量的用于换位聚合的单组分催化剂和

（b）至少一种单独的或与张紧的环烯烃形成混合物的含有结合在聚合物主链中的张紧的亚环烯烃基的聚合物，

（c）通过加热聚合，

（d）通过辐射聚合，

（e）通过加热和辐射聚合，

（f）通过短时间加热而活化单组分催化剂并通过辐射结束聚合，或

（g）通过短时间辐射而活化单组分催化剂并通过加热结束聚合。

加热可以是温度为 50 至 300 ℃，优选 60 至 250 ℃，特别优选 60 至 200 ℃，并特别优选 60 至 150 ℃。聚合时间主要取决于催化剂活性并时间可从数秒钟至几分钟和几个小时。

本发明方法不需要在整个反应期保持反应混合物的辐射。若光化学已一次引发聚合反应，则继续的反应过程本身在黑暗中独立地进行。有利的方式是，进行辐射用的光波长在 50nm 至 1000nm 的范围，优选在 200nm 至 500nm 范围和特别优选在 UV－范围。辐射时间取决于光源类别。作为辐射源适合的例如是太阳，激光源，X－射线源和特别是紫外辐射源。本发明优选用 UV－激光或 UV－灯。催化剂的辐射不仅可在单体加入前，加入过程中而且也可在加入以后进行。

适合的辐射时间是从 1 秒钟直至数小时，尤其是几分钟直至几小时。单体和催化剂的加入顺序不是关键的。单体不仅可先放好而且也可在催化剂加入后加入。同样催化剂可提前辐射并接着加入单体。另外也可辐射含有催化剂和单体的溶液。

本发明方法在使用光活性催化剂情况下优选在室温至稍高的温度下进行。在这种情况下温度增高主要用于提高反应速度。因此在为加速反应选择的温度下也可主要是发生光聚合。但应提到，催化剂通过充足的辐射或升高温度可转化成热活化催化剂。此外应注意，一些催化剂既可以热引发也可以辐射引发换位聚合。

特别地本发明方法优选在温度从－ 20 至＋ 110 ℃在辐射情况下进行，特别优选20 至 80 ℃.

辐射时间主要取决于所希望的反应进行. 若要只通过辐射引发聚合并通过加热结束聚合时，例如就选择短时间的辐射. 短时间是指辐射时间直至 60 秒，优选 5 至 60 秒和特别优选 10 至 40 秒. 若聚合主要是在辐射下进行并最终的聚合只通过后加温结束时，例如就选择较长的辐射时间.

本发明方法的完全独特的和出乎预料的优点在于，使用的单组分催化剂在辐射后起热催化剂的作用. 由此出现这种可能性，在一短暂辐射后通过输入热量使聚合继续下去和结束，这在制备模制体或涂层的不同领域中提供了经济上的和技术上的优越性.

本发明的另一主题是由一单独的或与张紧的环烯烃形成混合物的含有结合在聚合物主链中的张紧的亚环烯烃基的聚合物形成的交联的换位聚合物.

本发明的另一主题是由含（ a ）和（ b ）的组合物用单组分催化剂交联的换位聚合物，（ a ）催化剂量的用于换位聚合的单组分催化剂和（ b ）至少一种单独或与张紧的环烯烃形成混合物的具有结合在聚合物主链中的张紧的亚环烯烃基的聚合物.

用本发明方法可制备用于切削加工制成型体的材料或直接制造各类型体，以及涂层和浮雕图案（ Reliefabbildung ）. 本发明的一个主题还是由本发明的组合物的交联的换位聚合物形成的成型体.

根据所用单体的情况按本发明制备的聚合物可具有很不同的性能. 一些聚合物的特色为具有很高的氧渗透性，低的介电常数，好的热稳定性和微量的吸水性. 另一些则有突出的光学性能例如高透明度和低折射率. 另外特别应强调的是很低的收缩. 因此它们可用在很不同的技术领域.

本发明组合物作为在载体材料的表面上的涂层其特色为有很高的粘附强度. 另外被涂的材料有很高的表面平滑光泽度的特色. 在好的机械性能方面特别应强调的是微量的收缩和高的冲击韧性，还有热稳定性. 另外应提到在模型中加工时容易脱模性和高的溶剂稳定性.

这些聚合物适于制作医疗仪器，植入物或接触透镜；制作电子结构构件；作为油漆粘结剂；作为模型制作的可光致硬化的组合物或作为粘结具有低表面能的基质的粘结物（此类基质例如聚四氟乙烯，聚乙烯，聚丙烯，硅橡胶），以及作为在立体平板印刷术中的可光聚合的组合物。本发明的组合物也可用于通过光聚合制作油漆，其中一方面可使用清的（透明的）并乃至染色的组合物。不仅可用白颜料而且也可用彩色颜料。

本发明可光硬化的组合物特别适合制作保护层和浮雕图案。本发明另外的一个主题是本发明的一个在载体物质上制备被涂物质或浮雕图案的方案，其中使本发明组合物和必要时溶剂作为涂层涂在载体上，例如通过浸渍－，涂抹－，浇注－，辊压－，刮浆板－或离心浇注方法，必要时除去溶剂，并辐射或加热涂层使聚合，或通过一光掩膜辐射涂层并接着用溶剂除去未辐射的部分。此后还可接着退火。用这种方法能使基质表面改性或受到保护，或例如可制作印刷线路，印刷板或印花辊筒。在制作印刷线路时本发明组合物也可用作焊接终止漆（Lötstopplacke）。其他的应用可能性是制作丝网印刷掩膜，用作胶版印刷，丝网印刷和橡胶版轮转印刷的可辐射硬化的印色。由于有高的粘附性和低的吸水率，载体物质上的保护层特别适合用于腐蚀防护。

另外本发明的主题是一被涂覆的载体物质，其特征是，在基质上涂上一由本发明组合物构成的涂层。

同样地本发明的主题是一被涂覆的基质，该基质具有一由本发明组合物形成的已硬化的涂层。既使涉及的是纯的烃聚合物，这种在金属表面上极高的层粘附强度也应特别加以强调。

适合的载体物质例如是这些：玻璃、矿物，陶瓷，塑料，木材，半金属，金属，金属氧化物和金属氮化物。层厚主要取决于所要的用途并例如可为 0.1 至 1000μm，优选 0.5 至 500μm，特别优选 1 至 100μm。被涂的物质具有高的粘附强度和好的热和机械性能的特色。

制备本发明的被涂的物质可按已知的方法例如涂抹，刮浆板，浇注如吊挂浇注或离心浇注进行。

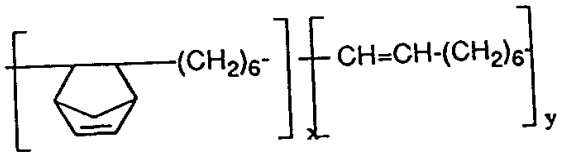
本发明的组合物也可用作热的或利用辐射可硬化的胶粘剂用于牢固粘结不同的物质，与此同时可取得优异的抗剥落强度。

本发明的组合物除了高的粘附强度，突出的加工性，好的表面性能（光洁，有光泽），高交联密度和对溶剂和其他液体的稳定性之外，特别还具有很好的物理－机械性能例如高温稳定性，抗断强度和抗弯强度和冲击韧性和突出的电性能例如低的表面电压和表面电荷（很低的∈－和tanδ －值）。另外必须提到高的氧渗透性和低的吸水性。只由碳和氢构成的聚合物对生态环境是特别有价值的，因为它们例如通过热裂解被燃烧或者更确切地说不形成有害副产物。这些聚合物由于其优异的电性能特别适用于电子和电气领域尤其作为绝缘材料（例如线圈密封件）。

下面的实施例更详细地说明本发明。

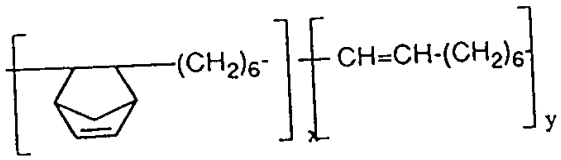
A)在聚合物主链中含有张紧的环烯烃环的聚合物的制备

实施例 A1：制备



55.1g(0.5mol) Vestenamer® 6213（换位聚合的环辛烯，Huls AG）溶于 200ml 甲苯，与 33.05g(0.25mol)二环戊二烯混合并在高压釜中加热 190 ℃ 8 小时。这时二环戊二烯裂解成环戊二烯，后者与 Vestenamer 反应形成降冰片烯基团。随后将反应混合物在搅拌下倾入甲醇/ 丙酮（1：1）中，过滤出生成的聚合物并接着干燥。收率 50.4g(76%)。元素分析，%计算值（测定值）：C88.57(88.38)，H 11.43（11.60）。^{1}H－NMR 检测表明，Vestenamer 中 35 % 的双键转化成了降冰片烯单元（x=0.35 和 y=0.65）。Mn = 8500g/mol；Mw = 170000g/mol，在四氢呋喃中用聚苯乙烯标准通过凝胶渗透色谱法测定。

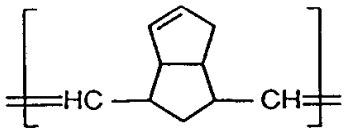
实施例 A2：制备



55.1g(0.5mol) Vestenamer® L3000（换位聚合的低分子量环辛烯，Huls Ag,Mare）无溶剂与 33.5g(0.25mol)二环戊二烯混合并在高压釜中加热至 190 ℃ 8 小时。反应混合物的处理和分析检测类似于实施例 A1。收率 47.5g(77%)。元素分析，%计算值（测定值）：C 88.57(88.54)，H 11.43(11.32)。

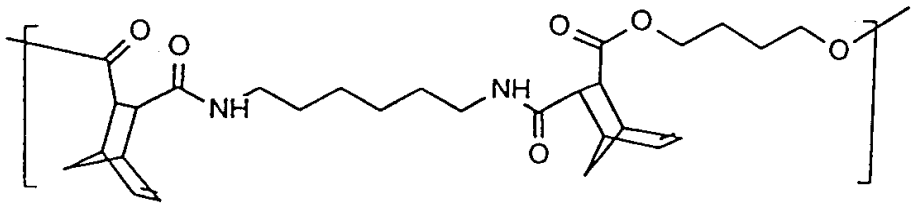
^1H - NMR检测表明，Vestenamer中28 %的双键转化为降冰片烯单元（x=0.28和y=0.72）。Mn=500g/mol；Mw=500g/mol。

实施例A3：制备有如下结构单元的线性聚二环戊二烯



在150ml甲苯中溶入0.25g[$W(N\text{-}C_6H_5)(CH_2Si(CH_3)_3)_2(OC(CH_3)_3)Cl$]并加入30ml干燥的二环戊二烯。以带IR-水过滤器的1000W氙灯距离1米远辐射30分钟。然后与1ml苯甲醛混合并于室温下再搅拌1小时。反应混合物滴入1.5l甲醇中，滤出生成的聚合物并在真空中室温干燥。粗产物收率为22.6g。粗产物与甲苯混合并在室温下搅拌3天。对混合物离心和倾析甲苯溶液，随后拌入1.5l甲醇中。滤出生成的白色聚合物并在真空干燥。聚合物收率为5.62g（19 %）。聚合物在甲苯中有很好的溶解性。

实施例A4：制备

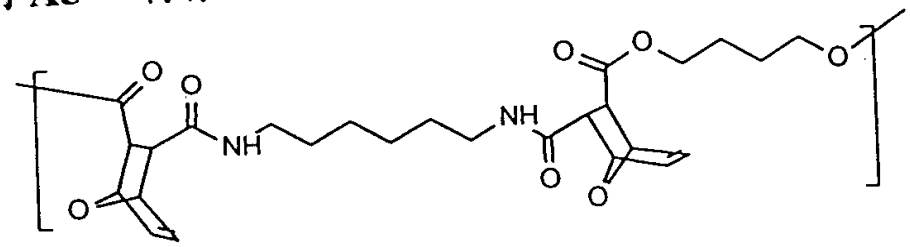


（a）15.0g(0.091mol)降冰片烯-1，2-二羧酸酐在80 ℃溶入200ml甲苯中。搅拌下滴入5.29g(0.0455mol)1，6-二氨基己烷于50ml甲苯中的溶液。在80 ℃ 30分钟后冷却和过滤。粉碎残余物和在高真空中在40 ℃干燥24小时。收率：16.5g(81.6%)。熔点：164 ℃；IR（KBr）：γ（C=O）：1635cm^{-1}（酰胺）和1695cm^{-1}（羧酸）；^1H - NMR（DMSO - d_6）：其中（u.a.）5.92-6.16ppm：降冰片烯单元的4烯烃-H；元素分析（$C_{24}H_{32}N_2O_6$）：计算值：C64.85;H7.26;N6.30；测定值：C66.64;H8.34;N7.22

（b）1.0g(11mmol)1，4-丁二醇和7.84g(11mmol)在（a）中得到的产物溶于50ml二甲基甲酰胺中。在N_2气氛下和搅拌下分批加入4.54g(22mmol)二环己基碳化二亚胺并加热至50 ℃ 14小时。冷却后过

滤，滤液加入 1l 水中．过滤和干燥后得到标题化合物．收率：4.2g(84%);GPC(THF,PS 标准)：Mn=5100g/mol；Mw=13000g/mol；元素分析（$C_{28}H_{38}N_2O_6$）$_n$：计算值：C67.44;H7.68;N5.62;测定值：C66.88;H7.70;N5.87；可溶入 DMSO，DMF，$CHCl_3$，THF，二噁烷

实施例 A5：制备



（a）15.0g(0.090mol)7－氧杂－降冰片烯－1，2－二羧酸酐在 60℃溶入 135ml 二噁烷中．搅拌下滴入 5.23g(0.045mol)1，6－二氨基己烷于 50ml 甲苯中的溶液。在 60℃ 30 分钟后冷却和过滤。粉碎残余物和在高真空中在 40℃干燥 24 小时。收率：13.09g(64.9%)。熔点：120℃（分解）；IR（KBr）：γ（C＝O）：1632cm^{-1}（酰胺）和 700cm^{-1}（羧酸）；^{1}H－NMR（DMSO－d_6）：其中（u.a.）6.0-6.5ppm：7－氧杂－降冰片烯单元的 4 烯烃－H；元素分析（$C_{22}H_{28}N_2O_8$）：计算值：C64.85;H7.26; N6.30；测定值：C66.64;H8.34;N7.22

（b）1.0g(11mmol) 1，4－丁二醇和 5.0g(11mmol)在（a）中得到的产物溶于 50ml 二甲基甲酰胺中。在 N_2 气氛下和搅拌下分批加入 4.54g(22mmol)二环己基碳化二亚胺并加热至 50℃ 14 小时。冷却后过滤，滤液在旋转蒸发器中蒸发。干燥后得到标题化合物。收率：5.2g(94%);GPC(THF,PS 标准)：Mn=7400g/mol；Mw=20800g/mol；元素分析（$C_{26}H_{34}N_2O_8$）$_n$：计算值：C62.14;H6.82;N5.57;测定值：C61.74;H7.12;N6.01；可溶入 DMSO，DMF，$CHCl_3$，THF，二噁烷

B)应用实施例

实施例 B1：热聚合

在 1ml 的 20％的实施例 A1 聚合物在氯仿中的溶液中溶入（a）5mg Ru[对枯烯][$P(C_6H_{11})_3$]$_3Cl_2$ 或（b）5mg Ru[$P(C_6H_{11})_3$]$_3$(CH_3

$OH)_2$。用一刮刀（100 μ m 的缝宽）在玻璃板上浇成膜。溶剂在室温下蒸发 1 小时，然后在 50 ℃的真空下干燥 1 小时。涂层板是贮存稳定的。涂层可用甲苯溶解掉。涂层玻璃板在 65 ℃加热 4 小时或在 80 ℃加热 2 小时。冷却后板放入水中，从而一透明的、实际无色并自支撑的膜从玻璃板上脱落下来。交联可由膜在甲苯中的不溶性和溶胀性得到证明。膜的 E 模量为 2MPa（Minimat－拉力试验机）。在 30 ℃和不同频率(ν)下的介电常数（ε）和损失因子（tan δ）如下：

ν	ϵ	tan δ (%)
200 Hz	2,8	< 0,01
1000Hz	2,7	0,01
10000 Hz	2,7	0,015
100 kHz	2,6	0,025
1 MHz	2,5	0,03
10 MHz	2,4	0,05
100 MHz	2,3	0,05
1 GHz	2,2	未测

实施例 B2：热聚合

类似于实施例 B1 在 1g 实施例 A2 的聚合物中在加热到 60 ℃下溶入 5mg Ru[对枯烯]P（C_6H_{11}）$_3]_3Cl_2$ 作为催化剂，将此无溶剂的混合物用一刮刀温涂到一加热的玻璃板上。涂层板在 80 ℃加热 2 小时。冷却后从玻璃板上剥落下一稍黄透明和自支撑的膜。该膜在甲苯中不溶。

实施例 B3：热聚合

类似于实施例 B1 5 % 的实施例 A3 的聚合物在甲苯中的溶液溶有 0.5%重量的 Ru[对枯烯][P（C_6H_{11}）$_3]_3Cl_2$ 作催化剂，混合物用一刮刀以 20 μ m 的层厚涂在加热的玻璃板上。涂覆的板在 80 ℃下加热 2 小时冷却后从玻璃板上剥落下一透明的和自支撑的膜，在甲苯中仅微微溶胀。

实施例 B4：热聚合

类似于实施例 B3 的操作，在一铜箔上形成膜。聚合后膜极好地粘附于铜箔上。涂覆的铜箔在水中放置一周；此后膜仍无法从铜箔上剥离下来。

实施例 B5：光聚合

在 Si 半导体板（片）上借助离心铸造（旋涂）用在甲苯中的实施例 A1 的聚合物 10 % 的溶液和 1 % 重量（基于聚合物计） $Ta[CH_2-Si(CH_3)_3]_3Cl_2$ 作催化剂涂上约 1 μ m 厚的层. 在一掩模下用一 Oriel 350W UV 灯辐射 15 秒，随后在 80 ℃加热 30 秒，然后用二氯甲烷冲洗。得到分辨率约为 1 μ m 的浮雕图案。

实施例 B6： 光聚合

实施例 B5 所用的溶液用一刮刀（缝宽 500 μ m ）以层厚 50 μ m 涂在涂有铜的环氧化物层压板（导体板）上. 然后加热到 70 ℃ 1 分钟，接着在一导体板掩模下用 Hohnle 3000W UV 灯辐射 3 分钟，之后用二氯甲烷冲洗. 得到有高分辨率的负面浮雕图案。

实施例 B7： 光聚合

在 Si 半导体板（片）上借助旋涂用在甲苯中的实施例 A3 的聚合物 10 % 的溶液和 2 % 重量（基于聚合物计） $Ta[CH_2-Si(CH_3)_3]_3Cl_2$ 作催化剂涂上约 1 μ m 厚的层。在一掩模下用一 Oriel 350W UV 灯辐射 5 秒，随后在 80 ℃加热 30 秒，然后用甲苯冲洗。得到分辨率约为 0.7 μ m 的浮雕图案。

实施例 B8： 光聚合

在 Si 半导体板（片）上借助旋涂用在二噁烷中的实施例 A4 的聚合物 10 % 的溶液和 1 % 重量(基于聚合物计） $Ta[CH_2-Si(CH_3)_3]_3Cl_2$ 作催化剂涂上约 1 μ m 厚的层。在一掩模下用一 Oriel 350W UV 灯辐射 100 秒，然后用二噁烷冲洗. 得到高分辨率的浮雕图案。

实施例 B9： 光聚合

在 Si 半导体板（片）上借助旋涂用在二噁烷中的实施例 A5 的聚合物 10 % 的溶液和 1 % 重量(基于聚合物计） $Ta[CH_2-Si(CH_3)_3]_3Cl_2$ 作催化剂涂上约 1 μ m 厚的层。在一掩模下用一 Oriel 350W UV 灯辐射 100 秒，然后用二噁烷冲洗. 得到高分辨率的浮雕图案。

实施例 B10： 光交联

0.5g 实施例 A4 的聚合物与 5mg $[Ru(C_6H_6)_2](Tos)_2$ 一起溶于 5ml 二噁烷中. 溶液浇在一玻璃上并用刮刀制成约 30 μ m 厚的膜. 在 UV 灯下辐射 3 分钟，从而该透明的清澈的膜不能再溶解，尤其在 DMSO 和二噁

烷中都不溶。

实施例 B11： 光交联

0.5g 实施例 A4 的聚合物与 5mg[$Ru(CH_3CN)_6$](Tos)$_2$ 一起溶于 5ml 二噁烷中。溶液浇在一玻璃板上并用刮刀制成约 30 μ m 厚的膜。在 UV 灯下辐射 3 分钟，从而该透明的清澈的膜不能再溶解，尤其在 DMSO 和二噁烷中都不溶。

实施例 B12： 光交联

0.5g 实施例 A4 的聚合物与 5mg[$Ru(CH_3CH_2CN)_6$](Tos)$_2$ 一起溶于 5ml 二噁烷中。溶液浇在一玻璃板上并用刮刀制成约 30 μ m 厚的膜。在 UV 灯下辐射 3 分钟，从而该透明的清澈的膜不能再溶解，尤其在 DMSO 和二噁烷中都不溶。

实施例 B13： 光交联

0.5g 实施例 A5 的聚合物与 5mg[$Ru(C_6H_6)_2$](Tos)$_2$ 一起溶于 5ml 二噁烷中。溶液浇在一玻璃板上并用刮刀制成约 30 μ m 厚的膜。在 UV 灯下辐射 3 分钟，从而该透明的清澈的膜不能再溶解，尤其在 DMSO 和二噁烷中都不溶。

实施例 B14： 光交联

0.5g 实施例 A5 的聚合物与 5mg[$Ru(CH_3CN)_6$](Tos)$_2$ 一起溶于 5ml 二噁烷中。溶液浇在一玻璃板上并用刮刀制成约 30 μ m 厚的膜。在 UV 灯下辐射 3 分钟，从而该透明的清澈的膜不能再溶解，尤其在 DMSO 和二噁烷中都不溶。

实施例 B15： 光交联

0.5g 实施例 A5 的聚合物与 5mg[$Ru(CH_3CH_2CN)_6$](Tos)$_2$ 一起溶于 5ml 二噁烷中。溶液浇在一玻璃板上并用刮刀制成约 30 μ m 厚的膜。在 UV 灯下辐射 3 分钟，从而该透明的清澈的膜不能再溶解，尤其在 DMSO 和二噁烷中都不溶。

实施例 B16： 热交联

在一玻璃板上借助刮刀由在二噁烷中的 10 % 的实施例 A4 聚合物溶液与 1 %（基于聚合物）$RuCl_2$（对枯烯）P（C_6H_{11}）$_3$ 一起并随后在 80 ℃蒸发掉溶剂制得到一约 50 μ m 厚的膜。在 120 ℃加热 1 小时而交

联。从玻璃板上剥离后得一抗拉膜，其在二噁烷和 DMF 中都不溶。

实施例 B17： 热交联

在一玻璃板上借助刮刀由在二噁烷中的 10 % 的实施例 A5 聚合物溶液与 1 %（基于聚合物）$RuCl_2$（对枯烯）P（C_6H_{11}）$_3$一起并随后在 80 ℃蒸发掉溶剂制得到一约 50 μ m 厚的膜。在 120 ℃加热 1 小时而交联。从玻璃板上剥离后得一抗拉膜，其在二噁烷和 DMF 中都不溶。

实施例 B18： 热交联

在一铁片上由在甲苯中的 10 % 的实施例 A1 的聚合物溶液和 1 % $[(C_6H_{11})_3P]_2Ru(CH_3OH)_2(Tos)_2$ 涂一 500 μ m 厚的层。蒸发掉甲苯后聚合物在 80 ℃交联 1 小时。生成的膜在 CH_2Cl_2 中不溶。

实施例 B19： 热交联

在一铁片上由在甲苯中的 10 % 的实施例 A1 的聚合物溶液和 1 % $[(C_6H_{11})_3P]_2RuCl_2$ 涂一 500 μ m 厚的层。蒸发掉甲苯后聚合物在 80 ℃交联 1 小时。生成的膜在 CH_2Cl_2 中不溶。